



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

PREDICCIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN  
MEDIANTE EL MODELO DE LANGMUIR CORREGIDO  
SISTEMA:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
*MAESTRO EN CIENCIAS EN*  
*INGENIERIA QUIMICA*  
P R E S E N T A :

**Elio Ernesto Treviño Armendariz**

Mexico, D.F., a Junio de 1987.

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo es desarrollar un modelo de isoterma que considere el efecto del pH de la solución sobre el proceso de impregnación de Niquel (II) y Cobre (II) sobre  $\tau$ -alúmina.

Se determinaron experimentalmente las isotermas de adsorción, el potencial zeta y la cinética de impregnación a diferentes pHs iniciales para los compuestos  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , individuales y combinados, sobre  $\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Se probó el modelo propuesto por Lapidus et al.

Se demostró que este modelo sobreestima el efecto del pH porque no predice correctamente el potencial en el plano de Stern. Por este motivo se modificó, obteniéndose la siguiente expresión:

$$C_{ad}^s = C_{ad}^e \cdot \exp\left(\frac{Z_{ad} \psi}{Z_u}\right) \cdot 2.303 \cdot (\text{pH}^s - \text{pH}^e) \cdot \exp[-3 \cdot r_{ad} \cdot K]$$

Las características del modelo modificado son las siguientes:

- El rango de aplicación está limitado por la concentración de complejación del adsorbato con el ión  $\text{OH}^-$  y por el pH donde la disolución del soporte es importante, generalmente  $\text{pH} = 2$ .
- Funciona correctamente para el cobre, mientras que por errores experimentales no se pudo comprobar su aplicabilidad para el níquel.
- Experimentalmente se observó que bajo las condiciones del estudio, las isotermas de níquel y cobre obtenidas mediante la aplicación de la mencionada corrección coincidieron casi totalmente entre sí.
- Los iones  $\text{H}^+$  se adsorben sobre sitios exclusivos, no compitiendo por sitios con los iones metálicos.
- Los iones  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  compiten entre sí por los sitios disponibles para adsorción.

índice

RESUMEN	i
índice	ii
lista de figuras y tablas	iii
@ 1. INTRODUCCION	1
@ 2. REVISION BIBLIOGRAFICA	
- El Fenómeno de Impregnación	3
@ 3. METODOS EXPERIMENTALES	22
- Isotermas de adsorción	23
- Cinética de Impregnación	24
- Medición de Potencial zeta	24
- Incremento de pH	25
@ 4. RESULTADOS Y DISCUSION	
- Isotermas de Adsorción	
+ Cu	28
+ Ni	44
+ Cu/Ni	52
- Cinética de Impregnación	67
@ 5. CONCLUSIONES	74
@ 6. TRABAJO FUTURO	75
@ 7. BIBLIOGRAFIA	76
@ 8. NOMENCLATURA	83
@ 9. APENDICES	
A. Ejemplo de Cálculos	84
B. Condiciones de Operación del Espectrofotómetro de Absorción Atómica.	86

lista de figuras.

Figura:	Pag.
1.- Aparato para estudios de la cinética de impregnación.	26
2.- Aparato para la medición del potencial zeta (zetámetro)	27
3.- Isotermas de Adsorción de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; @30 °C pH <sub>in</sub> = 2.00, 2.50, 3.00, 3.50 y 4.00.	33
4.- Langmuir Linealizado para $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; @30 °C pH <sub>in</sub> = 2.00, 2.50, 3.00, 3.50 y 4.00.	34
5.- Langmuir Linealizado Estandar para $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; r <sub>100n</sub> =8A pH <sub>in</sub> = 2.00, 2.50, 3.00, 3.50 y 4.00 @30 °C	35
6.- Incremento de pH vs. pH para la $\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ en presencia de agua.	36
7.- Incremento de pH vs. pH para la $\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ en solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.005 M.	37
8.- Carga superficial en función del pH para la $\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ en agua, usando r <sub>u</sub> = 9 Å y r <sub>0u</sub> = 3.5 Å.	38
9.- Carga superficial en función del pH para la $\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ en agua, usando r <sub>u</sub> = 27 Å y r <sub>0u</sub> = 10.5 Å.	39
10.- Langmuir Linealizado Estandar para $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; r <sub>100n</sub> =18A pH <sub>in</sub> = 2.00, 2.50, 3.00, 3.50 y 4.00 @30 °C	40
11.- Modelo de Langmuir con datos estandarizados para $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ; r <sub>100n</sub> = 18 Å pH <sub>in</sub> = 2.50, 3.00 y 4.00 @30 °C	41
12.- Isotermas de Adsorción de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; @30 °C pH <sub>in</sub> = 2.00, 2.50, 3.00, 4.00 y 5.00. (escala expandida)	46
12.A-Isotermas de Adsorción de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; @30 °C pH <sub>in</sub> = 2.00, 2.50, 3.00, 4.00 y 5.00.	47
13.- Langmuir Linealizado para $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; @30 °C pH <sub>in</sub> = 2.00, 2.50, 3.00, 4.00 y 5.00.	48
14.- Adsorción del Ión Hidrónico; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ pH <sub>in</sub> = 2.00, 2.50, 3.00, 4.00 y 5.00.	49
15.- Langmuir Linealizado Estandar para $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; r <sub>100n</sub> =18A; pH <sub>in</sub> =2.50 @30 °C	50
16.- Comportamiento esperado en la coimpregnación de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;	55
17.- Langmuir Linealizado para $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; r <sub>100n</sub> =18 Å; pH <sub>in</sub> = 2.00 y 4.00, C <sub>100n Ni</sub> = A, @30 °C.	56
18.- Langmuir Linealizado para $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; r <sub>100n</sub> =18 Å; pH <sub>in</sub> = 2.00 y 4.00, C <sub>100n Ni</sub> = F, @30 °C.	57
19.- Langmuir Linealizado para $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; r <sub>100n</sub> =18 Å; pH <sub>in</sub> = 2.00 y 4.00, C <sub>100n Cu</sub> = F, @30 °C.	58
20.- Langmuir Linealizado para $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; r <sub>100n</sub> =18 Å; pH <sub>in</sub> = 2.00 y 4.00, C <sub>100n Cu</sub> = C, @30 °C.	59
21.- Langmuir Linealizado TOTAL para $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; r <sub>100n</sub> =18 Å; pH <sub>in</sub> = 2.00 y 4.00, C <sub>100n Ni</sub> = A, @30 °C.	60
22.- Langmuir Linealizado TOTAL para $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; r <sub>100n</sub> =18 Å; pH <sub>in</sub> = 2.00 y 4.00, C <sub>100n Ni</sub> = F, @30 °C.	61

- 23.- Langmuir Linealizado TOTAL para  $Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2/\tau-Al_2O_3$ ,  
 $r_{1,0n}=18 \text{ \AA}$ ;  $pH_{1,n} = 2.00$  y  $4.00$ ,  $C_{1,n \text{ cu}} = F$ , @30 °C. 62
- 24.- Langmuir Linealizado TOTAL para  $Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2/\tau-Al_2O_3$ ,  
 $r_{1,0n}=18 \text{ \AA}$ ;  $pH_{1,n} = 2.00$  y  $4.00$ ,  $C_{1,n \text{ cu}} = C$ , @30 °C. 63
- 25.- Langmuir Linealizado TOTAL para  $Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2/\tau-Al_2O_3$ ,  
 $r_{1,0n}=18 \text{ \AA}$ ;  $pH_{1,n} = 2.00$  y  $4.00$ ; @30 °C,  
 $C_{1,n \text{ cu}} = C$  y  $F$ ,  $C_{1,n \text{ ni}} = A$  y  $F$ . 64
- 26.- Cinética de Impregnación de  $Cu(NO_3)_2/\tau-Al_2O_3$ ;  $C_{1,n} = F$ .  
 $pH_{1,n} = 4$ , @30 °C. 68
- 27.- Cinética de Impregnación de  $Cu(NO_3)_2/\tau-Al_2O_3$ ;  $C_{1,n} = C$ .  
 $pH_{1,n} = 4$ , @30 °C. 69
- 28.- Cinética de Impregnación de  $Ni(NO_3)_2/\tau-Al_2O_3$ ;  $C_{1,n} = F$ .  
 $pH_{1,n} = 4$ , @30 °C. 70
- 29.- Cinética de Coimpregnación de  $Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2/\tau-Al_2O_3$ ;  
 $C_{1,n \text{ cu}} = C$ ,  $C_{1,n \text{ ni}} = F$ ,  $pH_{1,n} = 4$ , @30 °C. 71
- 30.- Cinética de Coimpregnación TOTAL de  $Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2/\tau-Al_2O_3$ ;  
 $C_{1,n \text{ cu}} = C$ ,  $C_{1,n \text{ ni}} = F$ ,  $pH_{1,n} = 4$ , @30 °C. 72
- 31.- Cinética de Impregnación TOTAL de  $Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2/\tau-Al_2O_3$ ;  
 $C_{1,n \text{ cu}} = C$ ,  $C_{1,n \text{ ni}} = F$ ,  $pH_{1,n} = 4$ , @30 °C. 73

lista de tablas.

Tabla:	Pag.
1.- Datos experimentales de las isoterms de adsorción de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; @30 °C.	42
2.- Datos experimentales y estandarizados de las isoterms de adsorción de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; @30 °C.	43
3.- Datos experimentales de las isoterms de adsorción de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; @30 °C.	51
4.- Datos experimentales de las isoterms de adsorción de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; @30 °C.	65
5.- Datos experimentales y estandarizados de las isoterms de adsorción de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2/\tau\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; @30 °C.	66

To my Father

the instance to follow.

A mi Madre

cuyo Amor me sostuvo en mis desvelos.

A Gretchen

por su paciencia en la extensión del conocimiento mio.

A Rosita

Myrna

y

Landa

Por su amor y sostenimiento al principio de hacer esto.

A ella

A todos los compañeros y profesores  
que coadyuvaron al seguimiento de la  
vida, de manera de terminar ésto.

## I. INTRODUCCION

En la preparación de catalizadores se utiliza principalmente el método conocido como **impregnación**<sup>(1,2)</sup>, que consiste en la dispersión de un agente activo sobre la superficie de determinado soporte. La principal característica de esta operación es la humidificación del sólido por la solución que contiene la sal del componente a impregnar. Este método se puede llevar a cabo de dos diferentes formas que dependen del estado previo del soporte, i.e. seco o húmedo.

Para el caso de **impregnación seca**, se observan dos fenómenos principales: la entrada de la solución por capilaridad y la difusión de los componentes activos. Debido a una gran diferencia en los tiempos característicos de cada proceso, se consideran como si sucedieran en serie. Es decir, se tiene un sólido completamente mojado previo a la difusión de los componentes activos iónicos, y se tiene una adsorción al equilibrio con la solución que entró previamente por capilaridad. Este método se caracteriza por su exotermicidad, por las fuerzas capilares desarrolladas y por la cinética de penetración, aunque la cinética esta generalmente limitada por la disolución del aire ocluido y su difusión hacia fuera de la partícula. Es el método mas empleado en la industria fabricante de catalizadores, dado el mínimo requerimiento de equipo y control del proceso<sup>(1,2,3)</sup>.

El otro método de **impregnación** llamado **húmedo**, es semejante al anterior, radicando la diferencia en que el solvente, agua para la gran mayoría de los catalizadores actuales, "prehumedece" al soporte. Posteriormente, el soporte se contacta con la solución que contiene el adsorbato requerido. En este caso ya no se observa la penetración del solvente por capilaridad; solo se tiene la difusión de el(los) componente(s) activo(s) dentro de un soporte poroso.

Debido a los problemas que presenta el método de impregnación seca, para su estudio y la cuantificación de la contribución de cada fenómeno involucrado, se ha optado por el estudio del método de impregnación húmeda que a pesar del voluminoso trabajo de investigación realizado sobre este método, no se tiene un conocimiento claro de los fenómenos sucedidos durante la impregnación. Según trabajos previos, la etapa de impregnación es la determinante en la distribución de metal activo y la actividad del mismo, por ésto la importancia de su estudio.

Un parámetro poco estudiado, y de principal importancia para la etapa de impregnación, es el pH de la solución impregnante. El pH determina la cantidad de agente activo a adsorber así como su distribución. A pesar de lo anterior,

exceptuando algunas publicaciones<sup>5,8,9,14,17,26,29,43,52</sup> este parámetro no se ha controlado, y no se han considerado las posibles consecuencias que esto tiene sobre los datos así obtenidos. Además, el modelo comunmente usado es el propuesto por Langmuir, el cual tiene como p̄remisa la constancia del número de sitios disponibles para la adsorción; y ya que la variación del pH provoca diferentes fenómenos en la interfase líquido-sólido, no se cumple tal p̄remisa.

El presente trabajo tiene como objetivo la obtención de un modelo que considere el efecto del pH de la solución sobre el proceso de impregación de Níquel (II) y Cobre (II) sobre  $\gamma$ -alúmina.

## II. REVISION BIBLIOGRAFICA

### EL FENOMENO DE IMPREGNACION

Durante la impregnación de catalizadores por vía húmeda, la solución del componente activo por adsorber se contacta con un sólido poroso previamente saturado con el solvente. Este método ha sido extensamente estudiado. Sin embargo, no se ha encontrado un modelo general que prediga el grado de adsorción del adsorbato que se encuentra en forma iónica.

En la mayoría de los modelos propuestos en la literatura se ha considerado que las especies activas en solución no están cargadas y que las premisas del modelo de Langmuir<sup>(27)</sup> se cumplen. Para el caso de catalizadores bimetalicos se han supuesto únicamente diferencias en el tipo de sitios disponibles a ocupar por cada uno de los metales.

El modelo de Langmuir tiene como premisas<sup>(27,37)</sup>: constancia en el número de sitios disponibles para adsorción, constancia en las energías de adsorción para cada una de las especies adsorbidas, la adsorción solo en monocapas y que las colisiones entre las especies son elásticas. La formulación matemática es la siguiente:

$$C_{A,d} = \frac{N_s \cdot k \cdot C_{A,s}}{1 + k \cdot C_{A,s}} \quad (1)$$

La superficie de los sólidos en soluciones acuosas adquiere una carga eléctrica, por lo tanto no se pueden excluir de un modelo de adsorción los fenómenos electrolíticos que ocurren en la frontera sólido/líquido, zona donde sucede la adsorción.

La carga superficial de los sólidos en solución se origina porque las moléculas en esta región poseen un nivel alto de energía debido a sus enlaces no saturados. Para reducir este estado energético se presenta una adsorción o incorporación preferente de iones provenientes de la solución, los cuales determinan el potencial eléctrico superficial. En el caso de óxidos y algunos hidróxidos en solución acuosa, los iones determinantes del potencial, IDP, son siempre los iones OH<sup>-</sup> y H<sup>+</sup><sup>(38)</sup>. La magnitud y el signo del potencial superficial desarrollado estarán determinados por las características del sólido y por las actividades de los IDPs en solución. Por tal motivo para los óxidos como la alúmina, el pH de la solución es un parámetro determinante de las características superficiales. Existe un valor de pH, conocido como Punto de Carga Cero, PCC, en el cual la carga superficial cambia de signo positivo (adsorción

neta del ión hidronio) a signo negativo (adsorción neta del ión hidroxilo).

La superficie cargada por los IDP atrae electrostáticamente a los iones con carga de signo contrario, atrae y rechaza a los iones con carga semejante, coiones. De esta forma el campo eléctrico que se establece en la vecindad del sólido se contrapone a una atracción química específica hacia algunas especies iónicas.

De esta manera se tienen dos contribuciones a la energía libre de adsorción, una de origen electrostático y otra de origen químico, esta última actúa sobre algunos iones específicos (adsorción específica) y la primera sobre todos los iones. Dada la magnitud del término químico, la atracción de iones específicos puede sobrepasar la fuerza repulsiva electrostática que existe sobre los coiones.

En lo que concierne a la contribución química a la energía libre de adsorción, se ha partido<sup>34</sup> de la premisa de aditividad, i.e. si las fuerzas electrostáticas se modifican, la magnitud de las fuerzas específicas no se verá disminuida. Esta suposición se deberá aplicar solo a los casos en que las fuerzas electrostáticas sean bastante pequeñas. Aunque actualmente no se conoce exactamente lo que es "bastante pequeñas" ya que no se ha desarrollado una teoría satisfactoria que explique las fuerzas específicas, la información disponible muestra que cerca del PCC no existe desviación apreciable de la aditividad.

Para entender el efecto de la carga superficial y de los iones sobre el fenómeno de adsorción es preciso reseñar las teorías existentes de la **Doble Capa Eléctrica**.

De las teorías que intentan describir el fenómeno de la doble capa eléctrica, DCE, a principios de este siglo surgió la que hasta ahora<sup>35</sup> solo ha sufrido algunas modificaciones, esta es la desarrollada, casi simultáneamente, por Gouy y Chapman<sup>36</sup>. Estos investigadores sugirieron el uso de la ecuación conocida como Boltzmann-Poisson, pudiendo así describir a la doble capa eléctrica como una sola capa continua que se extiende desde la superficie del sólido hasta el infinito (seno del fluido). Esta teoría predice razonablemente la distribución de potencial eléctrico en puntos distantes de la superficie del sólido, sin embargo, en sus proximidades da cantidades inverosímiles.

La deficiencia en la capacidad de predicción cuantitativa del modelo de Gouy-Chapman podría deberse a las fallas en que incurre por el uso de teorías que desde un punto de vista lógico no deberían mezclarse. Dicha teoría está basada en la combinación "intuitiva" de los conceptos de la electrostática (i.e. Ecuación de Poisson) con los de la mecánica estadística (i.e. Ecuación de

Boltzmann); ésto no es satisfactorio, desde el punto de vista lógico, ya que cualquier teoría proveniente de la estadística debe derivarse solo de ecuaciones de la mecánica estadística. Otra objeción que se le podría hacer al modelo de Gouy-Chapman es el uso de una ecuación que tenga como requisito su aplicación a soluciones ideales de muy baja concentración, de tal manera que se pueda ignorar cualquier interacción entre las moléculas del soluto (i.e. Ecuación de Boltzmann), combinada con la ecuación de Poisson, que supone un cambio en la concentración dentro de la doble capa debido al potencial electrostático medio que proviene de las interacciones entre los iones que la forman. Para este caso la aplicabilidad de la ecuación de Boltzmann no es muy obvia.

Se ha comentado extensamente el modelo de Gouy-Chapman ya que todos los modelos posteriores (hasta 1986) se basan en él, haciéndole modificaciones para considerar alguna(s) de la(s) deficiencia(s) mencionada(s) arriba, obteniendo así un modelo mejorado. Sin embargo, no existe algún modelo general que contemple todas las fallas y que prediga satisfactoriamente los datos de todos los sistemas experimentales. El modelo que más se usa en la actualidad, aunque con una pequeña corrección hecha por Grahame<sup>11</sup>, es el propuesto por Stern en 1924<sup>12</sup>.

En el modelo de Stern se distinguen dos capas, una fija al sólido y otra "difusa" o de Gouy, que se extiende desde donde termina la primera, conocida como capa de Stern, hasta el infinito (seno del fluido). De esta forma se asigna un tamaño finito a los iones que se encuentran adheridos al sólido ya sea por fuerzas electrostáticas o específicas.

Con este modelo Stern afirma que no solo son las fuerzas electrostáticas las responsables de la adhesión, sino que también existen fuerzas de corto alcance cuya magnitud es específica para los iones de determinada especie. Entonces, el potencial debido a estas fuerzas de adsorción específica deberá ser incluido en el exponente de la ecuación de Boltzmann. La sugerencia de que estas fuerzas actúan a muy cortas distancias lleva a la conclusión de que todos los iones adsorbidos específicamente se encuentran virtualmente localizados en el plano de máximo acercamiento,  $z=\delta$  (adsorción monomolecular).

Stern<sup>12</sup> desarrolló la siguiente isoterma de adsorción:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \tau_{ion} \cdot C \cdot \exp \left[ \frac{-z_{ion} \cdot F \cdot \psi_c - \Phi}{R \cdot T} \right] = \tau_{ion} \cdot C \cdot \exp \left[ \frac{-\Delta G_{ads}}{R \cdot T} \right] \quad (2)$$

$\theta$  = fracción de sitios ocupados.

donde  $-z_{i,0} \cdot F \cdot \psi_i$  representa la energía libre de Gibbs de la adsorción, debida a fuerzas electrostáticas. Y  $\Phi$  representa la energía libre de Gibbs de la adsorción debida a enlaces químicos.  $G_{ads}$  es la energía libre de Gibbs total de la adsorción del adsorbato.

Sin embargo, la ecuación (2) no tiene aplicación directa ya que Stern no expuso como determinar el potencial del plano de adsorción.

La mejora propuesta por Grahame<sup>(11)</sup>, consiste en la consideración de que algunos iones se encuentran fuertemente solvatados, de tal modo que no pueden separarse de su envoltura iónica y así alcanzar la superficie, región en donde actuarían las fuerzas de adsorción específicas. Al plano donde se encuentran estos iones lo llamó **plano externo de Helmholtz, OHP**. Por otra parte se tienen los iones que no se solvatan fuertemente y que por lo tanto pueden "deshacerse" de los iones que los cubren y así aproximarse al sólido donde las fuerzas de adsorción específicas puedan alcanzarlos. A este plano de máximo acercamiento lo llamó **plano interno de Helmholtz, IHP**.

Con este modelo la concepción de la doble capa es la de un plano accesible solo a los iones adsorbidos específicamente (IHP) y otro accesible a todos los iones (OHP), que constituye la frontera entre la llamada parte densa de la doble capa eléctrica y la parte difusa o de Gouy de la misma. El propio Grahame<sup>(10)</sup> desarrolló en 1953 la teoría para electrolitos 1:2 utilizando estos conceptos.

Con base en la teoría de la doble capa eléctrica, DCE, se puede pensar que existen algunos fenómenos en los que no se ha pensado al formular modelos descriptivos del fenómeno de impregnación de catalizadores. Existen trabajos que estudian la adsorción de electrolitos desde un punto de vista menos aplicado, es decir, el estudio del fenómeno per se. Estos trabajos han tratado de describir la adsorción por diferentes correcciones a modelos mas sencillos, o por desarrollo de nuevos en base a diferentes teorías.

El pH se ha tomado como un parámetro a variar generalmente sin considerar los fenómenos superficiales que conlleva cada valor del mismo. En algunos estudios se ha empleado el pH solo para variar las especies químicas que se sabe están presentes en solución (e.g.  $Mo_6O_{24}^{-4}$ ,  $Mo_7O_{24}^{-4}$ ,  $MoO_4^{-2}$ )<sup>(53)</sup> y así controlar las especies químicas a adsorber<sup>(23,53,54)</sup>. Algunos investigadores lo han identificado como uno de los parámetros determinantes en la impregnación húmeda<sup>(5,8,14,18,24,44,51)</sup>, sin embargo, solo tres de ellos<sup>(5,8,18,44)</sup> pensaron que este parámetro podría tener influencia directa de tal manera que controlara enfáticamente la cantidad finalmente adsorbida.

Existen trabajos en los que se trata de explicar la adsorción de iones no solo inmescuyendo la teoría electrostática sino considerando al sólido como substancia concursante en las "reacciones" de adsorción. Para ésto desarrollan modelos en los que toman como variable principal el pH.

Así, Huang et al.<sup>(17)</sup> presentan un modelo langmuiriano para la adsorción de  $\text{Co}^{2+}$  en carbón activado. Expresando que las características de su adsorción se pueden describir por la formación de complejos superficiales. Su modelo:

$$C_{Ad} = \frac{b' \cdot N_s \cdot C_{e,q}}{\frac{[H^+]}{k_p} + 1 + b' \cdot C_{e,q}} \quad (3)$$

presenta un nuevo término añadido al modelo clásico de Langmuir:  $[H^+]/k_p$ , conteniendo la constante de competencia protónica,  $k_p$ . Esta ecuación implica la competencia entre los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Co}^{2+}$  por los sitios disponibles para la adsorción en la superficie.

Sus datos experimentales, graficados con la versión linealizada de su modelo, presentan un comportamiento lógico: la pendiente de las rectas, o sea el inverso del número de sitios, crece a medida que los pHs finales de los experimentos disminuyen.

En su tratamiento no consideran la presencia del electrolito indiferente usado para mantener la fuerza iónica del medio constante, así como los fenómenos electrolíticos contenidos en la interface.

Lortie et al.<sup>(29)</sup>, tomando en cuenta la recomendación de Stumm<sup>(49)</sup> de que se debe mantener la razón de adsorbato/adsorbente a fin de no cambiar las constantes de equilibrio de la adsorción, concluyen con la deducción de un modelo que sirva para un rango amplio de concentración.

Al observar la dependencia de sus constantes con respecto al pH en el modelo de Langmuir, proponen la siguiente funcionalidad de su modelo, al impregnar  $\text{Cr}^{3+}$  sobre  $\text{TiO}_2$ .

$$C_{Ad} = \frac{N_s \cdot k \cdot C_{e,q}}{1 + k \cdot C_{e,q}} \quad (4)$$

donde  $|H^+|$  = actividad del ión  $\text{H}^+$ ;  $C_{Ad} = f(|H^+|, C_{e,q})$ ;  $N_s = f(|H^+|)$ ; y  $k = f(H^+)$ . Entonces, para describir la funcionalidad de  $N_s$ ,

toman un polinomio en  $1/|H^+|$ , y concluyen que el polinomio de segundo grado es el más plausible, estadísticamente, para describir sus experimentos, obteniendo la siguiente expresión.

$$N_s = 92.0 + \frac{9.1 \cdot 10^{-3}}{|H^+|} - \frac{1.5 \cdot 10^{-7}}{|H^+|^2} \quad (5)$$

Para la constante de adsorción,  $k$ , hacen lo mismo además de comparar otra expresión deducida por la ley de la potencia para el intercambio de un protón:  $k = k_0 / |H^+|^n$ .

De esta forma, su modelo final queda de la siguiente forma:

$$C_{Ad} = \frac{\left[ 92.0 + \frac{9.1 \cdot 10^{-3}}{|H^+|} - \frac{1.5 \cdot 10^{-7}}{|H^+|^2} \right] \cdot \left[ \frac{1.8 \cdot 10^{-7}}{|H^+|^{1.53}} \right] \cdot C_{e0}}{1 + \left[ \frac{1.8 \cdot 10^{-7}}{|H^+|^{1.53}} \right] \cdot C_{eq}} \quad (6)$$

A pesar de que sus ecuaciones tienen aplicabilidad en un amplio rango de concentración, el rango en que varían el pH de sus experimentos es muy estrecho: una unidad de pH (i.e. 3.25 a 4.25). Cabe mencionar además que los autores utilizan cinco isopHtermas para obtener las cinco constantes de su expresión. Su modelo pierde información al trabajar con expresiones empíricas, ya que no se puede explicar el fenómeno detrás del comportamiento observado.

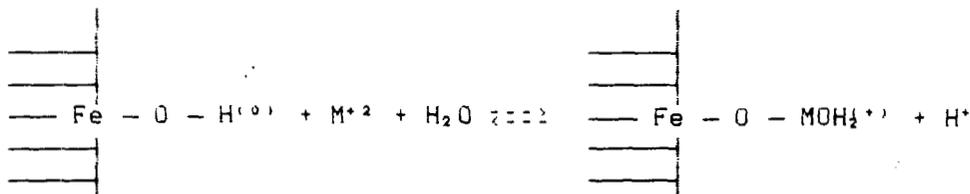
Farley et al.<sup>(9)</sup> desarrollaron dos modelos que consideran la reacción del adsorbato con grupos funcionales presentes en la superficie del sólido, formando compuestos insolubles o "precipitados".

Estos autores presentaron un nuevo modelo de equilibrio químico para la adsorción de cationes metálicos, el cual extiende el concepto de "complejación superficial", y es similar en concepto a la isoterma de adsorción BET. El modelo considera, además de la adsorción, la precipitación sobre el sólido, tratándola como la formación de una fase superficial cuya composición varía en forma continua entre la del sólido original y la de un precipitado puro del catión a adsorber.

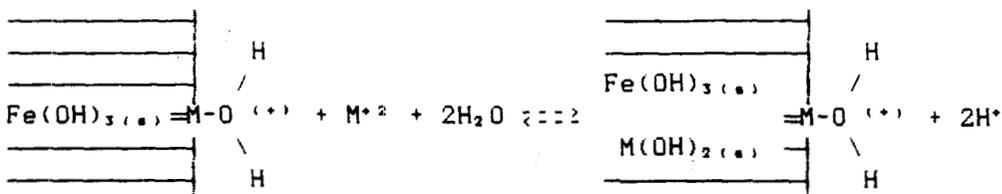
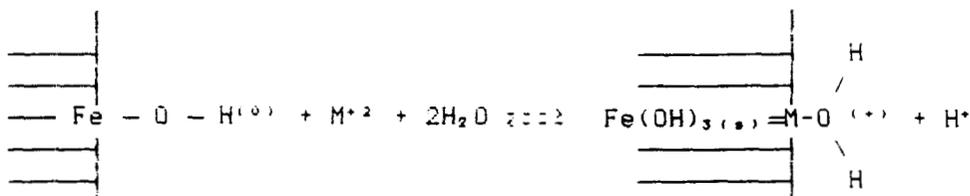
Las vías para la transferencia de masa de cationes metálicos, entre la fase sólida y la solución, son descritas

mediante una serie de reacciones de adsorción y precipitación superficiales. Físicamente, a medida que el metal es adsorbido sobre la superficie, se forma un nuevo hidróxido superficial, permitiendo así una transferencia de masa posterior, ya sea de adsorbato o del metal adsorbente, a la fase sólida. Básicamente este es un proceso reversible de adsorción en multicapas.

Su modelo es una extensión del de complejación superficial, tal como se puede apreciar en la siguiente figura ( $M^{+2}$  representa al ión metálico disuelto).



Esquemática del modelo de complejación superficial.



Esquemática del modelo de precipitación superficial.

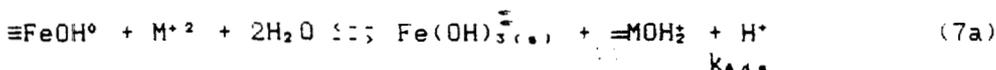
**Comparación esquemática del modelo de complejación superficial y el modelo de precipitación superficial para la adsorción de cationes.**

Tras postular la formación de una solución sólida a medida que el catión se adsorbe sobre el óxido, tratan a los iones metálicos que se encuentran en la interface óxido/agua como especies superficiales. Aquellos que no están en contacto directo con la solución, porque se encuentran sepultados bajo la interface, son considerados como especies sólidas que forman una solución sólida.

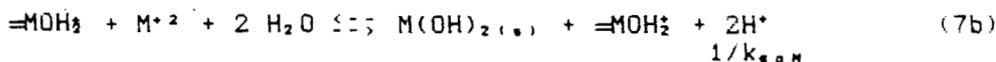
Exponen las reacciones de precipitación superficial, para la adsorción del metal sobre la superficie (e.g. hidróxido de

hierro), de la siguiente forma:

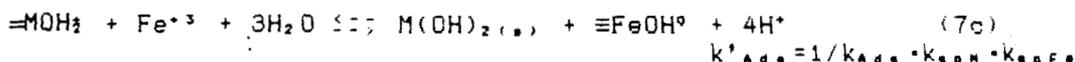
Para la adsorción del  $M^{+2}$  sobre  $Fe(OH)_{3(s)}$ :



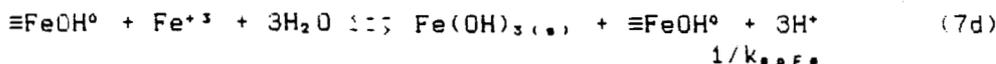
Para la precipitación del  $M^{+2}$ :



Para la adsorción de Fe sobre  $M(OH)_{2(s)}$ :



Y, para la precipitación del  $Fe^{+3}$ :



donde los simbolos superficiales  $\equiv$  y  $=$  son usados para describir enlaces de los atomos metálicos a la superficie del sólido y tienen diferentes significados para  $Fe^{+3}$  y  $M^{+2}$ :  $\equiv FeOH^0$  representa  $[Fe(OH)_3]_s$  y  $\equiv MOH^0$  representa  $[M(OH)_2]_s$ .

Una expresión simplificada del modelo de precipitación superficial, considerando que la constante de adsorción del  $M^{+2}$  sobre  $Fe(OH)_{3(s)}$ , es constante para un pH en particular, es la siguiente:

2

$$\Gamma_M = \frac{(B-1)[M^{+2}] \left[ \frac{S_T}{TOTFe} \left[ 1 - \frac{[M^{+2}]}{[M^{+2}]_s} \right] + \left[ \frac{1}{(B-1)} + \frac{[M^{+2}]}{[M^{+2}]_s} \right] \right]}{([M^{+2}]_s - [M^{+2}]) \left[ 1 + (B-1) \frac{[M^{+2}]}{[M^{+2}]_s} \right]} - \frac{[Fe^{+3}]_s [M^{+2}]}{TOTFe [M^{+2}]_s} \quad (8)$$

donde  $\Gamma_M$  = Cantidad adsorbida/Unidad de área;  $B = k_{Ads} \cdot k_{pM}$ ;  $[M^{+2}]_s = k_{pM} [H^+]^2$ ;  $[Fe^{+3}]_s = k_{pFe} [H^+]$ ;  $S_T = TOT(\equiv FeOH)_s$ ;  $FeOH^0$  representa la superficie del óxido; y  $TOT(\equiv FeOH)_s$  representa el total de sitios disponibles en la superficie para enlaces catiónicos ( $= [\equiv FeOH^0] + [\equiv MOH_2]$ ) controlados por la geometría de la partícula a nivel molecular. Suponiendo por simplicidad que  $[\equiv FeOH^0]$  son los sitios férricos superficiales dominantes,  $TOTFe$  representa la totalidad de hierro presente en el sistema ( $= [Fe^{+3}] + [\equiv FeOH^0] + [Fe(OH)_{3(s)}]$ ).

De esta forma los parámetros que definen la distribución de un metal entre el sólido y la solución, son: el producto de

solubilidad del adsorbato metálico,  $k_{ads}$ , la constante de equilibrio de la adsorción,  $k_{des}$ , la concentración total de hierro, el número de sitios disponibles para los enlaces metálicos, y la concentración del ión metálico libre a adsorber.

Más adelante, juzgaron necesario para completar la descripción de la precipitación superficial la inclusión las reacciones ácido-base superficiales y las interacciones electrostáticas que las acompañan dentro de su modelo.

En las reacciones superficiales se consideran las pérdidas o ganancias de protones. Las especies superficiales protonadas y deprotonadas, en base a la ley de masas, las expresan en función de las especies superficiales neutras, obteniendo las expresiones:

$$[≡FeOH_2^+] = k_{11}^{*r} \cdot k_{eou1} \cdot [≡FeOH^0] \cdot [H^+]$$

$$[FeO^-] = k_{12}^{*r} \cdot k_{eou1} \cdot [≡FeOH^0] \cdot [H^+]^{-1}$$

donde  $k_{11}^{*r}$  y  $k_{12}^{*r}$  representan las constantes de acidez intrínsecas, y  $k_{eou1}$  describe la interacción electrostática. Los valores de  $k_{eou1}$  los expresan por:

$$k_{eou1} = \exp \left[ - \frac{F \cdot \Delta z \cdot \psi_0}{R \cdot T} \right] \quad (9)$$

donde  $\psi_0$  es el potencial superficial;  $\Delta z$  es el cambio de carga en las especies superficiales; y  $R, T$  &  $F$  tienen el significado usual.

Escogieron, por su simplicidad, el modelo de capacitancia constante<sup>(15,16)</sup>, para describir el comportamiento electrostático. El resultado final de la descripción de la capacitancia constante es una relación lineal entre el potencial superficial y la carga superficial:

$$\psi_0 = \frac{\sigma_0}{c} \quad (10)$$

en donde  $\sigma_0$  es la carga superficial y  $c$  es una constante que tiene unidades de capacitancia, la cual es dependiente de la composición de la solución y del sólido.

El modelo de precipitación superficial completo, incluyendo especificidad superficial ácido-base y las interacciones electrostáticas consecuentes, se presenta en la

siguiente tabla, tomando como ejemplo la adsorción de un catión metálico sobre hidróxido de hierro amorfo.

TABLE II

	H <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	M <sup>2+</sup>	T <sub>i</sub>	(≡FeOH <sup>0</sup> ) <sub>E</sub>	(≡FeOH <sup>0</sup> ) <sub>C</sub>	P = e <sup>-FW/RT</sup>
H <sup>+</sup>	1						
OH <sup>-</sup>	-1						
Fe <sup>3+</sup>		1					
FeOH <sup>2+</sup>	-1	1					
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-2	1					
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-3	1					
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-4	1					
M <sup>2+</sup>			1				
MOH <sup>+</sup>	-1		1				
M(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-2		1				
(≡FeOH <sup>0</sup> ) <sub>E</sub>					1		
(≡FeOH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) <sub>E</sub>	1				1		1
(≡FeO <sup>-</sup> ) <sub>E</sub>	-1				1		-1
(≡FeOH <sup>0</sup> ) <sub>C</sub>						1	
(≡FeOH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ) <sub>C</sub>	1					1	1
(≡FeO <sup>-</sup> ) <sub>C</sub>	-1					1	-1
=MOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	-1	1			1	1
=MOH <sup>0</sup>	1	-1	1			1	
=MO <sup>-</sup>		-1	1			1	-1
Fe(OH) <sub>3</sub> (s)	-3	1		1.0			
M(OH) <sub>2</sub> (s)	-2		1	1.0			
{Fe(OH) <sub>3</sub> (s)} <sub>i</sub>	-3.0	1.0		0.1			
{M(OH) <sub>2</sub> (s)} <sub>i</sub>	-2.0		1.0	0.1			
TOT H <sup>+</sup>		TOT Fe	TOT M <sup>2+</sup>	1.0	TOT(≡FeOH) <sub>E</sub>	TOT(≡FeOH) <sub>C</sub>	-λ log P
		-TOT(≡FeOH) <sub>E</sub>					
		-TOT(≡FeOH) <sub>C</sub>					

Note: The first coefficient is utilized for mass law; the second for the mole balance.

donde T<sub>i</sub> representa el componente de actividad para las especies sólidas y (≡FeOH)<sub>E</sub> representa los sitios de intercambio protónico que no están involucrados en enlaces catiónicos. En la tabla se consideran todas las posibles especies presentes en solución, en la superficie y en el sólido. Los balances molares para cada componente son expresados por la sumatoria en cada columna. Este modelo lo usan también para co-adsorción y para la predicción de la adsorción de aniones.

Los autores encontraron desviaciones significativas en la predicción a altas concentraciones (i.e. TOTM<sup>2+</sup>=5·10<sup>-4</sup>M), adjudicándose esto al error experimental. Una desventaja del presente modelo es que además de la ambigüedad en la especificación de las reacciones y especies superficiales (ya que ellos escogieron las especies superficiales basados en los resultados finales), se deberán ajustar (e.g. regresión

estadística) los puntos experimentales a una isopHterma para determinar los valores de un número elevado de parámetros. Número total de sitios disponibles para enlaces con el metal, la constante de adsorción del metal, y el producto de solubilidad del adsorbato metálico. Entre otras también se deberán obtener, en base a datos de titulación, las constantes de acidez superficial.

Bowden et al.<sup>11</sup> desarrollaron un modelo que considera la dependencia de la carga eléctrica superficial con el pH como reacciones de protonación-deprotonación con oxo, hidroxilo y aquo-ligandos, en un plano situado a cierta distancia del sólido, con un potencial eléctrico  $\psi_s$ .

Plantearon las siguientes características de la adsorción específica de aniones:

- i) Las isotermas de adsorción tienen una forma langmuiriana, y cada una con un diferente valor de la concentración de saturación para cada valor de pH.
- ii) Para ácidos monobásicos, todos los valores de los plateaus pasan a través de un máximo cerca de los valores de pK y, para ácidos polipróticos, muestran un rompimiento cercano a los valores de pK.
- iii) Algunas veces es necesario postular la existencia de por lo menos dos tipos de sitios disponibles para adsorción, particularmente a valores bajos de pH, para poder describir el perfil de las isotermas de adsorción en términos de la isoterma de Langmuir.
- iv) La adsorción específica de aniones generalmente provoca una disminución en la carga superficial

Juicios semejantes se obtendrán para la adsorción específica de cationes.

Plantearon que todas estas particularidades se pueden considerar aplicando algunos conceptos recientes del estudio del desarrollo de carga, por la adsorción de iones, sobre superficies de óxidos.

En su modelo supusieron que se tendrían tres planos de adsorción, y además contando con la presencia de un electrolito "soporte" indiferente.

Supusieron que la carga en la superficie ( $\sigma_s$ ), primer plano de adsorción, dependiente del pH, se desarrolla a través de reacciones de protonación-deprotonación con oxo, hidroxilo y aquo-ligandos en un plano superficial de potencial  $\psi_s$ . Todo esto en la ausencia de iones específicamente adsorbidos.

Así, la carga será balanceada por los iones de cualquier electrolito "indiferente" presente en la solución. Concluyendo con la siguiente ecuación para la  $\sigma_s$  en [moles de carga/cm<sup>2</sup>].

$$\sigma_s = \frac{N_s \cdot k_H \cdot a_H \cdot \exp(-zF\psi_s/R \cdot T) - k_{OH} \cdot a_{OH} \cdot \exp(zF\psi_s/R \cdot T)}{1 + k_H \cdot a_H \cdot \exp(-zF\psi_s/R \cdot T) + k_{OH} \cdot a_{OH} \cdot \exp(zF\psi_s/R \cdot T)} \quad (11)$$

donde  $N_s$  es el máximo de carga posible en [equivalentes/cm<sup>2</sup>];  $z = 1$  para  $H^+$  y  $OH^-$ ;  $k_H$  y  $k_{OH}$  son las constantes de enlace;  $a_H$  y  $a_{OH}$  son las actividades de los iones respectivos y  $F, R$  &  $T$  tienen el significado fisicoquímico usual.

Para tomar en cuenta la adsorción de iones de electrolitos que presentan una afinidad específica hacia la superficie (adsorción específica), suponen la presencia de un segundo plano de adsorción a una distancia  $\delta$  del primer plano. Al adsorberse algunos iones en este plano contribuyen a la formación de una carga neta  $\sigma_1$ , estando a un potencial electrostático  $\psi_1$ , el cual es considerado como el potencial de la primera capa de la capa difusa. La ecuación que dan para la carga ( $\sigma_1$ ) en esta segunda capa, en [moles de carga/cm<sup>2</sup>] es similar a la anterior:

$$\sigma_1 = \frac{N_T \cdot \sum z_i \cdot k_i \cdot C_i \cdot \exp(-z_i F\psi_1/R \cdot T)}{1 + \sum k_i \cdot C_i \cdot \exp(-z_i F\psi_1/R \cdot T)} \quad (12)$$

donde  $N_T$  es la adsorción máxima posible en la segunda capa en [equivalentes/cm<sup>2</sup>];  $z_i$  es la valencia (incluyendo el signo) de la especie iónica  $i$ ; y  $k_i$  es la constante de enlace de la especie  $i$ . Suponiendo que  $\psi_1$  es el potencial de adsorción específica de Stern, usan la siguiente ecuación:

$$K_i = \exp(-\psi_1/R \cdot T)$$

$C_i$  es la fracción mol de la especie  $i$  en solución, la cual aproximaron para soluciones diluidas como  $0.018 \cdot C_{i,0}$ , donde  $C_{i,0}$  es la concentración molar de la  $i$ -ésima especie iónica en el seno del fluido.

Expresan a la  $C_i$ , suponiendo que la especie  $i$  a adsorber reacciona con el agua (que afirman es un ácido débil) como una función de  $a_H$  y la concentración total de todas las formas de las especies a adsorber presentes en la solución. Por ejemplo, si  $ZnOH^+$  se adsorbe entonces:

$$C_i = C_{i,0} \cdot (1 + K_1 \cdot a_H) / (a_H^2 + K_1 \cdot a_H + k_1 \cdot K_2) \quad (13)$$

en donde  $K_1$  y  $K_2$  son la primera y segunda constantes de

disociación del ácido catiónico débil  $Zn(H_2O)_4^{2+}$ , y  $C_{Zn(II)}$  es la concentración de cinc (II) en solución.

Después de la segunda capa se extiende la capa difusa, para la cual dicen que, en presencia de un exceso de un electrolito indiferente, la carga se extiende dentro de la solución con un potencial  $\psi_1$  y formada solo por contraiones indiferentes. Utilizan la teoría de Gouy-Chapman para la carga de la capa difusa ( $\sigma_d$ ) expresada en (moles/cm<sup>2</sup>). De tal forma que

$$\sigma_d = -1.22 \cdot 10^{-10} \cdot C^{\frac{1}{2}} \cdot \sinh(0.0195 \cdot |z| \cdot \psi_1) \quad (14)$$

para electrolitos simétricos de valencia  $|z|$  a 25°C. Donde  $\psi_1$  se expresa en (volt) y C es la concentración iónica total.

Se supone una caída lineal del potencial entre la primera y la segunda capa de adsorción usando la ley de Gauss:

$$\psi_1 - \psi_2 = (4 \cdot \pi \cdot d / \epsilon_s) \sigma_d = \sigma_d / G \quad (15)$$

donde G y  $\epsilon_s$  son la capacitancia y la permitividad eléctricas entre las dos capas.

El principal problema para aplicar esta ecuación a la preparación de catalizadores que se requiere de la presencia de un electrolito "soporte" o "indiferente" para mantener constante la fuerza iónica, además de la baja concentración molar ( $\approx 10^{-4}$ ), y la necesidad del modelo de obtener, independientemente, los valores de  $N_s$ ,  $N_T$ ,  $K_1$ ,  $K_w$ ,  $K_{OH}$  y G.

Siguiendo la línea de reacción superficial, Perona & Leckie<sup>(3)</sup> formulan un modelo, afirmando que un parámetro importante relacionado con la adsorción de cationes por superficies de óxidos, es el número de protones "liberados" por la superficie por cada catión adsorbido. Así, lo que ellos intentan desarrollar es un modelo de adsorción del tipo de intercambio iónico.

En base a su hipótesis toman procedimientos termodinámicos soportados en la ecuación de Gibbs, que para c componentes, toma la siguiente forma:

$$-d\tau = \sum_{i=1}^c \Gamma_i d\mu_i \quad (16)$$

donde  $\tau$  es la tensión superficial en la interface sólido/líquido y  $\Gamma_i$  y  $\mu_i$  son la concentración superficial de exceso y el potencial químico del i-ésimo componente, respectivamente.

El sistema consiste de un sólido adsorbente que esta en equilibrio con una solución acuosa que contiene a los electrolitos fuertes BX, y MX, el ácido fuerte HX y el agua. Con este

razonamiento llegan a la siguiente ecuación para cuantificar la adsorción de un catión  $B^{+2}$  por un adsorbente sólido.

$$\left(\frac{\partial \Gamma_M}{\partial \Gamma_{B^{+2}}}\right)_{pH} = \left(\frac{\partial \log[B^{+2}]}{\partial pH}\right)_M \quad (17)$$

La sal MX es un electrolito soporte, presente en exceso para mantener una fuerza iónica constante.

En la ecuación (17) la parte izquierda representa el cambio en el número de protones liberados por cada cambio en el número de iones  $B^{+2}$  adsorbidos, la estequiometría protónica. La parte derecha de la misma ecuación es mensurable, y representa el cambio en la concentración en solución del ion  $B^{+2}$  con respecto al cambio de pH medido a una concentración superficial de exceso de  $B^{+2}$  constante.

El modelo presenta algunas limitaciones: solo debe aplicarse cuando solo una forma del catión este presente (especies hidrolizadas del ion  $B^{+2}$  en número mínimo). El orden de magnitud de la concentración de adsorbato debe ser ca.  $10^{-3}$  M. Además, presupone que el adsorbato y el ion hidronio compiten por los mismos sitios, hecho que no está confirmado.

Van Riemsdijk et al.<sup>(52)</sup> tratan a la superficie como un "ensamble" de diferentes grupos de sitios, cada grupo siendo caracterizado por su constante de afinidad, particular para la isoterma de adsorción relevante. De esta forma, la isoterma total es obtenida por la suma de la adsorción en cada grupo de sitios equi-energéticos, pesados según su cantidad relativa. Proponen por consiguiente, suponiendo que la distribución de energías libres de adsorción es continua, que tal sumatoria puede ser reemplazada por la siguiente integral:

$$\theta_t(c) = \int_{\Omega} \theta(q,c) \cdot f(q) \cdot dq \quad (18)$$

donde  $f(q)$  = función de distribución de energía libre normalizada.

$\theta(q,c)$  = ecuación de la isoterma "local" (de facto, peculiar para cada tipo de sitio), expresada como la cobertura fraccional de sitios.

$\theta_t(c)$  = isoterma total.

$c$  = concentración (actividad) del adsorbato.

$q$  = energía libre de adsorción.

$\Omega$  = rango posible de variación de la energía libre de adsorción.

La ecuación anterior tiene solución analítica para tres tipos de funciones de distribución  $f(q)$ <sup>(25, 45, 46, 50)</sup>. Partiendo de las funciones anteriores se obtienen tres ecuaciones de tipo

Freundlich para adsorción monocomponente:

$$\theta_t(c) = \frac{(k \cdot c)^n}{1 + (k \cdot c)^n} \quad (19)$$

$$\theta_t(c) = \left[ \frac{k \cdot c}{1 + k \cdot c} \right]^n \quad (20)$$

$$\theta_t(c) = \frac{k \cdot c}{[1 + (k \cdot c)^n]^{1/n}} \quad (21)$$

en donde  $k = k_0 \exp(-q'/R \cdot T)$ ;  $q'$  determina entonces la posición de la función de distribución en el eje de la energía y  $n$  su forma. Como es notorio, este modelo y su extensión a sistemas multicomponentes<sup>2,22</sup> carecen de contribuciones electrostáticas.

Subyace aquí que la constante  $k_{i,j} = k_{r,s} \cdot k'_{i,j}$ , tiene dos contribuciones: una dependiente solo del tipo de sitios,  $k_{r,s}$ , y otra dependiente solo de las características del adsorbato,  $k'_{i,j}$ .

Expresan que cuando se consideran especies iónicas el parámetro  $c$  en la ecuaciones de adsorción representa la concentración de la especie a adsorber en la región de la doble capa eléctrica, o sea en el plano de adsorción. Esta concentración la relacionan con la concentración del seno del fluido,  $c_0$ , con la siguiente ecuación(Boltzmann):

$$c = c_0 \cdot \exp(-z \cdot F \cdot \psi / R \cdot T) \equiv c_0 \cdot \exp(-zy) \quad (22)$$

donde  $z \cdot F$  = carga del adsorbato.

$\psi$  = potencial en el plano de adsorción.

$y$  = potencial adimensional.

De esta forma corrigen todos los modelos anteriores por la contribución electrostática al fenómeno de adsorción.

Para la utilización de estos modelos se deberán conocer: la densidad de sitios total, en [numero de sitios/nm<sup>2</sup>]; el punto pristino de carga cero, PPCC (Pristine Point of Zero Charge) el cual definen (ya que la heterogeneidad es considerada como un efecto superficial y peculiar para un tipo de sólido dado) como el pH al cual toda la superficie tiene una carga neta igual a cero; el parámetro  $n$  que es la medida de la heterogeneidad; un conjunto de constantes de enlace; y una o dos capacitancias, esto según la teoría utilizada: Stern o Grahame, respectivamente. Además de haberse hecho muchas suposiciones, deberán ajustarse varios parámetros mediante regresión no lineal.

En su trabajo, James & Healy<sup>20-22</sup> presentan un modelo para la adsorción de iones metálicos hidrolizables en términos de interacciones electrostáticas simples ión-sólido e ión-solvente. El cual pensaron que daría un entendimiento general del fenómeno observado.

Algunas de las conclusiones que resultaron de los primeros dos artículos<sup>20, 21</sup>, además de coincidir en que la adsorción y la hidrólisis están "relacionadas", son las siguientes:

- i) La adsorción no puede depender de ninguna forma en la aparición de alguna especie iónica específica como la primera, o cualquier otra, producida por la hidrólisis;
- ii) La adsorción no se debe, de ninguna forma, a la aparición de complejos polinucleares específicos;
- iii) Las especies adsorbidas, cualquiera de ellas, están separadas de la superficie por al menos una capa de moléculas de agua, de tal manera que se excluye cualquier enlace químico directo; por consecuencia, no es necesario que los iones metálicos pierdan su primera capa de hidratación. Evidencia de lo anterior, obtenido por otros métodos experimentales, se reporta en la literatura<sup>7, 12, 13, 30</sup>;
- iv) La adsorción es sensible a la naturaleza del substrato; y
- v) Las especies adsorbidas no cambian el signo de la carga de los hidruros de plata, silicas, silicatos, etc., hasta que ocurre la precipitación superficial; iones de metales no hidrolizados si cambian el signo de la carga superficial de TiO<sub>2</sub> y provocan un cambio en el PCC en la misma.

Bajo la premisa de que es energéticamente prohibitivo que los iones a adsorber pierdan su primera capa de coordinación de agua, presentan un modelo que trata la adsorción de iones metálicos en la frontera sólido/líquido en términos de una energía libre total de adsorción, que contempla contribuciones por cambios de energía coulombica y química, y los cambios de la energía por la solvatación del ión.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{Ads}} = \Delta G^{\circ}_{\text{Coul}} + \Delta G^{\circ}_{\text{Solv}} + \Delta G^{\circ}_{\text{Quim}} \quad (23)$$

Donde  $\Delta G^{\circ}_{\text{Ads}}$  = energía libre de adsorción total;  $\Delta G^{\circ}_{\text{Quim}}$  = cambio de energía libre por concepto de atracción química o específica;  $\Delta G^{\circ}_{\text{Coul}}$  = cambio de energía coulombimétrica; y,  $\Delta G^{\circ}_{\text{Solv}}$  = cambio de energía de solvatación secundaria.

Para obtener la cantidad adsorbida total a cualquier pH, concentración total de metal y fuerza iónica debida a todas las especies presentes, suman la cantidad adsorbida individual de cada

especie presente. Por ejemplo para el cobalto (II):

$$\Gamma_{Co(II)} = \Gamma_{Co^{2+}} + \Gamma_{Co(OH)^+} + \Gamma_{Co(OH)_2} + \Gamma_{Co(OH)_3^-} + \Gamma_{Co(OH)_4^{2-}}$$

donde  $\Gamma_i$  representa la adsorción de la especie  $i$ . El equilibrio superficial para cada especie  $i$  la representan por la siguiente ecuación:

$$K_i = \frac{\theta_i}{(1 - \theta) + M_i} \quad (24)$$

en la que  $M_i$  es la concentración de equilibrio de la  $i$ -ésima especie metálica,  $\theta_i$  es la fracción de sitios superficiales cubiertos por la especie  $i$ ,  $\theta$  es la fracción de sitios superficiales cubiertos por los iones metálicos hidratados, i.e.  $\theta = \sum_i \theta_i$ ; y  $k_i$  es la constante de equilibrio dada por:

$$K_i = \exp(-G_{a,s,i}^0 / R \cdot T) \quad (25)$$

La expresión final de su modelo es:

$$\theta_i = \frac{k_i \cdot M_i}{1 + \sum_i k_i \cdot M_i} \quad (26)$$

Concluyen que a medida que se desarrolla la hidrólisis y la carga iónica,  $z$ , disminuye, las contribuciones de las energías coulombica y química dominan los cambios de energía de la adsorción y consecuentemente es favorecida la adsorción; y que si el óxido tiene una constante dieléctrica similar a la del solvente entonces los cambios son mínimos en la energía de solvatación y por lo tanto no excluyen la adsorción de especies químicas no-hidrolizadas.

Para este modelo se necesita saber todas las especies presentes en la solución (en función del pH) con sus constantes de complejación, y un conocimiento preciso de la  $G_{a,s,i}^0$ . También se necesita saber exactamente, para un mejor resultado, el valor del PCC del sólido y su constante dieléctrica.

Un último trabajo, aún no publicado, escrito por Lapidus et al.<sup>(26)</sup> basa su desarrollo en la teoría de la DCE para tomar en cuenta la formación de una carga superficial. Parte de las isoterms de Langmuir<sup>(27)</sup> y de Stern<sup>(28)</sup> para desarrollar una isoterma langmuiriana.

Su desarrollo es el siguiente. Usando la ecuación de Langmuir:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = kC \quad (27)$$

y la isoterma de Stern:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \approx a_{i,0n} \cdot \exp \left[ \frac{-z_{i,0n} \cdot F \cdot \psi_s - \Phi}{R \cdot T} \right] = \tau_{i,0n} \cdot C \cdot \exp \left[ \frac{-G_{a,0n}}{R \cdot T} \right] \quad (28)$$

donde  $\theta$  = fracción de sitios superficiales cubiertos por el adsorbato;

$a_{i,0n}$  = actividad del adsorbato;

$C$  = concentración de adsorbato al equilibrio en la solución;

$k$  = constante relacionada con la energía de adsorción;

$z_{i,0n}$  = valencia del adsorbato;

$\tau_{i,0n}$  = coeficiente de actividad del adsorbato;

$\psi_s$  = potencial eléctrico en el plano de Stern;

$\Phi$  = energía libre de Gibbs de la adsorción debida a enlaces químicos;

$z_{i,0n} \cdot F \cdot \psi_s$  = energía libre de Gibbs de la adsorción debida a fuerzas electrostáticas;

$G_{a,0n}$  = energía libre total de Gibbs de la adsorción del adsorbato; y

$R$  y  $F$  = constantes, universal de los gases y de Faraday.

De lo anterior concluyeron que:

$$k = \tau_{i,0n} \cdot \exp \left( \frac{-z_{i,0n} \cdot F \cdot \psi_s - \Phi}{R \cdot T} \right) \quad (29)$$

en donde se observa la funcionalidad de la  $k$  en el potencial en el plano de Stern, el cual a su vez es dependiente de la carga superficial.

Usando la ecuación de Poisson para el decaimiento del potencial, obtienen finalmente la siguiente funcionalidad de  $k$  con el pH de la solución.

$$k = \tau_{i,0n} \cdot \exp \left[ \frac{z_{i,0n}}{z_{i,0p}} \cdot 2.303 \cdot (\text{pH} - \text{pH}^*) \cdot \exp[-r_{i,0n} \cdot K] - \frac{z_{i,0n} \cdot F \cdot \psi^* \cdot \exp[-r_{i,0n} \cdot K]}{R \cdot T} - \frac{\Phi}{R \cdot T} \right] \quad (30)$$

donde el superíndice \* se refiere a un estado de referencia y  $K$  esta definida de la siguiente manera:

$$K = \left[ \frac{\sum_i z_i^2 \cdot F^2 \cdot C_i}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T} \right]^{1/2} \quad (31)$$

$\epsilon$  = constante dieléctrica del solvente dentro de la doble capa.  
 $\epsilon_0$  = constante de permeabilidad.

Esta corrección es válida solo cuando el pH de la solución es constante en todo el rango de variación de la concentración de la isoterma.

Normalmente en la determinación experimental de una isoterma sin electrolito soporte cada punto de concentración se mide a un pH diferente, lo cual inhibe el uso de la ecuación (30). Y para salvar lo anterior, usaron las ecuaciones anteriores para poder calcular la cantidad adsorbida a las distintas concentraciones, suponiendo que el pH de la solución tuviera un valor estandar. De esta manera se tendrán todos los puntos corregidos a un mismo pH estandar. La ecuación resultante es la siguiente.

$$C_{A_d}^{pH^*} = C_{A_d}^{pH} \cdot \exp\left(\frac{z_{i,0} n}{z_{H^+}} \cdot 2.303 \cdot (pH^{pH^*} - pH^{pH}) \cdot \exp[-r_{i,0} n K]\right) \quad (32)$$

Una limitación de la ecuación (32) es que no fu sometida a una comprobación experimental rigurosa.

Del análisis de la literatura anterior, se puede concluir que no existe un modelo fenomenológico simple que cuantifique el efecto del pH de la solución sobre las isotermas de adsorción de iones en sistemas monometálicos o bimetálicos. El propósito del presente trabajo es el de observar el comportamiento de adsorción de Cobre (II) y Niquel (II) solos y combinados, sobre  $\gamma$ -alúmina variando el pH inicial de las soluciones. Los datos obtenidos serán utilizados para examinar el modelo propuesto por Lapidus et al. (20).

### III. METODOS EXPERIMENTALES

Se llevaron a cabo experimentos encaminados a la obtención de las isotermas de adsorción y la cinética de impregnación de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  y mezclas de ellos. También se realizaron mediciones de potencial zeta de la alúmina en función del pH, tanto en presencia como en ausencia de los compuestos mencionados.

#### MATERIALES Y EQUIPO.

En cada uno de los experimentos se ajustó el pH al valor inicial deseado con  $\text{HNO}_3$  o  $\text{NaOH}$ , según el caso. Los aparatos utilizados en la medición fueron los siguientes: para las corridas experimentales de isotermas de adsorción se empleó un potenciómetro Marca Corning Modelo 130 y para las de cinética de impregnación se empleó uno Marca Conductronic Modelo 20, en conexión con un graficador Marca Fisher Modelo OmniScribe B5117-51.

En todos los experimentos se empleó  $\tau$ -alúmina marca UOP en forma de esferas de 1/16" de diámetro (1.59 [mm]), la principal impureza (presente como  $\text{Na}_2\text{O}$ ) no excedía al 0.05% en peso. Las esferas presentaban un volumen total de poro de 0.79 [ $\text{cm}^3/\text{gr}$ ] y una densidad aparente de 0.487 [ $\text{gr}/\text{cm}^3$ ]. El área superficial de la alúmina, medida por adsorción de  $\text{N}_2$  en un aparato, Marca Micromeritics Modelo 2100E, fué de 219 [ $\text{m}^2/\text{gr}$ ]. Las pastillas de alúmina se seleccionaron ocularmente por su esfericidad y color.

Todas las sustancias empleadas en este estudio fueron de grado reactivo y el agua fué tridestilada. La conductividad del agua siempre tuvo un valor menor que 14 [ $\mu\Omega^{-1}$ ]. La conductividad se midió con un Conductímetro Marca Yellow Springs Instruments Co. Modelo 31 con una celda de la misma marca Modelo 3402.

La concentración se midió en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Marca Varian Modelo AA-1475-ABD, utilizándose en el mismo soluciones estandar Marca Sigma. Las condiciones de operación se dan en el Apéndice B.

La temperatura de los baños se mantuvo constante con recirculadores Marca Hakke, Modelo E2 para el sistema de las isotermas y Modelo FK para los experimentos de cinética. La agitación en este último se llevó a cabo mediante un agitador Marca Caframo Modelo RZR1, provisto de una propela marina de tres aspas. Usándose una velocidad constante de 1050 rpm para todos los experimentos.

El potencial zeta se evaluó en el aparato que se ilustra en la figura 2 y consta de una celda para microelectroforesis Marca Zeta-Meter, un microscopio estereo Marca American Optical Modelo 58-M1 provisto de una rejilla micrométrica en uno de sus oculares; una fuente de poder regulada de alto voltaje y dos multimetros Marca Fluke Modelo 75, dispuestos uno como voltmetro y otro como ampermetro.

### DESCRIPCION DE LOS EXPERIMENTOS.

#### ISOTERMAS DE ADSORCION

Los experimentos se realizaron con un gramo de alúmina en 100 [ml] de solución impregnante. Previamente a la impregnación se vertía la solución en un matraz Erlen Meyer de 125 [ml] y el pH de la solución se ajustaba al valor de interés. A continuación se sumergía el matraz en un baño de temperatura constante ( $30 \pm 0.1$  °C). Simultáneamente se ponía en contacto la alúmina con 100 [ml] de agua tridestilada a temperatura ambiente (23°C). Después de una hora de prehumedecimiento, se filtraba la alúmina y se añadía a la solución impregnante. Transcurrido el tiempo de impregnación (72 horas) se separaba la alúmina por filtración y se separaban 50 [ml] del líquido remanente para medir los valores de pH y de concentración finales. Cabe mencionar que los pHs se midieron a temperatura ambiente; para este fin se dejaban enfriar las soluciones antes de tomar la lectura. La cantidad adsorbida se deducía de la diferencia de concentraciones final e inicial de la solución.

El incremento de volumen de las soluciones iniciales, debido a la adición de ácido o álcali, no superó el 5%, lo cual no sobrepasa el error de medición presente en el análisis por absorción atómica. Por este motivo no se tomaron en cuenta.

Se emplearon soluciones impregnadoras de las siguientes concentraciones: A, B, C, D, E y F de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; C, CD, D, DE, E y F de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

CLAVE	CONCENTRACION [mol/l]
A	0.5
B	0.25
C	0.10
CD	0.075
D	0.05
DE	0.025
E	0.01
F	0.005

Para sistemas combinados se utilizaron relaciones Ni/Cu de: A/F a A/C y A/C a F/C. Los pHs. iniciales para las corridas individuales se ajustaron a 2.00, 2.50, 3.00, 3.50 y 4.00 para las de cobre y a 2.00, 2.50, 3.00, 4.00 y 5.00 para las de níquel. Para las experiencias combinadas el pH se ajustó a 2.00 y 4.00.

#### CINETICA DE IMPREGNACION.

Para estos experimentos se instaló el sistema mostrado en la figura 1.

Las concentraciones utilizadas en esta parte del estudio fueron: A y F de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; C y F de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y las posibles combinaciones de ellas. Se empleó un volumen de trabajo de 250 [ml] y una relación de sólido a líquido de 1/100, igual a la empleada para las isotermas. Se redujo el tiempo de impregnación a 48 [hrs] debido a que la cantidad adsorbida no se incrementaba después de alcanzado dicho periodo de tiempo. Las condiciones restantes se mantuvieron según lo estipulado en las isotermas.

Para la cinética se muestreó (0.10 ó 0.50 [ml]) la solución impregnante a intervalos de tiempo de 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 720, 1440, 2880 y 4320 minutos; manteniéndose un registro continuo del pH de la mezcla. La cantidad adsorbida a cada tiempo se determinaba por diferencia entre la concentración del metal en la solución y la concentración inicial.

#### POTENCIAL ZETA.

El potencial zeta de la alúmina en presencia y ausencia de los iones  $\text{Ni}^{+2}$  y  $\text{Cu}^{+2}$  en solución acuosa, se determinó por el método de microelectroforesis, utilizándose para éste fin el aparato que se esquematiza en la figura 2.

La alúmina para estas mediciones se molió en un mortero de porcelana y tamizó a un tamaño menor de 400 mallas ( $<38$  [ $\mu\text{m}$ ]). La concentración inicial de sólido en la solución fue de 0.5% en peso. Para las mediciones en agua se cubrió un rango de pH de 2 a 11 unidades; para los experimentos en presencia del ión  $\text{Cu}^{+2}$  o  $\text{Ni}^{+2}$ , debido a limitaciones por solubilidad, dichas mediciones se realizaron solo hasta el pH límite, siendo éste de 6 para el  $\text{Cu}^{+2}$  y de 7 para el  $\text{Ni}^{+2}$ ; ya que por encima de estos límites existe precipitación.

Después de ajustado el pH del agua o de la solución, se añadió el polvo de alúmina y se provocó su incorporación mediante agitación manual o magnética. Luego, se dejó en reposo absoluto hasta alcanzar el tiempo de equilibrio, estimado en 24 horas. Alcanzado el tiempo mencionado se separaron 30 mililitros del

líquido sobrenadante, y se midieron su pH y conductividad; en seguida la solución se colocó en la celda micro-electroforética y se ajustó al microscopio. Se aplicó un voltaje de 10 o 20 [V/cm] entre bornes y se siguió el movimiento de 10 a 15 partículas a una magnificación de X25, midiendo el tiempo necesario para cruzar una escala (1/25 [mm]) colocada en el ocular del microscopio. Se utilizó la velocidad promedio para calcular el potencial zeta de la alúmina, siguiendo lo expuesto por Riddick<sup>(1)</sup>.

#### INCREMENTO DE pH

Los experimentos de incremento de pH, que se hicieron simultáneamente con los de potencial zeta, consistieron en medir los valores inicial y final del pH del líquido cuando se contacta el soporte con soluciones acuosas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  o de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  a diferentes niveles de pH inicial. También se realizó el mismo experimento para el sistema  $\tau$ -alúmina/agua.

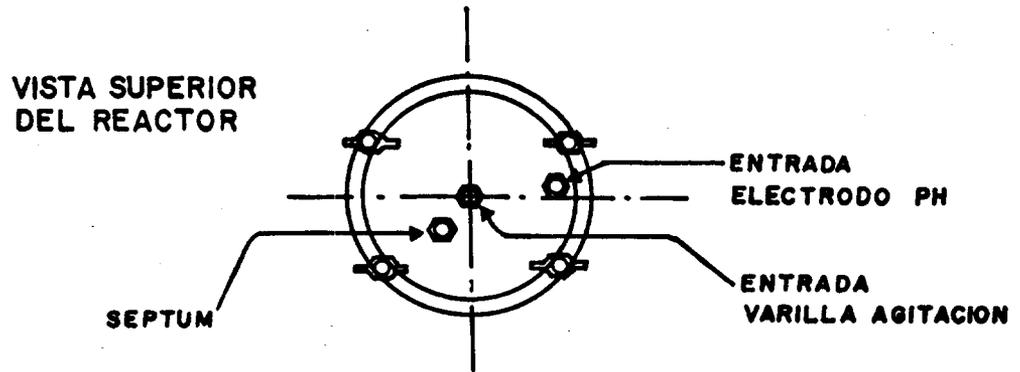
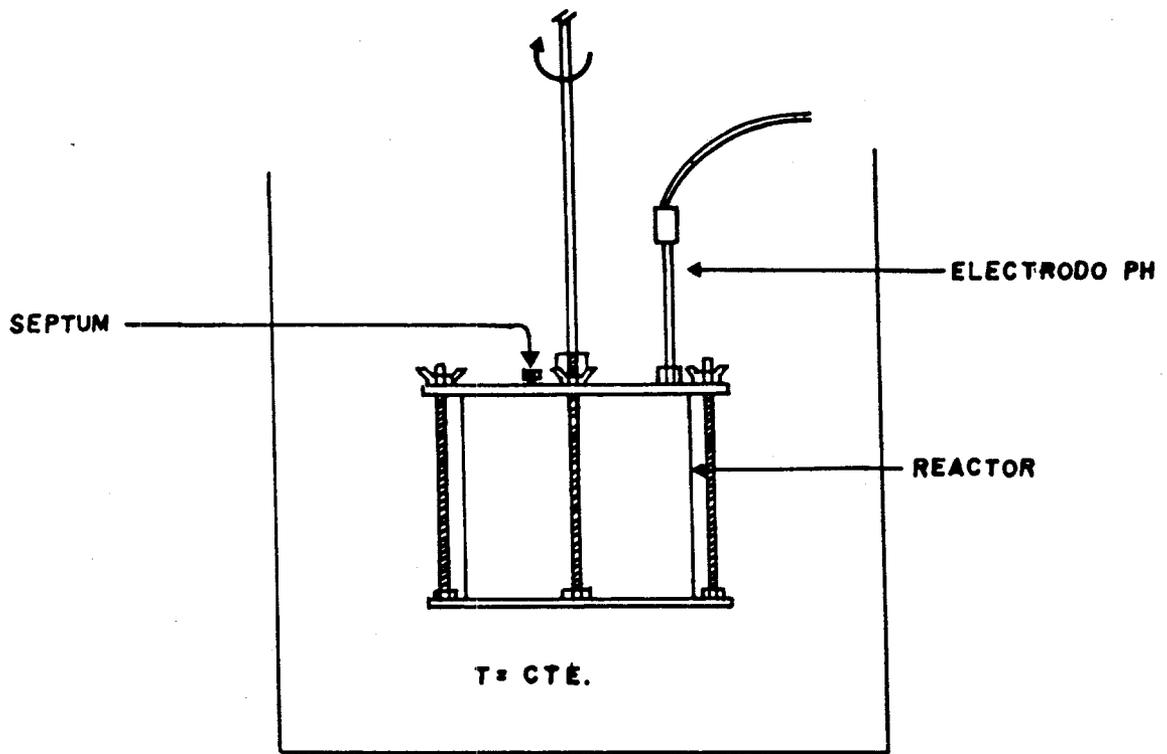


Figura 1  
 APARATO PARA ESTUDIOS DE LA KINETICA DE IMPREGNACION

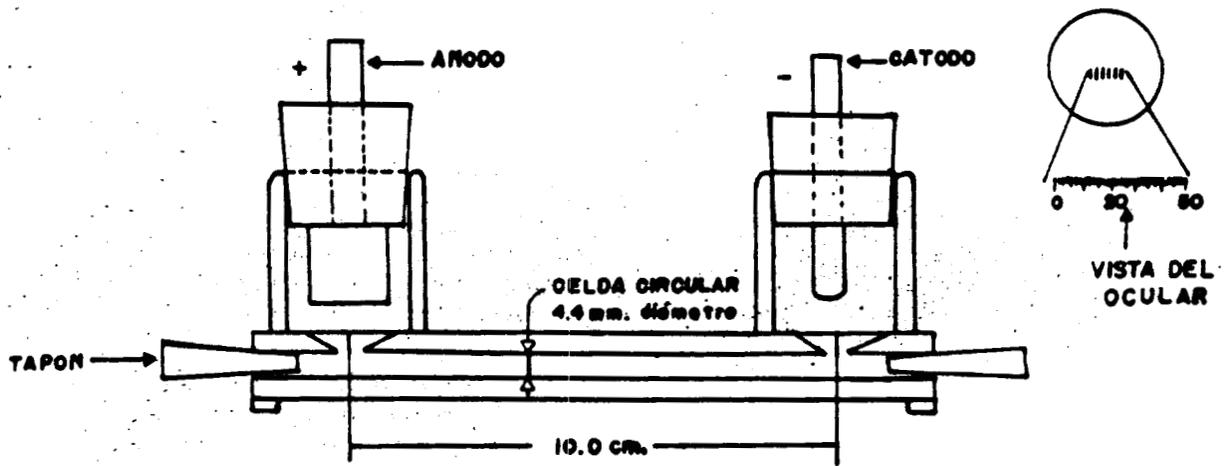
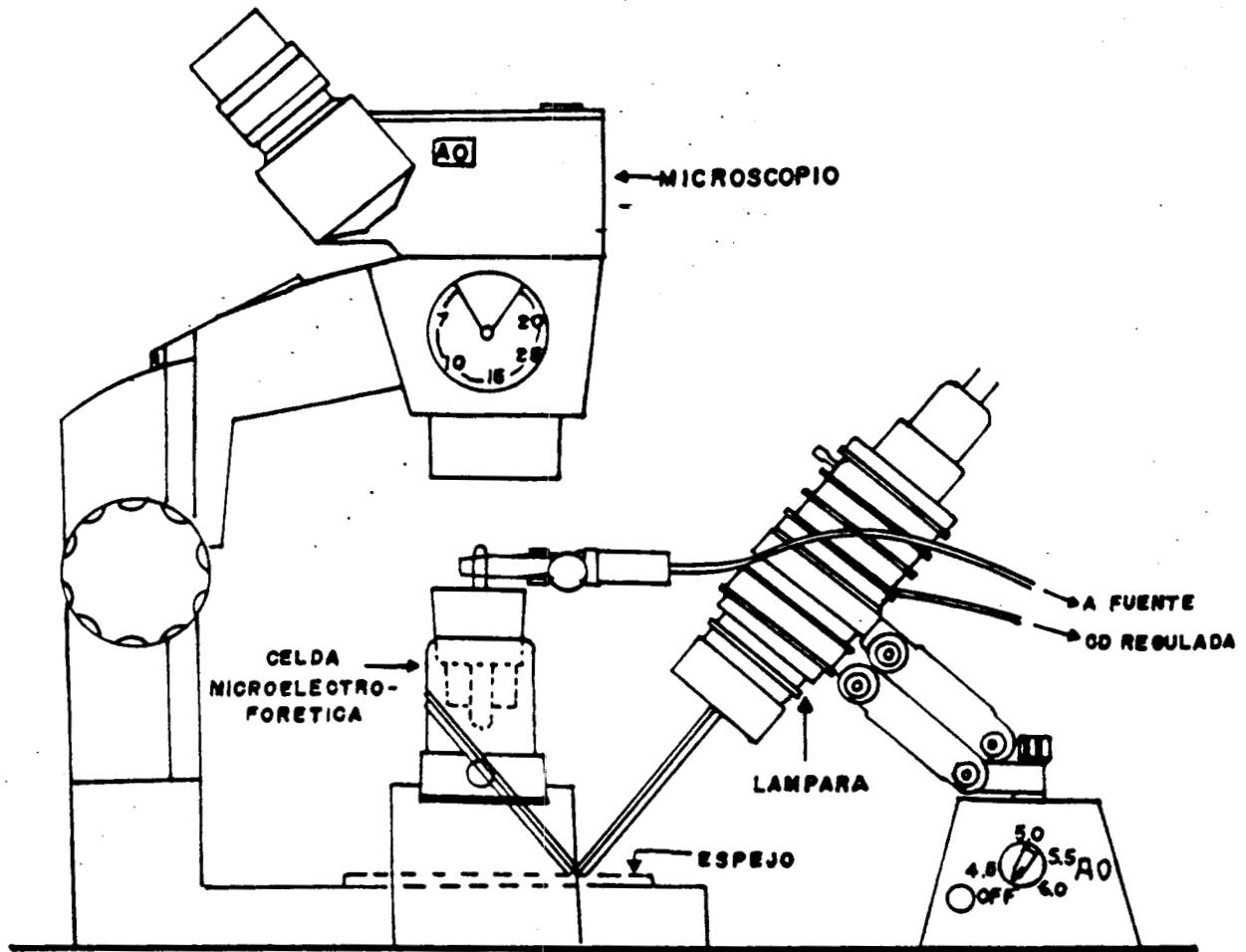


Figura 2  
APARATO PARA LA MEDICION DEL POTENCIAL ZETA  
(zetámetro)

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSION

##### ISOTERMAS DE ADSORCION.

- Cu

Los resultados experimentales y las isotermas para cada pH inicial se presentan en la tabla I y se muestran en la figura 3. Los puntos experimentales se correlacionaron por el siguiente modelo de Langmuir linealizado.

$$\frac{a}{C_{A_0}} = \frac{1}{N_s \cdot k} + \frac{a}{N_s} \quad (33)$$

Los resultados de la correlación se grafican en la figura 4. Se obtuvieron coeficientes de correlación muy bajos; además se realizó la correlación usando actividad (ver Apéndice A) en vez de concentración, dando como resultado coeficientes de correlación muy similares. Este comportamiento era esperado, ya que las premisas del modelo de Langmuir estipulan la adsorción de esferas no cargadas y que solo se adsorben por fuerzas de corto alcance (i.e. London y Van der Waals). Tomando en cuenta que el fenómeno que se está presenciando es la adsorción de iones sobre una superficie que, por estar inmersa en una solución electrolítica, tiene una carga eléctrica superficial, la sencilla percepción del fenómeno según subyace en las premisas del modelo de Langmuir no describe el comportamiento observado.

Mediante corridas preliminares se concluyó que la cinética del establecimiento de la carga superficial era mucho más rápida que la de difusión de los iones metálicos por adsorber, ya que el pH de la solución no varió sustancialmente diez minutos después de iniciada la impregnación. Por eso se puede decir que el proceso de impregnación se lleva a cabo a un pH constante, igual al pH final. Como conclusión se puede decir que cuando la adsorción se inicia el pH o la carga superficial alcanzan un valor constante en un tiempo relativamente corto y que entonces el fenómeno se lleva a cabo a carga superficial constante. El pH del seno del fluido solo varía ligeramente con el tiempo, debido al restablecimiento del equilibrio por los iones OH<sup>-</sup> liberados por la adsorción de complejos Cu(OH)<sub>2</sub>. Se observó también con respecto al pH, que en una serie de experimentos con el mismo pH inicial, la cantidad de ión H<sup>+</sup> adsorbido no variaba mayormente con la concentración de ión cúprico en solución aún cuando se asemejaban las concentraciones de los dos iones. Con esta observación se descartaba el planteamiento de que la adsorción se

lleva a cabo por un mecanismo de tipo intercambio iónico como sugirieron Perona & Leckie<sup>(39)</sup> o que los iones  $H^+$  y  $Cu^{+2}$  entran en competencia entre sí por los mismos sitios en la alúmina<sup>(17)</sup>.

Los experimentos al equilibrio (isotermas) siguieron un patrón ya esperado: un diferente comportamiento para cada pH inicial de impregnación. Porque para el caso de óxidos en solución acuosa los iones que determinarán la carga superficial serán los iones  $H^+$  y  $OH^-$ , medibles via el pH.

A medida que se incrementaba el pH inicial de los experimentos, se observaba un aumento en la cantidad adsorbida al equilibrio (ver fig. 3). Por otro lado, al incrementarse la concentración inicial de impregnante mas allá de cierto límite, se alcanzaban adsorciones mucho mayores de lo esperado según el curso adquirido por los puntos medidos a concentraciones menores. El límite de concentración para esta adsorción anómala variaba para cada pH inicial de los experimentos, incrementandose a medida que el pH inicial bajaba. Una explicación para este fenómeno es la complejación del  $Cu^{+2}$  con los iones  $OH^-$ , formando iones  $Cu(OH)^+$  a través del equilibrio expresado en la siguiente ecuación:



los iones complejados debido a su carga positiva menor que el  $Cu^{+2}$ , tendrán un menor rechazo por parte de la superficie del soporte así como una mayor afinidad química con la misma debido a posibles enlaces de hidrógeno. De esta forma se obtienen adsorciones mayores que si solo se tuvieran iones  $Cu^{+2}$  presentes en la solución.

Otro agravante para este punto es la falta de correlaciones para el cálculo de los coeficientes de actividad (ver Apéndice A) a fuerzas iónicas mayores a 0.5. A altas concentraciones, además de tener problemas con la complejación, se incurre, por lo expuesto antes, en errores en el cálculo de los coeficientes de actividad, y consecuentemente en la actividad.

Un apoyo para la explicación por complejación es el comportamiento presentado por el níquel, el cual tiene una constante de complejación menor al cobre, y por ésto mismo, debido a su poca complejación, su comportamiento anómalo es perceptible a concentraciones mayores que el cobre.

A pHs alrededor de dos se observaron adsorciones que no siguieron la tendencia establecida por las isotermas medidas a pHs mayores (fig. 3). En esta zona de pHs se ha observado la disolución de la  $\gamma$ -alúmina<sup>(3,31,32,33,35,42,51)</sup>, fenómeno que acarrea una modificación en la estructura química de la superficie

y que puede resultar en una reprecipitación de la alúmina disuelta. Al observar el efecto del pH sobre las isothermas y considerando que los iones hidronio e hidroxilo son los IDP para el caso de óxidos en soluciones electrolíticas, se pensó en usar una corrección que incluyera la variación de la carga superficial, además de las variables ya consideradas por Langmuir: concentración y temperatura del sistema. Como ya se mencionó, se aplica la corrección propuesta por Lapidus et al. (22), ecuación (32), a los datos discutidos arriba.

Los resultados se analizan con la versión linealizada del modelo de Langmuir corregido (ecuación (33)), que calcula la cantidad adsorbida a un pH estandar a partir de aquella medida experimentalmente (ecuación (32)). En este caso se obtuvo un mejoramiento en el ajuste a líneas rectas (ver fig. 5). De acuerdo con la lógica de la corrección, todas las rectas deberían de coincidir porque la isoterma experimental, con cada punto a un pH experimental dado, se convertiría en una isoterma teórica, con un pH estandar para todos los puntos. Como se observa en la figura 5, la coincidencia total no se obtuvo, y examinando las pendientes de las rectas se ve que se encuentran en orden inverso a las rectas experimentales. Dicho de otra forma: que los datos corregidos provenientes de los experimentos a valores más bajos de pH aparecen con valores en su ordenada,  $a/C_{\infty}$ , más bajos para la misma actividad que aquellos correspondientes a los experimentos de más alto pH. Por ende, se puede decir que existe una sobrecorrección del efecto del pH sobre la carga superficial por parte del modelo. Como se mencionó en el Capítulo II, el modelo utiliza un cálculo de la carga superficial basado en la termodinámica, y una correlación exponencial del decaimiento de la carga en la solución para estimar el potencial en la capa de Stern. De esta forma, existen por lo menos dos fuentes de error. Así pues, se decidió analizar directamente el efecto del pH sobre la carga superficial del soporte. Para esto se llevaron a cabo experimentos de incremento de pH y determinaciones del potencial zeta, tanto en ausencia como en presencia del ión metálico a impregnar, para diferentes valores de pH.

El comportamiento observado por la  $\tau$ -alúmina en los experimentos de incremento de pH, mostrado en la figura 6, demuestra lo esperado por la termodinámica; o sea una relación lineal entre el pH (que determina la carga superficial debido a la adsorción de  $H^+$ ) y el pH final de la solución, excepto a valores muy bajos de pH.

$$1 - q^{*1} = \frac{RT}{z_{100} F} \ln \frac{a_{100}}{a_{100}^{*1}} = \frac{2.303 \cdot RT}{z_{100} F} (\text{pH}^{*1} - \text{pH}) \quad (35)$$

Esto confirma la validez de la suposición tomada por el modelo corregido para estimar los cambios en la carga superficial.

090585

excepto a los valores de pH donde la disolución de la alúmina se vuelve importante, o sea alrededor de  $\text{pH} = 2.0$ . Como se puede apreciar en la figura 6, el PCC de la alúmina se encuentra a  $\text{pH} = 6.2$ .

Los experimentos realizados en presencia del ión  $\text{Cu}^{2+}$  (ver fig. 7) muestran una tendencia similar, aunque con un punto isoeléctrico (PIE) de 5.05. El desplazamiento del PIE con respecto al PCC hacia valores más ácidos normalmente indica la adsorción específica de aniones. Este desplazamiento no se pudo explicar por los diferentes fenómenos involucrados. La complejación múltiple del  $\text{Cu}^{2+}$  con el ión  $\text{OH}^-$ , sugerida por Parks<sup>(39)</sup>, no sucede en el rango de trabajo de este sistema. Con base en cálculos con las constantes de complejación<sup>(47)</sup> entre los iones mencionados, el ión  $\text{Cu}^{2+}$  no se presenta en el PIE como complejo aniónico que pueda adsorberse químicamente en la superficie. Cálculos con las constantes de complejación<sup>(47)</sup> con el ión  $\text{NO}_3^-$  tampoco justificaron el fenómeno, ya que solo existe reportado hasta el complejo:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ <sup>(47)</sup> y ningún complejo aniónico. La adsorción química del ión  $\text{NO}_3^-$ , per se, no es la causa del fenómeno, dado que es un ión indiferente<sup>(19,55)</sup> y además su adsorción estaría presente también en las corridas con la presencia únicamente del ácido.

Las determinaciones del potencial zeta de la  $\gamma$ -alúmina dieron más información acerca de la deficiencia de la corrección aquí usada. Disponiendo del potencial zeta medido y de una teoría que describa la caída de potencial dentro de la capa de Stern, sería posible predecir la carga superficial,  $\sigma_0$ , del soporte. Usando la teoría de Gouy-Chapman para dicho decaimiento:

$\zeta = \sigma_0 \cdot \exp(-r_{i,0} \cdot k)$ , se obtuvieron las cargas superficiales, expuestas en la figura 7. Tal como se puede apreciar en la figura, las cargas superficiales no muestran el comportamiento lineal, con respecto al pH, esperado por la termodinámica y ya mostrado por los experimentos de incremento de pH, especialmente en la zona cercana al PCC. Se nota que a valores bajos de pH, que corresponden a valores altos de K, las cargas superficiales predichas son demasiado pequeñas, implicando esto que el factor  $\exp(-r_{i,0} \cdot k)$  subestima el decaimiento real del potencial dentro de la capa de Stern. Esta subestimación del decaimiento ocasiona que las isothermas sean sobrecorregidas por el efecto del pH.

Con base en lo anterior se propuso la modificación del factor de decaimiento de tal forma que se ajustara a lo visto en los experimentos. Se hizo lo anterior, manteniendo la estructura del factor de decaimiento, incrementando el exponente por factores de un radio, aunque estrictamente la teoría de Gouy-Chapman no describe el decaimiento en la capa de Stern porque no considera el tamaño finito de los iones adsorbidos<sup>(40)</sup>. Primero se usó el diámetro del ión en lugar de su radio (estimado por Kielland<sup>(24)</sup>) para el espesor de la capa de Stern, encontrándose que aún se

subestimaba el mencionado decaimiento. En la misma búsqueda se empleó el radio iónico multiplicado por tres, obteniéndose buenos resultados, ya que las cargas superficiales, predichas a partir de los valores del potencial zeta, guardaban una relación lineal con respecto al pH (fig. 9).

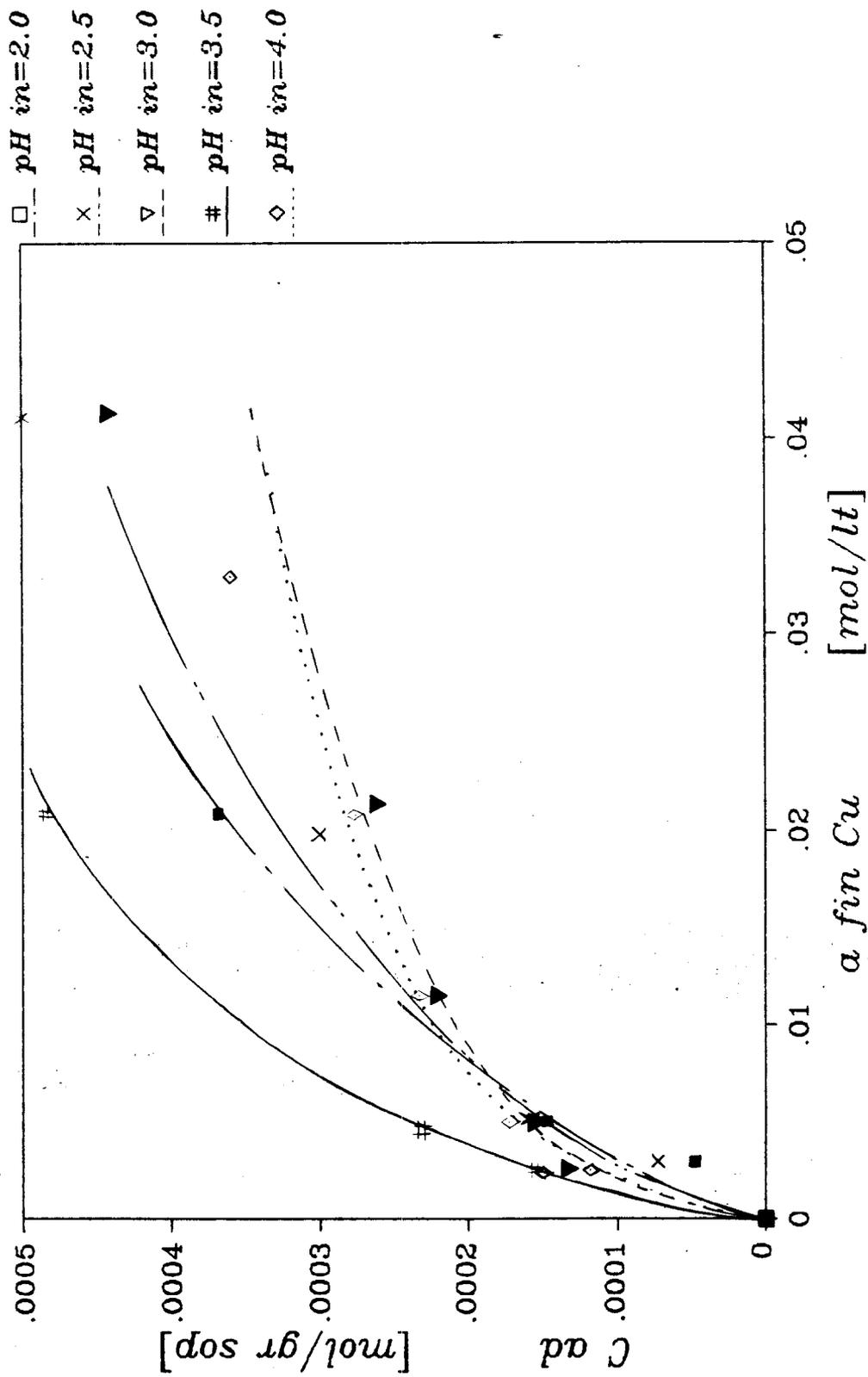
Basándose en lo obtenido con la predicción del potencial zeta, se procedió a aplicar la misma modificación al modelo corregido, quedando la ecuación (32) transformada a la siguiente:

$$C_{A, \text{eq}} = C_{A, \text{sat}} \cdot \exp\left(\frac{Z_{\text{ion}}}{Z_{\text{w}}}\right) \cdot 2.303 \cdot (\text{pH}^{\text{sat}} - \text{pH}^{\text{eq}}) \cdot \exp(-3 \cdot r_{\text{ion}} \cdot K1)$$

En el ajuste a la versión linealizada del modelo de Langmuir corregido se obtuvieron rectas con mejor ajuste y con pendientes casi coincidentes (fig. 10), así como una ordenada al origen muy semejante. Esta corrección se hizo a un pH estandar de 5.0. Con las rectas así obtenidas, se calcularon los números de sitios disponibles para adsorción, quedando todos en el mismo orden de magnitud y muy cercanos a  $5 \cdot 10^{-4}$  moles de sitios/gr soporte (Tabla 2). Para éste último análisis la corrección presentó algunas anomalías: cuando se aplicó a experimentos llevados a cabo a  $\text{pH}_{\text{eq}} = 2.0$ , en los puntos obtenidos a baja concentración al equilibrio, se obtuvieron cantidades adsorbidas sobrecorregidas (ver fig. 10). Esto se puede explicar por el concurso de la disolución del sólido en condiciones drásticas de pH, a lo que se refirió anteriormente. Esta corrección al modelo de Langmuir no contempla la disolución del soporte, ni la formación de compuestos diferentes al ión por adsorber. Por tal motivo, al analizar los resultados obtenidos en experimentos en los que se presentó este fenómeno se encontraron graves anomalías, que no pueden representar un argumento que apoye o niege la susodicha corrección.

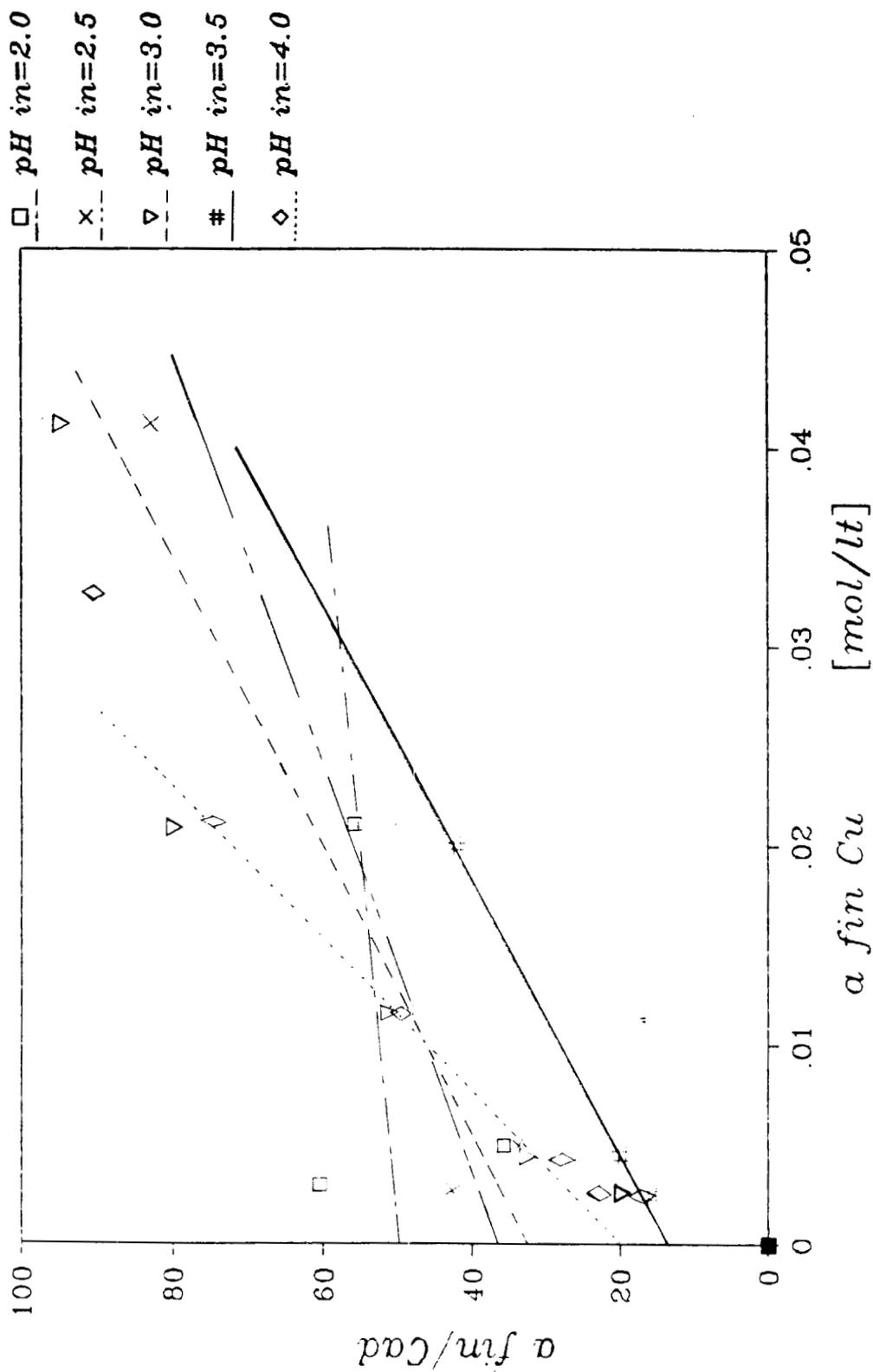
A partir de los valores calculados de  $N_s$  y  $k$ , para los datos experimentales provenientes de las corridas con pH inicial de 2.50, 3.00 y 4.00, se calcularon las isoterms teóricas a un  $\text{pH}_{\text{eq}} = 5.00$  que aparecen en la figura 11. No se incluyó la predicción de la corrida a pH inicial de 3.9 por considerarla poco confiable dado el número reducido de datos experimentales. Como se aprecia en la mencionada figura, la isoterma alcanza la saturación de la alúmina a bajas concentraciones. Además se observa una relativa coincidencia entre las curvas, a pesar de la dispersión en los valores de  $N_s$  y  $k$ , hecho que se espera con una corrección adecuada para el pH de la solución.

El número adyacente a cada punto experimental representa al pH final del experimento. Cabe aclarar aquí que se graficaron todos los puntos experimentales obtenidos, aunque no se hayan considerado para los cálculos.



*Isoterma de Adсорción de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/gamma-Alúmina  
 Experimental @ 30°C*

Figura 3.



Langmuir Linealizado Alúmina /  $Cu(NO_3)_2$  / Experimental @ 30°C

Figura 4.

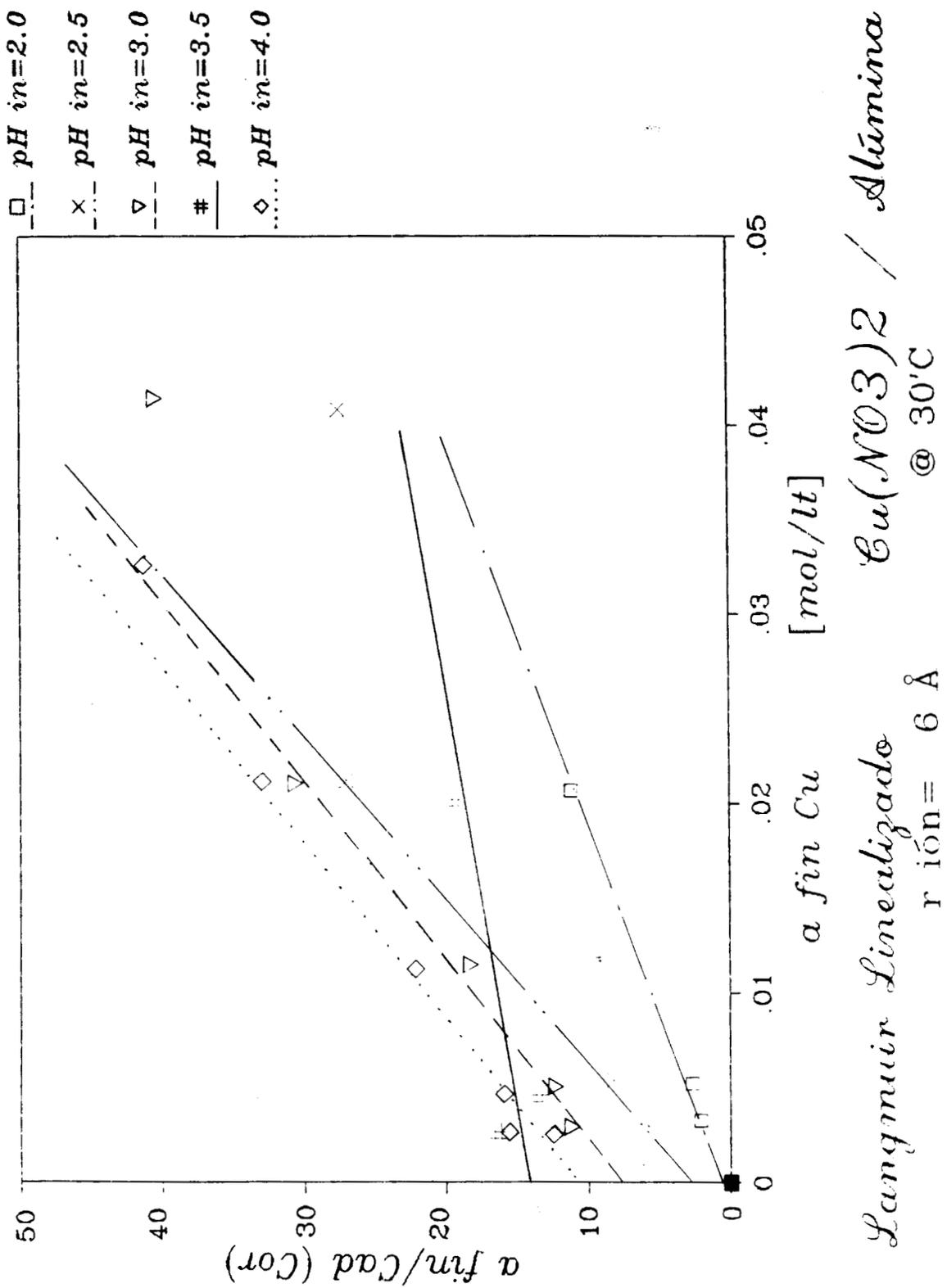


Figura 5.

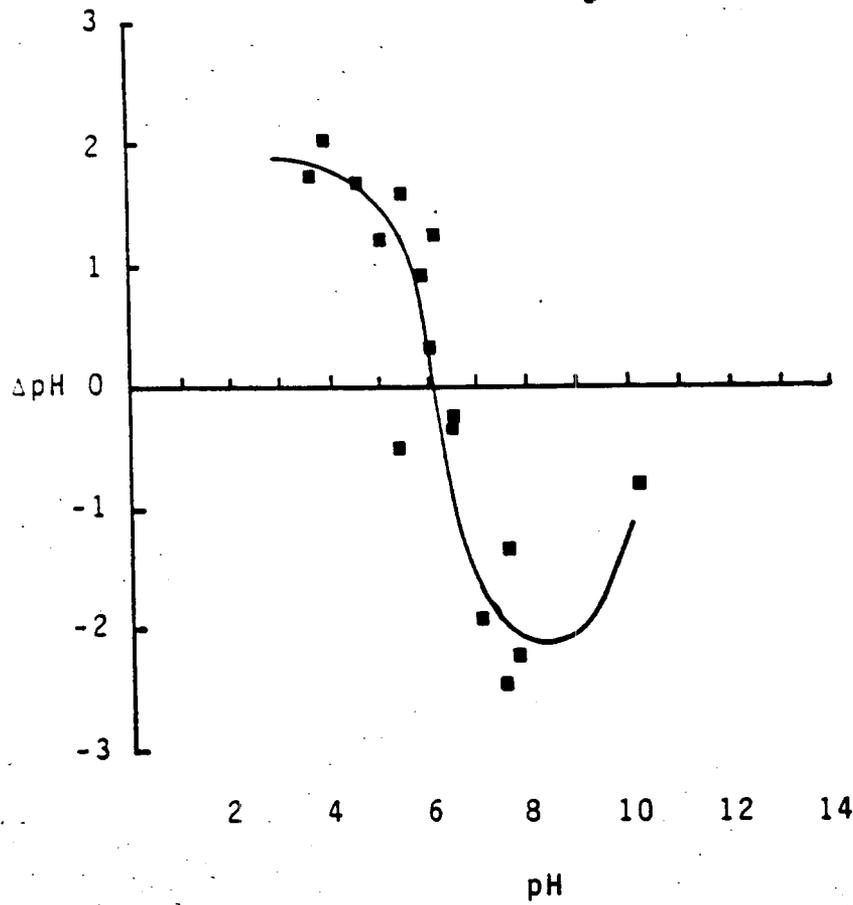


Figura 6 INCREMENTO DE pH vs. pH PARA LA  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
EN PRESENCIA DE  $\text{H}_2\text{O}$  .

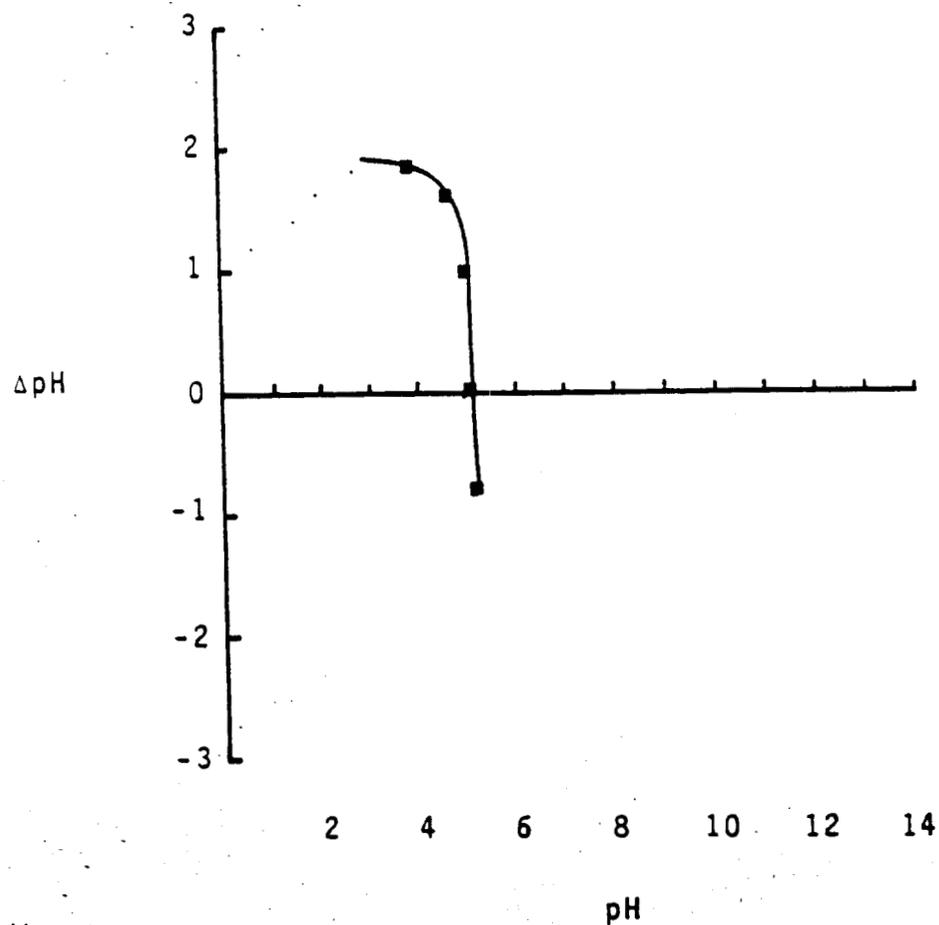


Figura 7. INCREMENTO DE pH vs. pH PARA LA  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
EN SOLUCION DE  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.005 M.

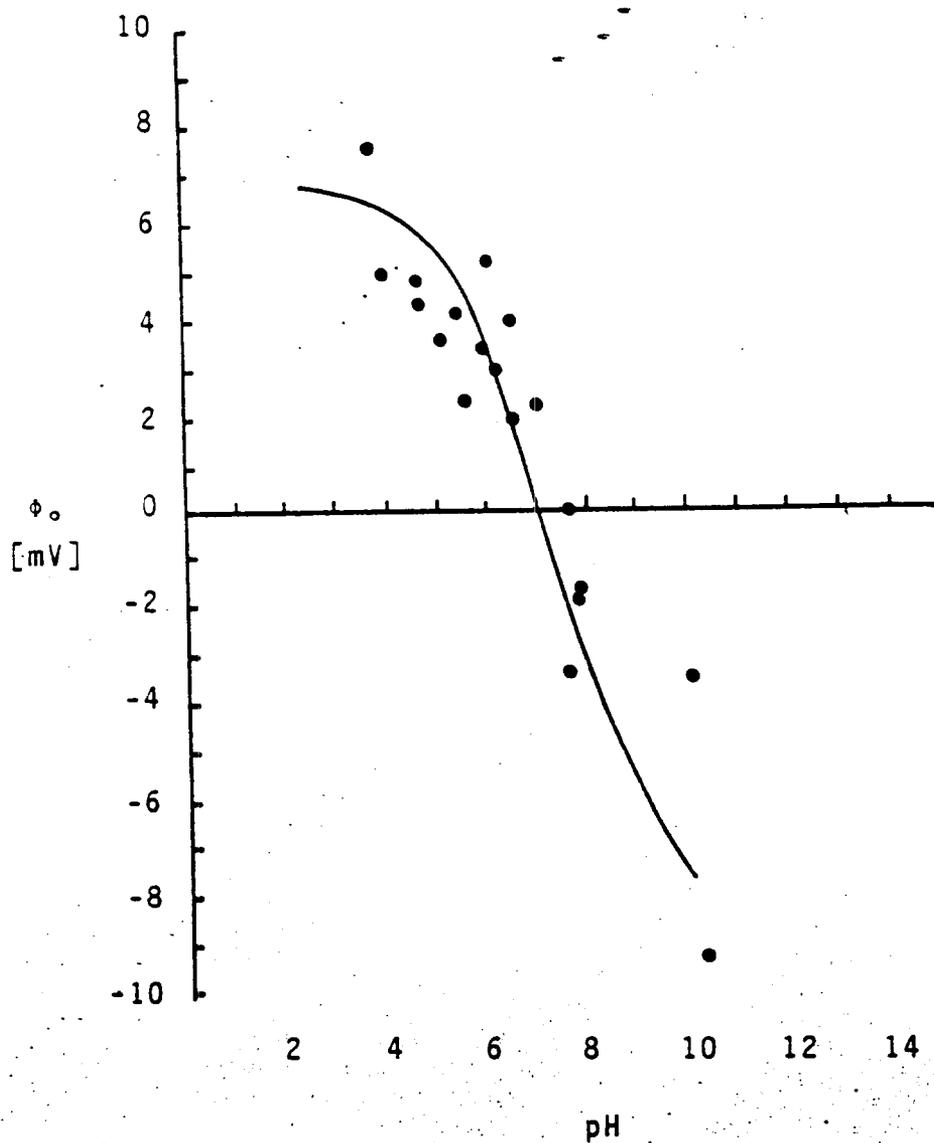


Figura 8. CARGA SUPERFICIAL EN FUNCION DEL pH PARA LA  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  EN  $\text{H}_2\text{O}$ , USANDO  $r_{\text{H}^+} = 9\text{\AA}$  Y  $r_{\text{OH}^-} = 3.5\text{\AA}$

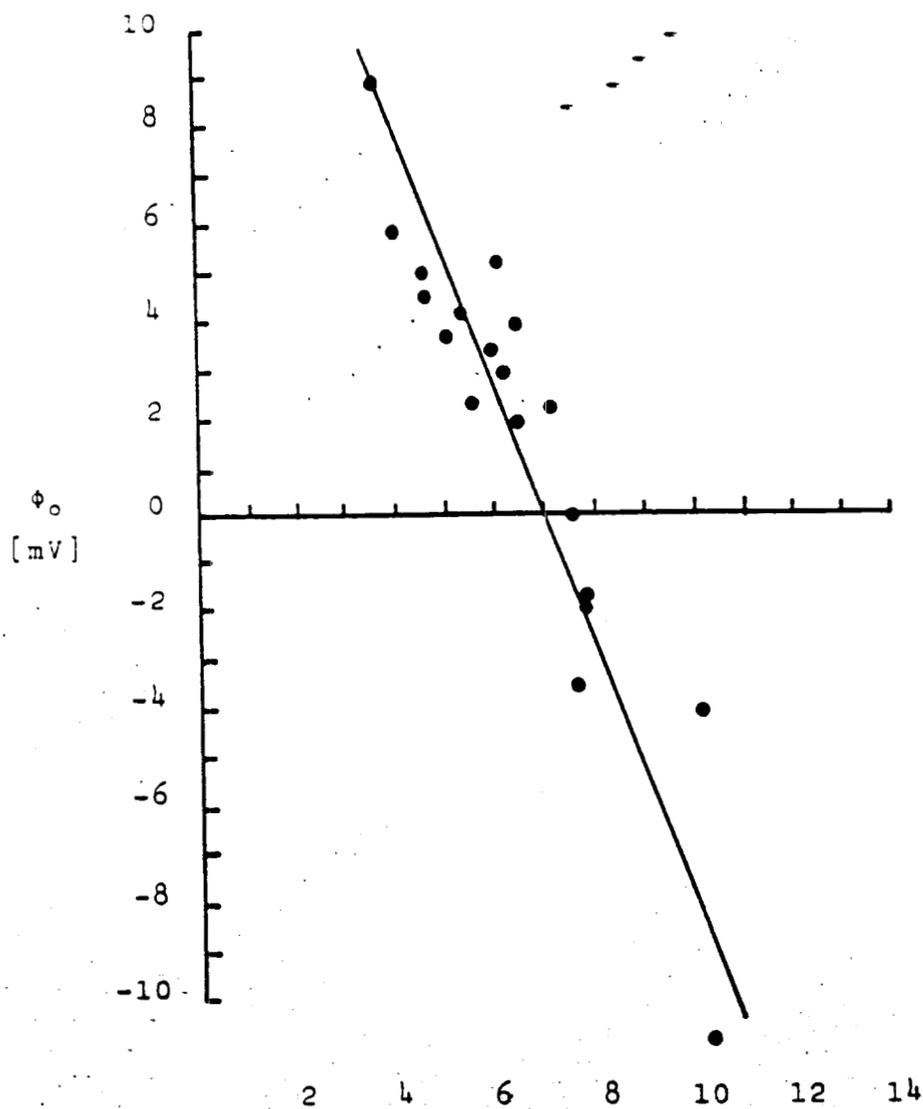
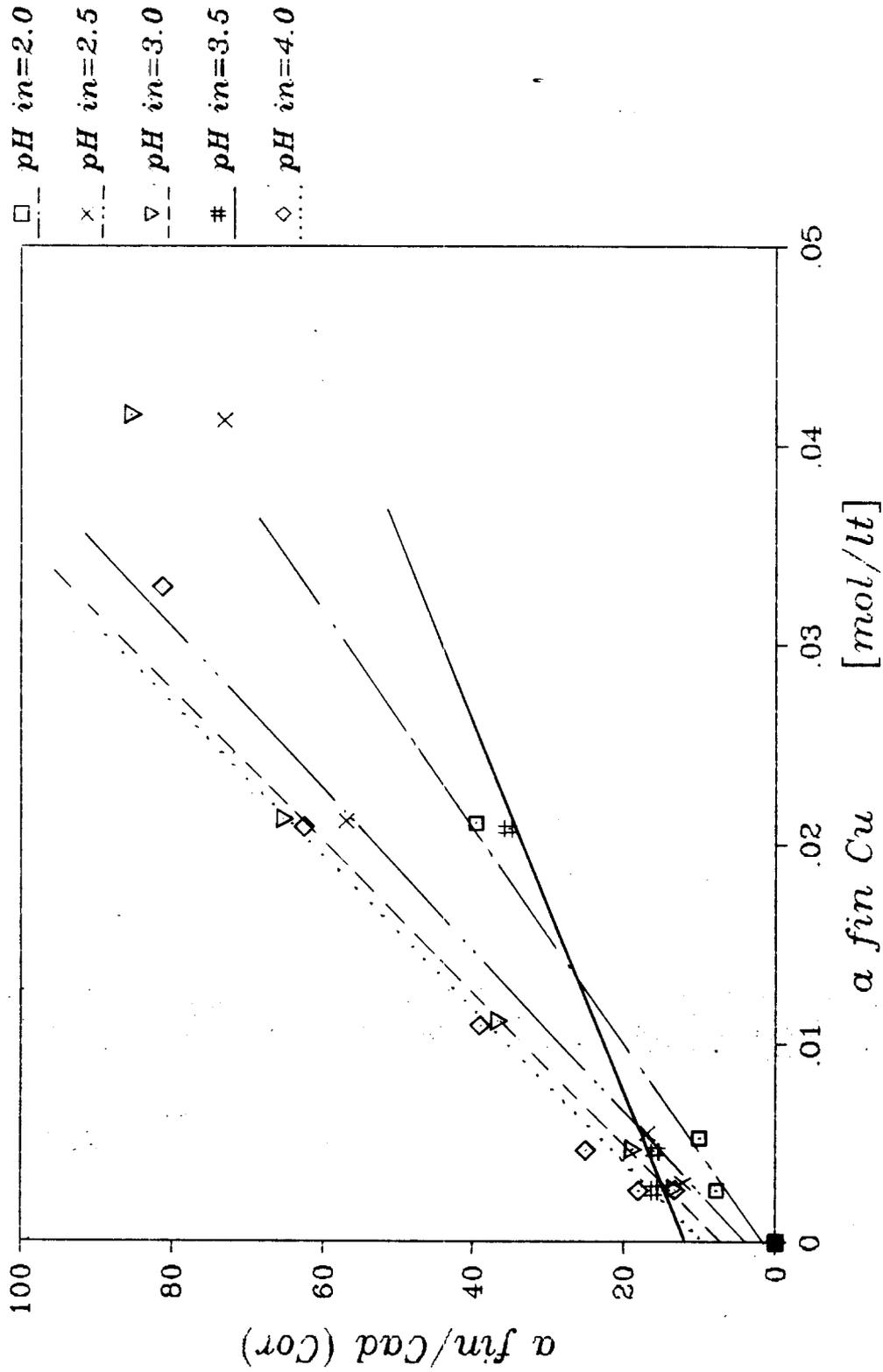


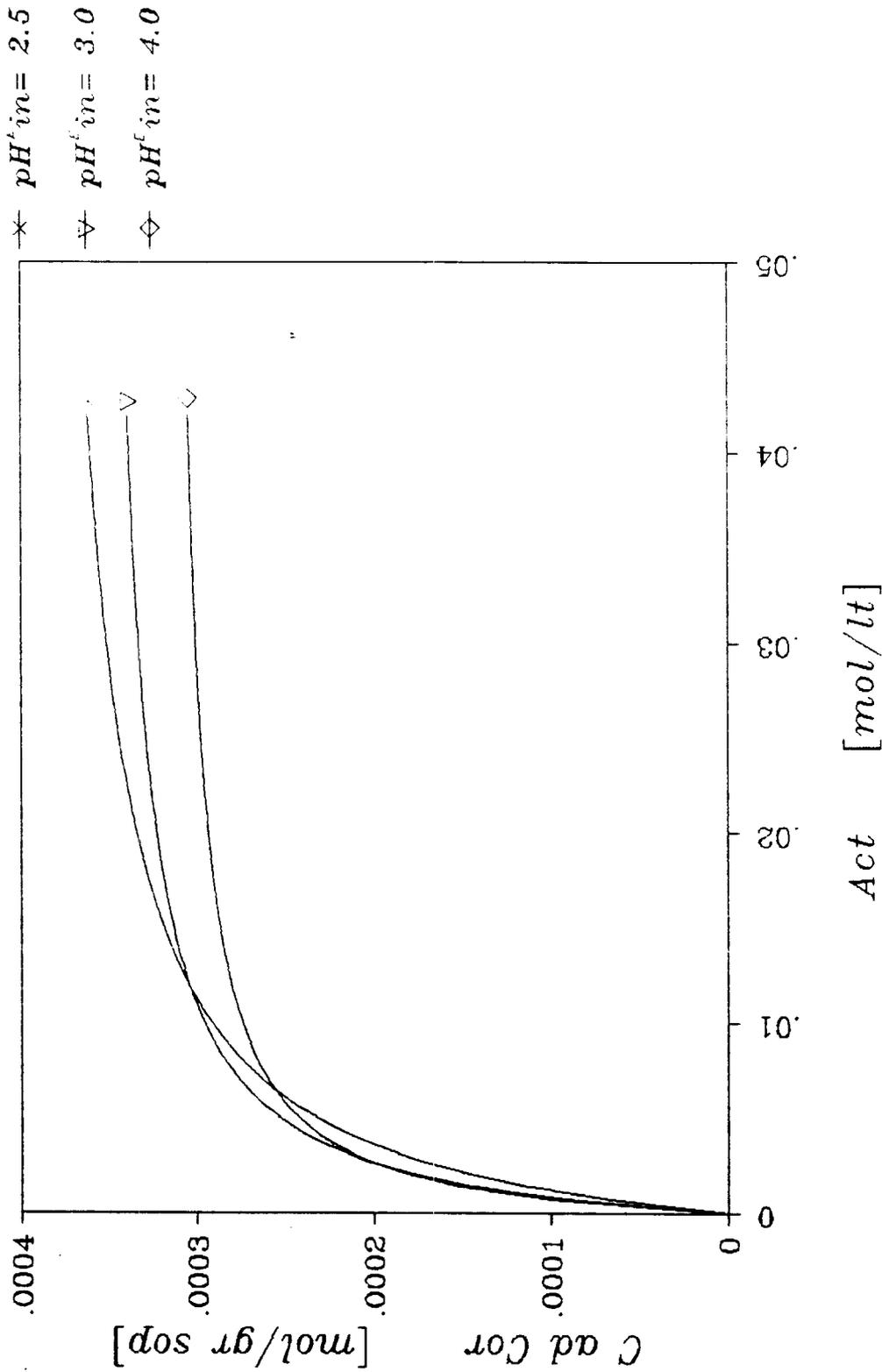
Figura 9 CARGA SUPERFICIAL EN FUNCION DEL pH PARA LA  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  EN  $\text{H}_2\text{O}$ , USANDO  $r_{\text{H}^+}=27 \text{ \AA}$  Y  $r_{\text{OH}^-}=10.5 \text{ \AA}$



Langmuir Linealizado  $Cu(NO_3)_2 / Al_2O_3$   
 $r_{ion} = 18 \text{ \AA}$  @  $30^\circ C$

Figura 10.

090585



Isotherma de adsorción de Cu/gama-Alumina  
 pH<sup>inicial</sup> = 2.00 @ 30°C

Figura 11.

TABLA 1.

1/ 8/87 Adsorción de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sobre  $\gamma$ -Alúmina  
@30 °C

Clave de Conc in	pH in	pH fin	C fin	Act fin	Cf/Ca	pH inicial
1D	1.995	4.245	.0501	.0209	135.46	pH = 2.00
2E	1.993	4.210	.0093	.0052	63.95	
2F	2.007	4.094	.0049	.0031	34.86	
2.5C	2.503	4.312	.0980	.0412	196.00	pH = 2.50
2.5D	2.491	4.550	.0508	.0211	170.00	
2.5E	2.497	4.586	.0096	.0053	50.41	
2.5F	2.497	4.450	.0047	.0030	66.54	
3C	2.997	4.469	.0986	.0415	224.09	pH = 3.00
3D	3.001	4.548	.0504	.0210	193.85	
3DE	3.001	4.617	.0248	.0114	112.73	
3E	3.016	4.729	.0085	.0048	55.22	
	3.028	4.852	.0039	.0026	29.62	
3.5D	3.499	4.655	.0486	.0203	100.11	pH = 3.50
3.5C	3.489	4.898	.0077	.0045	33.04	
3.5F	3.518	5.017	.0037	.0025	23.93	
4C	4.003	4.545	.0794	.0327	220.56	pH = 4.00
4D	4.000	4.618	.0502	.0209	179.29	
4DE	4.001	4.703	.0247	.0114	107.39	
4E	3.987	4.830	.0083	.0048	48.71	
4F	4.002	4.901	.0040	.0026	34.07	
4F	4.040	4.926	.0037	.0025	24.53	

TABLA 2.

1/ 8/87

Adsorción de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sobre  $\gamma$ -Alúmina

@ 30 +/- 0.1 °C

CLAVE	pH in	pH fin	a fin			pH inicial	Parámetros c/corrección
			a fin	C ad cor	/Ca cor		
2D	1.995	4.245	.0209	5.288e-4	39.43	1.2645e7	Ns= 5.43E-4 K = 2066.58 r= .995
2E	1.993	4.210	.0052	5.682e-4	9.15	5.4355e6	
2F	2.007	4.094	.0031	4.004e-4	7.79	3.9689e6	
2.5C	2.503	4.312	.0412	5.702e-4	72.31	1.7680e7	Ns= 3.96E-4 K = 659.39 r= .999
2.5D	2.491	4.550	.0211	3.687e-4	57.29	1.2733e7	
2.5E	2.497	4.586	.0053	3.210e-4	16.66	5.5299e6	
2.5F	2.497	4.450	.0030	2.504e-4	12.06	3.8879e6	
3C	2.997	4.469	.0415	4.865e-4	85.35	1.7734e7	Ns= 3.56E-4 K = 492.71 r= .998
3D	3.001	4.548	.0210	3.215e-4	65.18	1.2679e7	
3DE	3.001	4.617	.0114	3.140e-4	36.42	8.8944e6	
3E	3.016	4.729	.0048	2.502e-4	19.35	5.1964e6	
3F	3.028	4.852	.0026	1.898e-4	13.60	3.5369e6	
3.5D	3.499	4.655	.0203	5.745e-4	35.28	1.2446e7	Ns= 8.95E-4 K = 89.69 r= .982
3.5C	3.489	4.898	.0045	2.817e-4	15.89	4.9477e6	
3.5F	3.518	5.017	.0025	1.482e-4	16.60	3.4351e6	
4C	4.003	4.550	.0327	4.052e-4	80.69	1.5914e7	Ns= 3.92E-4 K = 290.69 r= .996
4D	4.000	4.618	.0209	3.353e-4	62.28	1.2654e7	
4DE	4.001	4.703	.0114	3.034e-4	37.58	8.8763e6	
4E	3.987	4.830	.0048	2.322e-4	20.51	5.1438e6	
4F1	4.002	4.901	.0026	1.499e-4	17.59	3.5816e6	
4F2	4.040	4.926	.0025	1.824e-4	13.57	3.4477e6	
TOTAL							

- Ni

Los resultados experimentales se presentan en la Tabla 3 y en la figura 12. En esta última se observa que el níquel se adsorbe ligeramente menos que el cobre en todo el rango de trabajo, pudiendo deberse a que existen sitios disponibles para adsorción solo utilizables (o accesibles) por el cobre. Según se puede apreciar en la figura 13, igual que en el caso del cobre, los puntos no se ajustan al modelo de Langmuir. En general los experimentos con níquel tuvieron pHs finales mayores que los correspondientes del cobre, viéndose así el efecto buffer menor que presenta el Ni con respecto al del cobre (complejación con  $\text{OH}^-$ ). Esto se justifica por la diferencia en sus constantes de complejación con el ión  $\text{OH}^-$ , que son iguales  $10^{4.7}$  para el níquel y  $10^{4.3}$  para el cobre. La mayor diferencia entre los pHs iniciales y finales para el níquel se explica precisamente por estas constantes ya que, aunque la cantidad de hidronio adsorbido por la superficie sea igual, la cantidad de ion metálico en solución fijará finalmente el pH del seno del fluido, vía la complejación con los iones hidroxilo.

Como se aprecia en la Tabla 3, se observó un comportamiento caótico en la lectura del pH final a pHs iniciales grandes (4 para cobre y 5 para níquel). Esto último debido, posiblemente, a la dificultad de medir el pH en una zona muy cercana a pH 7 y de baja fuerza iónica. Esto se puede observar al comparar los datos de los experimentos 4E2 y 5E, en éstos se ve que, a pesar de haber tenido el punto 4E2 un pH inicial menor, la lectura del pH final indica un valor mayor que la corrida que empezó a pH 5 (5E). Por otro lado, según se puede ver en la columna correspondiente a la cantidad adsorbida,  $C_s$ , es congruente con el pH inicial, i.e. a pH inicial mayor, la cantidad adsorbida es mayor. Se cree que dada la fuerza iónica tan pequeña el potenciómetro no alcanza la estabilidad y precisión necesarias para tomar estas lecturas.

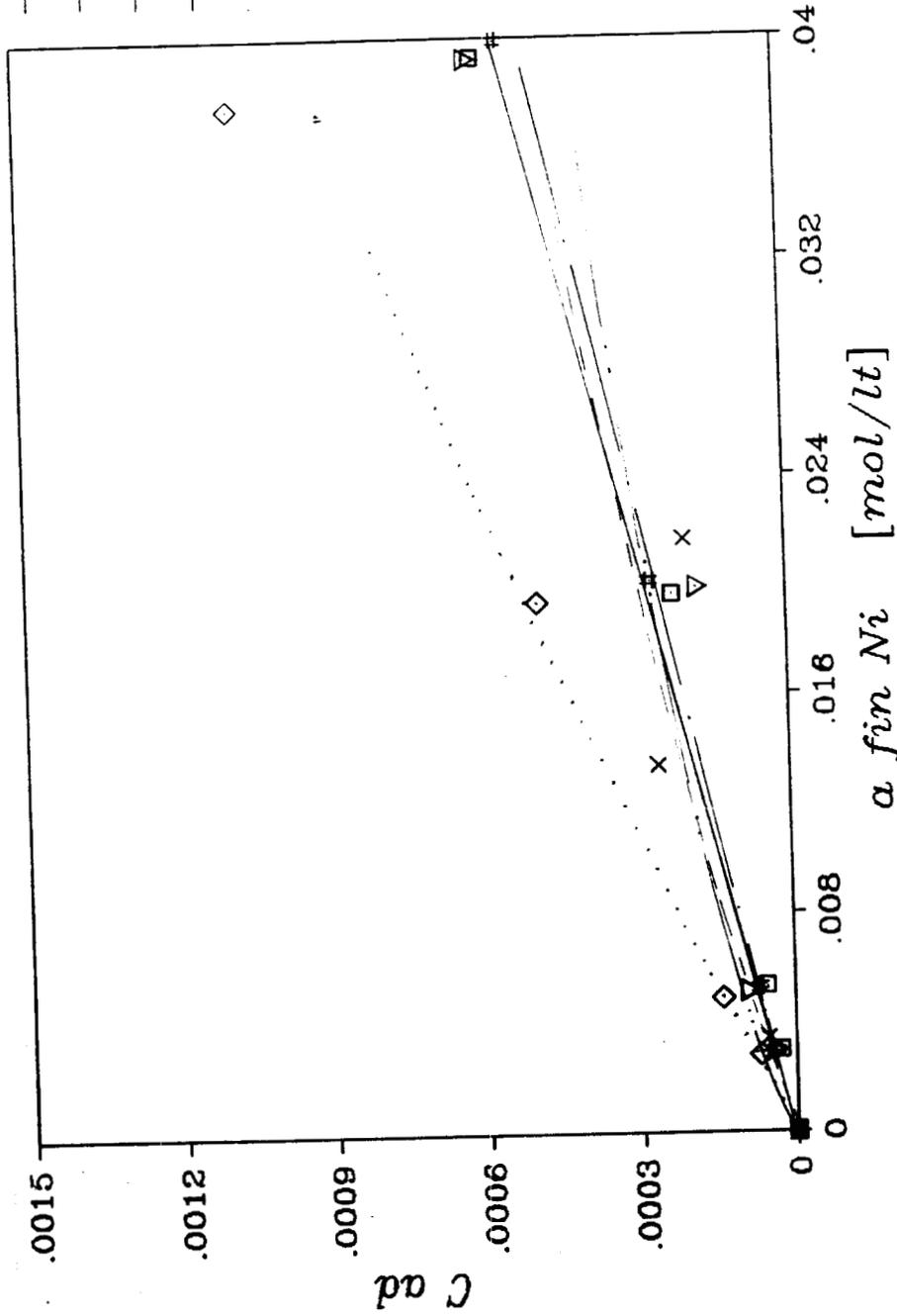
Se confirma la inestabilidad de las lecturas observando que la variación logarítmica esperada de la cantidad de iones hidronio adsorbidos versus pH final no se cumple para valores de pH final mayores de cinco (ver fig. 14).

Por las razones expuestas no se puede juzgar la corrección utilizada (ec. 36) con los datos del níquel ya que a pH inicial igual a dos se presenta la disolución de la  $\gamma$ -alúmina, y a pHs mayores a 2.5 alcanza un pH final mayor que cinco, región donde se tiene una fuerza iónica muy baja, y consecuentemente una lectura de pH anómala.

A pH inicial 2.5 la corrección funciona adecuadamente (ver fig. 15) dado que el número de sitios disponibles calculado para la adsorción es ligeramente menor que el correspondiente al del cobre ya corregido ( $N_s > 2.29 \cdot 10^{-4}$  [moles de sitios/gramo de soporte]). Se entiende la disminución ya que en general el níquel adsorbió menos que el cobre. Sin embargo, se deberán hacer más mediciones alrededor de este pH inicial para poder hacer un juicio de valor que hable acerca de la utilización de la corrección propuesta.

Para el níquel, debido a su  $K_{ps}^{(47)}$ , se pudo trabajar a concentraciones mayores que para el cobre. Por este motivo se obtuvieron fuerzas iónicas mayores cayendo en un rango mayor del recomendado para el uso de la correlación para calcular el coeficiente de actividad. Este es un factor más que dificulta la comprobación de la aptitud de la correlación; por este mismo problema se tiene en duda la aplicabilidad industrial de la corrección, ya que en la región en donde no se puede calcular el coeficiente de actividad es precisamente donde se trabaja a escala industrial.

- pH= 2.00
- × pH= 2.50
- ▽ pH= 3.00
- # pH= 4.00
- ◇ pH= 5.00



*Isoterma de Adsorción de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / gama-Alúmina*  
 Experimental @ 30°C

(escala expandida)

Figura 12.

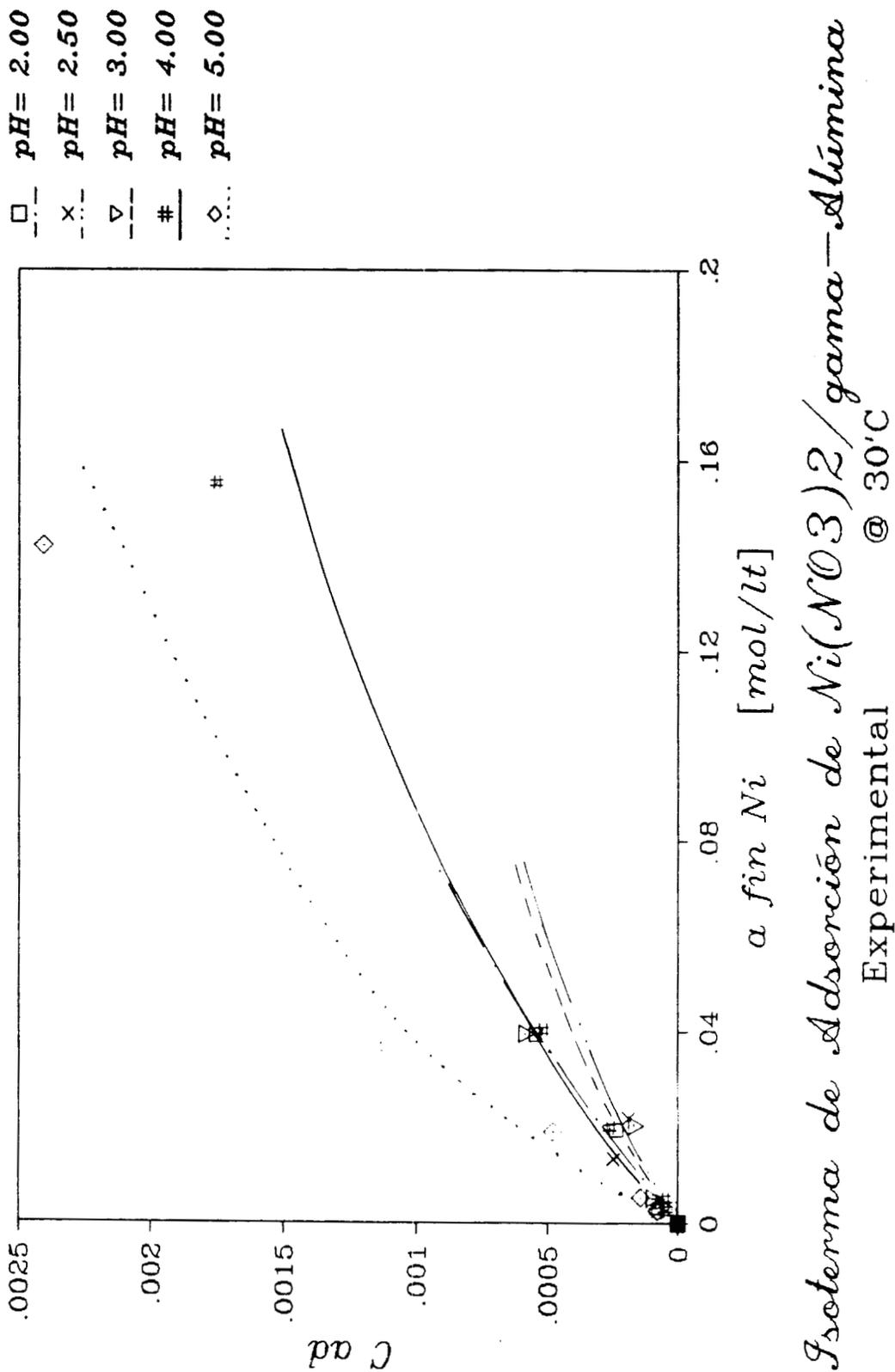


Figura 12A.

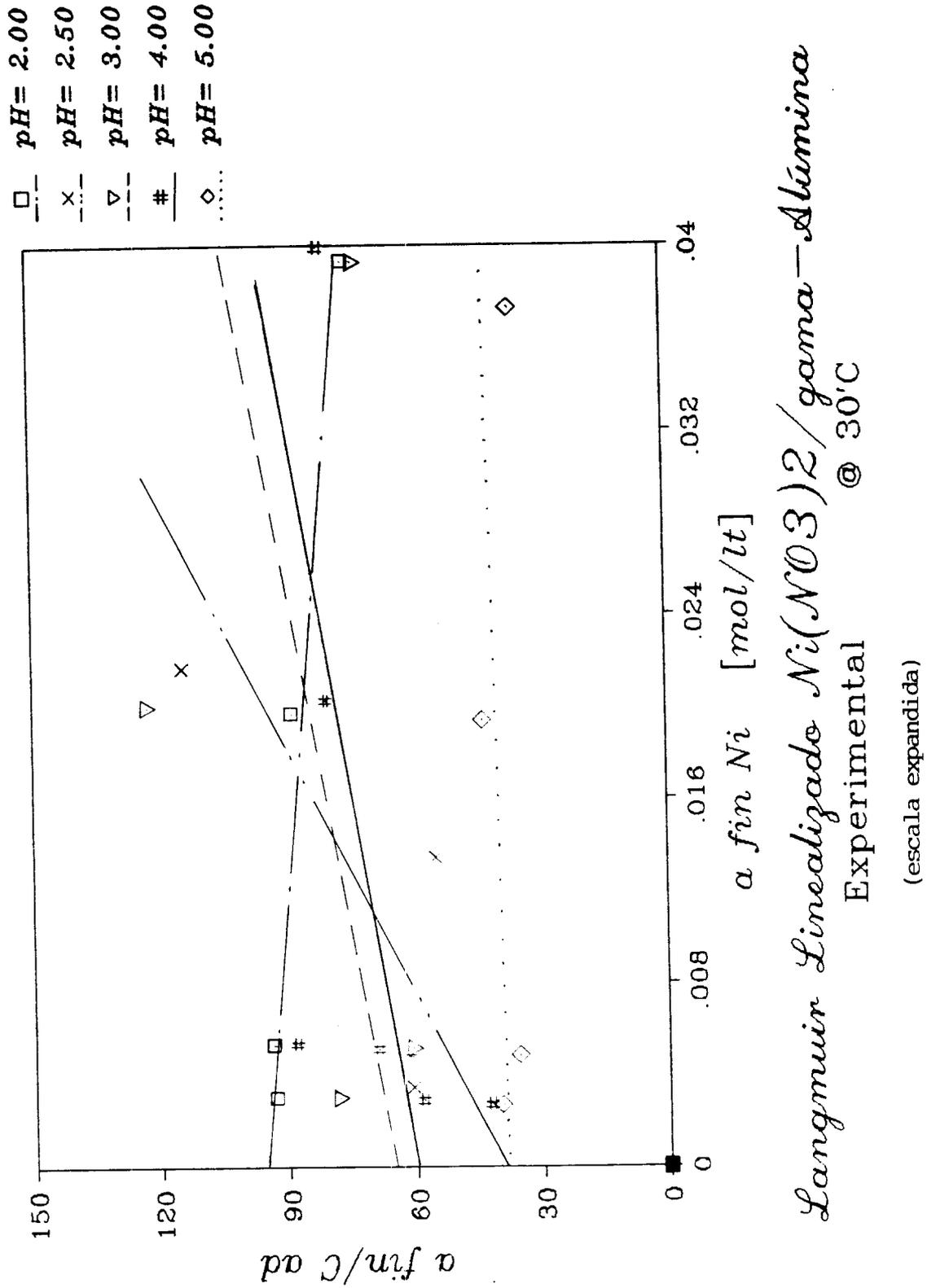


Figura 13.

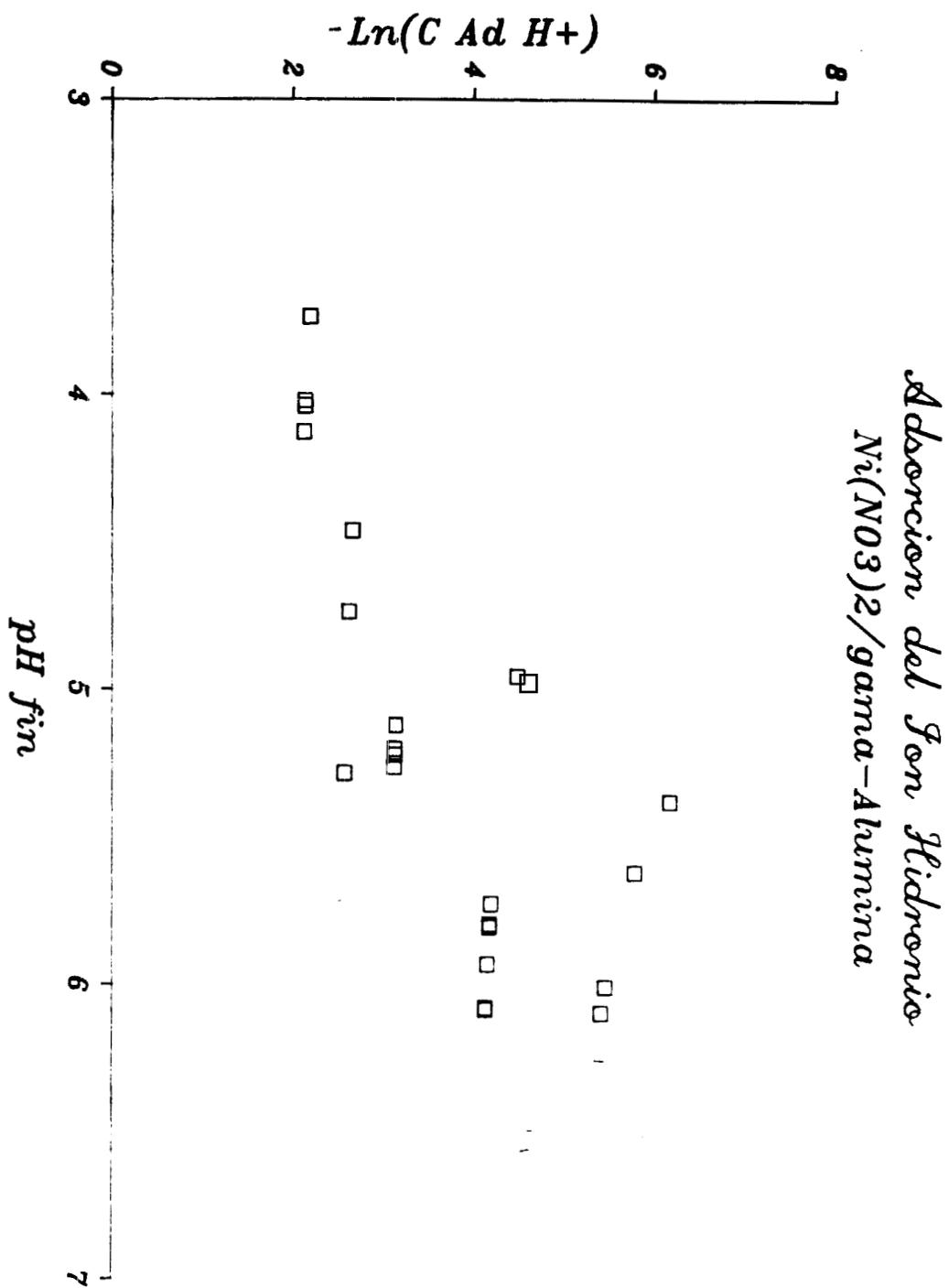
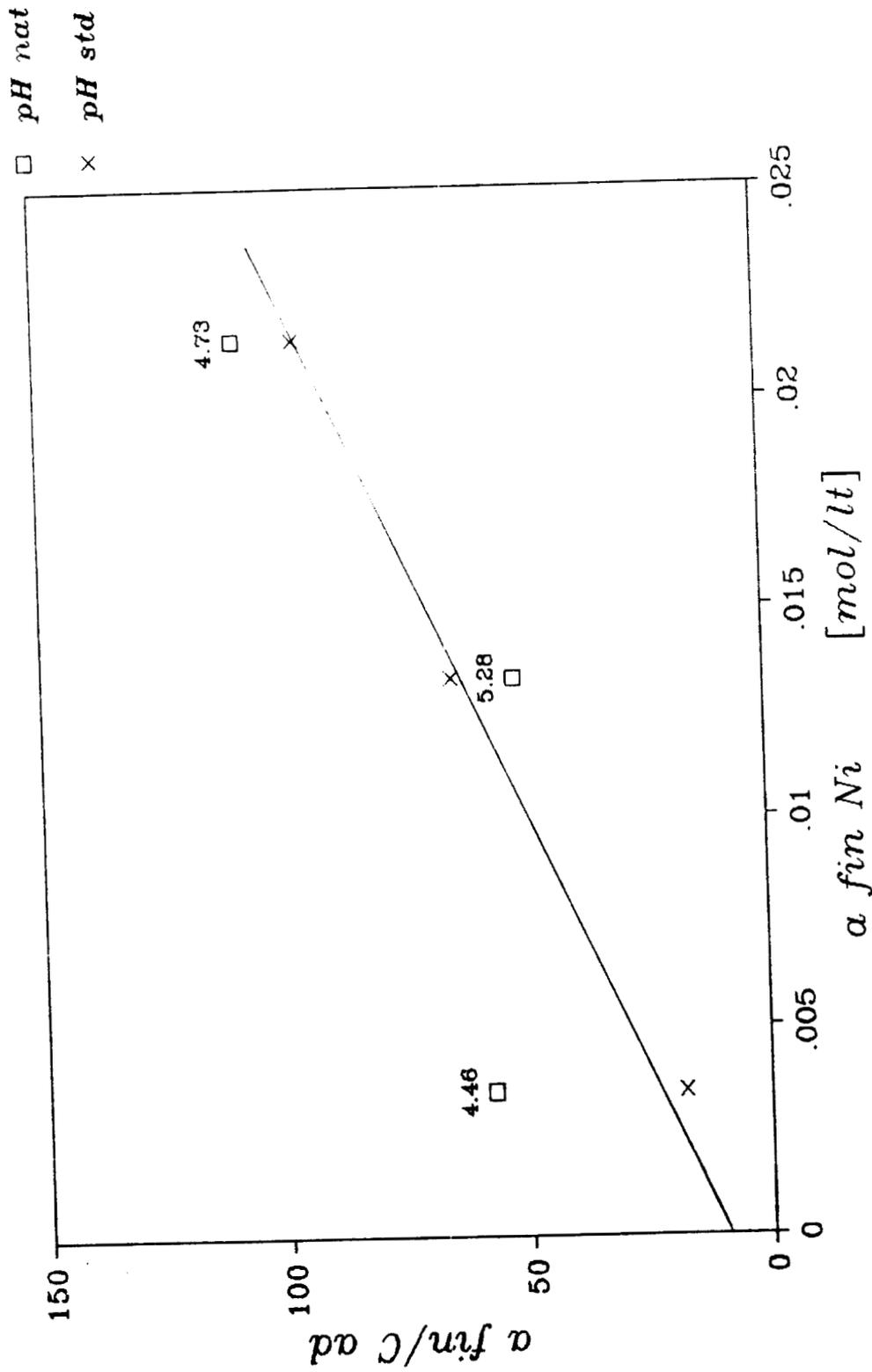


Figura 14.



Langmuir Linealizado  $Ni(NO_3)_2$  / Alúmina  
 pH inicial = 2.50 @ 30°C

Figura 15.

090585

TABLA 3.

5/ 7/87.

Adsorción de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -Alúmina  
@ 30 °C

CLAVE	pH in	pH fin	C fin	a fin	C ad	a r/Cad	pH inicial
2C	2.003	4.019	.0939	.03925	5.520e-4	71.11	-----
2D	2.004	4.127	.0466	.01953	2.334e-4	83.67	pH = 2.00
2E	2.000	4.037	.0095	.00530	5.997e-5	88.30	-----
2F	2.003	3.734	.0047	.00302	3.424e-5	88.09	-----
2.5D	2.498	4.733	.0515	.02138	1.976e-4	108.21	-----
2.5DE	2.499	5.281	.0298	.01330	2.572e-4	51.72	pH = 2.50
2.5F	2.499	4.459	.0056	.00346	6.031e-5	57.33	-----
3C	3.001	5.260	.0937	.03919	5.656e-4	69.29	-----
3D	3.004	5.218	.0472	.01977	1.704e-4	116.02	pH = 3.00
3E	3.003	5.198	.0092	.00516	9.029e-5	57.16	-----
3F	3.002	5.118	.0047	.00299	4.037e-5	73.99	-----
4B	4.000	4.950	.2401	.15614	1.737e-3	89.90	-----
4C	3.999	5.722	.0953	.03993	5.213e-4	76.60	-----
4D	3.994	5.926	.0478	.01997	2.624e-4	76.12	-----
4E1	4.000	5.800	.0094	.00528	6.337e-5	83.39	pH = 4.00
4E2	4.017	6.080	.0090	.00508	7.836e-5	64.87	-----
4F1	4.000	5.790	.0045	.00287	5.213e-5	55.09	-----
4F2	4.025	6.074	.0042	.00272	6.814e-5	39.93	-----
5B	5.025	4.994	.2259	.13904	2.419e-3	57.48	-----
5C	5.063	5.372	.0896	.03726	1.090e-3	34.18	-----
5D	5.031	5.613	.0457	.01920	4.685e-4	40.98	pH = 5.00
5E	4.981	6.001	.0083	.00479	1.431e-4	33.46	-----
5F	5.001	6.090	.0041	.00270	7.240e-5	37.26	-----

- Cu/Ni

Los resultados experimentales de las isoterms conjuntas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  se exhiben en la tabla 4 y los mismos datos corregidos con la ecuación (36) en la tabla 5.

Para poder obtener algunas conclusiones de los resultados experimentales se hará un análisis previo de lo que se esperaría ver en la tendencia presentada por los puntos graficados con los mencionados datos. Teorizando en particular con el experimento de concentración de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  constante e igual a 0.005 M, y concentración de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  variante entre 0.005 y 0.1 M, se podrá generalizar para los diferentes casos experimentados. Todo el análisis toma la premisa de que no existe competencia entre las dos especies a adsorber (i.e.  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Ni}^{+2}$ ), esto es que la cantidad adsorbida de determinado ión será proporcional a la contribución que éste haga a la concentración total de iones en solución (i.e.  $C_{\text{Tot}} = C_{\text{Ni}} + C_{\text{Cu}}$ ). Esta suposición es posible porque los números de sitios disponibles para la adsorción individual de níquel y de cobre se asemejan. Solo presentarían una ligera competencia de índole electrostático.

La cantidad adsorbida de cobre que se esperaría obtener se puede apreciar gráficamente en la figura 16a, donde se observa que la cantidad adsorbida, a concentración al equilibrio de 0.005 M de cobre, representa el 50% de la cantidad adsorbida total para la concentración al equilibrio  $C_{\text{Tot}}$ . De la misma forma se deducen las cantidades adsorbidas para las concentraciones de cobre de 0.05 y 0.1 M. En la medida que va aumentando la concentración de cobre, se incrementa el porcentaje de cobre adsorbido con respecto al del níquel. Partiendo de la ecuación del modelo de Langmuir linealizado presentada en la discusión del cobre (ec. (36)), se puede deducir el comportamiento que tomarían los puntos del experimento discutido. Este comportamiento se muestra en la figura 16b, donde se ve que la pendiente esperada ( $N_s$ ), a concentración de cobre de 0.005 M, es aproximadamente el doble de la pendiente a concentración 0.1 M; donde la concentración de cobre es veinte veces la del níquel. Si se incrementara la concentración del cobre la curva seguiría asintóticamente, tomando la forma de una recta de pendiente constante, que indica un número de sitios disponibles para la adsorción constante, el cual coincidiría con aquel valor de  $N_s$  obtenido para la adsorción de cobre solo. Para la adsorción de níquel, dado que la concentración inicial de este ión se mantiene constante, a medida que se incremente la concentración del ión  $\text{Cu}^{+2}$ , disminuirá ligeramente la concentración adsorbida de  $\text{Ni}^{+2}$  (fig. 16c). Como punto extremo, cuando la concentración de cobre

es mucho mas alta. el  $Ni^{+2}$  no tendria oportunidad de adsorberse lo que relativamente resultaria en un valor de la concentración de equilibrio de níquel mayor. El otro punto extremo seria cuando no hubiese la contribución del cobre, i.e. ausencia de cobre; en este punto la cantidad de níquel adsorbido tenderia al mismo valor de su isoterma pura. Entre los dos puntos extremos, la cantidad adsorbida de níquel debe aproximarse a una línea recta proporcional a la fracción que guarda con respecto al cobre en la solución.

En la figura 16d se observa la esquematización del comportamiento del níquel según el modelo de Langmuir linealizado, para este caso. Aquí se puede ver la variación de la pendiente, que representa el inverso del número de sitios disponibles (graficado en la figura 16e). Se aprecia que a medida que se incrementa la concentración final del níquel, debido al incremento de la concentración inicial del cobre, el valor del número de sitios disponibles tiende a cero, punto ya destacado anteriormente. Entonces en la figura 16d no se debe esperar una curva de pendiente constante, sino una curva que continuará asintóticamente hasta alcanzar una pendiente infinita (i.e.  $N_s = 0$ ).

Para generalizar lo anterior para otras concentraciones del ión constante, es importante fijarse en las concentraciones relativas de cobre y níquel y considerar la región de la isoterma total en que se trabaje.

Basándose en todo lo anterior se puede comparar lo especulado con lo obtenido experimentalmente.

Dada la similitud de comportamientos de los puntos experimentales corregidos con la ecuación (36) se graficaron juntos los puntos obtenidos a  $pH_{i.e.} = 2$  y 4, obteniéndose las figuras 17-20. Se puede apreciar el comportamiento esperado por la teoría aunque, dada la escasez de experimentos en algunas regiones, queda en duda tal comportamiento.

Acatando la suposición de igualdad de comportamiento de los iones individuales se graficó  $C_{ads\ tot}$  ( $= C_{ads\ Ni} + C_{ads\ Cu}$ ) vs.  $a_{tot}$  ( $= a_{Ni} + a_{Cu}$ ) de acuerdo con el modelo de Langmuir linealizado, obteniéndose las figuras 21-24. Formalmente la cantidad adsorbida total debería seguir el comportamiento del modelo de Langmuir, ya adoptado por las especies iónicas individuales; así pues, al graficar los puntos experimentales corregidos, con la linealización del modelo de Langmuir, se debería obtener una línea recta, concluyendo así la constancia del número total de sitios disponibles. Es decir que éste último se reparte proporcionalmente entre el cobre y el níquel ( $N_{s_{Cu}}$  y  $N_{s_{Ni}}$ ) según sus concentraciones relativas en solución. Haciendo una regresión lineal de todos los puntos obtenidos (i.e.  $pH = 2$  y 4

para toda concentración) para el modelo linealizado, se obtiene la figura 25. El valor de  $N_s$  es aproximadamente diez veces el obtenido para el cobre en forma individual, con un valor numérico de  $3.54 \cdot 10^{-3}$ , debido probablemente al alto rango de concentración empleado para las isothermas conjuntas. Como se ha observado en las isothermas de los componentes puros, en este rango existe una adsorción anormalmente alta, posiblemente debida a la complejación de los cationes con el ión  $\text{OH}^-$ . Este hecho se ve reflejado en el elevado número de sitios disponibles observado aquí.

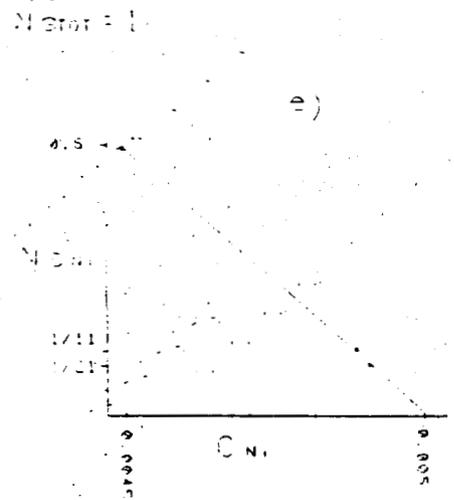
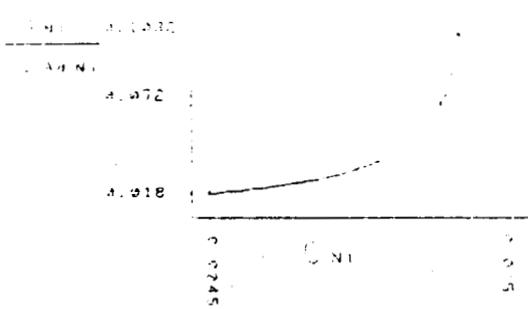
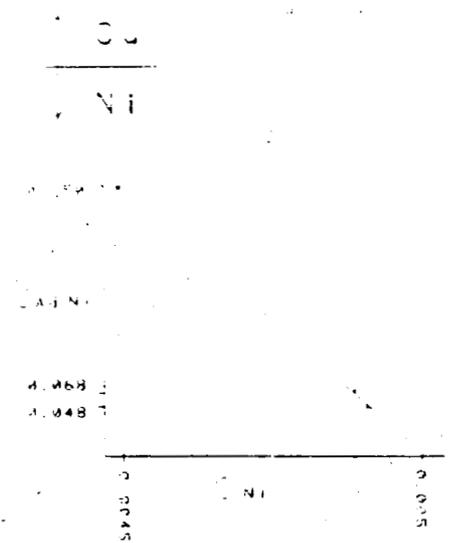
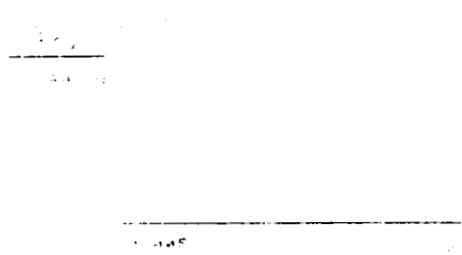
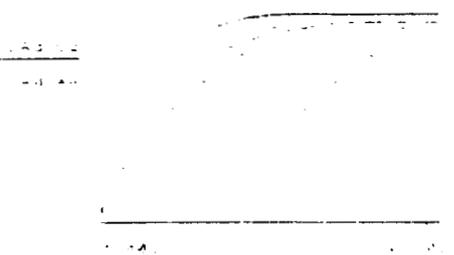
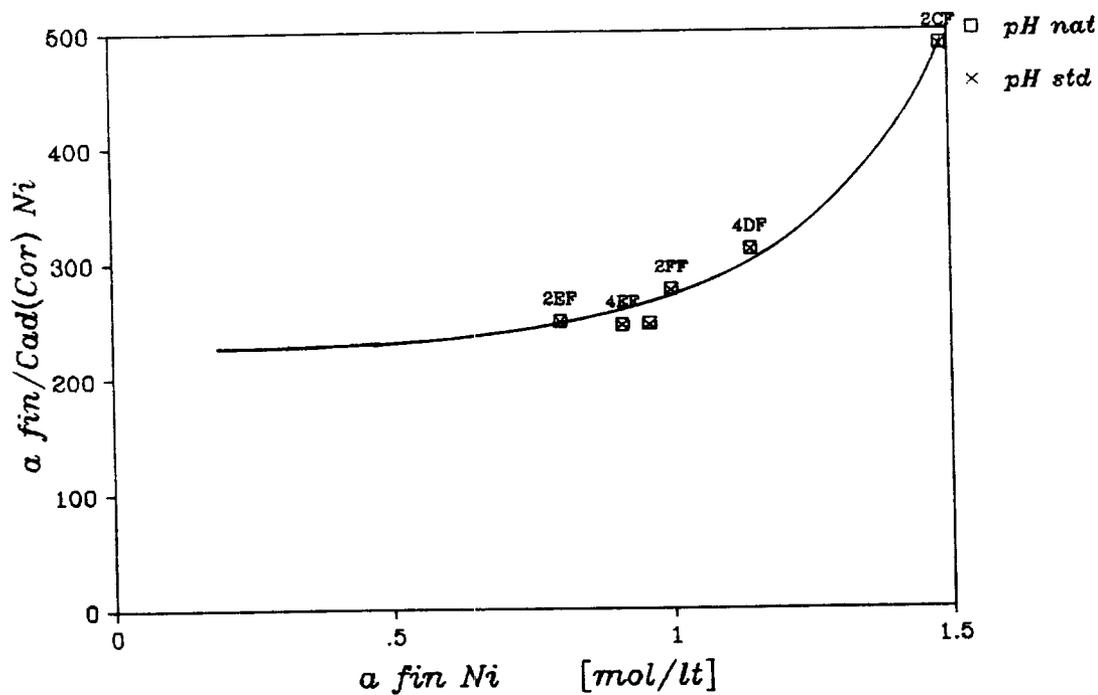
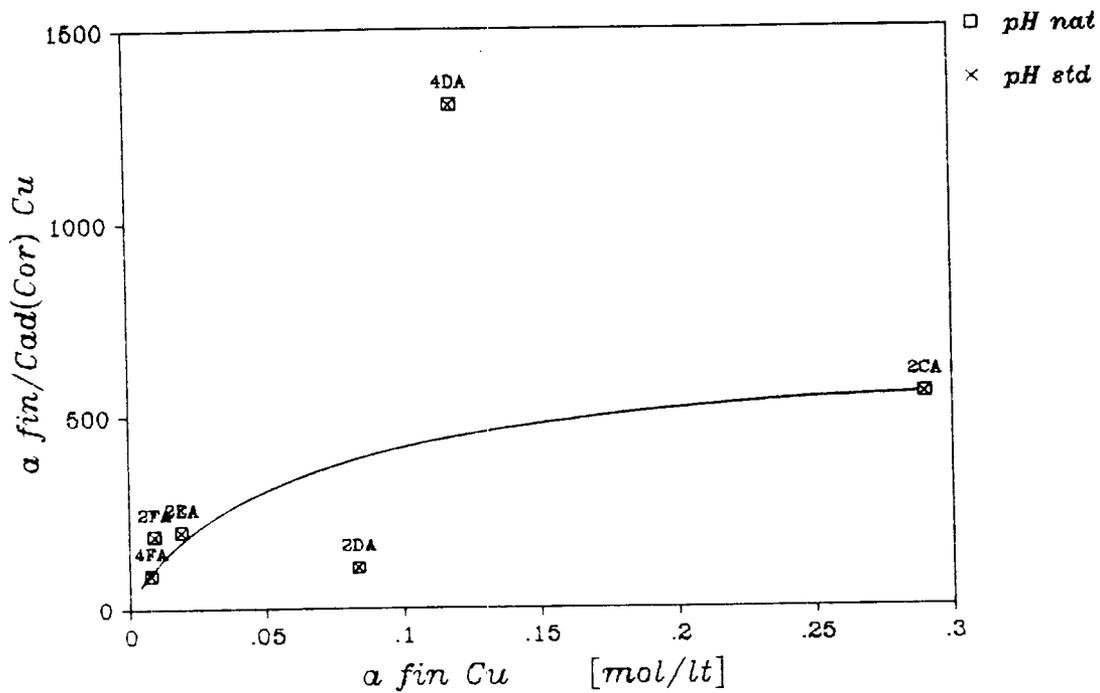
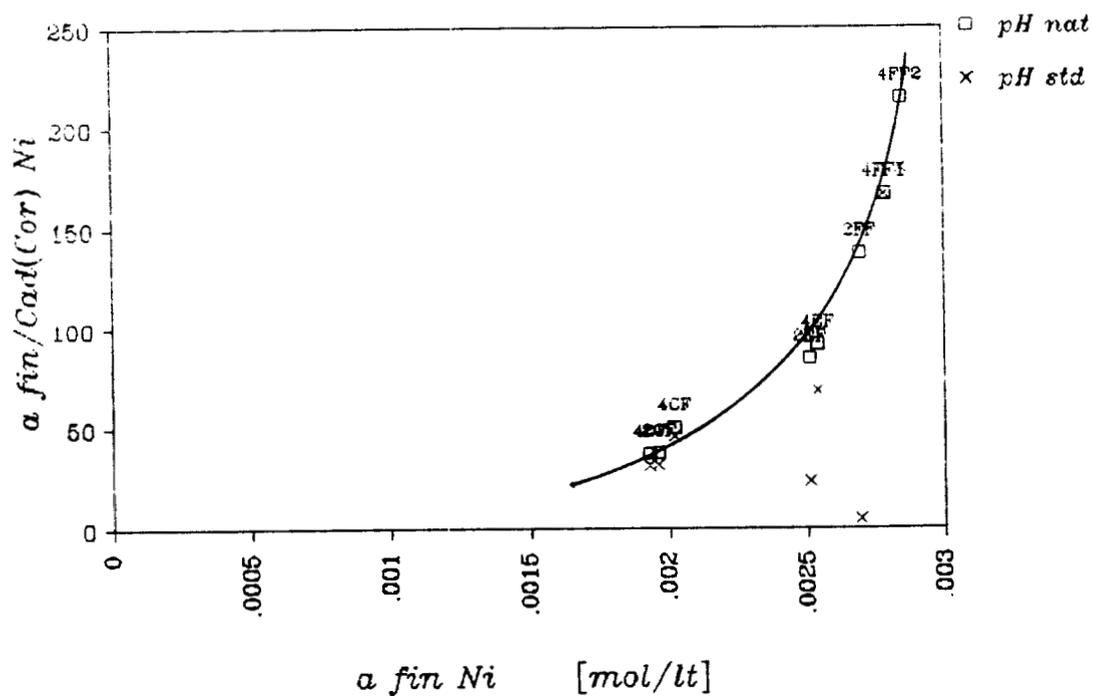
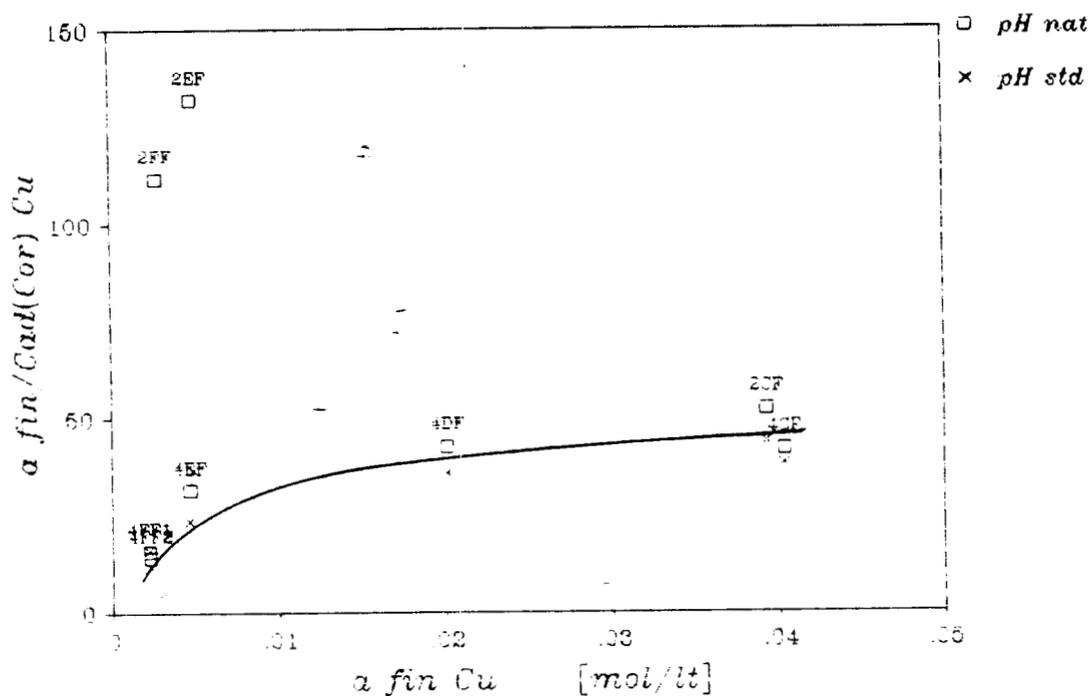


Figura 16.  
Comportamiento esperado  
en la coimpregnación de  
 $Ni(NO_3)_2 - Cu(NO_3)_2 / \gamma-Al_2O_3$ .



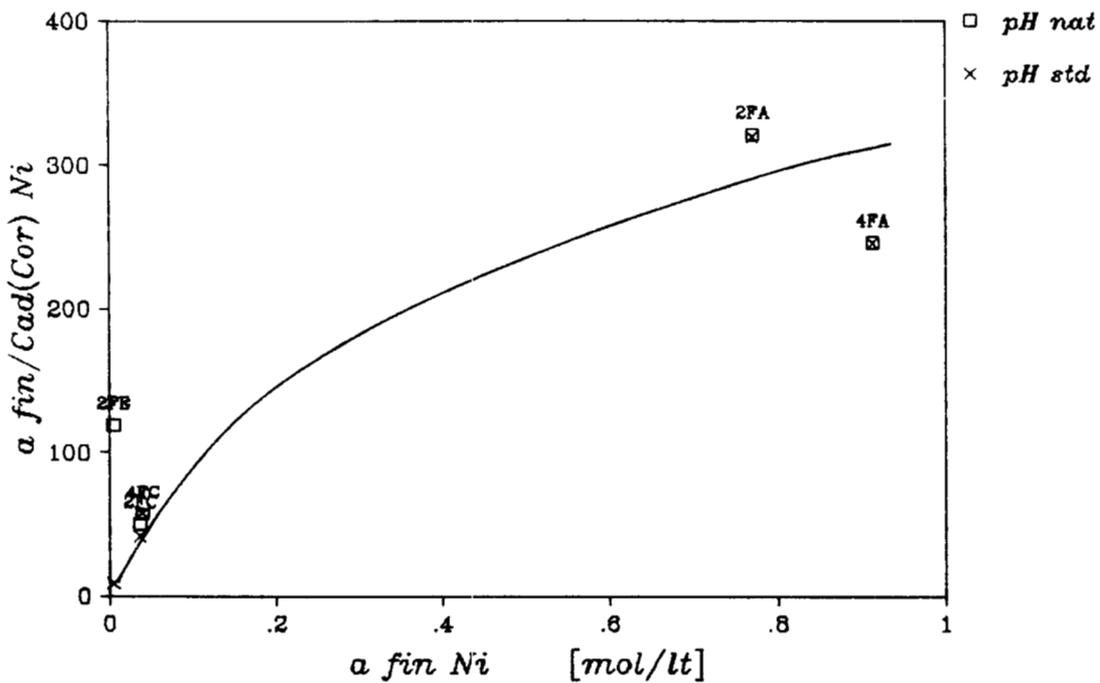
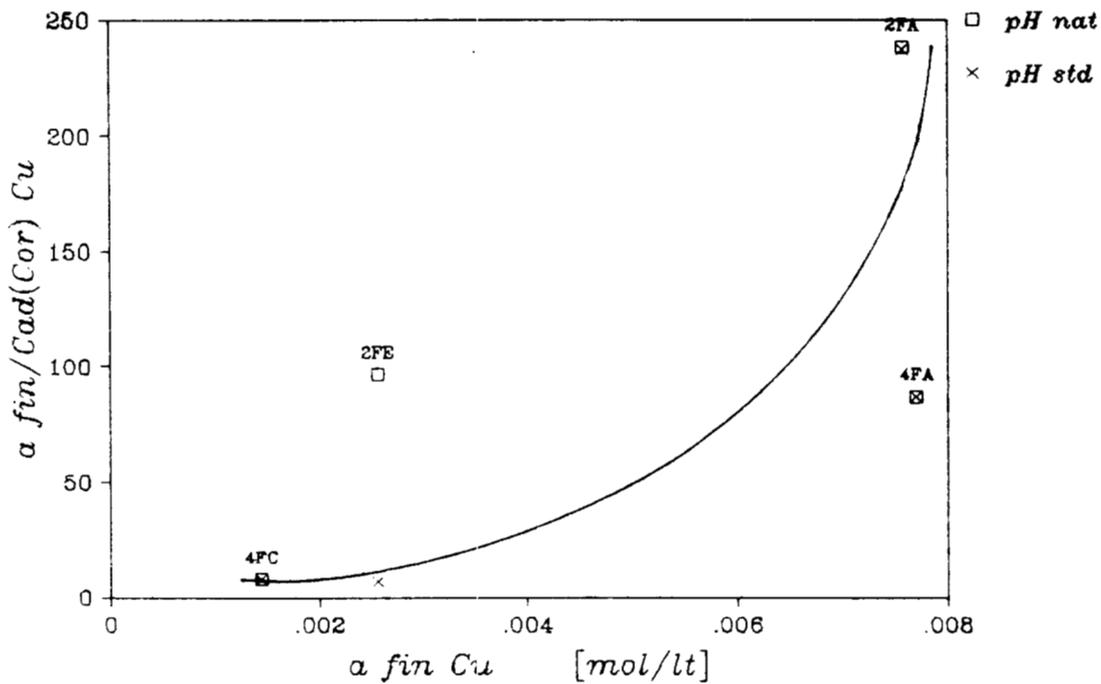
Langmuir Linealizado      Cu-Ni/Alúmina  
 pH in= 2.00 y 4.00      Cin Ni= A      @30°C

Figura 17.



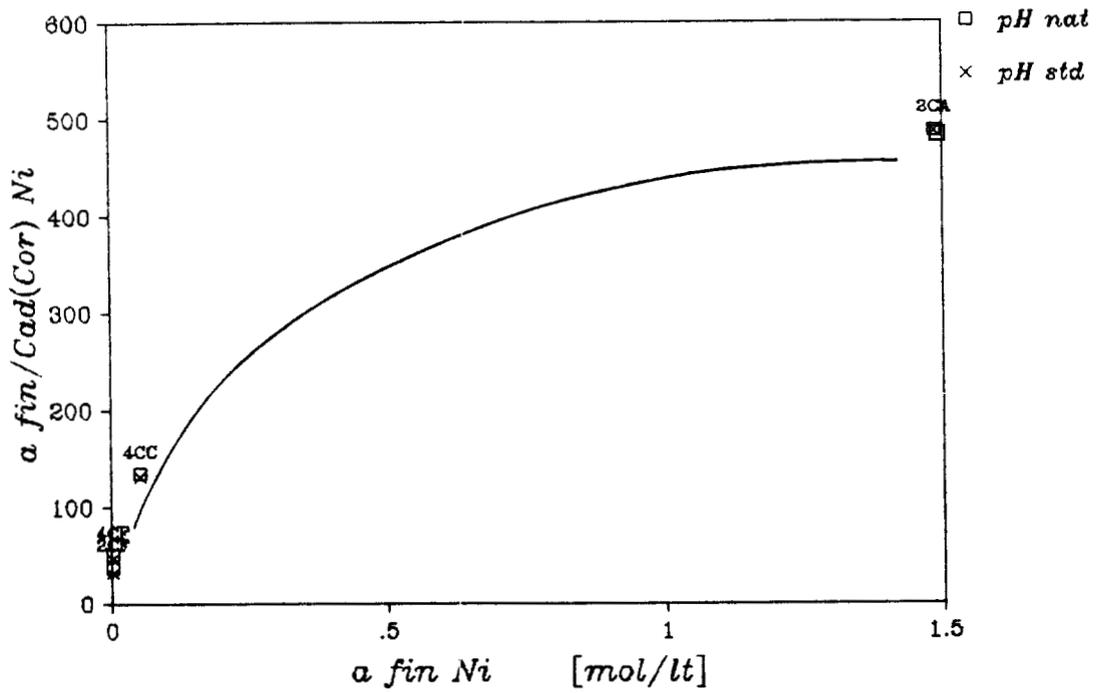
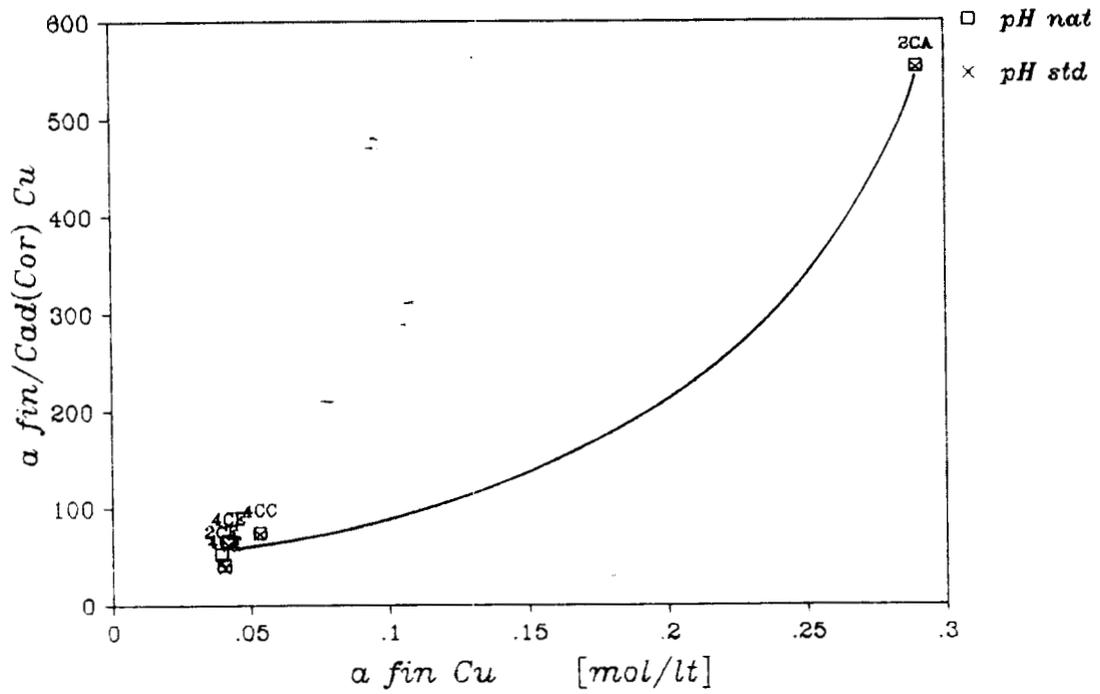
Langmuir Linealizado Cu-Ni/Alúmina  
 pH in= 2.00 y 4.00 Cin Ni= F @30°C

Figura 18.



Langmuir Linealizado Cu-Ni/Alúmina  
 pH in= 2.00 y 4.00 Cin Cu=F @30'C

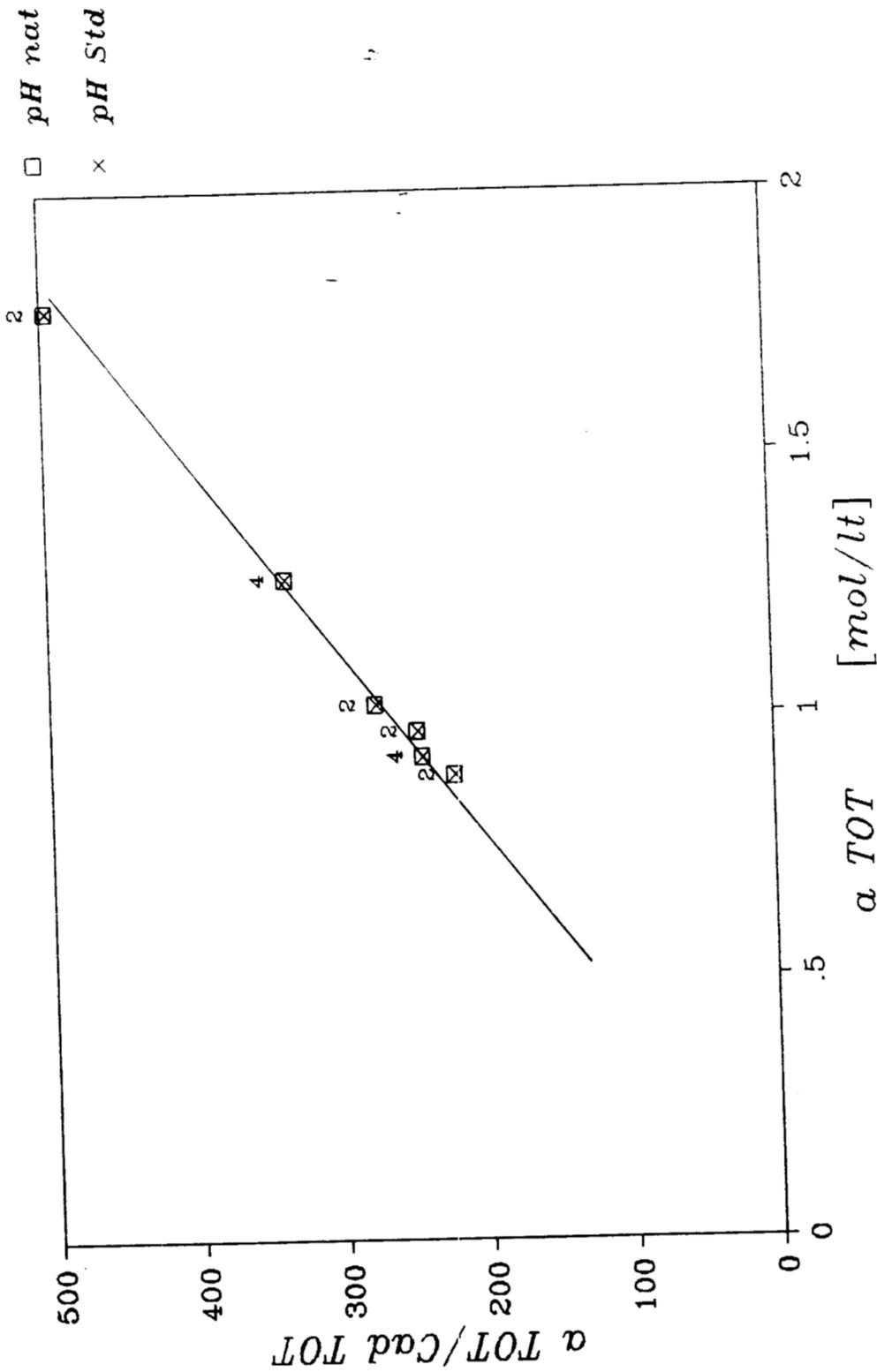
Figura 19.



Langmuir Linealizado Cu-Ni/Alúmina  
 pH in= 2.00 y 4.00 Cin Cu= C @30°C

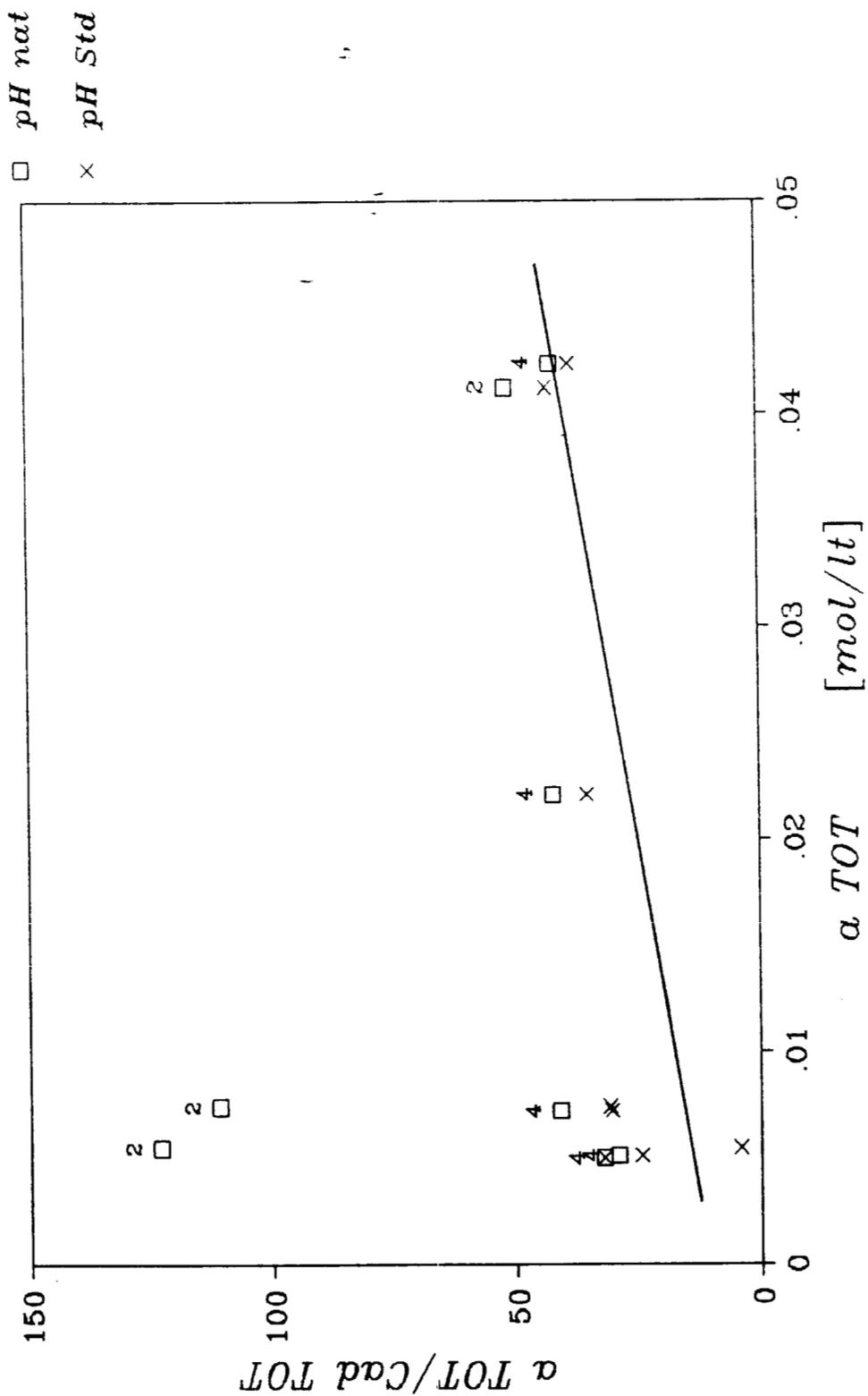
Figura 20.

090585



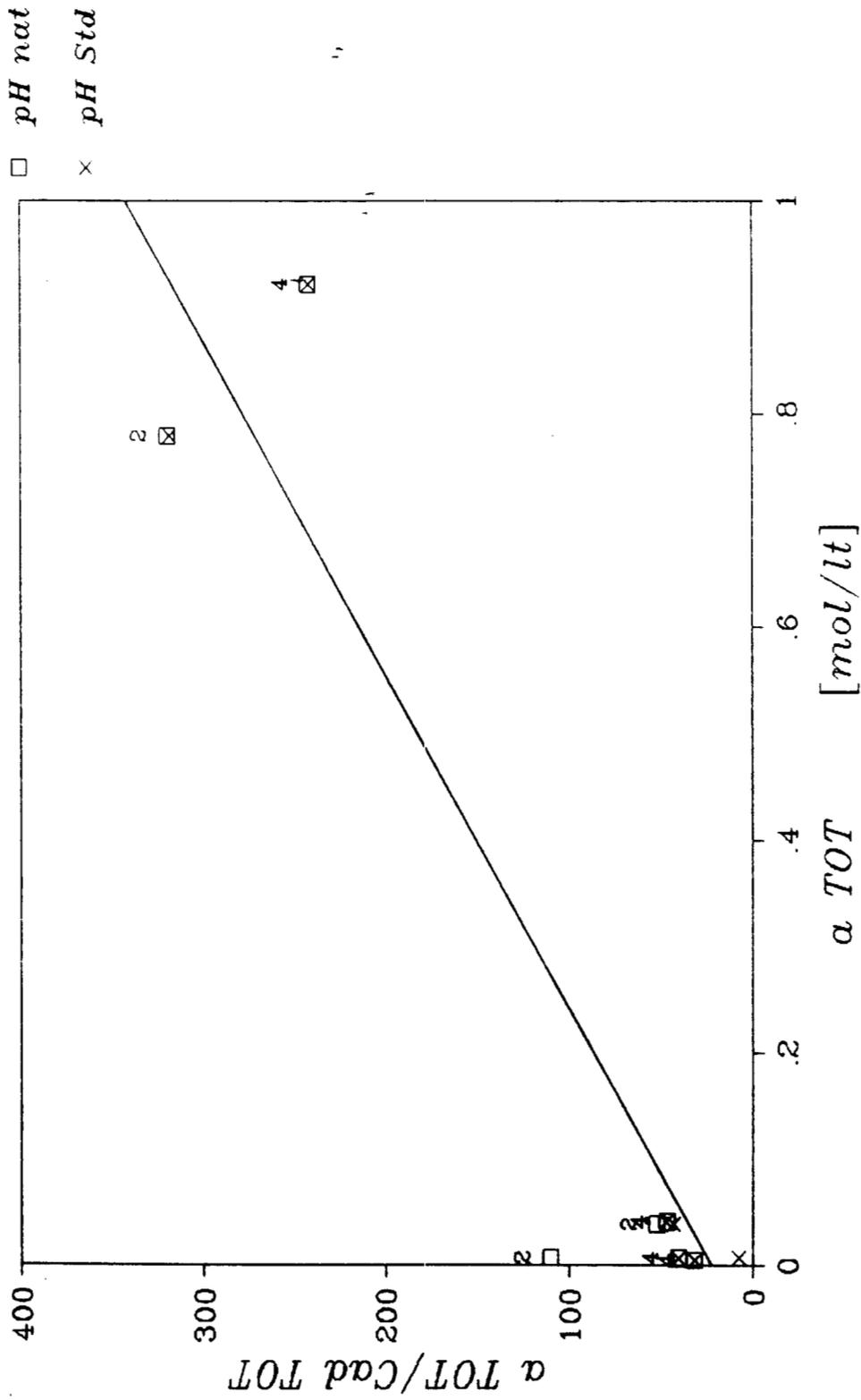
*Langmuir Linealizado Total Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
 pH in = 2.00 y 4.00    Cin Ni=A    @30°C

Figura 21.



*Langmuir Linealizado Total Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
 pH in = 2.00 y 4.00    Cin Ni=F    @30°C

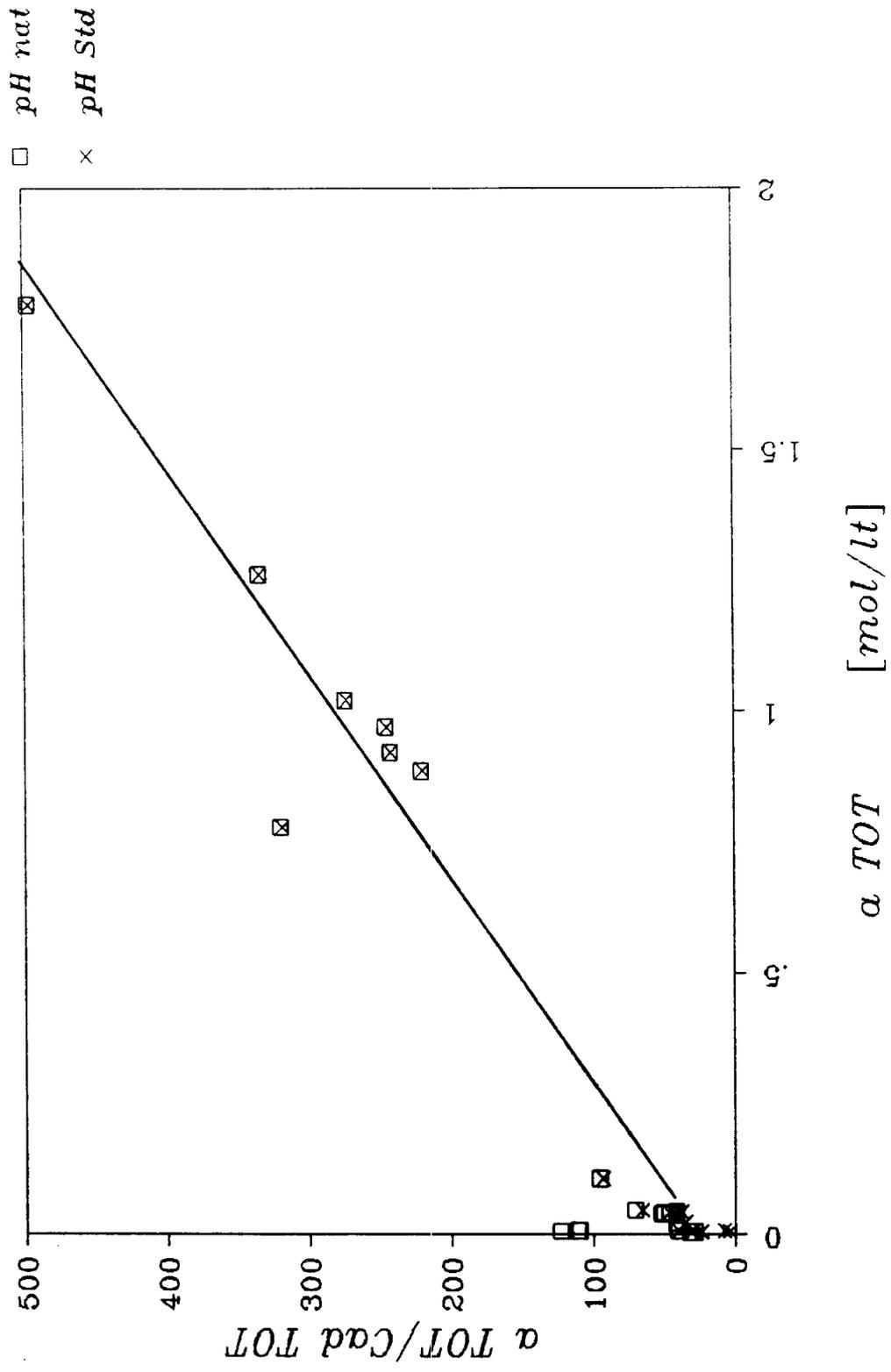
Figura 22.



*Langmuir Linealizado Total Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*  
 pH in = 2.00 y 4.00    Cin Cu=F    @30°C

Figura 23.





Langmuir Linealizado Total Ni-Cu/Al2O3  
 pH in = 2.00 y 4.00 @30'C

Figura 25.

TABLA 4

4/24/87

Co-impregnación de Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -Alúmina  
a 30 °C

CLAVE	pH in	pH fin	C fin	Cu C fin	Ni C fin	Cu			Ni	
						C ad	C ad	C ad TOT	Act f/Ca	Act f/Ca
	005	4.117	.095	.4850	5.256e-4	3.049e-3	3.575e-3	551.99	487.26	
	1.800	3.980	.045	.4317	7.978e-4	3.220e-3	4.018e-3	104.75	249.15	
2EA	2.004	4.146	.009	.4881	9.568e-5	3.629e-3	3.724e-3	199.89	276.03	
2FA	2.002	4.202	.005	.4853	4.894e-5	3.901e-3	3.950e-3	187.21	246.38	
4CA	3.998	4.292	.098	.4988	5.854e-4	1.670e-3	2.255e-3	555.11	994.16	
4DA	4.005	4.461	.050	.4787	9.127e-5	3.680e-3	3.771e-3	1.305.5	310.46	
4EA	4.000	4.586	.009	.5019	1.306e-4	1.363e-3	1.493e-3	145.96	805.29	
4FA	3.994	4.635	.004	.4784	8.844e-5	3.714e-3	3.802e-3	87.10	245.99	
2CF	2.004	4.077	.093	.0047	7.522e-4	5.213e-5	8.043e-4	52.18	37.64	
2DF	2.004	4.133	.048	.0045	5.036e-5	6.934e-5	1.197e-4	396.14	26.85	
2EF	2.002	4.058	.010	.0049	3.714e-5	2.964e-5	6.678e-5	131.94	84.67	
2FF	1.900	2.970	.005	.0049	2.486e-5	1.959e-5	4.446e-5	111.85	137.59	
4CF	4.005	4.495	.095	.0048	9.662e-4	4.003e-5	1.006e-3	41.73	50.42	
4DF	4.005	4.597	.049	.0047	4.721e-4	5.179e-5	5.239e-4	42.67	37.27	
4EF	4.001	4.788	.009	.0049	1.482e-4	2.760e-5	1.758e-4	31.51	91.99	
4FF1	4.000	5.000	.004	.0049	1.390e-4	1.670e-5	1.556e-4	15.91	166.92	
4FF2	4.000	4.898	.004	.0051	1.618e-4	1.329e-5	1.751e-4	14.04	214.51	
2FA	1.997	4.170	.004	.4535	3.179e-5	2.402e-3	2.434e-3	238.27	320.97	
2FC	1.999	4.090	.005	.0881	1.227e-5	7.291e-4	7.414e-4	166.05	50.47	
2FE	2.000	3.030	.005	.0096	2.659e-5	4.123e-5	6.782e-5	96.45	118.78	
4FA	3.994	4.635	.004	.4784	8.844e-5	3.714e-3	3.802e-3	87.10	245.99	
4FC	3.980	5.050	.003	.0945	1.854e-4	6.951e-4	8.804e-4	7.78	57.18	
4FE	4.070	5.000	.004	.0098	1.506e-4	2.215e-5	1.727e-4	13.05	229.49	
4FF	4.000	5.000	.004	.0049	1.390e-4	1.670e-5	1.556e-4	15.91	166.92	
2CA	2.005	4.117	.095	.4850	5.256e-4	3.049e-3	3.575e-3	551.99	487.26	
2CC	2.000	3.970	.101	.1004	3.116e-4	1.056e-4	4.172e-4	182.35	534.29	
2CF	2.004	4.077	.093	.0047	7.522e-4	5.213e-5	8.043e-4	52.18	37.64	
4CA	3.998	4.292	.098	.4988	5.854e-4	1.670e-3	2.255e-3	555.11	994.16	
4CC	4.030	4.520	.097	.0974	7.144e-4	3.986e-4	1.113e-3	74.49	134.07	
4CE	3.950	4.540	.098	.0099	6.389e-4	7.836e-6	6.467e-4	65.49	541.40	
4CF	4.005	4.495	.095	.0048	9.662e-4	4.003e-5	1.006e-3	41.73	50.42	

TABLA 5.

4/24/87

Co-impregnación de Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> y Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> sobre gamma-Alúmina a 30 °C										
CLAVE	pH in	pH fin	a f Cu	a f Ni	a TOT	Cu ad std	Ni ad std	Cu TOTstd	Ni ad f/Cast	Ni ad f/Cast
2CA	2.005	4.117	.2901	1.4858	1.775971	5.265e-4	3.055e-3	3.581e-3	551.01	486.40
2DA	1.800	3.980	.0836	.8022	.8857826	8.012e-4	3.233e-3	4.035e-3	104.31	148.10
2EA	2.004	4.146	.0191	1.0016	1.020746	9.597e-5	3.640e-3	3.736e-3	199.23	275.20
2FA	2.002	4.202	.0092	.9612	.9703432	4.309e-5	3.913e-3	3.962e-3	186.66	245.65
4CA	3.998	4.292	.3250	1.6598	1.984727	5.861e-4	1.672e-3	2.258e-3	554.41	992.90
4DA	4.005	4.461	.1192	1.1424	1.261562	9.141e-5	3.685e-3	3.777e-3	1.303.6	309.98
4EA	4.000	4.586	.0191	1.0975	1.116561	1.308e-4	1.365e-3	1.495e-3	145.77	504.21
4FA	3.994	4.635	.0077	.9136	.9212745	8.857e-5	3.719e-3	3.808e-3	86.97	245.64
2CF	2.004	4.077	.0392	.0020	.0412090	8.974e-4	6.219e-5	9.596e-4	43.73	31.55
2DF	2.004	4.133	.0199	.0019	.0218103	7.420e-5	1.022e-4	1.764e-4	268.85	18.22
2EF	2.002	4.058	.0049	.0025	.0074098	1.334e-4	1.064e-4	2.398e-4	36.74	23.58
2FF	1.900	2.970	.0028	.0027	.0054766	7.209e-4	5.680e-4	1.239e-3	3.86	4.75
4CF	4.005	4.495	.0403	.0020	.0423418	1.060e-3	4.394e-5	1.104e-3	38.03	45.94
4DF	4.005	4.597	.0201	.0019	.0220749	5.638e-4	6.185e-5	6.256e-4	35.73	31.21
4EF	4.001	4.788	.0047	.0025	.0072092	1.989e-4	3.703e-5	2.359e-4	23.48	68.56
4FF1	4.000	5.000	.0022	.0028	.0049973	1.390e-4	1.670e-5	1.556e-4	15.91	166.92
4FF2	4.000	4.898	.0023	.0029	.0051220	1.934e-4	1.588e-5	2.092e-4	11.75	179.47
2FA	1.997	4.170	.0076	.7710	.7785635	3.191e-5	2.412e-3	2.443e-3	237.33	319.71
2FC	1.999	4.090	.0020	.0368	.0388376	1.483e-5	8.806e-4	8.955e-4	137.48	41.79
2FE	2.000	3.030	.0026	.0049	.0074621	3.725e-4	5.774e-4	9.499e-4	6.89	8.48
4FA	3.994	4.635	.0077	.9136	.9212745	8.857e-5	3.719e-3	3.808e-3	86.97	245.64
4FC	3.980	5.050	.0014	.0397	.0411888	1.836e-4	6.884e-4	8.721e-4	7.86	57.73
4FE	4.070	5.000	.0020	.0051	.0070475	1.506e-4	2.215e-5	1.727e-4	13.05	229.49
4FF	4.000	5.000	.0022	.0028	.0049973	1.390e-4	1.670e-5	1.556e-4	15.91	166.92
2CA	2.005	4.117	.2901	1.4858	1.775971	5.265e-4	3.055e-3	3.581e-3	551.01	486.40
2CC	2.000	3.970	.0568	.0564	.1132510	3.274e-4	1.110e-4	4.384e-4	173.55	508.49
2CF	2.004	4.077	.0392	.0020	.0412090	8.974e-4	6.219e-5	9.596e-4	43.73	31.55
4CA	3.998	4.292	.3250	1.6598	1.984727	5.861e-4	1.672e-3	2.258e-3	554.41	992.90
4CC	4.030	4.520	.0532	.0534	.1066620	7.325e-4	4.087e-4	1.141e-3	72.65	130.76
4CE	3.950	4.540	.0418	.0042	.0460867	6.889e-4	8.450e-6	6.974e-4	60.74	502.09
4CF	4.005	4.495	.0403	.0020	.0423418	1.060e-3	4.394e-5	1.104e-3	38.03	45.94

### CINETICA

Debido a las condiciones de operación solo cuatro corridas experimentales de cinética de adsorción fueron útiles, dos de cobre, una de níquel y una de co-impregnación, ya que la variación en la concentración de la solución impregnante fué muy pequeña y por lo tanto, no perceptible por el espectrofotometro de absorción atómica.

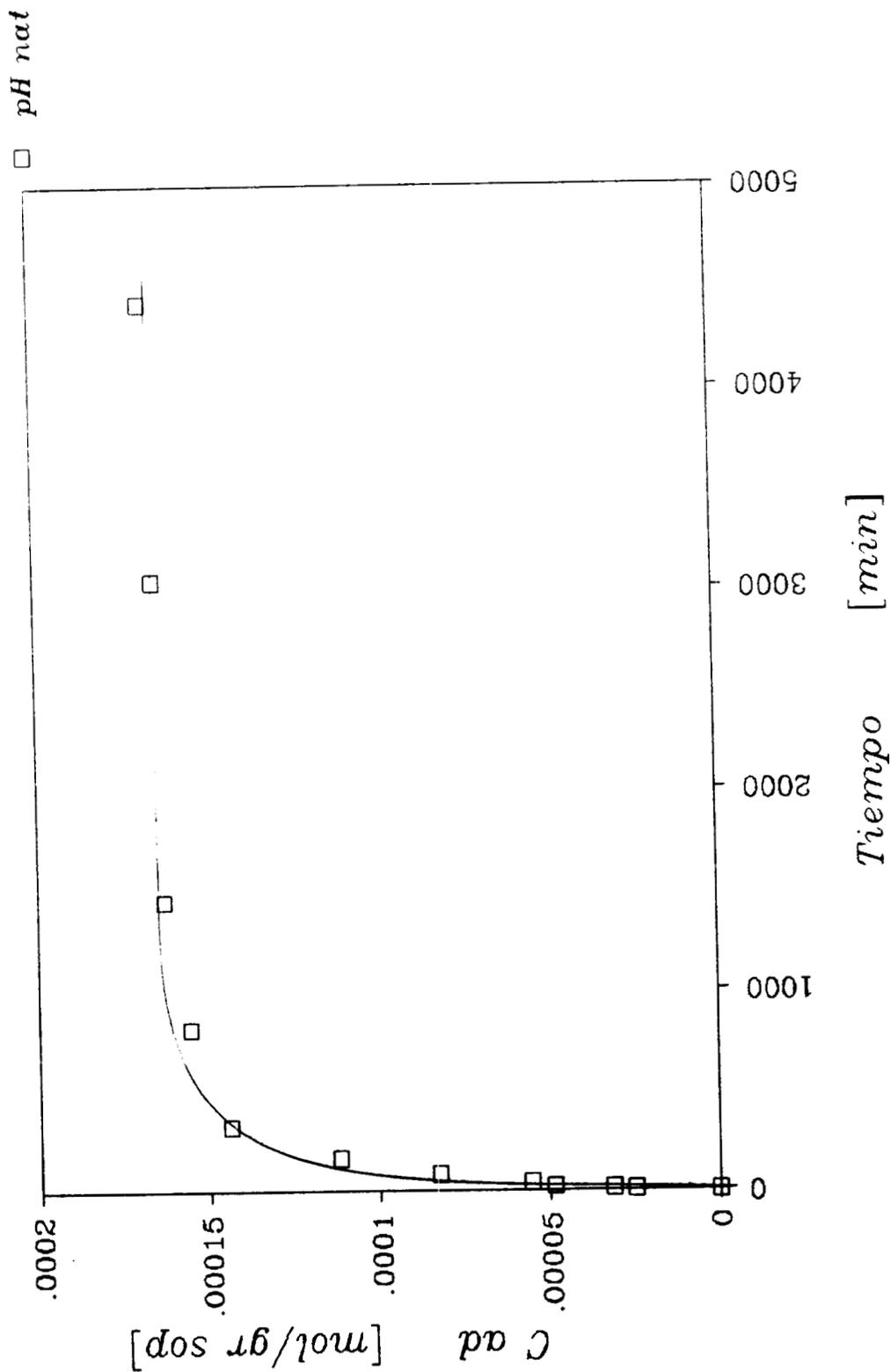
Los resultados experimentales se presentan en las figuras 26-28 para las concentraciones F y C de cobre y F de Níquel. Las cantidades adsorbidas al equilibrio (tiempos largos) en los experimentos destinados a la determinación de la cinética coincidieron con los valores para las isothermas de adsorción correspondientes.

Comparando en las figuras 26 y 28 los experimentos de cinética de adsorción de níquel y cobre individuales con la misma concentración inicial de adsorbato (F), se aprecia una mayor velocidad de difusión dentro de los poros para el níquel que para el cobre. Por esta razón, el níquel alcanza mas rápidamente la concentración de equilibrio. Se podría justificar este comportamiento si el níquel tuviera un coeficiente de difusión mayor que el del cobre, aunque no se encontró en la literatura ningún dato experimental que indicara este fenómeno. Por otro lado, comparando los experimentos para las concentraciones C de cobre y F de níquel en las figuras 27 y 28, se observa que el cobre difunde y llega al equilibrio mas rápido que el níquel posiblemente debido a una fuerza motriz mayor.

En el caso de coimpregnación para las concentraciones C de cobre y F de níquel graficada en la figura 29, se observa un flux mayor del cobre al inicio. Sin embargo al paso del tiempo, a medida que penetra el níquel, se desorbe el cobre y da paso a la adsorción del níquel, corroborando ésto el uso de sitios comunes para la adsorción de cada uno de los componentes iónicos.

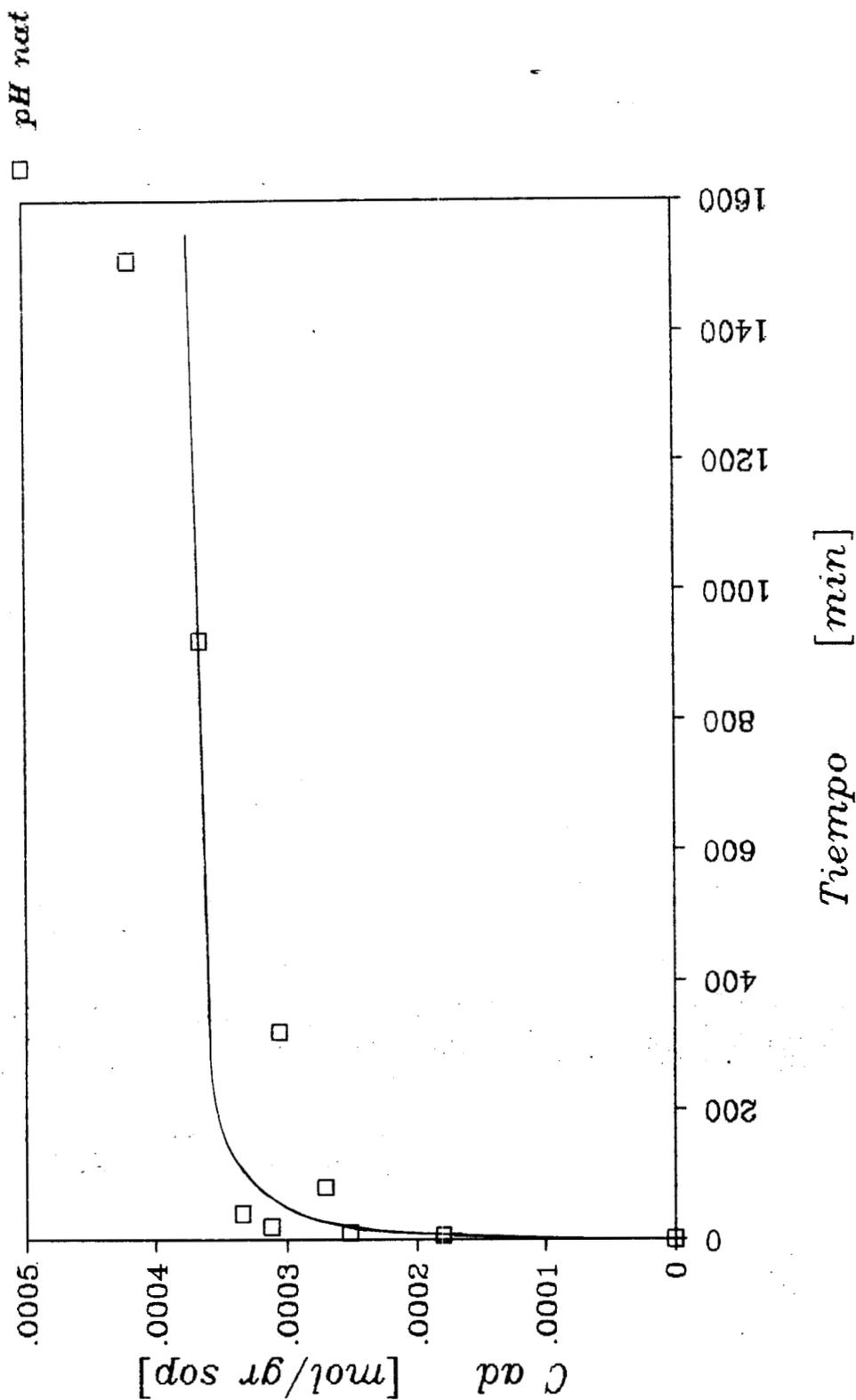
Al graficar en la figura 30 la cantidad TOTAL adsorbida calculada a partir de los datos de la coimpregnación se obtiene un perfil semejante al presentado en la figura 31, que corresponde a la suma de los datos de impregnación individual (figs. 27 y 28).

El hecho de que los fluxes de los dos componentes sean distintos puede influir enormemente en los perfiles de concentración de cada ión metálico en la alúmina a tiempos cortos de impregnación. Este fenómeno, que es de importancia industrial, puede estudiarse mediante un modelo cinético que, por desgracia, quedó fuera de los alcances de este trabajo.



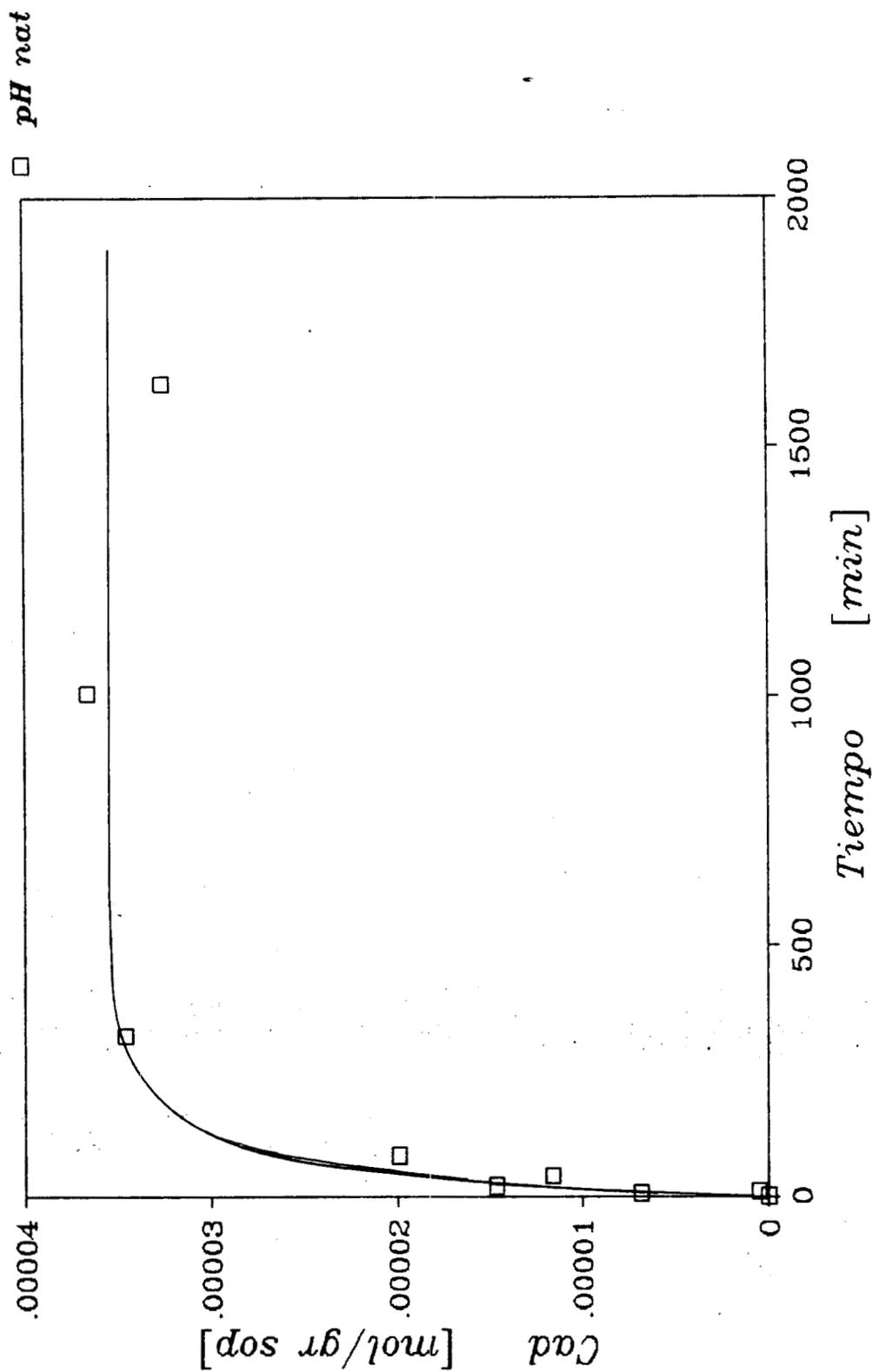
*Cinética de Impregnación de Cu+2/gama-Alúmina*  
 Cin = F   pHin = 4.00   @30 °C

Figura 26.



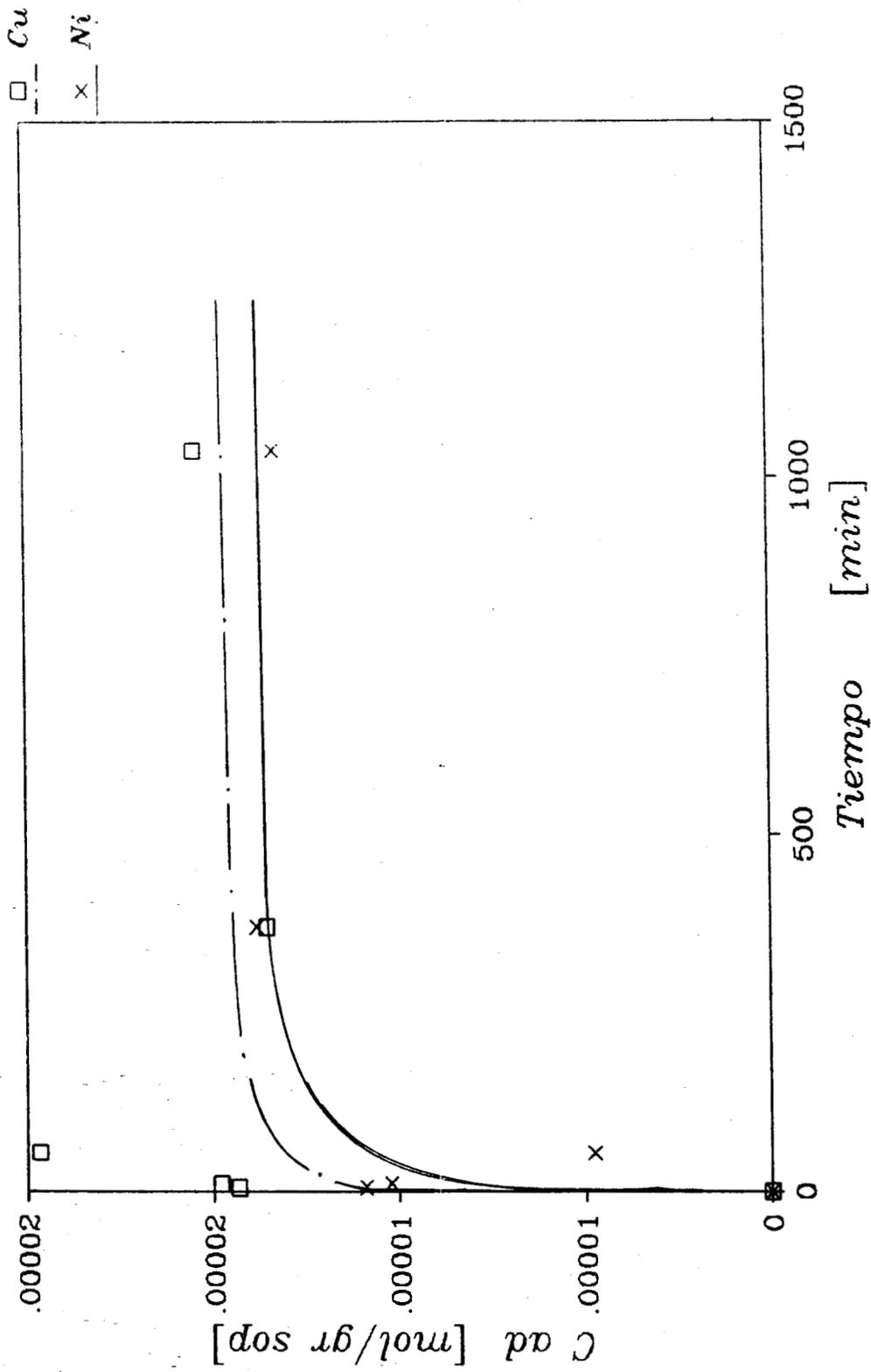
*Cinética de Impregnación de Cu+2/gama-Alumina*  
 Cin = C    pHin = 4.00    @30 °C

Figura 27.



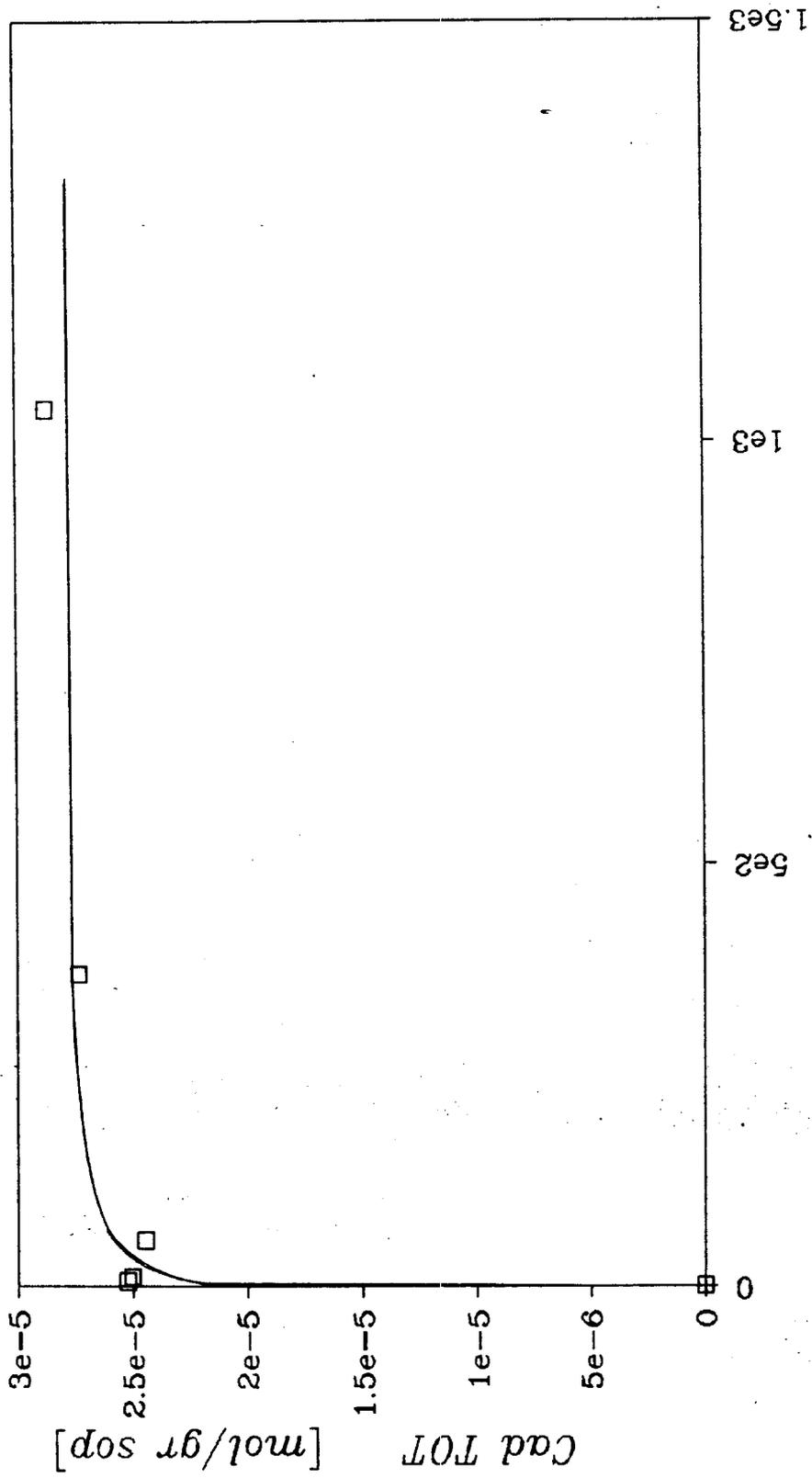
*Cinética de Impregnación de Ni+2 / gama-Alúmina*  
 Cin = F    pHin = 4.00    @30 °C

Figura 28.



*Cinética de Impregnación de Cu+2 y Ni+2 / Alúmina*  
 CinCu = C    CinNi = F    pHin = 4.00    @30 °C

Figura 29.

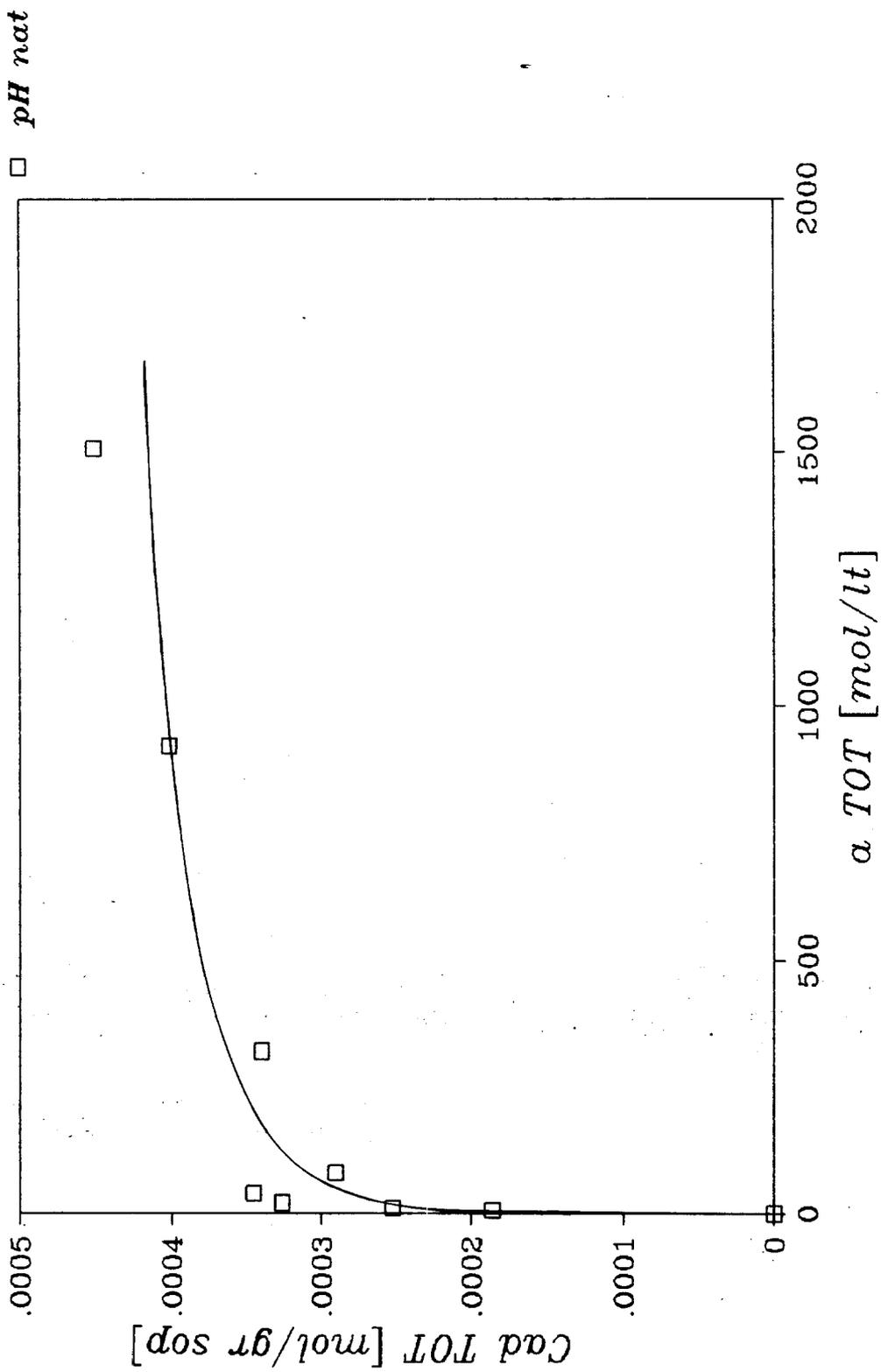


Tiempo [min]

*Cinética de Coimpregnación IOIal de Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

CinCu = C    CinNi = F    pHin = 4.00    @30 °C

Figura 30.



*Cinética de Impregnación de Cu+2 y Ni+2 Solos*  
CinCu=C CinNi=F pHin=4.00 30°C

Figura 31.

## V. CONCLUSIONES

- 1.- En la medida que se incrementa el pH de la solución impregnante hay mayor adsorción para ambos iones: níquel y cobre. Los iones H<sup>+</sup> no compiten con los iones Cu<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> por los mismos sitios, sino su efecto es únicamente sobre la carga superficial.
- 2.- La corrección propuesta por Lapidus et al.<sup>(20)</sup>, ecuación (32), sobrestima el efecto del pH.
- 3.- Para el cobre, la siguiente corrección a los datos experimentales propuesta en este trabajo, a un pH estandar de cinco, da un ajuste satisfactorio al modelo de Langmuir linealizado cuando no hay disolución y a concentraciones bajas.

$$C_{A_d}^{20} = C_{A_d}^{5.0} \cdot \exp\left(\frac{Z_{ion}}{2.303} \cdot 2.303 \cdot (\text{pH}^{20} - \text{pH}^{5.0}) \cdot \exp(-3 \cdot r_{ion} \cdot K)\right)$$

Para el níquel, por errores experimentales, no fué posible juzgar la validez de dicha corrección.

- 4.- Las isotermas de cobre y níquel obtenidas con los datos ya corregidos a un pH estandar con la ecuación anterior muestran bastante similitud entre sí.
- 5.- El níquel y el cobre, en experimentos combinados, compiten por los mismos sitios.
- 6.- Debido a la alta difusividad del ión hidronio se tiene impregnación a pH prácticamente constante.
- 7.- En los experimentos de la cinética se observa que los fluxes de cada uno de los iones (níquel y cobre) son diferentes, hecho que debe influir sobre los perfiles internos de distribución de los metales.

## VI. TRABAJO FUTURO.

- 1.- Se recomienda revisar las condiciones experimentales, como la concentración de la solución impregnante, que se encuentra relacionada con la relación sólido/líquido. En este estudio, dicha proporción era baja y por esta razón se incurria en un gran error al tratar de medir cambios muy pequeños en la concentración de la especie metálica en solución. Se podría hacer un estimado de la variación de la concentración de la solución en función de la cantidad por adsorber del electrolito, y así poder trabajar con cambios en la concentración más perceptibles por los medios disponibles de medición.
- 2.- Se deben obtener más datos experimentales confiables para poder probar la corrección a los datos del níquel y así poder validar la extrapolación a sistemas desconocidos.
- 3.- Se puede explorar una región de concentración de uso industrial. Si se trabaja a mayores temperaturas se podrán emplear mayores concentraciones en la solución impregnante (en el sistema Ni-Cu/ $\tau$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sin tener precipitación a los valores altos de pH.
- 4.- Se puede trabajar a valores de pH básicos para probar la corrección en un rango más amplio. Aunque se tendrá una dificultad para considerar un tercer ión, necesario para mantener en solución al ión por adsorber (en este caso Ni<sup>+2</sup> o Cu<sup>+2</sup>).
- 5.- Un avance en el desarrollo del modelo puede ser el de explicar el fenómeno de decaimiento de potencial en el plano de Stern para electrolitos no simétricos. Dado que, aunque la corrección propuesta en el presente trabajo funciona, la formalidad exige el uso de un modelo apropiado para el sistema experimental en cuestión. De tal forma que no exista la necesidad de usar un radio iónico ad hoc.
- 6.- Se recomienda un estudio de las especies ya adsorbidas para determinar las fuerzas químicas que intervienen en el fenómeno de adsorción.
- 7.- La simulación de la cinética utilizando el modelo corregido es un aspecto interesante en la aplicación de este modelo. El poder predecir las diferencias en el tiempo de penetración y en el restablecimiento del equilibrio posterior con la desorción del ión que difunde más rápido sería una prueba importante para el modelamiento.

## VII. BIBLIOGRAFIA

1

Adamson, A.W.  
PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES, 3th. Edition.  
 John Wiley & Sons, New York, (1976), p. 411.

2

Arias, B., Grange, P. y Delmon, B.  
 "APROXIMACIÓN RACIONAL A LA IMPREGNACION DE Mo Y DE Co SOBRE ALUMINA".  
 9o. Simposio Iberoamericano de Catalisis, Lisboa, Portugal, 1064-1073. (1984).

3

Bernaudo, J.M., Rey-Coquais, B., Guathier, S. et Nevoon, R.  
 "UTILISATION DE LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE POUR LA MESURE SIMULTANEE DES CINETIQUES D'ABSORPTION DU PLATINE SUR L'ALUMINE ET DE LA DISSOLUTION DE LA ALUMINE".  
 Bull. Soc. Chim. Fr., 3, 1881-1885. (1968).

4

Bowden, J.W., Bolland, M.D.A., Posner, A.M. and Quirk, J.F.  
 "GENERALIZED MODEL FOR ANION AND CATION ADSORPTION AT OXIDE SURFACES".  
 Nat. Phy. Sci., 245(Oct), 81-83. (1973).

5

Brunelle, J.P.  
 "PREPARATION OF CATALYSTS BY ADSORPTION OF METAL COMPLEXES ON MINERAL OXIDES".  
 Pure App. Chem., 50(9-10), 1211. (1978).

6

Chapman, D.L.  
 "A CONTRIBUTION TO THE THEORY OF ELECTROCAPILLARITY".  
 Philos. Mag., 25(6), 475-481. (1913).

7

Cornet, D. & Burwell, R.L. Jr.  
 "CHROMIUM COMPOUNDS ON SILICA GEL".  
 J. Amer. Chem. Soc., 90, 2489. (1968).

8

Delmon, B.  
 "PREPARATION OF SUPPORTED CATALYSTS. INFLUENCE OF MODIFIERS ON THE INTERACTIONS: Supported Phase - Carrier".  
 Lecture at 7<sup>o</sup> Simposio Iberoamericano de Catalisis, La Plata, Argentina, 19 pp. (1980).

9 Parley, S.J., Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M.

"A SURFACE PRECIPITATION MODEL FOR THE SORPTION OF CATIONS ON METAL OXIDES".

J. Coll. Int. Sci., 106(1), 226-242. (1985).

10

Graname, D.C.

"THE ELECTRICAL DOUBLE LAYER AND THE THEORY OF ELECTROCAPILLARITY".

Chem. Rev., 41, 441-501. (1947).

11

Graname, D.C.

"DIFFUSE DOUBLE LAYER THEORY FOR ELECTROLYTES OF UNSYMMETRICAL VALENCE TYPES".

J. Chem. Phys., 21(6), (1953).

12

Hathaway, B.J. & Lewis, C.E.

"ELECTRONIC PROPERTIES OF TRANSITION-METAL COMPLEX IONS ADSORBED ON SILICA GEL I. Nickel (II) Complexes".

J. Chem Soc., London, 1176-1183. (1969).

13

Hathaway, B.J. & Lewis, C.E.

"ELECTRONIC PROPERTIES OF TRANSITION-METAL COMPLEX IONS ADSORBED ON SILICA GEL II. Cobalt (II) and Cobalt (III)".

J. Chem Soc., London, 1183-1188. (1969).

14

Heise, M.S. and Schwarz, J.A.

"PREPARATION OF METAL DISTRIBUTIONS WITHIN CATALYST SUPPORTS

I. Effect of pH on Catalytic Metal Profiles".

J. Coll. Int. Sci., 107(1), 237-243. (1985).

15

Hohl, H., Sigg, L. and Stumm, W.

in Particulates in Water, (M.C. Kavanaugh y J.O. Leckie, Eds.),

ACS Advances in Chemistry Series No. 189., Amer. Chem. Soc.,

Washington, D.C., (1980).

16

Horvath, A.L.

HANDBOOK OF AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS: Physical Properties

Estimation and Correlation Methods.

Ellis Horwood LTD., Chichester, Chap. 2.8, (1985), pp 206-232.

17

Huang, C.P., Tsang, M.W. and Hsien, Y.S.  
"THE REMOVAL OF COBALT (II) FROM WATER BY ACTIVATED CARBON".  
AIChE Symposium Series., 81(243), 85-98. (1985).

18

Hunter, R.J.  
"THE INTERPRETATION OF ELECTROKINETIC POTENTIALS".  
J. Coll. Int. Sci., 22, 231-239. (1968).

19

Hunter, R.J. and Wheland, R.J.L.  
"THE DEPENDENCE OF ELECTROKINETIC POTENTIAL ON CONCENTRATION OF  
ELECTROLYTE".  
J. Coll. Int. Sci., 37(3), 564-580. (1971).

20

James, R.O. and Healy, T.W.  
"ADSORPTION OF HYDROLYZABLE METAL IONS AT THE OXIDE-WATER INTERFACE  
I. Co(II) Adsorption on SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as Model Systems".  
J. Coll. Int. Sci., 40(1), 42-52. Ju(1972).

21

James, R.O. and Healy, T.W.  
"ADSORPTION OF HYDROLYZABLE METAL IONS AT THE OXIDE-WATER INTERFACE  
II. Charge Reversal of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Colloids by Adsorbed Co(II),  
La(III), and Th(IV) as Model Systems".  
J. Coll. Int. Sci., 40(1), 53-64. Ju(1972).

22

James, R.O. and Healy, T.W.  
"ADSORPTION OF HYDROLYZABLE METAL IONS AT THE OXIDE-WATER INTERFACE  
III. A Thermodynamic Model of Adsorption".  
J. Coll. Int. Sci., 40(1), 65-81. Ju(1972).

23

Kasztelan, S., Grimplot, J., Bonnelle, J.P., Faven, E., Touhoat,  
H. and Jacquin, Y.  
"PREPARATION OF Co-Mo-gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND Ni-Mo-gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS  
BY pH REGULATION OF MOLYBDENUM SOLUTION. CHARACTERIZATION OF  
SUPPORTED SPECIES AND HYDROGENATION ACTIVITIES".  
App. Cat., 2, 91-112. (1983).

24

Kielland, J.  
"INDIVIDUAL ACTIVITY COEFFICIENTS OF IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS".  
J. Am. Chem. Soc., 59(Sept), 1675-1678. (1937).

25

Kinniburgh, D.G., Barker, J.A. and Whitfield, M.  
"A COMPARISON OF SOME SIMPLE ADSORPTION ISOTHERMS FOR DESCRIBING  
DIVALENT CATION ADSORPTION BY FERRIHYDRITE".  
J. Coll. Int. Sci. 55, 370. (1983).

26

Rummel, R., Worden, E. and Contreras-Perez, J.B.  
"DUM PH-EINFLUSS AUF DIE KINETIK DER ADSORPTION AUS WÄSSRIGER LÖSUNG  
AN AKTIVKOHLE".  
J. Chem., 11(9), 350-351. (1983).

27

Langmuir, I.  
"THE ROLE OF ATTRACTIVE AND REPULSIVE FORCES IN THE FORMATION OF  
TACTOIDS, THIXOTROPIC GELS, PROTEIN CRYSTALS AND COACERVATES".  
J. Chem. Phys., 9, 873-896. (1938).

28

Lapidus, G. y Rodriguez, S.  
"ISOTHERMAL ADSORPTION STUDIES OF Ni<sup>2+</sup> ON GAMMA-ALUMINA..  
I. Correction to the Langmuir Equation for Solution pH".  
En proceso de publicación.

29

Lortie, R., Kivana, D. and Paris, J.  
"ISOTHERMES D'ADSORPTION DE L'ION CHROMIQUE SUR L'HYDROXYDE DE  
TITANE FRAICHEMENT PRECIPITE".  
Can. J. Chem.-Eng., 61(Aug), 548-553, (1983).

30

Lurie, J.  
HANDBOOK OF ANALYTICAL CHEMISTRY.  
MIR Publishers, Moscow. (1975), p 120.

31

Maatman, R.W.  
"HOW TO MAKE A MORE EFFECTIVE PLATINUM-ALUMINA CATALYST".  
Ind. Eng. Chem., 51(8), 913-914. (1959).

32

Maatman, R.W., Mahaffy, P., Hoekstra, P. and Addink, C.  
"THE PREPARATION OF Pt-ALUMINA CATALYST AND ITS ROLE IN CYCLOHEXANE  
DEHYDROGENATION".  
J. Cat., 23, 105-117. (1971).

33

Maciliv, Ch.

"PREPARATION DES CATALYSEURS METALLIQUES SUPPORTES".  
en Catalyse par les Metaux.

Eds. Imelik, B., Martin, G.-A. et Renoüprez, A.-J.  
Editions du CNRS, Lyon, France. (1984). pp 121-150.

34

Martinov, G.A. &amp; Salem, R.R.

ELECTRICAL DOUBLE LAYER AT A METAL-DILUTE ELECTROLYTE SOLUTION  
INTERFACE.

Lecture Notes in Chemistry, Volume 33.  
SPRINGER VERLAG, Berlin. (1983).

35

Miquel, J., Hernandez L., M. y Herce V., J.L.

BASES PARA LA PREPARACION Y EMPLEO DE CATALIZADORES SOLIDOS.

Univ. Nac. Aut. Mex., Mexico. (1983). p 84.

36

Nortia, T. &amp; Laitinen, S.

THE ELECTRONIC SPECTRA OF SOME TRANSITION METAL IONS IN  
CATION-EXCHANGE RESINS I. Nickel (II), Cobalt (II), and Cooper (II)  
ions in the strongly acidic sulfonate resin Dowex SDWX8".

Suom. Kemistilenti. 41, 136. (1968).

37

Osipow, L.I.

SURFACE CHEMISTRY. Theory and Industrial Applications.

Robert E. Krieger Pub. Co., New York, (1972), p 25.

38

Parks, G.A.

"THE ISOELECTRIC POINTS OF SOLID OXIDES, SOLID HYDROXIDES, AND  
AQUEOUS HYDROXO COMPLEX SYSTEMS".

Chem. Rev., 65, 177-198, (1965).

39

Perona, M.J. and Leckie, J.O.

"PROTON STOICHIOMETRY FOR THE ADSORPTION OF CATIONS ON OXIDE  
SURFACES".

J. Coll. Int. Sci., 106(1), 64-69, (1985).

40

Rabockai, T.  
FISICO-QUIMICA DE SUPERFICIES.  
monografia No. 20. Serie Quimica.  
Secretaria-Geral da Organizacao dos Estados Americanos.  
Washington, D. C.. (1979).

41

Riddick, J.M.  
ZETA-METER MANUAL. 2nd. Edition.  
Zeta-Meter Inc., N.Y.. (1968).

42

Bantacesaria, E., Larra, S., Adams, I.  
"ADSORPTION OF HEXACHLOROPLATINIC ACID ON GAMMA-ALUMINA".  
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 16(1), 41-44, (1977).

43

Barterfield, C.N.  
HETEROGENEOUS CATALYSIS IN PRACTICE.  
McGraw Hill Co., New York, (1980), p. 82

44

Sidorova, M.P., Ermakova, L.E., Kaigarodova, V.D. and Tasev, D.K.  
"ADSORPTION OF IONS AND SURFACE CONDUCTANCE AT INTERFACE OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
WITH SOLUTIONS OF UNI-UNIVALENT AND UNI-BIVALENT ELECTROLYTES".  
Coll. J. U.S.S.R., 41(3), 414-419, (1979).

45

Sips, R.  
"STRUCTURE OF A CATALYST SURFACE".  
J. Chem. Phys., 16, 490, (1948).

46

Sips, R.  
"BEHAVIOR OF VISCOELASTIC SUBSTANCES".  
J. Chem. Phys., 18, 1024, (1950).

47

Smith, R.M. and Martel, A.E.  
CRITICAL STABILITY CONSTANTS. Volume IV: Inorganic Complexes.  
Plenum Press, New York, (1976).

48

Stern, O.  
"ZUR THEORIE DER ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT".  
Zeit. Elek., 30, 508-516. (1924).

49

Stumm, W., Hohl, H. and Dalano, F.  
"INTERACTION OF METAL IONS WITH HYDROUS OXIDE SURFACES".  
Croat. Chem. Acta, 48, 491-504. (1976).

50

Torn, J.  
"STATE EQUATIONS OF THE SOLID-GAS INTERFACE LAYERS".  
Acta Chim. Hung., 67, 311. (1971).

51

Umland, F. and Fiener, W.  
"ZUR THEORIE DER CHROMATOGRAPHIE WÄSSRIGER ELEKTROLYTLÖSUNGEN AN  
TONERDE".  
Die Naturwissenschaften, 40, 439-440. (1953).

52

van Riemsdijk, W.H., Bolt, G.H., Koopal, L.K. and Blaakmeer, J.  
"ELECTROLYTE ADSORPTION ON HETEROGENEOUS SURFACES: Adsorption  
Models".  
J. Coll. Int. Sci., 109(1), 219-228, (1986).

53

Wang, L. and Hall, W.K.  
"ON THE GENESIS OF MOLYBDENA-ALUMINA CATALYST".  
J. Cat., 66, 251-255. (1980).

54

Wang, L. and Hall, W.K.  
"THE PREPARATION AND GENESIS OF MOLYBDENA-ALUMINA AND RELATED  
CATALYST SYSTEMS".  
J. Cat., 77, 232-241, (1982).

55

Yopp, J.A. and Fuerstenau, D.W.  
"THE ZERO POINT OF CHARGE OF ALPHA-ALUMINA".  
J. Coll. Sci., 19, 61-71, (1964).

## IX. APENDICES.

## Apendice A

EJEMPLO DE CALCULOS.

Para la obtención de las diferentes cifras se implementó una hoja de cálculo con el programa SUPERCALC en una microcomputadora marca Apple, una muestra de los calculos es la siguiente:

A partir de las concentraciones inicial y final (en moles), obtenidas por absorción atómica, se obtiene la cantidad adsorbida por litro de solución, esto es, por diez gramos de  $\tau$ -alúmina, así entonces, dividimos la diferencia por diez.

$$C_{Ad} = (C_{i,n} - C_{f,n}) / 10$$

Con las concentraciones y pHs inicial y final se evaluaba la fuerza iónica, con la cual, via la ecuación de Davies<sup>100</sup>:

$$-\log_{10} \tau = z^2 \cdot \left( \frac{0.511 \cdot I^0}{1 + 1.5 \cdot I^0} - 0.2 \cdot I \right)$$

se calculaba el coeficiente de actividad,  $\tau$ . Con éste último se obtenía la actividad.

Cabe aclarar aquí, que se utilizó la siguiente correlación:

$$-\log_{10} \tau = 0.511 \cdot z^2 \cdot \left( \frac{I^0}{1 + I^0} - 0.3 \cdot I \right)$$

modificación de la anterior<sup>100</sup>, para calcular las actividades del níquel, tratando de explicar el comportamiento caótico del mismo, sin obtener mejora en el ajuste estadístico al modelo de Langmuir corregido.

Se evaluaba el parámetro K por medio de la siguiente ecuación:

$$K = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N z_i^2 \cdot F^2 \cdot C_i}{E \cdot \epsilon_0 \cdot R \cdot T} \right]$$

donde:

- N = número total de especies iónicas en solución.
- C<sub>i</sub> = Concentración de las especies iónicas.
- E = Constante dieléctrica del solvente dentro de la

doble capa.

$E_0$  = Constante de permeabilidad.

Paso siguiente, se calculaba la cantidad adsorbida corregida o estandar, usandose para esto la ecuación siguiente:

$$C_{\text{est}} = C_{\text{exp}} \cdot \left[ \text{EXP}(4.806 \cdot [\text{pH}^{\text{est}} - \text{pH}^{\text{exp}}] \cdot \text{EXP}(-\Gamma_{\text{est}} \cdot K)) \right]$$

donde:

$C_{\text{est}}$  = Cantidad adsorbida corregida o estandar.

$C_{\text{exp}}$  = Cantidad adsorbida observada (experimental).

$\text{pH}^{\text{est}}$  = pH estandar, al cual se corrige la  $C_{\text{exp}}$ .

$\text{pH}^{\text{exp}}$  = pH experimental, al cual se obtuvo la  $C_{\text{exp}}$ .

## Apendice B

CONDICIONES DE OPERACION DEL ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA.

Las medidas de concentración se hicieron con un espectrofotómetro de absorción atómica Marca Varian. En este aparato se emplearon lámparas de cátodo hueco; Marca Varian la de níquel y Marca Fisher Scientific Co. la de cobre, siendo ésta última de tipo multielemento.

Las condiciones de operación que se emplearon en el espectrofotómetro aparecen en la siguiente tabla.

Elem.	$\lambda$ [nm]	slit [nm]	Rango [ppm]	Corriente de Lámpara [mA]	Tipo de Flama	Flujos Combust. Oxid. [lt/min]
Cu	327.4	0.2	6-24	15	oxidante	5 11
Ni	341.5	0.2	15-60	4	oxidante	4 12

Slit = Paso de banda espectral.

Se usó acetileno como combustible y aire como oxidante.

Al inicio de los experimentos se dudó de la interferencia de posibles sólidos desprendidos de las esferas de alúmina. Para determinar esta posible interferencia se filtraron algunas muestras con filtro Marca Millipore Tipo HA con tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ , encontrándose que no había ninguna diferencia apreciable entre las lecturas de las muestras filtradas y sin filtrar.