

REMOCIÓN DE PLOMO DE SOLUCIONES ACUOSAS POR TITANATO DE POTASIO DOPADO CON SÍLICE

Miguel A. AGUILAR-GONZÁLEZ^{1,2}, Alexander V. GOROKHOVSKY²,
Alfredo AGUILAR-ELGUEZABAL¹ y José I. ESCALANTE-GARCÍA²

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Miguel de Cervantes 120, CP 31109 Chihuahua, México

² Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Saltillo, Carr. Saltillo-Mty, km 13, AP663, CP 25000, Saltillo, Coahuila, México. E-mail: mgzgz@hotmail.com

(Recibido junio 2008, aceptado enero 2009)

Palabras clave: adsorbente, titanato de potasio, sílice, plomo, remoción

RESUMEN

Este trabajo se refiere a la remoción de iones de Pb^{2+} de soluciones acuosas mediante adsorción en tetratitanato de potasio dopado con sílice. El adsorbente se preparó en forma de gránulos con pastas de polititanato de potasio (45 %), vidrio Pyrex® (5 %) y almidón de papa (50 %), extruídas y tratadas térmicamente a 1100 °C. Las características estructurales del adsorbente granular, permiten la remoción de plomo de soluciones acuosas eluidas a través de una columna de adsorción, a niveles inferiores a los requerimientos de las normas mexicanas. También se estudiaron los efectos del tiempo de saturación del adsorbente y el valor del pH de solución sobre la efectividad de remoción del plomo. El mecanismo de remoción de Pb, mediante el uso del adsorbente desarrollado, se considera como una combinación de procesos de adsorción, intercambio iónico y co-precipitación. También se muestra que el adsorbente saturado con iones de plomo (Pb^{2+}) puede reutilizarse para producir un material cerámico no peligroso y de alta resistencia mecánica.

Key words: adsorbent, potassium titanate, silica, lead, remotion

ABSTRACT

This paper is related to elimination of Pb^{2+} ions from aqueous solutions by adsorption in potassium tetratitanate doped with silica. The adsorbent was prepared in the form of granules with pastes of potassium polytitanate (45 %), powdered Pyrex® glass (5 %) and potato starch (50 %), which were extruded and thermally treated at 1100 °C. The structural characteristic of the granulated adsorbent allows reducing the Pb concentration, from the solutions eluted through an adsorption column, to levels below the requirement of national standards. The effects of the time of saturation of the adsorbent and the pH of the solution were also investigated on the effectiveness of the adsorption of Pb. The mechanism of lead adsorption, by the developed adsorbent, is considered as a combination of adsorption, ion-exchange and co-precipitation processes. It is also shown that the lead-saturated adsorbent could be utilized to produce high-strength non-dangerous ceramic materials.

INTRODUCCIÓN

La remoción de metales pesados de soluciones acuosas, provenientes de procesos industriales, representa una materia importante en el campo de la salud pública y el ambiente. Un ejemplo importante es el caso del plomo, que daña el sistema nervioso central del hombre y desbalancea los organismos jóvenes (Paulino *et al.* 2005). El carbón activado es el material adsorbente que tiene la más alta efectividad de eliminación de metales pesados de aguas negras; sin embargo, su aplicación industrial está limitada por su alto costo (Gupta *et al.* 2003). Por tal razón, en la última década se han desarrollado materiales adsorbentes alternativos (Villora *et al.* 2004, Han *et al.* 2006, Paulino *et al.* 2006). Un problema vigente es la disponibilidad de materiales adsorbentes que combinen de manera óptima su costo y efectividad, y que además posean propiedades mecánicas adecuadas que permitan su fácil manipulación en los sistemas de columnas de adsorción. Los materiales cerámicos, en este caso, tienen algunas ventajas debido a sus buenas propiedades mecánicas.

Los titanatos de potasio son materiales cerámicos utilizados como adsorbentes de metales pesados de aguas contaminadas, así como también de materiales radiactivos (Cs^{137} , Sr^{90} y U^{238}) de residuos líquidos provenientes de plantas de energía nuclear.

A pH 2, el intercambiador iónico basado en $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ muestra una alta adsorción para el ión Sr^{2+} y baja para el ión Cs^+ , con coeficientes de distribución de 3300 y 200 mL/g, respectivamente (Moon *et al.* 2000).

Mishra *et al.* (1993) investigaron sobre la adsorción de los iones Hg^{2+} , Ba^{2+} y Cd^{2+} sobre el $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, observando que a pH 4.5, la cantidad de Ba adsorbido en equilibrio aumentó de 0.896×10^{-8} mol/g a 0.813×10^{-4} mol/g, al aumentar la concentración del $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ de 10^{-7} a 10^{-3} mol/dm³. La entalpía en el sistema estudiado se estimó en 11.5 kJ/mol, e indicó el tipo de adsorción correspondiente a un intercambio iónico. Al mismo tiempo, la cantidad de Ba^{2+} adsorbida en el equilibrio aumentó de 0.825×10^{-6} a 0.911×10^{-6} mol/g, al incrementar el pH de 4.0 a 11.2. Se reportó que la presencia de los iones de Sr^{2+} , Ca^{2+} , K^+ y Cs^+ en la solución acuosa, no afectó la adsorción de los iones Ba^{2+} .

Para soluciones acuosas de HgCl_2 (Mishra *et al.* 1995) no se reportó un efecto apreciable con respecto al pH. La cantidad de Hg^{2+} adsorbida al equilibrio a pH 6.5, aumentó desde 0.97×10^{-8} hasta 0.958×10^{-3} mol/g al incrementar la concentración de HgCl_2 de 10^{-7} a 10^{-2} mol/dm³. La cantidad de

Hg^{2+} adsorbida antes y en equilibrio, no dependió de la temperatura.

Una investigación sobre la adsorción de Cd^{2+} (Mishra *et al.* 1998) indicó que un aumento de la concentración inicial de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ de 10^{-8} a 10^{-2} mol/dm³ incrementa la cantidad de Cd^{2+} adsorbido al equilibrio de 0.975×10^{-9} a 0.801×10^{-3} mol/g. Se observó también que al aumentar el pH de 3.1 a 10.2, se incrementa ligeramente la cantidad de Cd^{2+} adsorbido al equilibrio; esto se debe a que el Cd^{2+} está presente en cualquiera de las dos formas, como Cd^{2+} o como especies de $\text{Cd}(\text{OH})^+$ a valores relativamente bajos de pH.

De acuerdo con los trabajos referidos, para todos los tipos de iones divalentes, los datos experimentales se ajustaron a la isoterma de adsorción de Freundlich dentro del intervalo de concentraciones elegido (10^{-2} - 10^{-8} mol/dm³), y el proceso de remoción siguió una cinética de primer orden.

En otro trabajo (Magalhaes *et al.* 2001) se observó que la capacidad de intercambio iónico del $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ tipo laminar, hacia los cationes de Cu^{2+} , fue mayor en comparación con su forma ácida ($\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$).

Las fibras cortas (whiskers) de $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ también han sido utilizadas para adsorber Pb^{2+} y Cd^{2+} de aguas residuales industriales. Un estudio (Tan *et al.* 2005) mostró que la eficiencia de adsorción se mejora al aumentar el pH y el tiempo de contacto; sin embargo, la capacidad de adsorción se reduce al aumentar el contenido del adsorbente. Los procesos de adsorción se describieron por la ecuación de Freundlich.

Estudios de adsorción de Cr^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} –en soluciones acuosas de sus acetatos, por $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ laminar en sus formas básica ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$), hidratada ($\text{H}_2\text{KTi}_4\text{O}_9$) e intercalada con 1,8-octildiamina– indicaron que la matriz del titanato de potasio básico mostró la adsorción más alta para todos los cationes mencionados (Nunes *et al.* 2006, Zheng *et al.* 1998). Las cantidades de Co, Ni y Cu adsorbidos en el equilibrio con $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ fueron 1.51, 0.89 y 1.94×10^{-3} mol/g, respectivamente. La capacidad de adsorción de Cr en solución acuosa como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, fue de 0.55 mg/g.

Las investigaciones citadas anteriormente realizaron las pruebas de adsorción en $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ y $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, utilizando estos compuestos en polvo. Sin embargo, las formas granulares son mucho más efectivas, para los adsorbentes comerciales e intercambiadores iónicos tradicionalmente aplicados, como medios de adsorción en columnas (Dean *et al.* 1972).

Aguilar *et al.* (2008) reportaron un método de fabricación de nuevos tipos de adsorbentes cerámicos

granulares mediante la sinterización de cuerpos en verde producidos al mezclar tetratitanato de potasio semicristalino, vidrio molido de sílice-aluminio-boro y almidón de papa. Este material resultante fue tetratitanato de potasio ($K_2Ti_4O_9$) dopado con SiO_2 , caracterizado por una estructura similar a la del hexatitanato de potasio ($K_2Ti_6O_{13}$). El compuesto sintetizado mostró altas propiedades mecánicas (resistencia a la compresión >110 MPa), alta área específica y una macro y mesoporosidad desarrollada, así como alta efectividad para remover iones de Pb^{2+} . Tomando en cuenta que dicho material puede ser promisorio como un adsorbente de grado industrial, se consideró importante investigar el mecanismo de su interacción con el plomo contenido en soluciones acuosas, así como la selección del método para su posterior utilización.

MATERIALES Y MÉTODOS

Adsorbente

El adsorbente se sintetizó de acuerdo con la metodología reportada por Aguilar *et al.* (2008) mediante las siguientes operaciones. Se prepararon mezclas homogenizadas con 45 % de tetratitanato de potasio semicristalino, 50 % de almidón de papa y 5 % de desechos de vidrio Pyrex® (en adelante, la composición química se asienta en peso expresado como porcentajes: 73.7 % SiO_2 , 12.2 % B_2O_3 , 5.3 % Al_2O_3 , 4.8 % Na_2O , 3.8 % K_2O , 0.7 % CaO). Se agregó 40 % en peso de agua destilada con respecto al 100 % de los sólidos. Se obtuvieron probetas cilíndricas por extrusión de 5 mm de diámetro y 6-9 mm de longitud; éstas se secaron a 65 °C durante 1 h (expansión volumétrica del almidón) y se trataron térmicamente en un horno eléctrico a 1100 °C durante 0.5 h con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. El tetratitanato de potasio semicristalino se sintetizó de acuerdo con trabajos previos (Gorokhovskiy *et al.* 2004) mediante el tratamiento térmico de mezclas de compuestos, consistiendo de 10 % TiO_2 , 8 % KOH y 82 % KNO_3 , a 500 °C durante 1 h. El almidón de papa de grado comercial se obtuvo de la empresa Sabritas S.A. de C.V.; los otros compuestos fueron de grado químico (Aldrich, 99 % de pureza).

La superficie específica del adsorbente se determinó utilizando el principio de adsorción/desorción de una monocapa de nitrógeno en la superficie del sólido, basándose en el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET, Quantachrome Autosorb1C, Asic-xtcd6).

Reactivos y soluciones

El nitrato de plomo utilizado en las pruebas de adsorción (Aldrich, 99 % de pureza) fue una solución acuosa con una concentración de 155 mg/dm^3 , usando agua destilada y pH_0 5.6. Esta solución, No. 1, se usó en pruebas de adsorción directa. Adicionalmente se preparó una solución 2, mezclando la 1 con ácido nítrico (1M) para obtener un pH_0 3.5. Ambas soluciones se utilizaron para investigar la influencia del pH sobre la efectividad y mecanismo de remoción de $Pb(II)$ de soluciones ácidas, comúnmente producidas como residuos industriales (Dean *et al.* 1972).

Adsorción en columna

Todos los experimentos se desarrollaron a 23 ± 2 °C. Se utilizó una columna de vidrio Pyrex® de 25 mm de diámetro y volumen $V_c = 75$ cm^3 , la cual se llenó con 165 g de granulos de adsorbente, ocupando un volumen de $V_0 = 70$ cm^3 . La solución acuosa correspondiente se agregó con una bureta al adsorbente, para controlar la velocidad de suministro. La velocidad inicial de elución correspondió a un valor de $2V_0/h$ (140 cm^3/h); esta velocidad se encuentra dentro de los valores típicos para adsorción en columnas industriales (Klein 1985). Para determinar la velocidad de elución, la solución que pasó a través de la columna se recolectó en muestras de 100 cm^3 , a las que se determinó el pH (potenciómetro Orion 420) así como los contenidos de K y Pb mediante espectrometría ICP (Thermo elemental Thermojarrel Ash, Iris Intrepid II).

Utilización de adsorbentes después de su aplicación

El material adsorbente saturado en la columna (por contacto con la solución acuosa de Pb) se extrajo y se secó a 95 °C por 2 h. Posteriormente se caracterizó mediante difracción de Rayos-X (DRX, Philips X'pert) usando radiación de $K_{\alpha}(Cu)$, un monocromador secundario (Filtro de Ni) operado a 40 kV y 30 mA y microscopía electrónica de barrido (MEB, Philips XL30, ESEM equipado con un espectrómetro por dispersión de energía, EDS, marca Pegasus, operado a 20 kV).

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

CUADRO I. COMPOSICIÓN QUÍMICA (EN % EN PESO) DEL ADSORBENTE

| Adsorbente | Óxido | | | |
|---|------------------|------------------|------------------|------------|
| | SiO ₂ | K ₂ O | TiO ₂ | PbO |
| Antes del contacto con la solución acuosa de Pb | 9.8 ± 2.2 | 15.5 ± 3.2 | 73.8 ± 1.9 | 0 |
| Después del contacto con la solución acuosa de Pb (pH ₀ 5.6) | 3.8 ± 0.9 | 13.0 ± 2.2 | 64.5 ± 7.9 | 10.8 ± 4.6 |

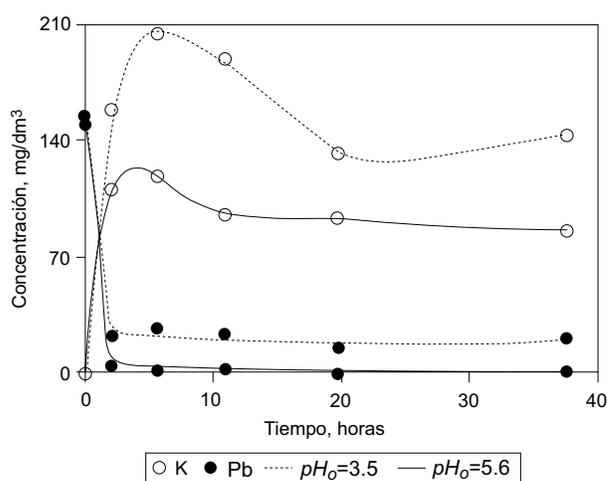
Resultados de análisis en ocho áreas diferentes

la compresión se midió siguiendo la norma ASTM C773-88; la resistencia en medios acuosos se realizó de acuerdo con la norma estándar GOST 1694-84 (10g/100 dm³ de agua destilada, a 96 °C por 5 h). La solución obtenida después de las pruebas de resistencia química en el agua se analizó por ICP para determinar el contenido de los iones de Pb²⁺ y que el material cerámico cumpliera con la norma "Regulaciones de depósito en la tierra para desechos programados. Reglamento final, 55 FR 22520, EPA, USA, 1990".

RESULTADOS

Los datos de análisis por ICP (**Cuadro I**) demostraron que el adsorbente desarrollado tuvo una alta efectividad de remoción de iones de Pb²⁺ de la solución ligeramente ácida (pH₀ 5.6). Después de pasar la solución 1 a través de la columna de adsorción, la concentración de plomo disminuyó hasta 0.5-0.6 mg/dm³, cumpliendo los requerimientos de la NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAP 1997) para el agua de ríos (1.0 mg/dm³). La mayor efectividad de remoción de Pb se observó después de tres horas de contacto, posteriormente el tiempo de saturación no influyó en la efectividad de remoción de plomo. Sin embargo, para la solución 2 (pH₀ 3.5), la concentración remanente de Pb fue relativamente mayor aunque disminuyó hasta 14-23 mg/dm³.

Por otro lado, durante la remoción de plomo, ambas soluciones eluidas (purificadas) mostraron un alto contenido de K, cuya concentración cambió durante el tiempo de saturación del adsorbente (**Fig. 1**). En las primeras diez horas, el contenido de K aumentó de 0.07 a 118 mg/dm³ (solución 1) y 205 mg/dm³ (solución 2) y posteriormente disminuyó entre 86 y 93 mg/dm³ (pH₀ 5.6) y entre 133 y 143 mg/dm³ (pH₀ 3.5). La concentración de K en la solución eluida es mayor para la solución 1, relativa a la solución 2, lo que se explica por la presencia de dos procesos paralelos de

**Fig. 1.** Influencia del tiempo sobre el contenido de Pb y K en la solución eluida purificada

intercambio iónico: (1) $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow 2\text{K}^+$ ($\text{PbOH}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$) y (2) $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$; al reducirse el pH, la velocidad del segundo proceso aumenta intensamente, predominando sobre el primero. Con el incremento del contenido de K se incrementó el pH de la solución eluida hasta 10.6 (solución 1) y hasta 11.3 (solución 2), (**Fig. 2**). Es importante mencionar que el valor máximo de pH se observó en las primeras muestras recolectadas y disminuyó gradualmente (solución 1) o se estabilizó (solución 2).

La velocidad de elución conservó su valor inicial durante 15 horas de contacto, en condiciones de presión hidrostática constante, y después disminuyó gradualmente de 140 a 100 cm³/h (38 horas de contacto, **Fig. 3**).

Los resultados de MEB demostraron que la saturación del adsorbente cambia la morfología de los cristales de titanato de potasio; su diámetro aumentó de 0.8-2.0 a 2.0-4.0 μm (**Fig. 4**). En el mismo tiempo disminuyó el diámetro de los poros de transporte; sin embargo, el área específica del adsorbente aumentó de 1.65 m²/g a 2.18 m²/g. En la estructura del adsor-

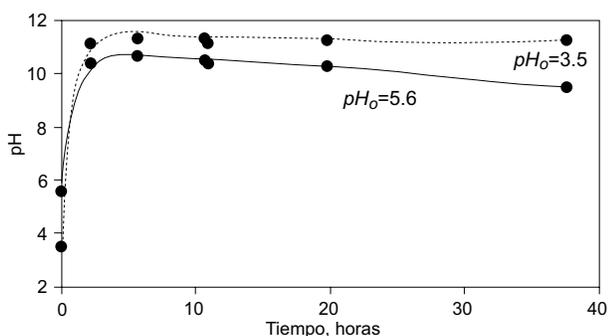


Fig. 2. Influencia del tiempo sobre el valor de pH de la solución

bente también se observaron inclusiones de otra fase en forma de partículas blancas; el análisis puntual por EDS presentó la siguiente composición química: 28.1 ± 6.5 % TiO_2 , 14.5 ± 5.1 % K_2O , 4.5 ± 0.6 % SiO_2 , 47.8 ± 3.1 % PbO . Por otro lado, el análisis de EDS reveló que los cristales del adsorbente también presen-

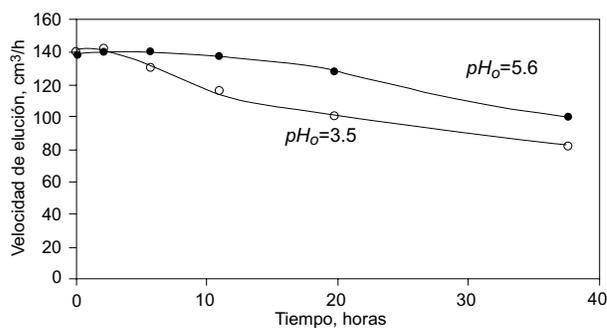


Fig. 3. Influencia del tiempo sobre la velocidad de elución

taron Pb : 78.1 ± 2.5 % TiO_2 , 17.7 ± 2.1 % K_2O , 3.5 ± 0.5 % SiO_2 , 1.8 ± 0.3 % PbO . La composición química general del adsorbente antes y después de filtración de la solución 1, se presenta en el **cuadro I**.

El adsorbente utilizado por 40 horas y posteriormente sinterizado ($1100^\circ C$, 1 h) mostró una estructura formada por cristales de forma acicular

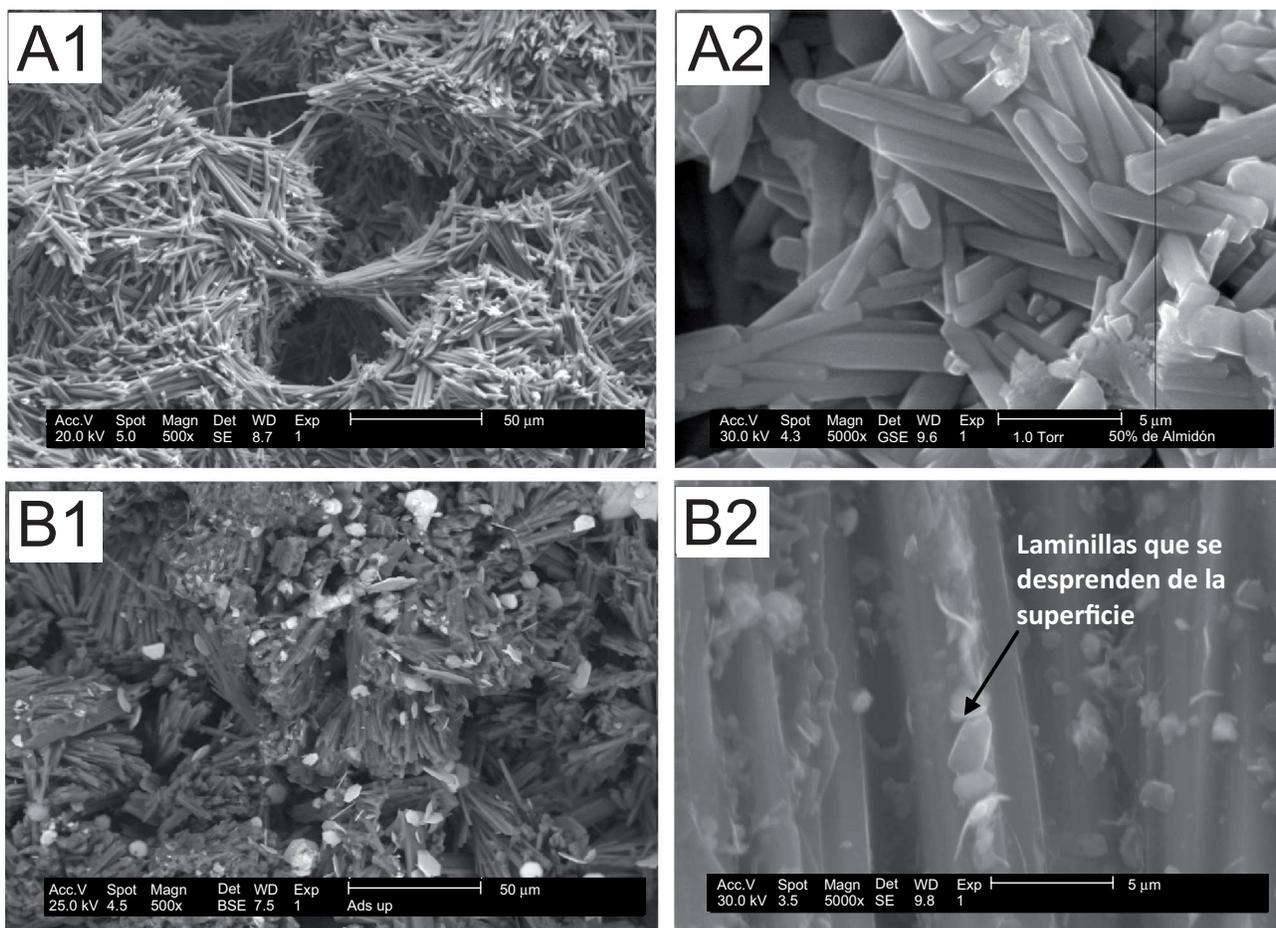


Fig. 4. Imágenes MEB del adsorbente antes (A) y después (B) del proceso de adsorción de plomo (tiempo de 100 horas). Magnificación 500X (1) y 5000X (2)

(agujas), similares a la estructura previa a la sinterización (**Figs. 4 y 5**). El patrón DRX (**Fig. 5**) mostró que la fase cristalina principal observada antes y después de las pruebas de adsorción fue el tetratitanato de potasio dopado con SiO_2 (estructura de hexatitanato de potasio). Sin embargo, la muestra tratada térmicamente a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ mostró reflexiones pequeñas de titanato de plomo.

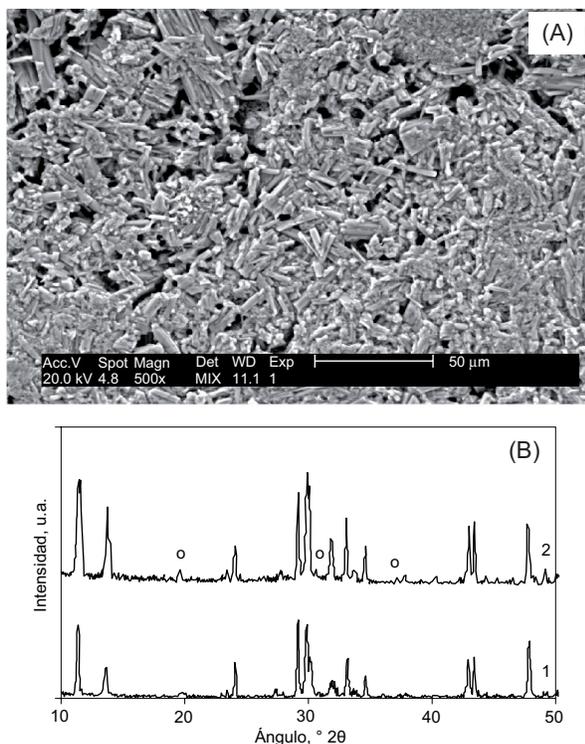


Fig. 5. Imagen MEB del cerámico sinterizado a base del adsorbente saturado durante 38 horas (A) y patrones de DRX del mismo cerámico (B) antes (1) y después (2) de su tratamiento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Las reflexiones principales son de $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y las de PbTiO_3 marcadas como (o)

Es importante notar que los contenidos de PbO en el adsorbente saturado ($10.8 \pm 4.6\%$) y en el cerámico sinterizado con el adsorbente saturado ($10.9 \pm 3.2\%$) son muy similares y la diferencia está dentro del intervalo de error sistemático. Esto confirma que el PbO no se volatilizó durante el procesamiento térmico y por ende no hay riesgos de contaminación ambiental durante la sinterización del material cerámico.

Las muestras cerámicas obtenidas presentaron alta resistencia a la compresión de $280 \pm 22\text{ MPa}$. El análisis de la solución, obtenida después de las pruebas de resistencia química en medios acuosos (agua a

$96\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$), mostró contenidos muy bajos de Pb con concentraciones menores a 0.002% , indicando que el material sinterizado no representa riesgo alguno a la salud humana por efectos de lixiviación.

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos confirman que el adsorbente basado en tetratitanato de potasio modificado con SiO_2 (con estructura similar al hexatitanato de potasio) promueve la remoción de los iones de plomo de soluciones acuosas. La mayor efectividad de remoción se obtuvo en la solución 1, ligeramente ácida ($\text{pH}_0\ 5.6$). Para explicar la acción del adsorbente investigado, se necesita considerar el mecanismo de interacción entre el titanato de potasio modificado y las soluciones que contienen Pb , con diferente pH .

Es bien sabido que la especiación química de Pb en soluciones acuosas depende del pH (Dean *et al.* 1972). En soluciones ácidas ($\text{pH} < 5$) los iones de Pb^{2+} predominan; para pH de 5 a 6, las soluciones poseen un alto contenido de iones de PbOH^+ , además de Pb^{2+} . En soluciones con $\text{pH} > 6$ se favorece la precipitación de Pb(OH)_2 .

El adsorbente investigado posee una alta velocidad de hidrólisis y se transforma a su forma hidratada (Zheng *et al.* 1998, Nunes *et al.* 2006), incrementando así el valor del pH y la concentración de los iones K^+ en la solución acuosa. En la primera etapa de interacción del adsorbente con la solución de sales de plomo, pueden apreciarse dos procesos paralelos: la adsorción de los iones de Pb^{2+} y PbOH^+ en la superficie interna de los cristales de titanato de potasio así como la hidrólisis del titanato de potasio. Después de la adsorción de los iones de Pb^{2+} , éstos participan en un proceso de intercambio iónico con los cationes de K^+ que se encuentran localizados entre los canales de los cristales del adsorbente (**Fig. 6**). Por otro lado, el incremento del pH de la solución acuosa favorece la precipitación de Pb(OH)_2 entre los poros de transporte del adsorbente.

El contacto del adsorbente con la solución acuosa de Pb durante el proceso de adsorción, promueve una degradación superficial causada por saturación, transformando la estructura y la morfología de sus cristales. Para tales fenómenos es posible considerar las siguientes causas. La hidrólisis del titanato de potasio dopado con SiO_2 es mucho más rápida en comparación con el hexatitanato de potasio, debido a que los tetraedros de SiO_2 , que se localizan en lugar de los octaedros de TiO_6 (**Fig. 6**), se transforman en silicatos de potasio solubles en agua. Esto favorece la degradación de la

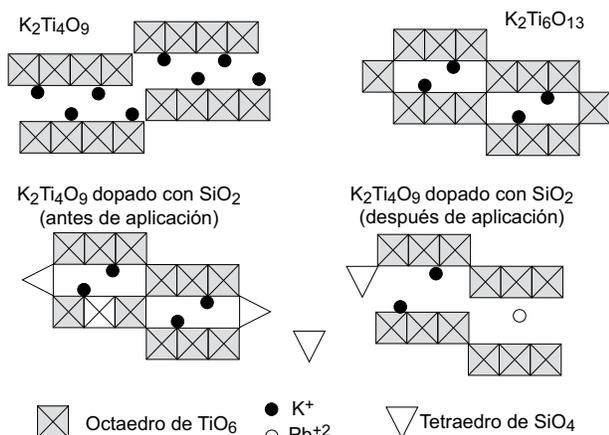


Fig. 6. Modelo estructural de los titanatos que existen o aparecen en el adsorbente por su aplicación en soluciones de Pb

estructura del adsorbente, incrementando el tamaño de los canales (mesoporos) en los cristales de titanato de potasio. También se promueve la disminución del contenido de SiO_2 en la composición de las fibras del adsorbente (la relación TiO_2/SiO_2 aumenta de 7.5 a 17) y el incremento en el diámetro de los cristales del titanato de potasio (Fig. 4). La capa superficial de los cristales del adsorbente se satura con iones de Pb^{2+} , que gradualmente se degrada, formando laminillas que se desprenden de la superficie (Fig. 4). Las láminas desprendidas, junto a las partículas de $Pb(OH)_2$ y a los silicatos de potasio disueltos en la solución, forman las partículas brillantes observadas en los poros de transporte (Fig. 4), lo que se confirma con la presencia de TiO_2 , K_2O y SiO_2 además de un alto contenido de PbO . Los procesos mencionados promueven la degradación del sistema de poros de transporte en la estructura del adsorbente (Fig. 4B1) y, aunque la superficie específica del adsorbente aumenta por la apertura de algunos canales de los cristales, se disminuye la efectividad de remoción del plomo debido a la disminución de la velocidad de paso de fluido a través del adsorbente.

Para soluciones ligeramente ácidas (pH 5-6), el adsorbente mantiene su efectividad durante un periodo mayor a 40 horas; en el caso de soluciones fuertemente ácidas (pH 3.6), la velocidad de hidrólisis y de degradación estructural del adsorbente es mucho más rápida, lo que reduce la velocidad de filtración (Fig. 3) y disminuye la efectividad de la remoción del Pb a periodos cortos de dos horas (Fig. 1).

Es conocido que los adsorbentes tradicionales pueden reutilizarse después de someterlos a procesos de regeneración en soluciones ácidas (Dean *et al.* 1972, Villora *et al.* 2004); sin embargo, el confinamiento de las descargas de soluciones saturadas de

plomo obtenidas durante la regeneración es un problema serio. Para el caso del adsorbente investigado, la degradación estructural que experimenta durante su saturación no permite su regeneración mediante tratamientos en soluciones ácidas; sin embargo, este adsorbente posee algunas ventajas en comparación con otros. Los resultados indicaron que el adsorbente saturado puede usarse en la manufactura de materiales cerámicos con altas propiedades mecánicas y alta resistencia química (baja lixiviación de Pb). Los cerámicos así producidos no son peligrosos porque el Pb se integró en su estructura como $PbTiO_3$ (sustancia de alta resistencia química). Además, este tipo de materiales puede encontrar un gran número de aplicaciones prácticas.

CONCLUSIONES

El adsorbente cerámico con base en el titanato de potasio dopado con sílice, producido en forma granulada y aplicado en las columnas de adsorción, promueve la remoción de plomo de las soluciones ácidas y ligeramente ácidas. El mecanismo de remoción de plomo incluye una combinación de los procesos de adsorción, intercambio iónico y coprecipitación de plomo. Durante el tiempo de contacto continuo, la estructura de gránulos del adsorbente se degrada, disminuyendo la velocidad de elución de solución acuosa; sin embargo, esto no influye en la efectividad de remoción de plomo. Después de su aplicación, el adsorbente puede ser utilizado en la fabricación de materiales cerámicos no peligrosos y de alta resistencia mecánica, los cuales son útiles para diversas aplicaciones prácticas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México), mediante el proyecto SEP-CONACyT-2006 No. 54883 y la beca otorgada a M.A. Aguilar-González (becario 201784).

REFERENCIAS

- Aguilar M.A., Gorokhovskiy A., Aguilar. A. y Escalante. J.I. (2008). Síntesis y caracterización de adsorbentes cerámicos basados en polititanatos de potasio y vidrio $SiO_2-B_2O_3-R_2O-Al_2O_3$. Bol. Soc. Esp. Ceram. 47, 29-34.

- Dean J.G., Bosqui F.L. y Lanouette K.H. (1972). Removal of heavy metals from waste-water. *Env. Sci. Tech.* 6, 518-524.
- Gorokhovskiy A.V., Escalante. J.I., Sánchez. T. y Gutiérrez C.A. (2004). Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO₂ with molten mixtures of KNO₃ and KOH. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 3541-3546.
- Gupta V.K., Ali S. y Mohan I.D. (2003). Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *J. Coll. Inter. Sci.* 265, 257-264.
- Han R.P., Zou W.H., Zhang Z.P., Shi J. y Yang J.J. (2006). Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand - I. Characterization and kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 137, 384-395.
- Klein M. (1985). Filtering device for treating contaminated aqueous solutions. US patent 4505823. 11 pp.
- Magalhaes L., Gouveia A. y Fernandes R. (2001). Synthesis of new compounds involving layered titanates and niobates with copper. *J. All. Comp.* 319, 94-99.
- Mishra S.P. y Srinivasu N. (1993). Ion exchangers in radioactive waste management. Part VI: radiotracer studies on adsorption of barium ions on potassium titanate. *Radiochim. Acta* 61, 47-52.
- Mishra S. P. y Upadhyaya S. (1995). Rapid and efficient removal of Hg(II) from aqueous solutions by potassium hexa-titanate. A radiotracer study. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 189, 247-256.
- Mishra S.P., Singh V.K. y Tiwari D. (1998). Radiotracer technique in adsorption study: Part XVII. Removal behaviour of alkali metal (K and Li) titanates for Cd(II). *Appl. Radiat. Isot.* 49, 1467-1475.
- Moon J.K., Kim H.T., Shul Y.G., Lee E. H. y Yoo J.H. (2000). Ion exchange behavior of potassium titanate for mixed solution of Sr and Cs. *Hwahak Konghak* 38, 847-852.
- Nunes L.M., Cardoso V. de A. y Airoidi C. (2006). Layered titanates in alkaline, acidic and intercalated with 1,8-octyldiamine forms as ion-exchangers with divalent cobalt, nickel and copper cations. *Mat. Res. Bull.* 41, 1089-1096.
- Paulino A.T., Tessari J.A., Nogami E.M., Lenzi E. y Nozaki J. (2005). Lipid increase induced by lead accumulation in tilapia *Oreochromis niloticus* B. *Environ. Contam. Tox.* 75, 42-49.
- Paulino A.T., Minasse F.A.S., Guilherme M.R., Reis A.V., Muniz E.C. y Nozaki J. (2006). Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. *J. Coll. Inter. Sci.* 301, 479-487.
- SEMARNAP (1997). NOM-001-ECOL-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Diario Oficial de la Federación. 06/01/1997
- Tan S., Liu T., Qi H. y Zhang Y. (2005). Study on the adsorption of heavy metal ions in wastewater with potassium tetratitanate whiskers. *Bull. Chin. Ceram. Soc.* 24, 50-52.
- Villora J. M., Callejas P. y Barba M.F. (2004). Influencia de procesamiento de materiales cerámicos en su comportamiento como adsorbente de iones de aguas industriales. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 43, 75-79.
- Zheng S., Yin D., Miao W. y Anderson G. K. (1998). Cr(IV) photoreduction catalised by ion-exchangeable layered compounds. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 117, 105-109.