



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ADSORCIÓN DE Pb(II) PRESENTE EN SOLUCIÓN
ACUOSA SOBRE HIDROXIAPATITAS DE CALCIO,
ESTRONCIO Y BARIO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

ING. JAQUELINE VILCHIS GRANADOS

DIRIGIDO POR:

DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ

DR. FRANCISCO GRANADOS CORREA



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO; AGOSTO 2013



Universidad Autónoma del Estado de México
UAEM

Facultad de Química



3° (EV. DE GRADO)
OFICIO NO 296/2013

Toluca, México, 05 de julio de 2013

P. DE MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES
JAQUELINE VILCHIS GRANADOS
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

FIRMA

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz
PRESIDENTE

Dra. Patricia Balderas Hernández
SECRETARIO

Dr. Víctor Varela Guerrero
PRIMER VOCAL

Dra. Gabriela Roa Morales
SEGUNDO VOCAL

Dr. Francisco Granados Correa
TERCER VOCAL

Dra. Araceli Amaya Chávez
SUPLENTE

Dra. Edith Erielia Gutiérrez Segura
SUPLENTE

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO

"2013, 50 Aniversario Luctuoso del Poeta Heriberto Enríquez"

M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA



U. A. E. M.
FACULTAD DE QUIMICA
DIRECCION

c.c.p.Archivo

Paseo Colón, Esq. Paseo Tollocan, Toluca Estado de México. Tel. y Fax (01 722) 217-51-09 y 217-38-90.
e-mail: fquimica@uaemex.mx

Agradecimientos

A mis directores de tesis el Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz y el Dr. Francisco Granados Correa, por el apoyo brindado, su disposición, comprensión y paciencia durante la realización de esta investigación.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) y al departamento de química por las facilidades prestadas para la realización de esta investigación.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) por las facilidades brindadas para esta investigación.

Al consejo de ciencia y tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado a través de la beca No.410773.

Dedicatorias

A mis padres

Gracias con todo el corazón, ya que gracias a sus conocimientos, confianza y cariño pude lograr mis metas y continuar por el buen camino, aplaudiendo mis logros, corrigiendo mis errores, por siempre apoyarme y darme todo su amor.

A mis hermanos

Con mucho amor, aprecio y admiración por el gran apoyo que me han brindado.

A mis sobrinos

Los quiero mucho por tener un alma angelical y por ser una fuente inmensa de alegría.

A la familia Jiménez Vilchis

Gracias por dejarme ser parte de su familia y abrirme las puertas de su casa.

A Jesus Enrique Arreola Leyva

Por el amor, comprensión y paciencia brindada en los buenos y malos tiempos gracias por estar a mi lado.

EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA GERENCIA DE CIENCIAS BÁSICAS DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES (ININ), DENTRO DEL PROYECTO CB-904 “DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y FISICOQUÍMICAS DE SÓLIDOS DE INTERÉS NUCLEAR Y AMBIENTAL”, Y EN LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO DENTRO DEL PROYECTO UAEM-CONACYT 153828/2011. TAMBIEN SE CONTÓ CON EL APOYO ECONÓMICO DE LA BECA CONACYT NÚMERO 410773.

ESTE TRABAJO FUE REGISTRADO CON EL TÍTULO “ADSORCIÓN DE Pb(II) PRESENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO HIDROXIAPATITAS DE CALCIO, ESTRONCIO Y BARIO” ANTE LA SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS AVANZADOS”.

EL PROYECTO SE INSCRIBE EN LA LÍNEA DE PREVENCIÓN, EFECTOS Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL EN EL ÁREA DE CALIDAD AMBIENTAL DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UAEM.

CONTENIDO

LISTA DE ACRÓNIMOS VIII

RESUMEN X

ABSTRACT XI

INTRODUCCIÓN XII

1. ANTECEDENTES 2

1.1 CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR METALES PESADOS 2

1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL PLOMO 3

 1.2.1 Aplicaciones del plomo en la tecnología..... 3

 1.2.2 Toxicidad de plomo 4

 1.2.3 Fuentes potenciales de exposición al plomo 4

 1.2.4 Límites permisibles de plomo 4

1.3 ADSORCIÓN 5

 1.3.1 Tipos de adsorción 6

 1.3.2 Parámetros que influyen en un proceso de adsorción 6

 1.3.3 Efecto del tiempo de contacto 6

 1.3.3.1 Modelo de pseudo primer orden 7

 1.3.3.2 Modelo de pseudo segundo orden 7

 1.3.3.3 Modelo de Elovich..... 8

 1.3.3.4 Modelo de Difusión intrapartícula..... 8

 1.3.4 Efecto de la concentración del adsorbato..... 9

 1.3.4.1 Modelo de Freundlich 9

 1.3.4.2 Modelo de Langmuir 10

 1.3.4.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich 10

 1.3.4.4 Modelo de Temkin 11

 1.3.5 Efecto de la temperatura 11

1.4. MATERIALES ADSORBENTES 12

 1.4.1 Hidroxiapatita 12

1.4.2 Caracterización de los materiales.....	13
1.4.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	13
1.4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	13
1.4.2.3 Análisis semicuantitativo elemental (EDS).....	14
1.4.2.4 Espectroscopia infrarrojo (IR).....	14
1.4.2.5 Estudios de fisisorción de N ₂	15
1.4.2.6 Dimensión fractal (D _f).....	15
1.4.2.7 Grupos oxidrilos superficiales	15
2. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	18
2.1. JUSTIFICACIÓN.....	18
2.2 HIPÓTESIS	18
2.3 OBJETIVOS.....	19
2.3.1 Objetivo general.....	19
2.3.2 Objetivos particulares.....	19
3. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	21
3.1 SÍNTESIS DE LAS HIDROXIAPATITAS DE CALCIO, ESTRONCIO Y BARIO	22
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS HIDROXIAPATITAS DE CALCIO, ESTRONCIO Y BARIO.....	23
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	23
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	23
3.2.3 Análisis semicuantitativo elemental (EDS).....	24
3.2.4 Espectroscopia infrarrojo (IR).....	24
3.2.5 Estudios de fisisorción de N ₂	24
3.2.6 Dimensión fractal.....	24
3.2.7 Grupos oxidrilos superficiales	25
3.3 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE Pb(II) EN LAS HIDROXIAPATITAS DE CALCIO, ESTRONCIO Y BARIO	26
3.3.1 Efecto del tiempo de contacto	26
3.3.2 Efecto de la concentración del adsorbato.....	27
3.3.3 Efecto de la temperatura.....	27
4. RESULTADOS.....	30

4.1 ARTÍCULO PUBLICADO.....	31
4.1 ARTÍCULO ENVIADO	37
5. DISCUSIÓN GENERAL	66
6. CONCLUSIONES.....	68
REFERENCIAS	69

Índice de figuras

Figura 1. Proceso de adsorción de un adsorbato en la superficie de un adsorbente.....	5
Figura 2. Diagrama de flujo experimental	21

Índice de tablas

Tabla 1. Características químicas del plomo.....	3
Tabla 2. Materiales utilizados en las síntesis de las hidroxiapatitas	22

LISTA DE ACRÓNIMOS

β	Constante de desorción de equilibrio (g/mg)
ΔG°	Energía libre de Gibbs
ΔH°	Entalpia
ΔS°	Entropía
$1/n$	Constante relacionada con la intensidad de adsorción de adsorbente (mg/g).
b_T	Intensidad de adsorción (kJ/mol).
C_e	Concentración final ó en el equilibrio (mg/L).
C_i	Intersección de la etapa i
C_o	Concentración inicial de Pb(II) en (mg/L)
D_f	Dimensión fractal
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>EDS</i>	Análisis semicuantitativo elemental
<i>IR</i>	Espectroscopia infrarrojo
K	Constante de la capacidad de adsorción del adsorbente (mg/g)
k_1	Constante de velocidad de pseudo primer orden
k_2	Constante de velocidad de pseudo segundo orden.
K_d	Constante de distribución (mL/g)
K_{DR}	Coficiente de actividad relacionada con la energía de adsorción (mol ² /kJ ²)
k_{ip}	Parámetro de velocidad de la etapa i (mg/g min ^{-1/2})
K_L	Constante de Langmuir (L/mg).
K_T	Capacidad adsorción (L/mg)
m	Masa seca del adsorbente (g)
<i>MEB</i>	Microscopía electrónica de barrido
N_{HCl}	Concentración normal del ácido (N)
N_{NaOH}	Concentración normal de la base (N)
p	Presión adsorbida en equilibrio
p°	Presión de saturación de la adsorción

q_e	Cantidad de iones Pb(II) adsorbida en el equilibrio (mg/g)
q_{max}	Máxima capacidad de adsorción (mg/g)
q_t	Cantidad de iones Pb(II) adsorbida en el tiempo t (mg/g)
R	Constante universal de los gases (8.314 kJ/mol K)
r_p	Radio promedio de poro
S_{BET}	Área superficial
t	Tiempo (min)
T	Temperatura absoluta en grados Kelvin
V	Volumen de la solución (L)
V	Volumen de gas adsorbido
V_{HCl}	Volumen normal del ácido (mL)
V_m	Volumen molar
V_{NaOH}	Volumen normal del ácido (mL)
V_{tp}	Volumen total de poro
α	Constante de equilibrio de adsorción (mg/g min)
ε	Potencial Polanyi

RESUMEN

Las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario fueron sintetizadas exitosamente por el método de precipitación química, los polvos obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), análisis elemental semicuantitativo (EDS), espectroscopia infrarroja (IR) y estudios de fisisorción de N₂, de manera complementaria a estas técnicas analíticas, se determinó la dimensión fractal superficial (D_f), y la cantidad de sitios activos superficiales de los materiales sintetizados, con la finalidad de conocer su aplicación como cerámicos para la remediación ambiental del agua. Se estudió la capacidad de adsorción de iones Pb(II) presentes en solución acuosa en las hidroxiapatitas sintetizadas por medio de experimentos tipo lote en función del tiempo de contacto, concentración del adsorbato y temperatura. Las eficiencias máximas de las capacidades de adsorción de plomo fueron de 0.31, 0.32 y 0.26 mg/g para las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario respectivamente, se logró un tiempo de equilibrio de 20 minutos en los tres sistemas sólido-líquido estudiados. Los datos experimentales se ajustaron adecuadamente al modelo de isoterma de adsorción de pseudo-segundo orden, para los tres casos. Por otro lado, los datos experimentales de las hidroxiapatitas de calcio y estroncio se ajustaron a la isoterma de adsorción de Langmuir, indicando que la adsorción fue a través de una monocapa, mientras que en la hidroxiapatita de bario se ajustó a la isoterma de adsorción de Freundlich indicando una adsorción de multicapa. Los parámetros termodinámicos obtenidos durante los estudios de adsorción en función de la temperatura, mostraron procesos de fisisorción, exotérmicos y espontáneos respectivamente. Los resultados obtenidos mostraron que las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario son una alternativa para la adsorción de iones Pb(II) presentes en aguas contaminadas.

ABSTRACT

Calcium, strontium and barium hydroxyapatites were successfully synthesized by chemical precipitation method, the obtained powders were characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), semi-quantitative elemental analysis (EDS), infrared spectroscopy (IR), and N₂ physisorption studies, complementary to these analytical techniques, was determined the surface fractal dimension (D_f), and the amount of surface active sites of the materials, in order to know application as ceramic for water remediation. The ability of Pb(II) ion adsorption present in aqueous solution on the hydroxyapatites synthesized by batch type experiments were studied as a function of contact time, concentration of the adsorbate and temperature. The maximum lead adsorption efficiencies obtained were 0.31, 0.32 and 0.26 mg/g for calcium, strontium and barium hydroxyapatites respectively, achieved an equilibrium time of 20 minutes in the three solid-liquid systems studied. Experimental data were adequately adjusted at the adsorption kinetic model pseudo-second order, for the three cases. Moreover, experimental data of the strontium and calcium hydroxyapatites were adjusted to the Langmuir adsorption isotherm, indicating that the adsorption was through a monolayer, whereas barium hydroxyapatite was adjusted to the Freundlich adsorption isotherm, indicating a multilayer adsorption. The thermodynamic parameters obtained during adsorption studies as a function of temperature showed physisorption, exothermic and spontaneous processes respectively. The results showed that the calcium hydroxyapatite, strontium and barium are an alternative for the Pb(II) ion adsorption present in wastewaters.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua constituye un problema ambiental a nivel mundial, la mayor preocupación de la calidad del agua es la presencia de metales pesados, procedentes de diversas fuentes antropogénicas como la industrialización, el crecimiento demográfico y el uso de diversos materiales y/o productos químicos, que causan daños tanto a la salud humana como al ambiente.

Específicamente, la problemática crucial en los mantos acuíferos, es la contaminación debido a el inadecuado tratamiento de las aguas residuales que son descargadas en los cuerpos de agua y que contienen muchos contaminantes tales como los metales pesados: cromo, cadmio, cobalto y plomo entre muchos otros, que son altamente tóxicos para los organismos vivos y que debido a sus propiedades fisicoquímicas no son biodegradables, y pueden almacenarse en organismos individuales, por tal motivo es necesario la eliminarlos de los efluentes.

En México se han encontrado sedimentos y agua contaminada por plomo en los estados de California, Coahuila, San Luis Potosí, Estado de México y Oaxaca, afectando principalmente a los sectores más vulnerables de la sociedad como son los niños y adultos mayores, a través de diversas vías de adsorción, provocando graves daños a la salud que pueden llegar a causar la muerte.

Para el tratamiento de aguas contaminadas y en específico para la remoción de metales pesados, actualmente se utilizan métodos como el intercambio iónico, la ósmosis inversa y la precipitación, pero estos procesos son muy costosos en su operación y mantenimiento. Sin embargo en la última década la adsorción ha sido objeto de muchas investigaciones, las cuales han demostrado que este proceso permite disminuir las cantidades de contaminantes en los efluentes, ya que es un método preciso, altamente efectivo y económico.

El proceso de adsorción emplea diversos materiales orgánicos e inorgánicos como adsorbentes que pueden ser de origen natural o sintético, la selección de un material adsorbente está basada en las características estructurales, químicas, superficiales y morfológicas. Por lo tanto, recientemente se

ha generando un gran interés por la obtención de materiales porosos y con buenas propiedades fisicoquímicas, para ser aplicados en el campo de la tecnología de remoción de contaminantes en medios acuosos.

Dentro de los materiales inorgánicos podemos encontrar a los fosfatos metálicos calcinados con estructura de hidroxiapatita, que son materiales que han demostrado poseer propiedades fisicoquímicas adecuadas para ser empleados como adsorbentes, dentro de estos, las hidroxiapatitas de calcio $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, estroncio $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y bario $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ han demostrado propiedades idóneas para ser empleadas en los proceso de adsorción de contaminantes tóxicos en medio acuoso. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo de investigación fue estudiar la síntesis y caracterización de la hidroxiapatitas de Ca, Sr y Ba y su aplicación en la adsorción de iones Pb(II) presentes en solución acuosa, explicando los mecanismos que intervienen en los sistemas adsorbato-adsorbente.

En la presente investigación, se presentan los antecedentes relacionados con la contaminación de agua por plomo y sus efectos nocivos a la salud, así como el proceso de adsorción considerado como una tecnología para el tratamiento de aguas contaminadas. Se muestran la justificación, la hipótesis, el objetivo general y los objetivos particulares de esta investigación, describiendo la metodología utilizada para la síntesis de los materiales y los procedimientos de las técnicas analíticas empleadas para su caracterización, además de los experimentos de adsorción de plomo en los materiales estudiados, y la aplicación de modelos cinéticos y de isothermas de adsorción reportados en la literatura especializada. Finalmente se expone un artículo publicado y otro por enviar a revistas internacionales indexadas. Ostentando la conclusión general del trabajo.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

Nuestro planeta está constituido principalmente de agua, el 97.5 % de esta agua es salada y del 2.5 % del agua restante, no toda es accesible para el uso humano, solamente un 0.003 %. El agua es indispensable para la vida, pero también un medio fundamental en las actividades económicas y productivas del hombre; es un elemento estratégico en la definición de asentamientos humanos y constituye un factor importante para el desarrollo económico y social, el 23 % de agua que se extrae es utilizada para la generación de energía eléctrica, enfriamiento de plantas de vapor, diversos procesos industriales, mantenimiento y la eliminación de desechos y/o contaminantes (Singha y Das, 2012).

1.1 Contaminación del agua por metales pesados

La contaminación del agua es ocasionada por diferentes factores como la urbanización, la agricultura y la industrialización, los sectores industriales que se caracterizan por la complejidad en los procesos y por el uso de productos tanto químicos como biológicos son la farmacéutica, textil, petroquímica, minera, metal-mecánica, manufacturera y metalúrgica, las cuales son generadoras de residuos tóxicos, debido al inadecuado tratamiento de las descargas residuales en los cuerpos de agua (Ricordel *et al.*, 2001; Turgut 2003).

La contaminación del agua es ocasiona por la adición de algún material o sustancia tóxica que modifique la composición y/o condición natural del agua, afectando la salud humana y al ambiente. Algunos de los principales contaminantes del agua son los metales pesados debido a que son considerados nocivos en bajas concentraciones, por tener una densidad elevada, no pueden ser degradados y presentan un grado de toxicidad significativa hacia el ser humano (Mart *et al.*, 1982; Mathialagan y Viraraghavan, 2003). Algunos de los metales pesados que se encuentran en las aguas contaminadas son: cadmio, cobalto, cobre, cromo, plomo, entre otros (Tillman *et al.*, 2005), cabe destacar al plomo por ser un elemento clasificado como altamente tóxico.

1.2 Características físico-químicas del plomo

El plomo es un metal gris-azulado inorgánico que se encuentra naturalmente en pequeñas cantidades en la corteza terrestre, que es particularmente peligroso. En la Tabla 1 se muestran las características químicas del plomo.

Tabla 1. Características químicas del plomo

<i>Nombre</i>	<i>valor</i>
Número atómico	82
Valencia	2,4
Estado de oxidación	2+
Electronegatividad	1.9
Radio covalente (Å)	1.47
Radio iónico (Å)	1.20
Radio atómico (Å)	1.75
Masa atómica (g/mol)	207.19
Densidad (g/mL)	11.4
Punto de ebullición (°C)	1725
Punto de fusión (°C)	327.4

1.2.1 Aplicaciones del plomo en la tecnología

La gran parte de plomo presente en los efluentes, proviene de las actividades tecnológicas como la minería y la manufactura industrial, en solución acuosa presenta un estado de oxidación +2, que es el más estable. El plomo tiene muchos usos diferentes, se usa en la fabricación de baterías, municiones, productos de metal (soldaduras y cañerías) y en láminas de protección contra los rayos X (Albert, 1988; Chand y Pakade, 2013).

1.2.2 Toxicidad de plomo

La toxicidad del plomo en el hombre, puede afectar a los órganos y sistemas en el cuerpo humano, siendo el sistema nervioso el más sensible, por otro lado aumenta la presión sanguínea y causa anemia. La exposición a niveles altos de plomo puede dañar seriamente el cerebro, los riñones y hasta causa la muerte, en particular su exposición aguda causa la enfermedad llamada saturnismo (Gupta y Ali, 2004; Memon *et al.*, 2005).

1.2.3 Fuentes potenciales de exposición al plomo

La exposición al plomo ocurre por diferentes fuentes como en las industrias, tuberías de plomo, polvo en las casas, pinturas, utensilios de barro vidriado y automóviles. Sin embargo los datos no se encuentran disponibles sobre todo en el ámbito industrial. El plomo se utiliza en diversos países con varios propósitos industriales como las pinturas, la soldadura, el barniz, la manufactura de baterías y como un aditivo para la gasolina. Por lo tanto las vías de exposición que resultan son el aire, la comida, el agua, el polvo, el suelo y la pintura. En México las industrias y el uso del barro vidriado son las principales fuentes de exposición, afectando a los sectores más vulnerables como son los niños y personas de la tercera edad (Villalobos *et al.*, 2009; Osuna-Martínez *et al.*, 2011; Soto-Jiménez y Flegal, 2011).

1.2.4 Límites permisibles de plomo

En México se establecieron los límites permisibles para la concentración de plomo en agua, con la finalidad de resguardar la salud de los seres humanos, dichos estándares están regidos por las siguientes Normas Oficiales Mexicanas.

- NOM-001-SEMARNAT-1996: establece que el límite máximo permisible de plomo en las descargas de aguas residuales en efluentes y bienes nacionales para uso público urbano es de 0.2 mg/L.

- NOM-002-SEMARNAT-1996: determina la descarga de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Establece que el promedio mensual de descarga del plomo es de 1 mg/L.
- NOM-003-SEMARNAT-1997: el límite permisible de plomo aguas residuales tratadas para reusó en el servicio público, es de 0.01mg/L.

1.3 Adsorción

La adsorción se refiere al proceso de adhesión de átomos iones o moléculas de una sustancia (liquida o gaseosa) sobre una superficie sólida, como se observa en la Figura 1. La sustancia que se deposita en la fase líquida se llama *adsorbato*, y la sustancia en cuya superficie se realiza la adsorción, *adsorbente* (Warren *et al.*, 1998). En un sistema de adsorción sólido-líquido se emplea como material sólido a un material adsorbente, en años recientes se han investigado una gran cantidad de nuevos materiales adsorbentes que incluyen carbón activado, zeolitas, aluminosilicatos, arcillas, fosfatos calcinados y óxidos metálicos porosos, entre otros (Ambe, 1989; Kim *et al.*, 2002).

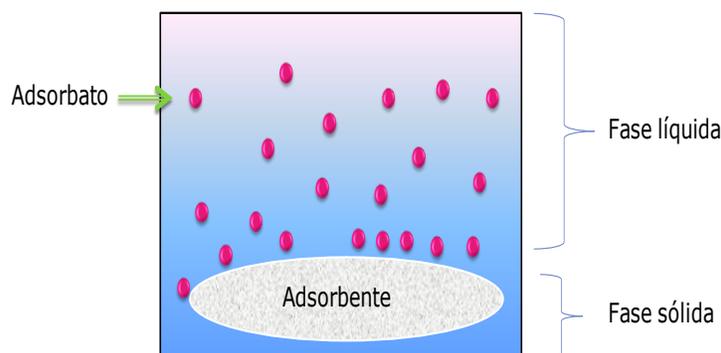


Figura 1. Proceso de adsorción de un adsorbato en la superficie de un adsorbente

Los materiales antes mencionados presentan altas áreas específicas (mayores a 100 m²/g) y son por lo tanto porosos por lo que han demostrado ser efectivos para el tratamiento de desechos tóxicos presentes en solución acuosa, ya que tienen afinidad por ciertos iones, han mostrado alta

resistencia a la degradación, a las altas temperaturas y a niveles altos de radiación ([Cruz y Bulbulian, 2004](#)).

1.3.1 Tipos de adsorción

En la actualidad se reconocen dos tipos principales de adsorción ([Treybal, 2005](#)):

- Fisisorción: la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química y es cuando se presenta solo una unión.
- Quimisorción: la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación para dar lugar a una especie distinta.

1.3.2 Parámetros que influyen en un proceso de adsorción

El proceso de adsorción depende de varios parámetros fisicoquímicos en los cuales se lleva cabo la adsorción (tiempo de contacto entre las fases, concentración del adsorbato, y temperatura del sistema), así como de las características estructurales, superficiales y texturales del material adsorbente ([Cortés *et al.*, 2004](#); [Granados-Correa y Jiménez-Reyes, 2011](#)). A continuación se describen de manera general los parámetros fisicoquímicos que afectan un proceso de adsorción.

1.3.3 Efecto del tiempo de contacto

El efecto del tiempo de agitación ó contacto entre las fases sólido-líquido en un proceso de adsorción, es un factor importante que influye en las características de estos procesos, ya que determinan la distribución de equilibrio del adsorbato y adsorbente, estableciendo el tiempo de equilibrio y describiendo su cinética. Existe una gran cantidad de modelos cinéticos reportados en la literatura especializada, sin embargo los modelos cinéticos mas probados en estos sistemas son los de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula. En general,

la capacidad de adsorción de iones metálicos Pb(II) en un adsorbente se puede calcular basado en el principio de transferencia de masa de acuerdo a la ecuación (1).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (1)$$

donde q_e es la cantidad de iones Pb(II) adsorbida en el equilibrio (mg/g), V es el volumen de la solución (L), m es la masa seca del adsorbente (g), C_o es la concentración inicial de Pb(II) en (mg/L), y C_e es la concentración final ó en el equilibrio (mg/L).

1.3.3.1 Modelo de pseudo primer orden

El modelo cinético de pseudo primer orden se basa principalmente en la capacidad de adsorción del adsorbente y la determinación de la velocidad del proceso de adsorción. Esto es comúnmente utilizado para sistemas homogéneos que proponen un proceso de adsorción física, descrito por la ecuación de Lagergren, la forma lineal de este modelo se presenta en la ecuación (2), descrita por Ho y Wang (Ho y Wang, 2004), donde q_e y q_t son la cantidad de Pb(II) adsorbido en el adsorbente en equilibrio (mg/g), en el tiempo t y k_1 es la constante de velocidad de pseudo primer orden.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

1.3.3.2 Modelo de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden asume un proceso de adsorción química, atribuido a la distribución de las fuerzas de valencia o intercambio de electrones entre adsorbato y adsorbente, por lo tanto, asignando una efectiva capacidad de adsorción, la cual es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente (Ho et al., 2001; Ho, 2006). Su ecuación lineal (ecuación. (3)) se muestra a continuación

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (3)$$

donde q_e y q_t es la cantidad de Pb(II) adsorbido en el adsorbente en equilibrio (mg/g), en el tiempo t y k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden.

1.3.3.3 Modelo de Elovich

El modelo cinético de Elovich se aplica a los sistemas de adsorción heterogéneos sólido-líquido, este modelo es adecuado para aplicaciones generales que tienen una cinética de quimisorción y cubre una amplia gama de adsorciones lentas (Heidari *et al.*, 2009), su ecuación lineal (ecuación (4)) se describe a continuación:

$$q_t = \beta \ln(\alpha) + \beta \ln t \quad (4)$$

donde q_t es la cantidad de Pb(II) adsorbido en el adsorbente en el tiempo t (mg/g), α es la constante de equilibrio de adsorción (mg/g min) y β es la constante de desorción de equilibrio (g/mg).

1.3.3.4 Modelo de Difusión intrapartícula

El método de difusión intrapartícula es un proceso de múltiples etapas que implica el transporte de moléculas de soluto de la fase acuosa a la superficie de las partículas sólidas y posteriormente la difusión de las moléculas de soluto en el interior de los poros, lo cual es probable que sea un proceso lento basado en la teoría de la velocidad propuesta por Webber y Morris (Webber y Morris, 1963) y su ecuación lineal se muestra a continuación (ecuación (5)):

$$q_t = k_{ip} \sqrt{t} + C_i \quad (5)$$

donde q_t es la cantidad de iones Pb(II) adsorbidos a un tiempo t (mg/g), y k_{ip} es el parámetro de velocidad de la etapa i (mg/g min^{-1/2}), calculada a partir de la pendiente de la línea recta de q_t vs $t^{1/2}$. C_i es la intersección de la etapa i , da una idea sobre el espesor de la capa límite, es decir, cuanto mayor sea la intersección, mayor es el efecto de capa límite.

1.3.4 Efecto de la concentración del adsorbato

Los datos experimentales sobre el efecto de la concentración del adsorbato nos permiten estudiar una isoterma. La isoterma es una ecuación que expresa la relación existente en el equilibrio, a temperatura constante que existe entre la concentración del adsorbato en la fase líquida y la adsorbida por la superficie del adsorbente. En la actualidad se presentan diferentes tipos de isotermas de adsorción donde las más comunes se obtienen para sistemas donde la deposición de una capa simple de moléculas (monocapa), pero ocasionalmente se forman multicapas, por lo anterior se utilizan diferentes modelos más complejos para la adecuada descripción de las isotermas, como son las isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich y Temkin (Cooney, 1999).

1.3.4.1 Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich es una ecuación matemática que establece una conexión del adsorbato y el adsorbente que comprende la superficie heterogénea, la distribución exponencial de los sitios activos y sus energías, donde la saturación no es infinita lo que indica una cobertura de la superficie a través de múltiples capas, si $1/n < 1$ indica que la capacidad de adsorción está ligeramente suprimida en equilibrio inferior (Hasany *et al.*, 2002), la ecuación lineal que describe este modelo se presenta a continuación.

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k \quad (6)$$

En donde q_e es la cantidad de Pb(II) adsorbida en el equilibrio (mg/g), C_e es la concentración de equilibrio de Pb(II) en solución (mg/L), k es una constante de la capacidad de adsorción del

adsorbente (mg/g) y $1/n$ es constante relacionada con la intensidad de adsorción de adsorbente (mg/g).

1.3.4.2 Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir es ampliamente utilizada en muchos procesos de adsorción, ya que describe la adsorción de moléculas sobre superficies, que tiene una estructura homogénea en la que los sitios de adsorción son adecuados y equivalentes energéticamente, este modelo sugiere que el adsorbente tiene una capacidad de adsorción finita por lo tanto, tiende a la formación de una monocapa de saturación (Langmuir, 1918), este modelo está representado por la siguiente ecuación lineal:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (7)$$

donde C_e es la concentración de equilibrio de iones Pb(II) en solución (mg/L), q_e es la cantidad de iones Pb(II) adsorbida en el equilibrio (mg/g), q_{max} es la máxima capacidad de adsorción (mg/g) y K_L es la constante de Langmuir (L/mg).

1.3.4.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich

La isoterma de adsorción Dubinin-Radushkevich (*D-R*) determina la presencia de los sólidos microporosos donde se forma una monocapa en la superficie a consecuencia del proceso de adsorción, se aplica la teoría de Polanyi que propone el potencial de adsorción en las superficies no porosas para determinar si la naturaleza de adsorción es física ó química mediante la determinación de su energía de promedio de adsorción (E_{ads}) (Dubinin, 1955; Foo y Hameed, 2010) y la forma lineal de este modelo es:

$$\ln C_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (8)$$

donde C_e es la cantidad de iones adsorbidos en la superficie adsorbente (mg/L), q_{max} es la máxima capacidad de adsorción (mg/g), K_{DR} es el coeficiente de actividad relacionada con la energía de adsorción (mol^2/kJ^2) y ε es el potencial Polanyi.

1.3.4.4 Modelo de Temkin

Este modelo de isoterma asume que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de enlace, hasta cierto acoplamiento máxima de la energía de enlace (Johnson *et al.*, 1995; Kim *et al.*, 2004), la ecuación (9) representa su expresión lineal:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln k_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (9)$$

donde, R es la constante universal de los gases 8.314 kJ/mol K , K_T es la capacidad adsorción (L/mg) y b_T está relacionada con la intensidad de adsorción (kJ/mol).

1.3.5 Efecto de la temperatura

Desde el punto de vista práctico, los parámetros termodinámicos provén información de todo el proceso de adsorción. La velocidad de reacción, la cantidad de iones adsorbidos sobre el sólido y la difusión de los iones en los poros del adsorbente son controladas por la temperatura. En general, los parámetros termodinámicos expresan las alteraciones en la energía y su distribución en los procesos de adsorción, que tienen lugar cuando pasa de un estado inicial definido a un estado final de equilibrio. Al estudiar el efecto de la temperatura, es posible determinar los parámetros termodinámicos que interviene, como son la entalpía (ΔH°), entropía (ΔS°) y la energía libre de Gibbs (ΔG°) que permiten generalmente determinar la naturaleza y el tipo de mecanismo de adsorción que predomina en cada sistema (Malkoc *et al.*, 2006).

1.4. Materiales adsorbentes

En la última década los materiales inorgánicos y/o sintéticos, han sido considerados como posibles materiales adsorbentes, debido a sus características químicas, estructurales y superficiales, siendo aplicadas en los procesos de desmineralización del agua y adsorción de metales pesados presentes en solución acuosa, además de que poseen estructuras porosas que favorecen a la adsorción de muchos cationes y aniones (Reynolds, 1992).

Un material adsorbente debe cumplir con varios parámetros químicos, estructurales, morfológicos y superficiales para que puedan ser considerados como posibles materiales adsorbentes, entre los más importantes están: una alta área superficial, un alto volumen promedio de poro, debe ser preferiblemente rugoso para incrementar la densidad de sitios activos superficiales y aunado a estas, existen otros parámetros que nos permiten establecer su resistencia a diversas condiciones como acides, cambios bruscos de temperatura y afinidad hacia aniones o cationes, por tanto un material adsorbente debe ser caracterizado con la intención de conocer todos estos parámetros que nos ayudan a entender cómo se puede llevar a cabo un proceso de adsorción.

Actualmente existe una gran cantidad de materiales inorgánicos empleados como adsorbentes, entre los cuales se encuentran: carbón activado, óxidos metálicos, carbonatos e hidroxiapatitas, siendo estos últimos de gran interés para esta investigación. Las hidroxiapatitas, han mostrado ser materiales inorgánicos con gran capacidad de adsorción de contaminantes en medios acuosos (Corbridge, 1985; Andronescu *et al.*, 2002; Moore *et al.*, 2003).

1.4.1 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita es un fosfato metálico calcinado con fórmula química $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ con cationes metálicos $M= Ca, Sr$ y Ba , esta presenta una estructura cristalina hexagonal como fase apatita, la hidroxiapatita puede ser obtenida naturalmente de minerales presentes en las metamorfosis de la rocas, suelos, cascarones de huevo y esqueletos de animales y/o sintéticamente por diversos métodos químicos como lo son: el sol-gel, hidrotermales y precipitación química

(Manso *et al.*, 2000; Mostafa, 2005; Rhaiti *et al.*, 2012). Específicamente la hidroxiapatita de calcio $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, es ampliamente reconocida como un potencial biocerámico para aplicaciones dentales y ortopédicas ya que ha sido ampliamente usada como un sustituto de hueso debido a sus componentes minerales que son similares a los de los huesos y dientes (Smiciklas *et al.*, 2000; Andronescu *et al.*, 2002). Por otra parte las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, son materiales que pueden poseer capacidad de adsorción de acuerdo sus propiedades químicas y estructurales (Liu, 2001; Papargyris *et al.*, 2002).

1.4.2 Caracterización de los materiales

Es necesario conocer las características estructurales, químicas, superficiales y morfológicas de los materiales para ser empleados como adsorbentes, ya que en los procesos de adsorción todas estas propiedades ejercen un efecto directo sobre su eficiencia de retener contaminantes en su superficie, para tal fin se pueden utilizar diferentes técnicas analíticas que permitan la caracterización de materiales sintetizados, como sucede en la presente investigación.

1.4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Al utilizar el método de difracción de rayos X es posible identificar las fases cristalinas y estructurales del compuesto. Este método se basa en la desaceleración rápida de electrones muy energéticos de orden 1000 eV al chocar con un blanco metálico, la mecánica clásica dice: una carga acelerada emite radiación electromagnética de longitud de onda corta, de este modo el choque produce un espectro continuo de rayos X, donde se encuentran líneas características de cada material (Perry, 1992).

1.4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica para estudiar la superficie de los sólidos, con una mayor resolución y profundidad, razones por las cuales esta técnica nos da una impresión

tridimensional real (Cullity, 1978). Su funcionamiento se basa en un haz de electrones que barre la superficie de la muestra y genera una imagen punto a punto de ella, proporcionando información directa de las estructuras que oscilan entre 0.2 y 200 nm, los estudios de MEB pueden ser al alto o bajo vacío dependiendo de la muestra a tratar, en algunos casos a las muestras se les aplica un baño de oro para poder lograr una mejor imagen (resolución) y también para evitar la contaminación hacia el equipo.

1.4.2.3 Análisis semicuantitativo elemental (EDS)

Este sistema se basa en la captación de fotones de alta energía que emite cada elemento al ser bombardeado por el haz primario de rayos X, cada intensidad de la señal es específica de cada elemento encontrado en la superficie de la muestra, la cual se capta por un detector especial que tiene la propiedad de traducir cada señal en un pulso específico, la cual es conducido a un sistema para comparar la información con el banco de datos que se encuentra en el equipo que corresponde a diferentes elementos de la tabla periódica, el equipo cuenta con programa que realiza la gráfica del espectro de los picos de energía correspondientes a cada elemento de acuerdo al área estudiada. En el equipo del MEB se desarrolla esta técnica ya que tiene una microonda Oxford acoplada para el análisis químico elemental puntual por la técnica espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS), marca EDAX modelo DX-4, de tal manera que es posible hacer un análisis de los materiales, la cantidad de elementos que se encuentra en la muestra al mismo tiempo de obtener micrografías de las muestras.

1.4.2.4 Espectroscopia infrarrojo (IR)

En esta técnica se mide la radiación infrarroja adsorbida por las moléculas, lo que provoca una modificación de los niveles de energía vibracional de los elementos contenidos en la muestra. Para esto se deben disponer dos esferas las cuales están sujetas por un resorte, a lo que se conoce como oscilador armónico simple. Una vez puestas en movimiento oscilatorio, estas vibran de un lado a otro a una cierta frecuencia que depende de las masas de las esferas y de la rapidez del resorte. La porción infrarroja del espectro se divide en 3 regiones denominados: Infrarrojo

cercano, medio y lejano. Su principal campo de aplicación de este análisis es la de la cuantificación de los contaminantes atmosféricos que provienen de procesos industriales.

1.4.2.5 Estudios de fisisorción de N_2

Los estudios de fisisorción de N_2 determinan varias propiedades superficiales y texturales de los materiales tales como: volumen total de poro (V_{tp}), radio promedio de poro (r_p), y el área superficial (S_{BET}). El área superficial es la superficie accesible, donde las moléculas de un gas (N_2) pueden fácilmente ser retenidas por el sólido bajo ciertas condiciones experimentales de presión y temperatura (Brunauer *et al.*, 1938; Gregg y Sing, 1991).

1.4.2.6 Dimensión fractal (D_f)

La dimensión fractal (D_f) mide las irregularidades superficiales (rugosidad superficial) de los materiales, se determinan utilizando los valores experimentales de las isotermas de adsorción-desorción de gas N_2 , al graficar los valores de $\ln(V/V_m)$ contra $\ln[\ln(p^0/p)]$, se obtiene la ecuación de la recta con factor de correlación cercano a la unidad. Entonces la dimensión fractal se obtiene de la pendiente de la recta de acuerdo a la ecuación de Pfeifer y colaboradores (Pfeife *et al.*, 1989; Vichis-Granados *et al.*, 2013).

1.4.2.7 Grupos oxidrilo superficiales

La química de superficie de los materiales esta básicamente determinada por la cantidad de sitios activos (ácidos ó básicos) de los materiales, esta propiedad nos indica el tipo de carácter ácido o básico correspondiente del cerámico, desde el punto de vista de la adsorción son los sitios en donde se intercambiarán los iones metálicos con la superficie del adsorbente (cuando hay un intercambio iónico). Estos se determinan mediante el método potenciométrico que se basa en la titulación ácido/base de centros ácidos o básicos del adsorbente propuesto por (Boehm y Voll, 1970). Grupos funcionales como carboxilos, H^+ entre otros son responsables del carácter ácido y principalmente grupos hidroxilo OH^- son los responsables del carácter básico. En muchas

investigaciones solamente interesa determinar la concentración de los grupos hidroxilos (OH^-) sobre la superficie de los materiales adsorbentes generalmente en (mmol/g). Los grupos superficiales oxhidrilo (OH^-) de los materiales son los responsables de las atracciones electrostáticas de los aniones o cationes de las especies químicas de contaminantes que se encuentren en solución acuosa en función del pH.

CAPÍTULO II

JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y

OBJETIVOS

2. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Justificación

Las diversas actividades humanas e industriales, han alterado los componentes del medio ambiente, que han ocasionando problemas de salud al hombre, animales y plantas. El agua es indispensable para los seres vivos, es de interés primordial conservarla libre de agentes contaminantes para poder disponer de ella sin riesgos para la salud. Sin embargo, en las últimas décadas el agua se ha contaminado, a gran escala debido a que el hombre ha vertido en los efluentes diversos desechos industriales y domésticos, que contienen diversas sustancias químicas. Entre los principales contaminantes presentes en los efluentes y sus límites permisibles son: As (0.2 mg/L), Cd (0.2 mg/L), Zn (20 mg/L), Hg (0.01 mg/L), Pb (0.4 mg/L), Cr (1.0 mg/L) y Ni (4 mg/L) respectivamente, los cuales han sido clasificados como elementos químicos altamente tóxicos.

Por tal motivo, con la finalidad de eliminar los contaminantes del agua, se han empleado varios métodos de descontaminación que permitan removerlos selectivamente en los efluentes. La adsorción como tecnología para el tratamiento de aguas contaminadas, ha permitido eliminar ciertos elementos químicos tóxicos, con una alta eficiencia, simplicidad de proceso y bajo costo. Además ha utilizado diversos materiales adsorbentes económicos y cada uno es de gran importancia para la remediación de problemáticas ambientales, considerando que es necesario estudiar nuevos materiales adsorbentes como alternativas, se pretende estudiar a los fosfatos calcinados de calcio, estroncio y bario con estructura de hidroxiapatita que han mostrado tener características físico-químicas óptimas para ser utilizados como adsorbentes en la remoción de un contaminante en medios acuosos, además se pretende estudiar la remoción de un contaminante común y tóxico como es el plomo presente en efluentes industriales.

2.2 Hipótesis

La hidroxiapatita de calcio $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, hidroxiapatita de estroncio $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e hidroxiapatita de bario $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ adsorben eficientemente el Pb(II) presente en medio acuoso.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Conocer el comportamiento de adsorción de iones Pb(II) presentes en solución acuosa sobre las hidroxiapatitas sintéticas de calcio, estroncio y bario, mediante experimentos tipo lote, considerando el efecto de varios parámetros fisicoquímicos con la finalidad de evaluar el uso potencial de estos tres materiales inorgánicos en la remoción del plomo en medio acuoso. Las cinéticas, isothermas y parámetros termodinámicos de los sistemas también fueron considerados.

2.3.2 Objetivos particulares

- Síntesis de las hidroxiapatitas de calcio $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, estroncio $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y bario $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ por precipitación química.
- Caracterización química, estructural, superficial y morfológica de las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario sintetizadas mediante DRX, MEB, EDS, IR, fisisorción de N_2 , D_f y sitios activos.
- Investigar el comportamiento de adsorción del Pb(II) presentes en solución acuosa en las hidroxiapatitas sintetizadas, mediante estudios de tipo lote en función del tiempo de contacto adsorbente-adsorbato, concentración del adsorbato y temperatura.
- Determinar los parámetros cinéticos de los sistemas de adsorción, usando modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula.
- Explicar el comportamiento de adsorción en función de los modelo de isothermas Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Temkin.
- Determinar los parámetros termodinámicos de los sistemas de adsorción estudiados en función de la temperatura (entalpía, entropía y energía libre de Gibbs).
- Realizar un estudio comparativo de adsorción de iones Pb(II) presentes en solución acuosa sobre las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario sintetizadas.

CAPÍTULO III

MÉTODO EXPERIMENTAL

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

Este trabajo de investigación se desarrolló de acuerdo al siguiente diagrama de flujo que se muestra en la **Figura 2**. conforme a los procedimientos que se realizaron.

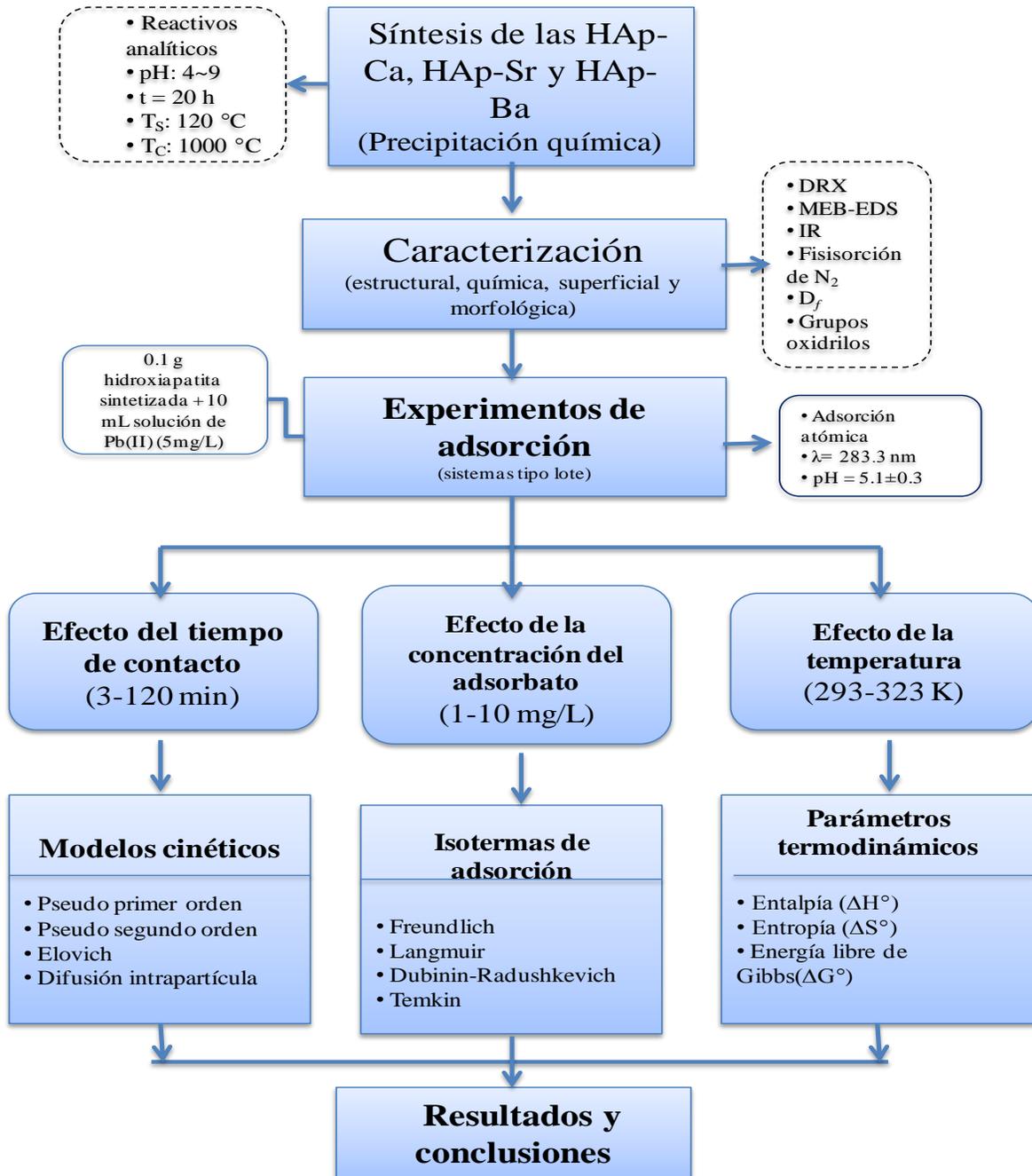


Figura 2. Diagrama de flujo experimental

3.1 Síntesis de las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario

Para la obtención de las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario, por el método de precipitación química se utilizaron los siguientes materiales que se muestran en la Tabla 2 las sustancias fueron de grado analítico.

Tabla 2. Materiales utilizados en las síntesis de las hidroxiapatitas

Reactivo	Formula química	Pureza analítica %
Nitrato de calcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99
Nitrato de estroncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99
Nitrato de bario	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99
Fosfato de amonio dibásico	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	98
Hidróxido de amonio	NH_4OH	99

El proceso para la elaboración de las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario por el método de precipitación química se menciona a continuación: Se pesaron las cantidades necesarias de cada nitrato metálico de interés a 1.8×10^{-3} M se realizaron las soluciones respectivas disolviendo con agua destilada hasta obtener un volumen de 545 mL, se obtuvieron pH inicial de 4.5, 4.4 y 4.7 respectivamente, se utilizó un agitador magnético y un vaso de precipitado en cada solución para evitar una contaminación metálica. Posteriormente se le agregó $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ para alcanzar un volumen total de 891 mL, estas soluciones fueron ajustadas a pH de 9.0 con NH_4OH . Se mantuvieron bajo agitación constante por 20 horas, para finalmente drenar los sobrenadantes de cada una de la mezclas. Se separaron las fases sólida y líquida por centrifugación. Las hidroxiapatitas obtenidas fueron secadas a 120 °C por 3 horas y se calcinaron a 1000 °C por 3 horas. Este tratamiento térmico destruyó y volatilizó las trazas de nitrato y amonio atrapadas en el sólido haciendo más cristalinos a los materiales sintetizados.

3.2 Caracterización de las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario

Con el fin de conocer y determinar la composición estructural, química, morfológica y superficial de las hidroxiapatitas sintetizadas, los materiales fueron estudiados por las diferentes técnicas:

3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó el estudio de difracción de rayos X utilizando un Difractómetro de polvos SIEMENS D-5000 el cual está acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre. La selección de la k_{α} se logró mediante un monocromador de haz difractado. Se colocó 0.3 a 0.5 g de cada material de las hidroxiapatitas sintetizadas sobre un vidrio biselado de 5 cm de diámetro, cubierto por otro. Se hizo girar suavemente uno sobre otro hasta extender la muestra. El vidrio biselado que contiene la muestra se colocó en un goniómetro y se indujo en el haz de rayos X sobre la muestra. Se obtuvieron los difractogramas con un barrido de 5° a 70° en ángulo de 2θ . Estos resultados se compararon con las tarjetas de los patrones reportados por el “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS).

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Este estudio permitió conocer la topología, morfología y tamaño de grano de las hidroxiapatitas, fueron caracterizadas mediante la microscopía electrónica de barrido, en el equipo de Microscopio Electrónico de Alto Vacío JEOL-JMS 5900 LV, con una amplitud de 1 a 2500 μm . Para los análisis de las hidroxiapatitas se colocaron pequeñas cantidades de las muestras en una cinta de carbón adherida a un porta muestras de aluminio. En el proceso del análisis se recubrieron de oro los materiales sintetizados, para obtener características morfológicas con mayor nitidez.

3.2.3 Análisis semicuantitativo elemental (EDS)

Para las composiciones químicas de las hidroxiapatitas se elaboraron análisis (EDS) en el equipo JEOL-JMS 5900 LV, en el cual se identificaron las cantidades relativas de cada uno de los elementos y la composición química elemental de las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario sintetizadas.

3.2.4 Espectroscopia infrarrojo (IR)

Para identificar las frecuencias de las bandas de adsorción de las hidroxiapatitas, se efectuaron los análisis de IR en un espectrofotómetro IR Nicolette 550, con un método convencional de disco KBr. El espectro infrarrojo de las muestras, analizó la intensidad y la frecuencia vibracional de cada muestra en donde aparecen las bandas principales de adsorción de los diferentes grupos funcionales que contiene las hidroxiapatitas.

3.2.5 Estudios de fisorción de N₂

Las características superficiales (área superficial por el método BET (Brunauer–Emmet–Teller), volumen total de poro, diámetro de poro e isothermas de adsorción-desorción) de las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario sintetizadas, fueron analizadas mediante estudios de fisorción de N₂, utilizando un equipo de fisorción BEL Japan INC modelo Belsorp Max. Para realizar estos estudios, se colocaron por separado 0.1 g de las hidroxiapatitas sintetizadas en un tubo de vidrio y se depositaron en un recipiente con chaqueta de enfriamiento (dewar) con nitrógeno líquido. Antes de cada medición, las muestras fueron calentadas al vacío con corriente de N₂ a 100 °C durante 2 horas.

3.2.6 Dimensión fractal

Con respecto a la determinación de las dimensiones fractales (D_f), que son valores de rugosidad superficial de los materiales sintetizados, se determinaron utilizando los valores de sus isothermas

de adsorción-desorción de gas N₂ al graficar los valores de $\ln(V/V_m)$ contra $\ln[\ln(p^0/p)]$ y obtener la ecuación de la recta, con un factor de correlación cercano a la unidad, utilizando la pendiente junto con la ecuación de Pfeifer y colaboradores, (Pfeifer and Cole, 1990).

$$\ln(V/V_m) = Cte. + \frac{D_f - 3}{3} \left\{ \ln \left[\ln \left(\frac{p^0}{p} \right) \right] \right\} \quad (10)$$

La dimensión fractal se estima a partir de la cobertura de múltiples capas de la superficie a presión relativa, p/p^0 , donde V es el volumen de gas adsorbido y V_m es el volumen molar, a temperatura y presión normales, p es la presión adsorbida en equilibrio y p^0 es la presión de saturación de la adsorción. La ecuación es válida solamente si las fuerzas de atracción de van der Waals (gas/sólido interacción) dominan, es decir, cuando las fuerzas de tensión superficial líquido/gas son insignificantes (Ismail y Pfeifer, 1994).

3.2.7 Grupos oxidrilos superficiales

Se realizaron agregando 0.1 g de las hidroxiapatita de calcio, estroncio y bario, por separado a dos viales de vidrio las cuales uno es aforado a 10 mL con solución de NaOH 0.1 M y otro con HCl 0.1 M respectivamente, se colocan en un baño maría a 25 °C, con agitación constante por 24 h. Trascurrido el tiempo de agitación, se centrifuga y se toman alícuotas de 5 mL de cada una de las soluciones (ácida y básica), se les agregan 3 gotas de indicador fenolftaleína 0.01 M, son tituladas con soluciones de NaOH 0.1 N ó HCl de 0.1 N respectivamente, anotando la diferencia del volumen de la solución cuando el indicador cambie de color. Finalmente se calculan los sitios ácidos titulados con NaOH y los sitios básicos titulados con HCl, estos cálculos se realizaron en miliequivalentes de H⁺ ó OH⁻ por gramo de las hidroxiapatitas sintetizadas respectivamente (meq de H⁺/g de hidroxiapatita sintetizada ó meq de OH⁻/g de hidroxiapatita sintetizada) y los cálculos son:

$$N_{HCl} \times V_{HCl} = N_{NaOH} \times V_{NaOH} \quad (11)$$

Donde:

N_{HCl} = Concentración normal del ácido (N)

V_{HCl} = Volumen normal del ácido (mL)

N_{NaOH} = Concentración normal de la base (N)

V_{NaOH} = Volumen normal del ácido (mL)

Los grupos superficiales oxhidrilo (OH) de los materiales son los responsables de las atracciones electrostáticas de los aniones o cationes de las especies químicas de contaminantes que se encuentren en solución acuosa en función del pH, sin embargo desde el punto de vista de la adsorción, son considerados como sitios activos. Estos valores se determinaron mediante el método de titulación potenciométrica propuesto por Boehm usando soluciones de NaOH y HCl respectivamente.

3.3 Experimentos de adsorción de Pb(II) en las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario

Por separado, se mezclarán en viales de plásticos, porciones de 100 mg de cada una de las hidroxiapatitas sintéticas por separado con 10 mL de solución de plomo con concentraciones en ppm establecidas. El líquido fue separado de la fase sólida por centrifugación (3 minutos a 60000 RPM); posteriormente, se tomó una alícuota de 7 mL, y se cuantificó la cantidad de plomo en los sobrenadantes mediante espectrometría de adsorción atómica. Se determinaron los porcentajes de adsorción y meq/g del contaminante. Los resultados fueron graficados y se discutidos.

3.3.1 Efecto del tiempo de contacto

Por duplicado, se pusieron en contacto a temperatura ambiente (20 °C) 0.1 g de sólido adsorbente en un tubo de plástico junto con 10 mL de una solución de $Pb(NO_3)_2$ a 5 ppm ajustada a pH = 2.5, agitar constantemente a diferentes tiempos (3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 min) mediante un rotor mecánico a 300 rpm. Transcurrido el tiempo de contacto, se separó la fase líquida de la

sólida mediante centrifugación (3 min a 60000 rpm), se tomo una alícuota de 7 mL por cada muestra y se les determinar las concentraciones de Pb(II) en las alícuotas mediante adsorción atómica.

3.3.2 Efecto de la concentración del adsorbato

Se estudió el efecto de la concentración del plomo en solución acuosa mediante experimentos tipo lote a temperatura ambiente (20 °C). Se probaron diferentes concentraciones de solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (1, 3, 5, 7y 10 mg/L), ajustadas a pH = 2.5 y al tiempo de equilibrio determinado en los estudios cinéticos, se procedió a separar las fases por centrifugación y posteriormente se tomó una alícuota de 7 mL por cada muestra para determinar finalmente la concentración de Pb(II) por Espectrofotometría de absorción atómica (AA).

3.3.3 Efecto de la temperatura

Por duplicado, se pusieron en contacto 0.1 g del adsorbente en un tubo de plástico con 10 mL de solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a una concentración de 5 ppm y ajustada a pH = 2.5 a diferentes temperaturas (20, 30, 40 y 50 °C) al tiempo de equilibrio correspondiente. Como los resultados obtenidos se obtuvieron los parámetros termodinámicos del sistema tales como: entalpía (ΔH°), entropía (ΔS°) y energía libre de Gibbs (ΔG°), que nos permitieron explicar los mecanismos de adsorción llevados a cabo por los sistemas de adsorción, mediante el empleo de las siguientes ecuaciones:

$$\log K_d = - \frac{\Delta H^\circ}{2.303 R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{2.303 R} \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (14)$$

Donde: ΔH° , ΔS° , ΔG° y T son, respectivamente, el cambio de entalpía, el cambio de entropía, la energía libre de Gibbs de la adsorción y la temperatura absoluta en grados Kelvin. R es la constante universal de los gases (8.314 kJ/mol K) y K_d es la constante de distribución (mL/g). El cambio de entalpía es calculado de la pendiente de la línea recta que se obtiene al graficar K_d vs $1/T$, obtenida en función de la ecuación de Van't Hoff en forma lineal:

$$\log K_d = \frac{-\Delta H^{\circ}}{2.303 R} + \text{constante}$$

(15)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4. RESULTADOS

Como resultados de la presente investigación se publicó el artículo titulado “Surface fractal dimensions and textural properties of mesoporous alkaline-earth hydroxyapatites” en la revista internacional e indizada, Applied Surface Science, con ISSN: 0169-4332 y un factor de impacto (2012) de 2.112 en donde se muestra los resultados y su discusión general sobre sus respectivas síntesis por el método de precipitación química y caracterización química, textural, superficial y estructural de las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario. Entre estos resultados cabe destacar que los materiales mostraron buenas propiedades fisicoquímicas para ser empleados como cerámicos adsorbentes, además se encontró una relación lineal entre su respectiva dimensión fractal y grupos hidroxilos superficiales. Adicionalmente, se obtuvieron resultados sobre el comportamiento de adsorción de iones Pb(II) sobre estos tres materiales en función de varios parámetros fisicoquímicos, se probaron diferentes modelos cinéticos y de isothermas de adsorción reportados en la literatura especializada, también se determinaron diversos parámetros termodinámicos en función de la temperatura de los sistemas. Todos los resultados obtenidos fueron analizados y discutidos, en un segundo artículo titulado "Pb(II) ion adsorption from aqueous solution in alkaline-earth hydroxyapatites in batch laboratory systems" que fue enviado a la revista internacional indizada, Journal of Industrial and Engineering Chemistry con un factor de impacto de 1.977, por lo tanto con todos los resultados a publicar se cumplen con los objetivos planteados inicialmente y corresponden al 100% de la investigación realizada.

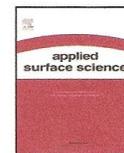
4.1 Artículo publicado

Applied Surface Science 279 (2013) 97–102



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsuscSurface fractal dimensions and textural properties of mesoporous alkaline-earth hydroxyapatites[☆]J. Vilchis-Granados^{a,b}, F. Granados-Correa^{a,*}, C.E. Barrera-Díaz^b^a Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11801, México, DF, Mexico^b Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Av. Paseo Colón esquina con Paseo Tollocan s/n Toluca, México, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 March 2013

Received in revised form 12 April 2013

Accepted 13 April 2013

Available online 23 April 2013

Keywords:

Alkaline-earth hydroxyapatites

Surface fractal dimension

Hydroxyl groups

Textural properties

XRD

FTIR

ABSTRACT

This work examines the surface fractal dimensions (D_f) and textural properties of three different alkaline-earth hydroxyapatites. Calcium, strontium and barium hydroxyapatite compounds were successfully synthesized via chemical precipitation method and characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectrometry, Fourier transform infrared spectroscopy, and N_2 -physisorption measurements. Surface fractal dimensions were determined using single N_2 -adsorption/desorption isotherms method to quantify the irregular surface of as-prepared compounds. The obtained materials were also characterized through their surface hydroxyl group content, determined by the mass titration method. It was found that the D_f values for the three materials covered the range of 0.77 ± 0.04 – 2.33 ± 0.11 ; these results indicated that the materials tend to have smooth surfaces, except the irregular surface of barium hydroxyapatite. Moreover, regarding the synthesized calcium hydroxyapatite exhibited better textural properties compared with the synthesized strontium and barium hydroxyapatites for adsorbent purposes. However, barium hydroxyapatite shows irregular surface, indicating a high population of active sites across the surface, in comparison with the others studied hydroxyapatites. Finally, the results showed a linear correlation between the surface hydroxyl group content at the external surface of materials and their surface fractal dimensions.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The synthesis and characterization of a new material suitable for use as a potential adsorbent during an adsorption process as a technique for wastewater treatment are essentially the first steps to develop and understand a retention process. In this context, it is widely recognized that the textural or surface properties of materials are crucial for removing a specific contaminant from aqueous media [1]. Indeed, these textural and surface properties of materials strongly depend directly on their method of preparation and starting chemical precursors used [2]. In recent years, rapid technological development has led the use of new materials with optimum characteristics for use as adsorbents. For instance, many inorganic materials are successfully used to remove specific undesirable contaminants present in many wastewater

treatment systems, including agricultural, municipal, industrial, and nuclear wastewaters [3]. Some of those potential materials used as adsorbents include activated carbon, metallic oxides and oxyhydroxides, carbonates, and calcined phosphates [4]. Calcined phosphate compounds, recently have shown considerable promise to play an important role in environmental remediation, due to their chemical, surface, and structural properties [5]. For this reason, the selection of a specific solid to explore its adsorption capacity highly depends on its textural and surface properties; therefore, detailed knowledge of these properties is needed.

The hydroxyapatites in the present study are calcined alkaline-earth phosphates with the chemical formula $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, where M = Ca, Sr, or Ba. These materials are part of apatites group with hexagonal structures and are present in rocks and sediments [6]. They exhibit a very low water solubility ($\sim K_{sp} < 10^{-40}$) under alkaline conditions, are available at low cost, and exhibit high thermal and chemical stability, influenced by their composition and synthesis methods [7]. Abundant data exist on natural or synthetic calcium hydroxyapatite preparations with different characteristics for applicability in various technologies, including as bone substitutes and for treatment of liquid waste [8,9]. However, little work has been reported on strontium and barium

[☆] This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-No Derivative Works License, which permits non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

* Corresponding author. Tel.: +52 55 53297200; fax: +52 55 53297301.

E-mail address: francisco.granados@inin.gob.mx (F. Granados-Correa).

hydroxyapatites synthesis, or their surface and microstructural characterization and over-all surface fractal dimensions.

In the case of an adsorption process, the fractal dimension (D_f) is associated with surface active sites (functional groups as carbonyl, carboxyl, and hydroxyl, among others), presents on solid adsorbent surface, which are available for intimate chemical, physical, or mechanical interaction with a variety of chemical species (anions or cations) present in aqueous solutions. Their magnitude is relevant for many important physicochemical processes (i.e., adsorption, adhesion, surface diffusion, and catalysis) according to Farin and Avnir [10]. Considering such surface irregularities at the atomic or molecular level, solid surfaces may exhibit surface fractal dimensions in the complete range $2 \leq D_f < 3$; where $D_f \leq 2$ is for regular or perfectly smooth surfaces, intermediate D_f values for irregular surfaces and $D_f = 3$ for highly irregular surfaces [11].

Therefore, this study was dedicated (a) to textural characterizations of three different alkaline-earth hydroxyapatites synthesized via chemical precipitation, in order to understand as these textural properties could be determining in adsorption processes, (b) to the determination and discussion of the fractal dimensions of these ceramics, and (c) to correlation the surface fractal dimensions of as-prepared alkaline-earth hydroxyapatites with their hydroxyl group (active sites) content available at their external surface.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of alkaline-earth hydroxyapatites

All alkaline-earth hydroxyapatite compounds were chemically prepared via the chemical precipitation method, followed by calcination according to the procedure reported by Kanna et al. [12]. Appropriate high purity metal nitrates; calcium nitrate tetrahydrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), strontium nitrate tetrahydrate, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), barium nitrate tetrahydrate, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), and diammonium hydrogen phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Aldrich) were used for the synthesis as starting chemical precursors of analytical grade without further purification. When separated, diammonium hydrogen phosphate solutions were added to stoichiometric proportions of respective alkaline-earth metal nitrates dissolved in deionized water; the pH of each solution was adjusted to pH 9.0 with 0.1 M NH_4OH solution. The mixtures were maintained under constant stirring for 20 h at room temperature. The liquid and solid phases were separated by centrifugation. Then, the resultant solids were filtered, washed with abundant deionized water, dried in oven at 120 °C for 3 h, and finally calcined at 1000 °C for 3 h. The resulting alkaline-earth hydroxyapatite powders were used for further characterization and surface fractal dimensions studies. For these purposes, several homogeneous as-prepared samples have been investigated in order to outline the general physicochemical makeup of various coating, and data were considered representative of a bigger sample. Then, all experimental data were considered as the average of triplicate determinations; a good reproducibility was obtained; standard deviations were usually less than 5% of mean values.

2.2. Characterization

The crystallinity and the purity of the calcium, strontium, and barium hydroxyapatites as-prepared powders were evaluated by X-ray diffraction (XRD) analysis using a Siemens D-5000 diffractometer connected to an X-ray tube of copper anode. The K_α was selected by means of a monochromatic of diffracted beam. The diffraction patterns were scanned with a sweep of 5–70° in 2θ angles with a ramp of 0.035°/s. The obtained spectrums were

compared with the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) files.

The surface physical morphology of these alkaline-earth hydroxyapatite synthesized powders were analyzed by using the scanning electron microscopy (SEM) technique (JEOL-JMS 5900LV). Energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) analysis for chemical composition was recorded for the as-prepared hydroxyapatites in 5900 JEOL JMS-LV.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) studies were performed to study the surface functional groups of the alkaline-earth hydroxyapatites, with a scanning range of 4000–500 cm^{-1} by using a spectrophotometer (Nicolet Magna 550); the samples were mixed to KBr in the conventional way.

The specific surface areas were computed by the Brunauer–Emmet–Teller (BET) method. Mean pore diameters, total pore volumes, and N_2 adsorption/desorption isotherms of the as-prepared materials were determined by N_2 -physisorption measurements using an integrated catalyst analyzer (BEL Japan INC model Belsorp Max); the samples were heated with N_2 gas at 200 °C for 2 h before measurements.

Solids in aqueous suspension are generally electrically charged; this charge is attributed to the presence of diverse superficial functional group types that are responsible for electrostatic attractions between the adsorbent surface and chemical species (anions or cations) present in aqueous solutions at different pH values [13]. For instance, functional groups on surface materials are considered surface active sites which could be determining in adsorption processes; therefore, a determination of their surface concentration is necessary to deduce the amount of sites in an active state in a sample [14]. Hence, in this case, milliequivalents of hydroxyl groups (OH^-) by gram of solid were determined by the mass titration method using NaOH and HCl solutions, respectively [15].

Using the fractal analysis approach, the surface irregularities of mesoporous hydroxyapatites were estimated in a single step analyzing the N_2 -adsorption/desorption isotherms at 298 K by plotting values of the surface fractional multilayer coverage $\ln(V/V_m)$ against relative pressure $\ln[\ln(p_0/p)]$, where V_m is the molar volume, V is the N_2 gas volume at standard temperature and pressure adsorbed at equilibrium pressure p and p_0 is the adsorbate saturation pressure [16]. In this case, the respective linear equations were obtained with a correlation coefficient (R^2) close to unity, using the resulting slopes that take the values $(D_f - 3)/3$, based on Pfeifer's theory [17] and according to Eq. (1) in linearized form:

$$\ln\left(\frac{V}{V_m}\right) = \frac{D_f - 3}{3\{\ln[\ln(p_0/p)]\}} + \text{constant} \quad (1)$$

According to Ismail and Pfeifer [18], it is possible establish a linear correlation between the amount population of surface active sites (surface functional groups) available at the external surface of the materials and their fractal dimension (D_f), determined from physical adsorption of nitrogen. Then, experimental fractal analysis has shown that the degree of surface irregularities can be expressed by the parameter D_f .

3. Results and discussion

3.1. XRD analysis

Fig. 1 shows X-ray diffraction patterns of as-prepared calcium, strontium, and barium hydroxyapatites via the chemical precipitation method. The X-ray diffraction pattern results for calcium hydroxyapatite (Fig. 1a) revealed the presence of large quantities of amorphous phase, a non-crystalline structure, which showed diffraction lines characteristic of calcium hydroxyapatite. This was confirmed by comparing the obtained data with the JCPDS No. 76-0694 file in the conventional way. The X-ray diffraction result

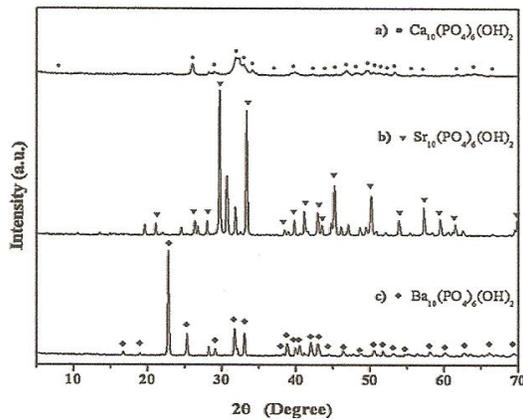


Fig. 1. XRD patterns of synthesized hydroxyapatite powders via chemical precipitation method: (a) calcium hydroxyapatite, (b) strontium hydroxyapatite, and (c) barium hydroxyapatite.

agrees with the synthesized amorphous calcium hydroxyapatite obtained by Rhaiti et al. [19]. Fig. 1b shows the reflection characteristics for strontium hydroxyapatite; single crystalline phase of $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ was found according to the JCPDS No. 85-0502 file [20]. Fig. 1c shows a crystalline phase of $Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, which was compared and identified with the JCPDS No. 83-0990 file.

Therefore, the identification of the calcined alkaline-earth metal phosphates phases identified by XRD studies confirms that the chemical precipitation method can produce calcium, strontium, and barium hydroxyapatites powders.

3.2. SEM and EDS analysis

Fig. 2 shows the SEM images results at 2500× for the calcium, strontium, and barium hydroxyapatite powders as-prepared. The sample of calcium hydroxyapatite (Fig. 2a) reveals irregular agglomerates of amorphous particle, with narrow size distribution of the grains (50–100 μm), the particle surface is smooth and typical of a not well-crystallized material. The strontium hydroxyapatite sample (Fig. 2b) shows particles that are semi-spherical, appearing fibrous, smooth, transparent and non-homogenous with particle sizes between 5 and 10 μm and with low porosity. The obtained barium hydroxyapatite sample (Fig. 2c) presents square, irregular, smooth, and thin particles with approximate sizes between 3 and 14 μm. In general, all obtained micrographs of the compounds under consideration exhibits powders with very low or non-porous morphology with comparatively less variation.

EDS analysis results of the as-prepared materials showed that they are constituted only of Ca, Sr, Ba, O, and P elements in suitable atomic proportions. Furthermore, no impurities were detected that would be attributable to contamination of chemical precursors. The experimental results are in good agreement with the

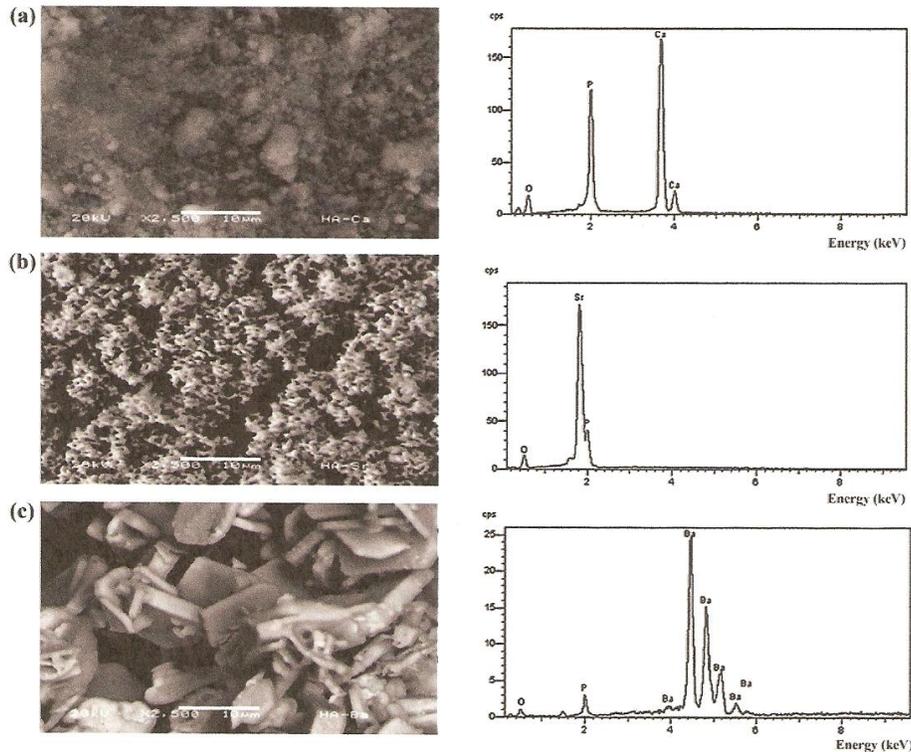


Fig. 2. SEM images at 2500x and EDS spectrums of: (a) calcium hydroxyapatite, (b) strontium hydroxyapatite, and (c) barium hydroxyapatites samples prepared via chemical precipitation.

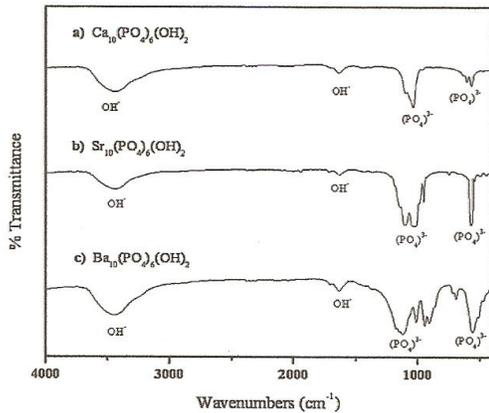


Fig. 3. FTIR spectra of alkaline-earth hydroxyapatites samples.

theoretical chemical composition stoichiometric values of alkaline-earth hydroxyapatites [21].

3.3. FTIR analysis

Fig. 3 shows the FTIR spectrum of the as-prepared alkaline-earth hydroxyapatite powders synthesized via chemical precipitation. The prominent features in the spectrum of alkaline-earth hydroxyapatites are sharp and strong bands at the regions of 500–1700 cm^{-1} and 3400 cm^{-1} respectively. The FTIR spectrum of calcium hydroxyapatite (Fig. 3a) exhibits vibration bands at 1633 cm^{-1} and 1333 cm^{-1} that suggest the presence of hydroxyl groups (OH^-), attributed specifically to the stretching vibration of surface-adsorbed H_2O molecules. It also shows a band at 1037–566 cm^{-1} , attributed to the vibration bands of phosphate group (PO_4^{3-}) that corresponds to calcium hydroxyapatite [22]. The FTIR spectrum of strontium hydroxyapatite (Fig. 3b) also exhibits characteristic broad bands at 1332 cm^{-1} and 1633 cm^{-1} , typically assigned to the bending vibration of hydroxyl groups; a FTIR spectrum deconvolution shows bands at 1102–568 cm^{-1} , attributed to phosphate group (PO_4^{3-}) vibration that corresponds to the structure of strontium hydroxyapatite, according to Zhanglei et al. [23]. The FTIR spectrum for barium hydroxyapatite (Fig. 3c) shows a band centered at 3443 cm^{-1} , which was due to the bending and vibration of hydroxyl groups attributed to material humidity; another broad band is observed at 1633 cm^{-1} , also attributed to the vibration of OH^- , indicating the presence of more surface hydroxyl groups on the material. The vibrations bands at 1119–557 cm^{-1} were identified as phosphate groups. The FTIR spectra (Fig. 3) clearly showed the presence of water, phosphate, and hydroxyl groups in all the as-prepared alkaline-earth hydroxyapatite powders.

3.4. N_2 -physorption measurements

The BET specific surface areas, total pore volumes, and mean pore diameters results for the synthesized alkaline-earth hydroxyapatites samples are shown in Table 1. The results show that calcium hydroxyapatite has the greater BET specific surface area ($84.14 \pm 4.2 \text{ m}^2/\text{g}$) in comparison with strontium and barium hydroxyapatites. In addition, based on the observations by SEM, the results show the materials have mean pore diameters in the range of 8.92 ± 0.34 – $31.64 \pm 1.4 \text{ nm}$, these values are usually associated with mesoporous materials ($2 \text{ nm} < \text{size} < 50 \text{ nm}$). The calcium hydroxyapatite presents a structure lightly porous in comparison

Table 1
BET specific surface area, total pore volume and mean pore diameter values of alkaline-earth hydroxyapatites samples.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_{tp} (cm^3/g)	D_p (nm)
Calcium hydroxyapatite	84.14 ± 4.2	0.67 ± 0.03	31.64 ± 1.4
Strontium hydroxyapatite	1.38 ± 0.05	0.005 ± 0.0002	16.53 ± 0.80
Barium hydroxyapatite	0.52 ± 0.02	0.001 ± 0.0001	8.92 ± 0.34

with the other hydroxyapatites studied apparently non-porous. The SEM results are of particular interest for the preparation of materials in various morphologies because the pores distribution and sizes are important properties that can increase the adsorption capacity, as already reported in the literature [2]. Therefore, the results indicate the obtained materials had notably different textures, which indicates the textural characteristics do not depend exclusively on the synthesis method used; therefore, that is not the only parameter to take into account.

N_2 adsorption–desorption isotherms for alkaline-earth hydroxyapatites powders are presented in Fig. 4. All their shape indicate that the pore structures of the materials are approximately type II isotherms, according to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification; this is characteristic of non-porous solids or macroporous materials, if the adsorption isotherm shape is Type I, II or IV, adsorption can be used to separate the adsorbate from the carrier gas. If it is Type III or V, adsorption will probably not be economical for the separation. Although, isotherms are indicative of the efficiency of an adsorbent for a particular adsorbate removal [24]. This result agrees with the smooth morphology for these materials observed by SEM studies.

3.5. Surface fractal dimension analysis

In all cases, plots of N_2 -adsorption data according to Eq. (1) exhibited linear values (Fig. 5); thus, surface fractal dimension analysis was valid in the range $-3.4 < \ln[\ln(p_0/p)] < -1.0$. The correlation between the experimental data and the straight line from Fig. 5, is given by the obtained determination coefficient (R^2) values from 99.86 to 99.99, respectively. When the surface fractal dimensions of synthesized materials were obtained from the slopes of the straight line section of N_2 adsorption–desorption isotherm data (Fig. 5), the found D_f values were 0.77 ± 0.04 for calcium hydroxyapatite, 1.18 ± 0.06 for strontium hydroxyapatite and 2.33 ± 0.11 for barium hydroxyapatite, respectively. This indicates, theoretically, that the surface geometry of these materials tends to be smooth for the first

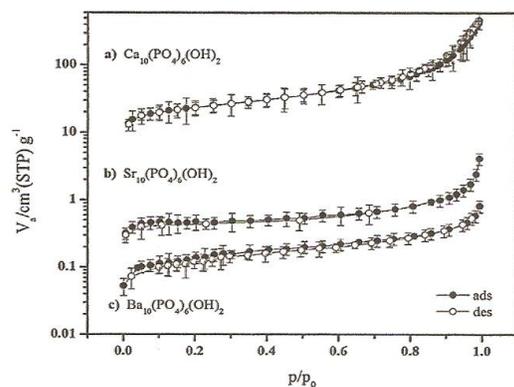


Fig. 4. N_2 adsorption–desorption isotherms of alkaline-earth hydroxyapatites samples synthesized by precipitation method.

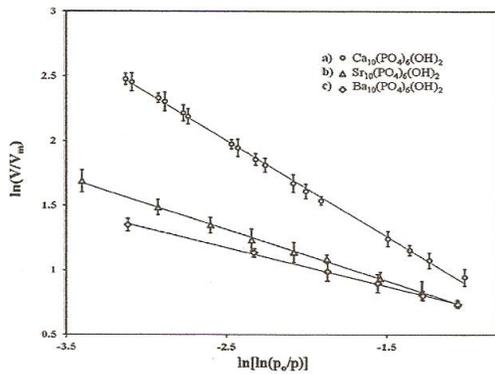


Fig. 5. $\ln(V/V_m)$ versus $\ln[\ln(p_0/p)]$ to determine the surface fractal dimension of: (a) calcium hydroxyapatite, (b) strontium hydroxyapatite, and (c) barium hydroxyapatite samples.

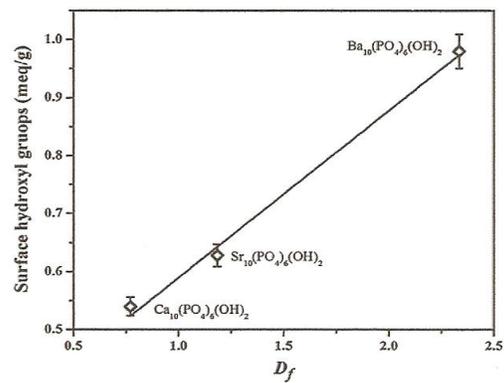


Fig. 6. Correlation of surface hydroxyl group content in surface fractal dimensions.

two materials. Barium hydroxyapatite has the largest surface fractal dimension, shows irregular surfaces. These dimension fractal results indicate that the barium hydroxyapatite sample shows good fractal properties at a molecular scale in comparison with the other as-prepared samples. It is important to note that the as-prepared materials were apparently non-porous as described above (Section 3.2) and that the derived fractal dimensions quantified were due to the multilayer N_2 adsorption of the surface material at standard temperature and pressure (STP) throughout the pore network of solids, according to N_2 -adsorption/desorption theory for gas adsorption on solid substrates [25]. Thus at relatively large mean pore diameters, the powder samples examined here in SEM micrographs, which were all mesoporous ($2\text{ nm} < \text{size} < 50\text{ nm}$), the fractal dimension decreases, leading to type II isotherms. Indeed, differences in D_f values could appear to reflect intrinsic differences between the solids due to their nature and structure more than changes due to sample preparation [26]. Therefore, the obtained results show that all the solids studied exhibit surface irregularities at atomic scales and their D_f values show the strength of their active surface sites.

3.6. Surface hydroxyl group content

The surface hydroxyl group content of the synthesized alkaline-earth hydroxyapatites samples are shown in Table 2. As a result, the barium hydroxyapatite presents a larger surface hydroxyl group content of 0.98 ± 0.05 mequiv. OH^-/g in comparison with the others studied alkaline-earth hydroxyapatites samples, this value will favor the optimum ion exchange removal of cationic pollutants present in aqueous solution, which determine the extent to which contaminant presents in aqueous solution are bonded to the surface as active sites that are able to remove pollutants from water, according to Granados-Correa and Jiménez-Becerril [14].

To explore the correlation of the surface hydroxyl groups amounts with the fractal dimension values obtained for the three as-prepared compounds, we plotted the dimension fractal values against the surface hydroxyl group content, and a linear correlation

between these parameters was found, with an determination coefficient of $R^2 = 0.99$, as shown in Fig. 6. This behavior indicates that a low/high population of surface active sites often linearly correlates with a low/high surface fractal dimension [18].

4. Conclusions

Our results indicate that were successfully synthesized alkaline-earth hydroxyapatites by the chemical precipitation method; mesoporous materials were obtained with different textural characteristics. Synthesized calcium hydroxyapatite exhibited better textural properties than synthesized strontium and barium hydroxyapatites for adsorbent purposes. The surface fractal dimensions results of the prepared samples indicated smooth surfaces; however barium hydroxyapatite exhibited an irregular surface. The differences in textural characteristics appear to reflect intrinsic differences among the solids more than changes due to sample preparation. We found a linear correlation between the surface fractal dimensions and surface hydroxyl group content, indicating that a low population of active sites across the adsorbent surface often linearly correlates with a low surface fractal dimension.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge ININ (Project CB-207 stages I and II), UAEMex (CONACYT project 153828) and CONACYT for financial support.

References

- [1] F.L. Slejko, Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application, Marcel Dekker Inc, New York, 1985.
- [2] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1991.
- [3] P. Rajec, L. Mátel, J. Orechovská, J. Sůcha, I. Novák, Sorption of radionuclides on inorganic sorbents, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 208 (1996) 477–486.
- [4] Y. Feng, J. Gong, C. Zeng, Q. Niu, H. Zhang, C. Niu, J. Deng, M. Yan, Adsorption of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents, Chemical Engineering Journal 162 (2010) 487–494.
- [5] A. Anandan, T. Janakiram, Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by low cost active carbon, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research 4 (2012) 2900–2905.
- [6] A. Aklil, M. Mouflih, S. Sebti, Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, Journal of Hazardous Materials 112 (2004) 183–190.
- [7] F. Granados-Correa, J. Vilchis-Granados, M. Jiménez-Reyes, L.A. Quiroz-Granados, Adsorption behaviour of La(III) and Eu(III) ions from aqueous solutions by hydroxyapatite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies, Journal of Chemistry 2013 (2013), ID. 751696.1–9.

Table 2
Surface hydroxyl group content of alkaline-earth hydroxyapatites samples.

Sample	Surface hydroxyl group (mequiv./g)
Calcium hydroxyapatite	0.54 ± 0.01
Strontium hydroxyapatite	0.62 ± 0.03
Barium hydroxyapatite	0.98 ± 0.05

- [8] D. Ungureanu, N. Angelescu, Z. Bacinschi, V. Stoian, Z. Rizescu, Thermal stability of chemically precipitated hydroxyapatite nanopowder, *International Journal of Biomedical Engineering* 5 (2011) 57–64.
- [9] Y. Zhang, J. Lu, S. Yang, Preparation of hydroxyapatite ceramic through centrifugal casting process using ultra-fine spherical particles as precursor and its decomposition at high temperatures, *Journal of Advanced Ceramics* 1 (2012) 60–65.
- [10] D. Farin, D. Avnir, in: D. Avnir (Ed.), *The Fractal Approach of Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids, Polymers*, Wiley, Chichester, 1989.
- [11] G. Dobrescu, D. Berger, F. Papa, N.I. Ionescu, M. Rusu, Fractal analysis of micrographs and adsorption isotherms of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ samples, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 5 (2003) 1433–1437.
- [12] S. Kanna, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, M.F. Ferreira, Ionic substitution in biphasic hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate mixtures: structural analysis by rietveld refinement, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 1–12.
- [13] F. Granados, V. Bertin, S. Bulbulian, M. Solache-Ríos, ^{60}Co aqueous speciation and pH effect on de adsorption on inorganic materials, *Applied Radiation and Isotopes* 64 (2006) 291–297.
- [14] F. Granados-Correa, J. Jiménez-Becerril, The effect of the calcination temperature of boehmite on its Co(II) adsorption properties, *Journal of Ceramic Processing Research* 13 (2012) 142–148.
- [15] H.P. Boehm, M. Voll, Adsorption of sulphur dioxide on thermally treated active carbon, *Carbon* 8 (1970) 145–148.
- [16] T. Pernyeszi, I. Dékány, Surface fractal and structural properties of layered clay minerals monitored by small-angle X-ray scattering and low-temperature nitrogen adsorption experiments, *Colloid and Polymer Science* 281 (2003) 73–78.
- [17] P. Pfeifer, M. Cole, Fractals in surface science: scattering and thermodynamics of adsorbed films II new, *Journal of Physics* 14 (1990) 221–232.
- [18] M.K.I. Ismail, P. Pfeifer, Fractal analysis and surface roughness of nonporous carbon fibers and carbon blacks, *Langmuir* 10 (1994) 1532–1538.
- [19] H. Rhaiti, A. Laghzi, A. Saoiabi, S. El Asri, K. Lahilil, T. Gacoin, Surface properties of porous hydroxyapatite derived from natural phosphate, *Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 1022–1026.
- [20] M. Manso, C. Jiménez, C. Morant, P. Herrero, J.M. Martínez-Duart, Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions, *Biomaterials* 21 (2000) 1755–1761.
- [21] M. Markovic, B.O. Fowler, M.S. Tung, Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material, *Journal of Research of The National Institute of Standards and Technology (NIST)* 109 (2004) 553–568.
- [22] N. Angelescu, D. Ungureanu, A. Catangiu, Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions, *Revista de Chimie* 62 (2011) 702–706.
- [23] N. Zhanglei, Ch. Zhidong, L. Wenju, S. Changyan, Z. Jinghua, L. Yang, Solvothermal synthesis and optical performance of one-dimensional strontium hydroxyapatite nanorod, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20 (2012) 89–94.
- [24] G.H. Findenegg, *Fundamentals of Adsorption*, Engineering Foundation, New York, 1984.
- [25] P. Pfeifer, K.J. Wu, M.W. Cole, J. Krim, Multilayer adsorption on a fractally rough surface, *Physical Review Letters* 62 (1989) 1997–2000.
- [26] F. Granados-Correa, J. Bonifacio-Martínez, V.H. Lara, P. Bosch, S. Bulbulian, Cobalt sorption properties of MgO prepared by solution combustion, *Applied Surface Science* 254 (2008) 4688–4694.

4.1 Artículo enviado

Elsevier Editorial System(tm) for Journal of Industrial and Engineering Chemistry
Manuscript Draft

Manuscript Number: JIEC-D-13-00840

Title: Pb(II) ions adsorption from aqueous solution on alkaline-earth hydroxyapatites in batch laboratory systems

Article Type: Full Length Article

Section/Category: Inorganic Materials

Keywords: Alkaline-earth hydroxyapatites; Pb(II) adsorption; Kinetics; Isotherms; Thermodynamic.

Corresponding Author: Dr. Francisco Granados-Correa, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

First Author: Jaqueline Vilchis-Granados, M. in Sci.

Order of Authors: Jaqueline Vilchis-Granados, M. in Sci.; Francisco Granados-Correa, Ph.D.; Carlos Eduardo Barrera-Díaz, Ph.D.

Abstract: Alkaline-earth hydroxyapatites were used to evaluate the Pb(II) adsorption capacity as a function of contact time, initial lead concentration, and temperature in a batch system. Several well-known kinetic and isotherm adsorption models were evaluated at room temperature. It was found an excellent correlation for the pseudo second-order kinetic model and diffusion also contributes to the rate-controlling adsorption-step. Maximum adsorption capacities were found to be 0.31 mg/g, 0.32 mg/g and 0.26 mg/g for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites. It can be concluded that the produced adsorbents were effective for removing Pb(II) from aqueous solutions and are suitable for environmental remediation.

Suggested Reviewers: R.R. Sheha
Nuclear Chemistry Department, Hot Lab. Center, Atomic Energy Authority, P.O. 13759, Cairo, Egypt.
rsheha68@yahoo.com
International expert in the field

A. Ramanan
Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Hauz Khas, New Delhi 110016, India
aramanan@chemistry.iitd.ac.in

International expert in the research area

A. Salem
Mineral Processing Research Center, Chemical Engineering Department, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Manuscript

[Click here to view linked References](#)

Pb(II) ions adsorption from aqueous solution on alkaline-earth hydroxyapatites in bath laboratory systems

J. Vilchis-Granados^{1,2}, F. Granados-Correa^{1*}, C.E. Barrera-Díaz²

¹*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, A.P. 18-1027, Col. Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11801, México, D.F., México.*

²*Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Av. Paseo Colón esquina con paseo Tolloca s/n Toluca, Méx., México.*

Abstract

Alkaline-earth hydroxyapatites were used to evaluate the Pb(II) adsorption capacity as a function of contact time, initial lead concentration, and temperature in a batch system. Several well-known kinetic and isotherm adsorption models were evaluated at room temperature. It was found an excellent correlation for the pseudo second-order kinetic model and diffusion also contributes to the rate-controlling adsorption-step. Maximum adsorption capacities were found to be 0.31 mg/g, 0.32 mg/g and 0.26 mg/g for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites. It can be concluded that the produced adsorbents were effective for removing Pb(II) from aqueous solutions and are suitable for environmental remediation.

Keywords: Alkaline-earth hydroxyapatites; Pb(II) adsorption; Kinetics; Isotherms; Thermodynamic.

*Corresponding author: Tel.: + (55) 53297200; fax: + (55) 53297301.

E-mail address: francisco.granados@inin.gob.mx (F. Granados-Correa).

1. Introduction

1
2
3 It is well known that lead is a very toxic heavy metal and that is non-biodegradable and
4
5 tends to accumulate in living organisms and cause various diseases and disorders [1].
6
7 Lead has been excessively released into the environment due to rapid industrialization
8
9 and has created a major global concern. Therefore, the presence of this heavy metal in
10
11 the aquatic reservoirs is due to inadequate treatment of wastewater discharges [2], and
12
13 for this reason, it must be removed before discharged in the effluents. Adsorption has
14
15 been widely recognized by scientists as an efficient and economic physic-chemical
16
17 method for the purification of industrial and nuclear wastewaters, as this method requires
18
19 the use of cheaper adsorbents that have appropriate morphological, texture, and chemical
20
21 characteristics to perform efficiently in the removal of contaminants from aqueous
22
23 medium. Indeed, it can replace costly wastewater treatment methods such as membrane
24
25 separation, solvent extraction, reverse osmosis, chemical precipitation, among others
26
27 [3,4]. An extensive list of natural and synthetic adsorbents has been proven and
28
29 discussed in terms of their adsorption performance over a widely gamma of pollutants.
30
31 However, the study of unproven, cheap, or low-cost adsorbents that require little
32
33 processing; are thermal, chemical, and radiation resistant; and have good superficial and
34
35 textural properties can contribute to remediate environmental problems. Hydroxyapatites
36
37 are calcined metal phosphates, with the chemical formula $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, where $M =$
38
39 Ca, Sr, and Ba. These materials are part of the apatites group with hexagonal structures
40
41 and are present in rocks and sediments [5]. The calcium hydroxyapatite is a versatile
42
43 material that can be used in several technological applications. This mineral has been
44
45 identified widely as major ceramic for use in removing contaminants in aqueous
46
47 medium, due to its low water solubility, availability, high specific surface area, low-cost,
48
49 particular chemical structure, and high thermal and chemical stability [6,7]. On the other
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 prepared metal nitrate solution, and the mixtures were adjusted at pH= 9 using 0.1 M
2 NH₄OH and kept under constant stirring and ambient pressure for 20 h. Then, the solid
3 phases were separated from the liquid phases by vacuum filtration. In the third step, the
4 obtained solids were dried in an oven at 393 K for 3 h, and finally, they were calcined at
5 1273 K for 3 h. The dry powder-like particles were then ready for characterization and
6 use as lead adsorbents.
7
8
9
10
11
12
13
14
15

16 *2.2 Physicochemical adsorbents' characterization*

17 The synthetic hydroxyapatite powders were characterized by different analytical
18 methods: powder X-ray diffraction (XRD) (Siemens D-5000 diffractometer equipment
19 connected to an X-ray tube of copper anode), scanning electron microscopy combined
20 with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS) (high vacuum equipment electron
21 microscope JEOL JMS-5900 LV), and Brunauer-Emmet-Teller (BET) specific surface
22 area method.
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35

36 *2.3 Adsorption experiments*

37 Adsorption experiments were done to develop the kinetics and equilibrium isotherms
38 for the systems under consideration. The kinetic experiments for Pb(II) ions adsorption
39 on the alkaline-earth hydroxyapatite samples were performed in batch laboratory
40 systems by contacting 0.1 g of each synthesized adsorbent with 10 mL of a fixed
41 quantity of lead ion solution (5 mg/L) at room temperature (20 °C) and natural
42 equilibrium pH = 5.1±0.3. Mixtures were vigorously shaken for different periods of
43 time (3-120 minutes) in polyethylene centrifuge tubes by using a rotor at a constant
44 speed of 150 rpm. Later, the solid and liquid phases were separated by centrifugation,
45 and the residual Pb(II) ions concentration in the solutions was analyzed by using the
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 adsorption atomic spectrometry (AAS) with a Varian SPECTRAA 240 atomic
2 adsorption equipment at 283.3 nm of wavelength and using an air/acetylene flame. The
3
4 pH values of each supernatant were measured at the end of the experiments and were
5
6 considered as equilibrium pHs and were to be 5.1 ± 0.3 for all studied systems by using a
7
8 digital pH-meter with glass electrode. All experimental data were conducted in
9
10 duplicate determinations. The adsorption capacity of metal ions on the adsorbents at
11
12 equilibrium was calculated based on the mass-balance relationship using Equation (1):
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22

$$\text{—————} \quad (1)$$

23 In this equation, q_e is the amount of Pb(II) ions adsorbed at equilibrium (mg/g), V is the
24
25 volume of the solution (L), m is the dry mass of adsorbent (g), C_o the initial Pb(II) ions
26
27 concentration (mg/L), and C_e the final or equilibrium Pb(II) ions concentration (mg/L).
28
29
30
31
32
33

34 The time dependence of an adsorption processes is an important factor that allow a
35
36 prediction of the kinetic data in adsorption systems, when is necessary for designing the
37
38 reactors and process optimization in industry [9]. In this study, various kinetic models
39
40 reported extensively in specialized literature were used for the description of the Pb(II)
41
42 ions adsorption rate at the solid/solution interface on the prepared alkaline-earth
43
44 hydroxyapatites such as: pseudo first-order, pseudo second-order, Elovich, and
45
46 intraparticle diffusion models. In general, the kinetic adsorption data can be processed
47
48 to understand the dynamics of the adsorption reaction in terms of the rate constant order
49
50 [10]. Regarding the intraparticle diffusion model, it is applicable when the rate
51
52 determining step is the mass transfer of adsorbate to the solid surface sites, whereas the
53
54 other ones are used for a description of adsorption kinetics when the overall adsorption
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

rate is controlled by the rate of surface reaction [11]. The pseudo first-order model so-called Lagergen equation is commonly used for adsorption kinetics when the change of solution concentration or relative surface coverage during the process is very small. Also known as physical adsorption, their linearized form is presented in Equation (2), described by Ho and Wang [12]:

$$(2)$$

where q_e and q_t are the metal ion amount adsorbed on the adsorbent at equilibrium (mg/g) and at time t , and k_1 is the first-order rate constant.

On the other hand, pseudo second-order model assumes a process involving chemical adsorption for valence forces distribution or exchange of electrons between the adsorbate and adsorbent, which assigns effective adsorption capacity as being proportional to the number of active sites occupied by the adsorbent [13,14]. Their linear form is given by Equation (3).

$$(3)$$

where q_t is the ion metallic amount adsorbed at time t (mg/g), q_e is the ion metallic amount adsorbed at equilibrium (mg/g), and k_2 is the rate constant of second order (g/mg min).

The Elovich kinetic model is applied to adsorption systems such solid-liquid heterogeneous being suitable for general applications having chemisorption kinetics and covers a wide range of slow adsorptions [15]. Their lineal equation is generally expressed as follows:

$$(4)$$

6

where, q_t is the Pb(II) ion amount adsorbed at time t (mg/g), α is the adsorption equilibrium constant (mg/g min), and β is the equilibrium constant of desorption (g/mg).

It is known that the intraparticle diffusion model is the most popular one for the diffusion rate-controlling step that has been widely used to recognize the adsorption kinetic data because it is one of the simplest and useful models that shows good fitting to the experimental results reported in several studies. This model is a multistep process involving the transport of solute molecules from the aqueous phase to the solid particles surface and, then the diffusion of the solute molecules into the interior of the pores, which is likely to be slow process and is therefore rate determining, according to Webber and Morris [16]. Equation (5) provides the rate K_{ip} for intraparticle diffusion:

$$— \tag{5}$$

where q_t is the amount of Pb(II) adsorbed at time t (mg/g), and k_{ip} is the rate parameter of stage i (mg/g min^{1/2}) calculated from the slope of the straight line of qt vs. $t^{1/2}$. C_i is the intercept of stage i that gives an idea about the thickness of boundary layer, i.e., the larger the intercept, the greater the boundary layer effect. The significant property of the Equation (5) is that, if the intraparticle diffusion is the only rate-limiting step, then the linear plot qt vs. $t^{1/2}$ should pass through the origin and Equation (5) does not take into account the C_i parameter [17]. If their intercept of plot does not equal to zero, then it indicates that the intraparticle diffusion is not the sole rate-determining step, and then, Equation (5) take into account the boundary layer effect (C_i).

2.3.2 Adsorption isotherms study

where C_e is the equilibrium concentration of the adsorbate in solution (mg/L), q_e is the amount of adsorbate adsorbed at equilibrium (mg/g), q_{max} is the maximum capacity adsorption for the complete monolayer (mg/g), and K_L is the Langmuir isotherm constant (L/mg). As a result, a K_L value between 0 and 1 indicates a favorable adsorption process.

Freundlich isotherm is a mathematical equation employed to describe heterogeneous systems that establishes a connection between the adsorbate and adsorbent which comprises, which comprises the heterogeneous surface and the exponential distribution of active sites and their energies, where saturation is not the infinite coverage indicating surface adsorption on a multilayer surface [19]. The linear form can be written as follows:

$$- \quad (7)$$

where q_e is the amount of Pb(II) ions adsorbed at equilibrium (mg/g). According to our systems, C_e is the equilibrium Pb(II) ions concentration in solution (mg/L), K_F is the adsorption capacity constant of adsorbent so-called Freundlich constant ($L^{1/n}/g \text{ mg}^{1/n}$), and $1/n$ is the constant related to adsorption intensity of adsorbent or heterogeneity factor (mg/g). When the $1/n$ values are in the range of 0.1 and 1.0, this confirms the favorable conditions for adsorption

The Dubinin-Radushkevich isotherm adsorption postulated that the microporous solids form a monolayer coverage, and then it was discovered that it could be applied to the adsorption of non-porous surfaces. This isotherm model includes the Polanyi adsorption potential, ε which is the work required to remove a molecule or ion to infinity from its

location in adsorption space independent of temperature, where ε is equal to $RT \ln(1+1/C_e)$ [20]. The linear form of the D-R isotherm is given by:

$$(8)$$

where C_e is the amount of metal ions adsorbed on the adsorbent surface (mg/L), q_{max} is the maximum adsorption capacity (mg/g), K_{DR} is the activity coefficient related to adsorption energy (E) in mol^2/kJ^2 , and ε is the Polanyi potential.

$$(9)$$

Equation (9) can determinate the E value, and its magnitude gives information about the adsorption process, which generally is classified as physisorption or chemisorption. If the value is between 1 and 40 kJ/mol, this is physical adsorption, while if the value is higher than 40 kJ/mol, then adsorption proceeds chemically. In a physisorption process, the adsorbate can be adsorbed forming successive layers, whereas a chemisorption process is restricted to a monolayer since the solid surface is completely covered with the adsorbed substance [21].

The adsorption data were also analyzed according to the linear of the Temkin isotherm. This model assumes that the adsorption is characterized by a uniform distribution of binding energies, up to some maximum binding energy link [22,23]. The Temkin model has been related to an chemisorption processes [24,25], and the mathematical liner form is given as follows:

$$(9)$$

were R is the universal gas constant 8.314 J/molK, T is the absolute temperature (K), k_T is the adsorption capacity (L/mg), and b_T the adsorption intensity (kJ/mol).

2.3.3 Temperature dependence study

Thermodynamic studies examining alterations in energy and distribution systems in this case for a closed system exchanges matter but freely exchange energy with the environment. Thermodynamic parameters such as standard enthalpy (ΔH°), standard entropy (ΔS°) and Gibbs free energy (ΔG°) are commonly determined in the adsorption processes as a function of temperature dependence [26]. Then, thermodynamic parameters of the Pb(II) ions adsorption process were evaluated by taking into account the adsorption equilibrium time obtained previously from kinetic studies for the three studied systems under consideration.

3. Results and discussion

3.1 Alkaline-earth hydroxyapatites characterization

Figure 1 shows X-ray diffraction patterns for the as-prepared calcium, strontium, and barium hydroxyapatite powders obtained by the chemical precipitation method. The X-ray diffraction results of the calcium hydroxyapatite (Ca-HAp) show broad peaks attributed to poorly crystalline hydroxyapatite, indicating an amorphous phase with diffraction lines characteristic of a calcium hydroxyapatite structure that is confirmed with the JCPDS 76-0694 file. The XRD reflexions for strontium hydroxyapatite (Sr-HAp) show a well-crystallized phase that corresponds to this material according to JCPDS 85-0502 file. On the other hand, Fig 1c shows a principal crystalline phase of barium hydroxyapatite (Ba-HAp), as compared and identified with the JCPDS 83-0990

file. Obtained XRD patterns of the synthesized hydroxyapatites are consistent with those reported in the specialized literature [27-29].

The porous morphologies of calcium, strontium, and barium hydroxyapatite powders are shown in Figure 2. The calcium hydroxyapatite is mainly composed of agglomerates of particles of irregular form, porous of an average size of 10 μm (Figure 2a). The strontium hydroxyapatite (Figure 2b) shows semi-spherical particles that appear to be smooth, transparent, and non-homogenous particles with sizes between 5 to 10 μm . On the other hand, the micrographs obtained for barium hydroxyapatite powders (Figure 2c) demonstrate that this material is composed of particles that are square, and smooth, with a porous surface and range in size from 3 to 14 μm . As superficial characteristics, calcium hydroxyapatite shows a BET-specific surface area of 84.14 m^2/g , that is higher than other hydroxyapatites powders: 1.38 m^2/g for strontium hydroxyapatite and 0.52 m^2/g for barium hydroxyapatite. This means that the available surface active sites that will be covered by adsorbed material at equilibrium will be greater over this material.

3.2 Kinetic study

The Pb(II) ions adsorption from aqueous solution on calcium, strontium, and barium hydroxyapatite samples as a function of time is given in Figure 3. The obtained batch kinetic results show that the adsorption rate of Pb(II) ions on all the as-prepared alkaline-earth hydroxyapatite samples was fast at the beginning of the adsorption process, with maximum Pb(II) ion adsorption capacities of 0.31 mg/g , 0.32 mg/g , and 0.26 mg/g for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites respectively, respectively, in about 20 min after contact with the solid/liquid systems. The obtained results of kinetic parameters for the studied systems under consideration are listed in

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Table 1. The results of this study indicated that the data was not well fitted to the pseudo first-order kinetic model ($R^2 \leq 0.98$) in the three synthesized hydroxyapatites. However, they were well fitted to the pseudo second-order kinetic model (Figure 4). This fact indicates that the rate-limiting step may be chemisorption process involving valence forces through sharing or exchange of electrons between adsorbent and adsorbate according to this model theory. However, empirically also exists the possibility for physical adsorption according to other parameters to determine as mean energy adsorption and Gibbs free energy. Indeed, the results are also well fitted to the intraparticle diffusion model when analyzed by linear regression.

Table 1 also show the corresponding results to intraparticle diffusion model where the first step results are due to the transport of the solute from bulk solution through a liquid film to the adsorbent exterior surface. This first linear portion corresponds to the macropore diffusion and being $C_i = 0$. The second phase obtained means a transport of the adsorbate within the pores of the adsorbent (particle diffusion) and describes the micropore diffusion before equilibrium is attained. Finally, the last step obtained assumes adsorbate ions adsorption on the interior adsorbent and describes the equilibrium conditions, where $C_i = q_e$ [30], as shown in Figure 5.

3.3 Isotherm study

Table 2 shows the parameter results for each isotherm model tested in this study. Each of these isotherms was fitted using a linear regression obtaining standard deviation values of their respective correlation coefficient R^2 (>0.90) in all cases. The existence of an adsorption process by homogeneous monolayer was observed on the calcium and strontium hydroxyapatites that were adjusted to Langmuir isotherm. The simplest form

1 of adsorption isotherm described in both hydroxyapatite cases can be described as
2 chemical adsorption in a full monolayer with well-defined active sites. Therefore, on
3 their adsorbent surfaces, the quantity of adsorbent could be limited in the process, and
4 when it is sutured, it is impossible to adsorb more metal. The barium hydroxyapatite
5 was better fitted to Freundlich isotherm model suggest that the formation of a multilayer
6 process proposes an infinite capacity of adsorption that determine a physical adsorption.
7 In this case, the participates' weak attractive forces, generally Van der Waals forces,
8 enable the adsorbate to be adsorbed by forming successive layers. However, the mean
9 adsorption energies (E) present in the study for each system that were obtained through
10 the D-R isotherm indicate that those processes seem to develop differently and so the
11 physisorption is more important for the three synthesized hydroxyapatites samples.
12 Therefore, the Pb(II) ion adsorption on the alkaline-earth hydroxyapatites could be to
13 carry through the formation of a heterogeneous multilayer with high possibility to be
14 adsorbed on heterogeneous materials but not necessarily on homogeneous materials by
15 chemical process.

3.4 Temperature dependence study

16 In order to investigate the thermodynamic parameters of adsorption systems under
17 consideration, Pb(II) ions adsorption experiments on calcium, strontium, and barium
18 synthesized hydroxyapatites were carried out at different temperatures: 293, 303, 313
19 and 323 K and equilibrium pH= 5.1±0.3. Table 3 illustrates the relationship between
20 temperature and the amount of P(II) ions adsorbed on to hydroxyapatites and their
21 obtained thermodynamic parameters as enthalpy (ΔH°), entropy (ΔS°), and Gibbs free
22 energy (ΔG°) of each system from the plot of $\log k_d$ vs. $1/T$ (Figure 6) and by using the
23 following equations:

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{q_m}{C_m} \left(\frac{C_e}{C_m} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = \frac{q_m}{C_m} \left(\frac{C_e}{C_m} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \ln \left(\frac{q_m}{C_m} \right) + \frac{1}{n} \ln \left(\frac{C_e}{C_m} \right) \quad (12)$$

where T is the absolute temperature in Kelvin, and R the universal gas constant (8.314 J/mol K). The distribution ratio, k_d (mL/g), was calculated from the ratio of adsorbate equilibrium concentration on the adsorbent to its concentration in the liquid, by using the derived mathematical expression from the Van't Hoff equation [31]:

$$\ln k_d = \frac{\Delta H}{RT} + \ln A \quad (13)$$

The results of temperature dependence experiments show that the enthalpy changes for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites were exothermic due at heat that was release into the environment. The entropy change results showed that the calcium and strontium hydroxyapatites were more disorderly processes, whereas the barium hydroxyapatite is more stable with a lower entropy change capacity. This thermodynamic parameter determines an increase in the randomness of the system solid/solution interface during the adsorption process. The obtained negative values of Gibbs free energy in the as-prepared hydroxyapatites indicate that all the Pb(II) ions adsorption processes were spontaneous in nature and proceeded via physisorption according to obtained magnitudes' values.

The Pb(II) ions' adsorption capacities (q_e) of some inorganic adsorbents compared with the inorganic material studied here are given in Table 4. In this table, it is seen that the lead amount adsorbed on calcium, strontium, and barium hydroxyapatites are important, compared with the lead amount adsorbed in other materials that were utilized for the

1 same purpose [32-36]. It is notable that different lead adsorption capacities are reported
2 over different tested adsorbents. However, it is generally complicated to find a common
3 rule to define very well-comparative adsorption behavior on a same inorganic adsorbent
4 our different adsorbents, due to, the physicochemical properties of as-prepared
5 inorganic materials derived by their synthesis method. Indeed, the operating adsorption
6 conditions tested are fundamental in adsorption processes and are among various other
7 factors that can affect considerably the lead adsorption preferences of some or different
8 inorganic adsorbents. However, the maximum lead removal achieved by the three
9 alkaline-earth hydroxyapatites studied in this work indicated that those materials could
10 be employed as alternative low-cost adsorbents for the potential removal of toxic lead
11 from water and wastewater.
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28

29 **4. Conclusions**

30 In summary, alkaline-earth hydroxyapatites were successfully synthesized via the
31 precipitation method with good physicochemical characteristics for adsorption
32 purposes. The Pb(II) ions' adsorption on the alkaline-earth hydroxyapatites were at a
33 fast equilibrium time of 20 min, with maximum Pb(II) ions' adsorption efficiencies of
34 0.31 mg/g, 0.32 mg/g, and 0.26 mg/g for calcium, strontium, and barium
35 hydroxyapatites, respectively. The pseudo second-order kinetic model describes the lead
36 kinetic adsorption process by the studying the alkaline-earth hydroxyapatites. Indeed,
37 intraparticle diffusion also influences the adsorption process. The Langmuir isotherm
38 model for calcium and strontium hydroxyapatite best describes the lead adsorption
39 process with the formation of a complete monolayer, while, barium hydroxyapatite
40 adjusting to Freundlich isotherm model indicates a multilayer coverage. The obtained
41 thermodynamic values showed that the Pb(II) ions' adsorption process on the three
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 synthesized alkaline-earth hydroxyapatites were exothermic, spontaneous, and physical
2 processes in nature. According to the obtained results, it is possible to conclude that
3 these features make calcium, strontium, and barium hydroxyapatites potential
4 adsorbents that can be successfully used for Pb(II) ions' adsorption present in aqueous
5 solutions.
6
7
8
9

10 11 12 13 14 15 **Acknowledgements**

16 The authors are grateful for the the financial support from ININ (Project CB-904),
17 UAEMex (CONACYT project 153828), and CONACYT for a scholarship that is
18 greatly appreciated.
19
20
21
22
23
24

25 26 27 28 **References**

- 29
30
31 [1] A. Aklil, M. Mouflih, S. Sebti, J. Hazard. Mater. 112 (2004) 183-190.
32 [2] P.E. Marino, A. Franzblau, R. Lilis, Arch. Environ. Health. 44 (1989) 140 -145.
33 [3] A. Bigi, E. Boanini, C. Capuccini, M. Gazzano, Chim. Acta. 360 (2007) 1009-
34 1016.
35 [4] F. Granados-Correa, J. Jiménez-Becerril, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 1178-
36 1184.
37 [5] H. Tanaka, M. Futaoka, R. Hino, K. Kandori, T. Ishikawa, J. Colloid Interface
38 Sci. 283 (2005) 609-612.
39 [6] P. Thakur, R.C. Moore, G.R. Choppin, Radiochim. Acta 93 (2005) 385-391.
40 [7] Y. Zhang, J. Lu, S. Yang, J. Adv. Ceram. 1 (2012) 60-65.
41 [8] J. Vilchis-Granados, F. Granados-Correa, C.E. Barrera-Díaz, Appl. Surf. Sci. 279
42 (2013) 97-102.
43 [9] F.L. Slejko, Adsorption Technology: A Step-by Step Approach to Process
44 Evaluation and Application, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
45 [10] B. Noroozi, G.A. Sorial, H. Bahrami, M. Arami, J. Hazard. Mater. B139 (2007)
46 167-174.
47 [11] W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska, Adv. Colloid Interface Sci. 152 (2009)
48 2-13.
49 [12] Y.S. Ho, C.C. Wang, Process Biochem. 39 (2004) 759-763.
50 [13] Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay, Sep. Sci. Technol. 36 (2001) 241-261.
51 [14] Y.S. Ho, Water Res. 40 (2006) 119-125.
52 [15] A. Heidari, H. Younesi, Z. Mehraban, Chem. Eng. J. 153 (2009) 70-79.
53 [16] W.J. Webber, J.C. Morris, Water Pollut. Res. 2 (1963) 231-241.
54 [17] S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, Adv. Colloid Interface Sci. 162 (2011) 39-58.
55 [18] J. Langmuir, I. J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361-1403.
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

- 1 [19] S.M. Hasany, M.M. Saeed, M. Ahmed, J. Radioanal. Nucl. Chem. 252 (2002)
2 477-484.
3 [20] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Chem. Eng. J. 156 (2010) 2–10.
4 [21] R. Qu, C. Sun, F. Ma, Z. Cui, Y. Zhang, X. Sun, C. Ji, C. Wang, P. Yin, Fuel. 92
5 (2012) 204–210.
6 [22] R.D. Johnson, F.H. Arnold, Biochim. Biophys. Acta. 1247 (1995) 293-297.
7 [23] Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengraj, J. Yi, Environ. Sci. Technol. 38 (2004)
8 924–931.
9 [24] B. Kiran, A. Kaushik, Biochem. Eng. J. 38 (2008) 47-54.
10 [25] S. Basha, Z.V.P. Murthy, B. Jha, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 980-986.
11 [26] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, M. Dundar, J. Hazard. Mater. B138 (2006) 142-151.
12 [27] H. Rhaiti, A. Laghzizil, A. Saoiabi, S. El-Asri, K. Lahlil, T. Gacohin, Mater.
13 Chem. Phys. 136 (2012) 1022-1026.
14 [28] P. Parhi, A. Romanan, A.R. Ray, Mater. Lett. 58 (2004) 3610-3612.
15 [29] R.R. Sheha, J. Colloid Interface Sci. 310 (2007) 18-26.
16 [30] F. Granados-Correa, N.G. Corral-Capulin, M.T. Olguín, C.E. Acosta-León,
17 Chem. Eng. J. 171 (2011) 1027-1034.
18 [31] F. Granados-Correa, S. Bulbulian, Water, Air, Soil Pollut. 223 (2012) 4089-4100.
19 [32] C. Barrera-Díaz, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, F. Ureña-Núñez, J.
20 Polym. Res. 12 (2005) 421-428.
21 [33] A. Sari, M. Tuzen, M. Soylak, J. Hazard. Mater. 144 (2007) 41-46. [28] Y. Al-
22 Degs, M. A. M. Kraishah, M. F. Tutunji, Wat. Res. 35 (2001) 3724–3728.
23 [34] Y. Al-Degs, M. A. M. Kraishah, M. F. Tutunji, Water. Res. 35 (2001) 3724–
24 3728.
25 [35] K. Li, Z. Zheng, Y. Lia, J. Hazard. Mater. 181 (2010) 440-447.
26 [36] E. Eren, H. Gumus, A. Sarihan, Desalination. 279 (2011) 75-85.
27
28
29
30
31
32
33
34

35 **Figure captions:**

36 **Fig. 1.** X-ray diffraction (XRD) patterns of synthesized alkaline-earth hydroxyapatites
37 powders via precipitation method.

38 **Fig. 2.** SEM micrographs at 1000x of alkaline-earth hydroxyapatites synthesized
39 powder prepared via precipitation method

40 **Fig. 3.** Effect of contact time on the Pb(II) ions adsorption on alkaline-earth
41 hydroxyapatites.

42 **Fig. 4.** Pseudo second-order kinetic model applied to the Pb(II) ions adsorption on
43 alkaline-earth hydroxyapatites.

44 **Fig. 5.** Intraparticle diffusion kinetic plots for the Pb(II) ions adsorption on alkaline-
45 earth hydroxyapatites.

46 **Fig. 6.** Plots of $\text{Log } k_d$ vs. $1/T$ for the Pb(II) ions adsorption on alkaline-earth
47 hydroxyapatites.
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Graphical Abstract (for review)

Graphical abstract:

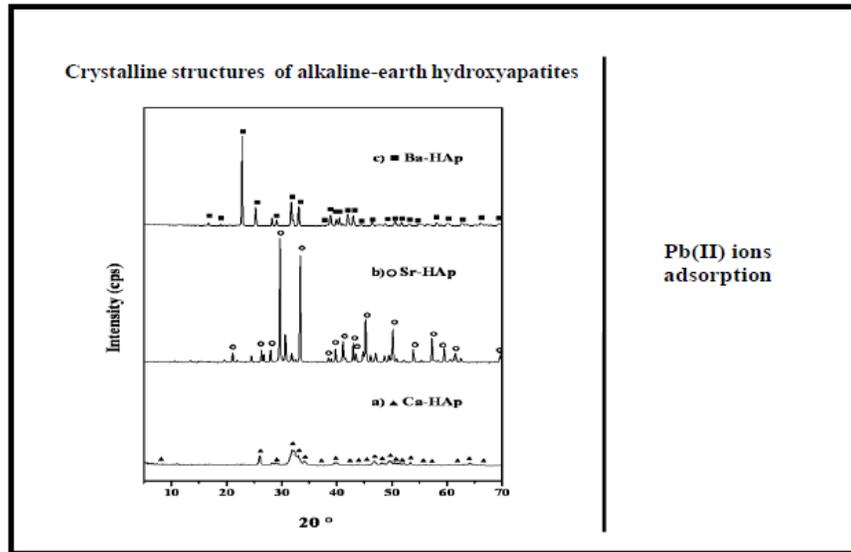


Figure 1
[Click here to download high resolution image](#)

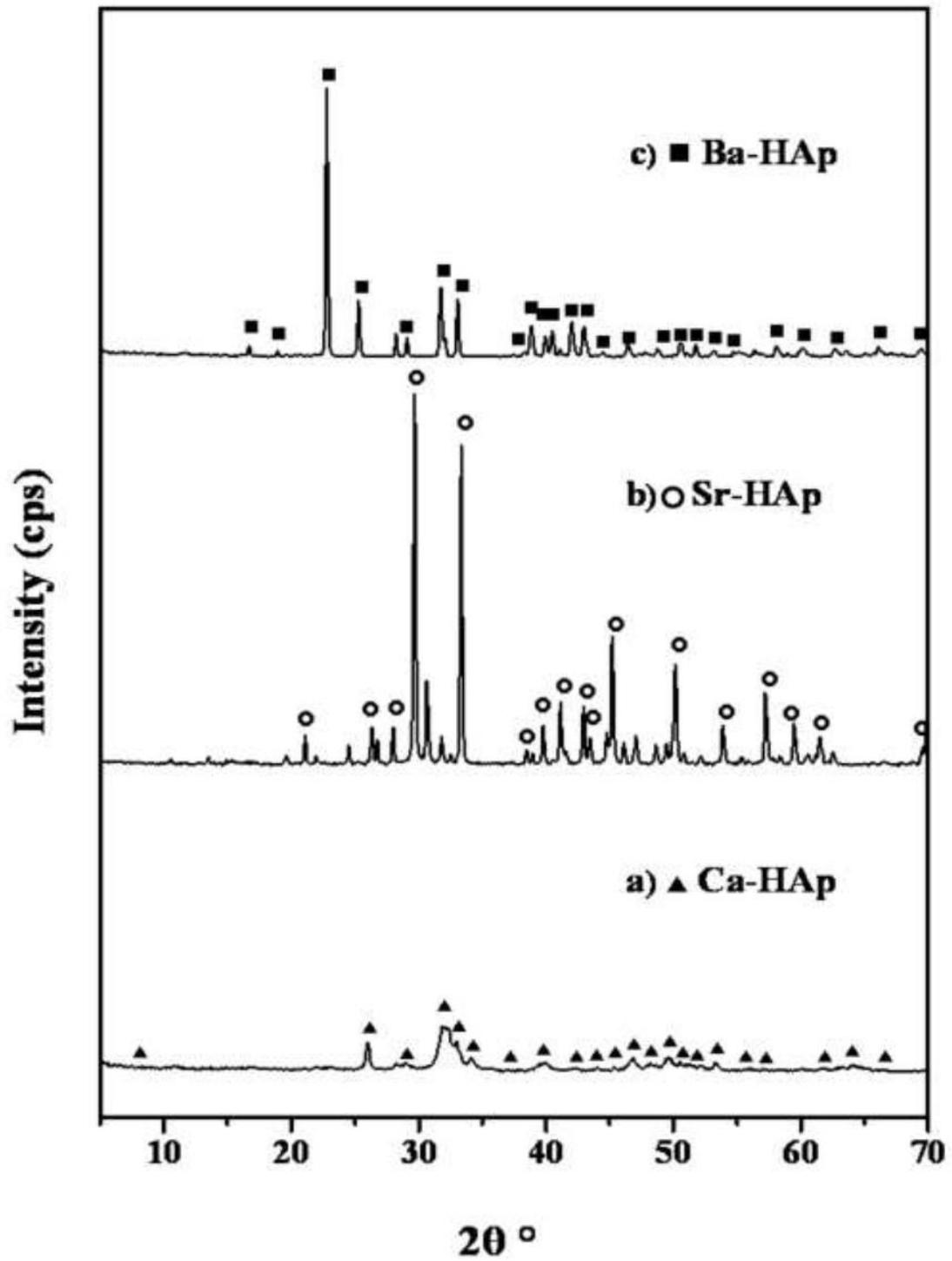


Figure 2
[Click here to download high resolution image](#)

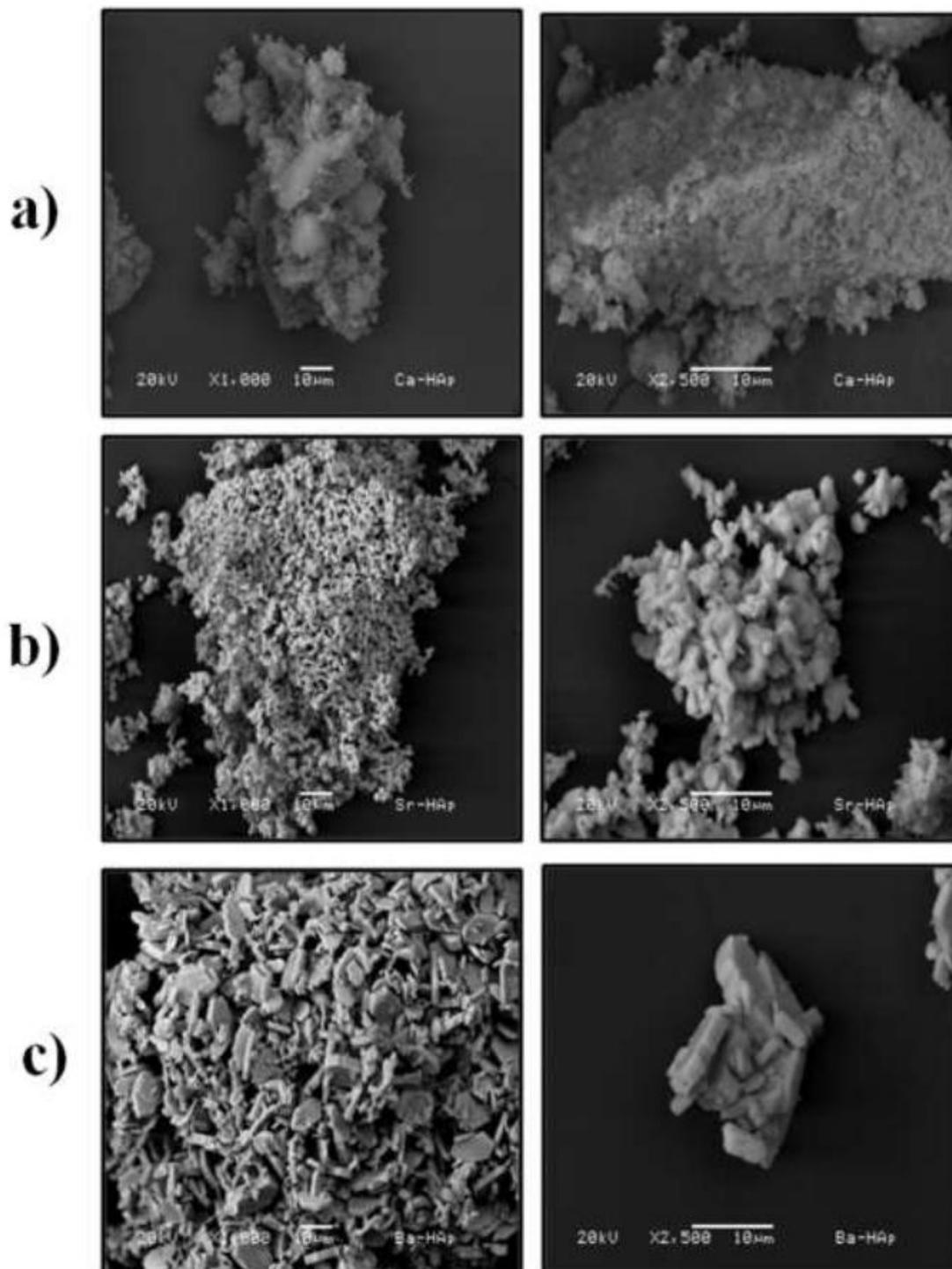


Figure 3
[Click here to download high resolution image](#)

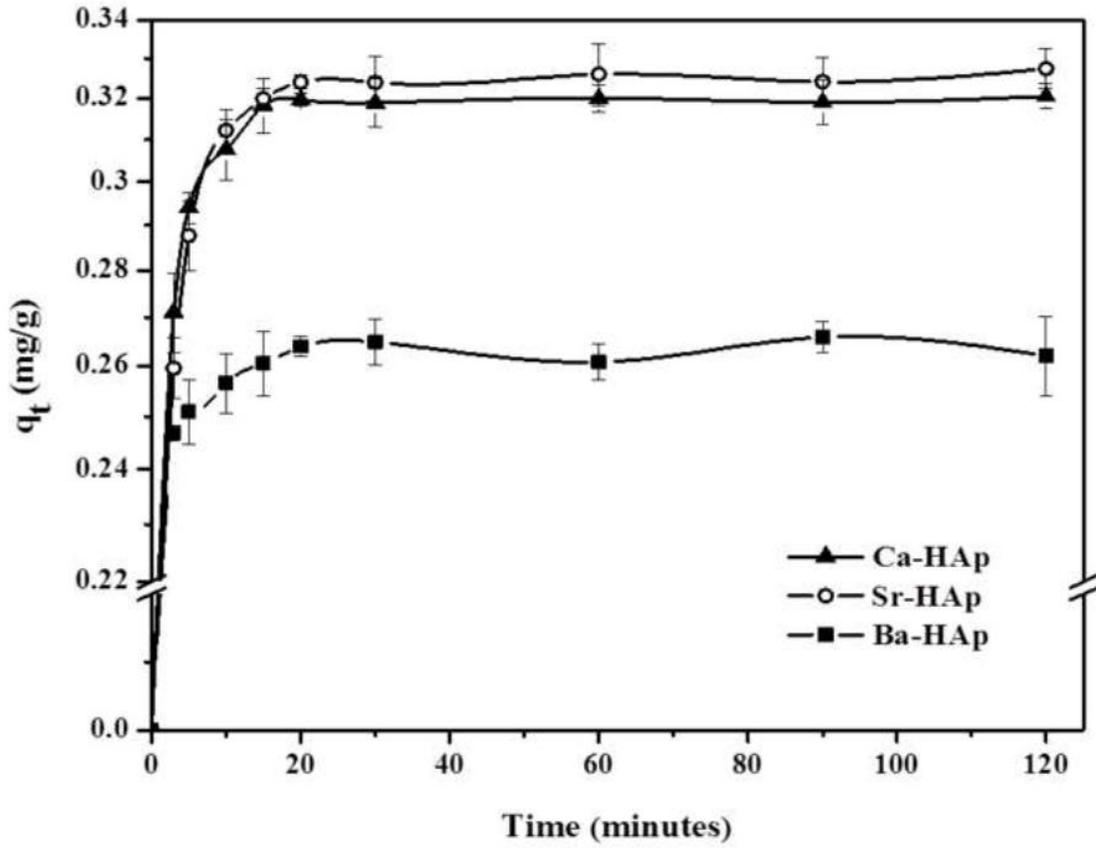


Figure 4
[Click here to download high resolution image](#)

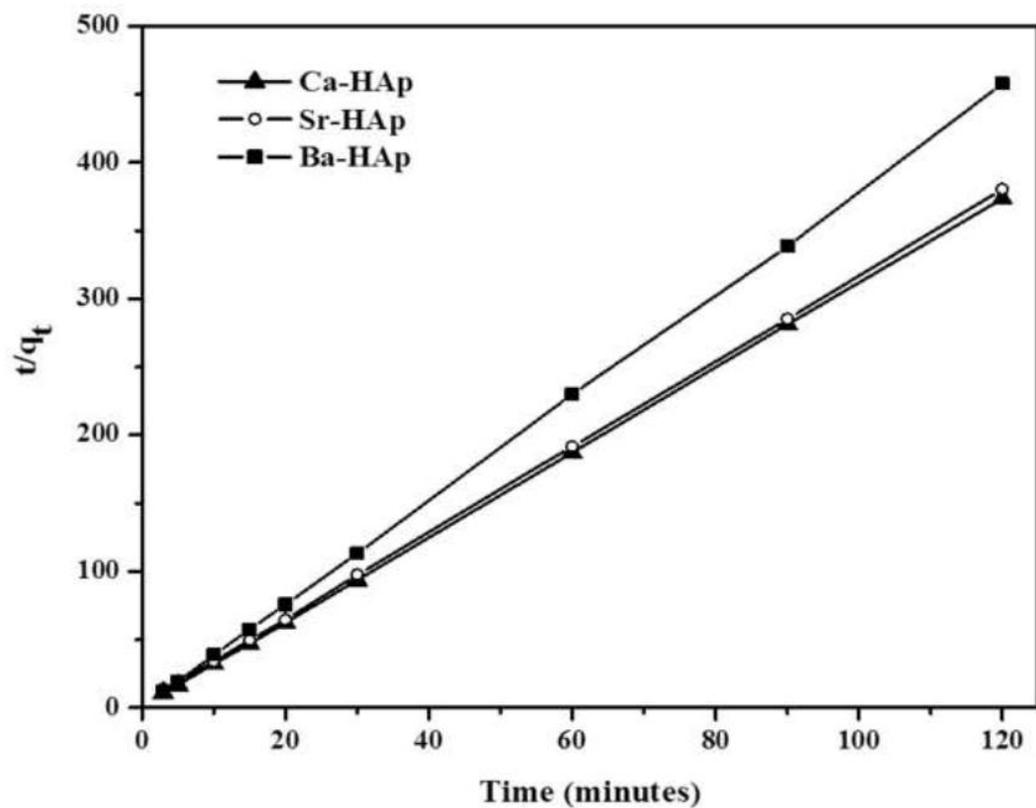


Figure 5
[Click here to download high resolution image](#)

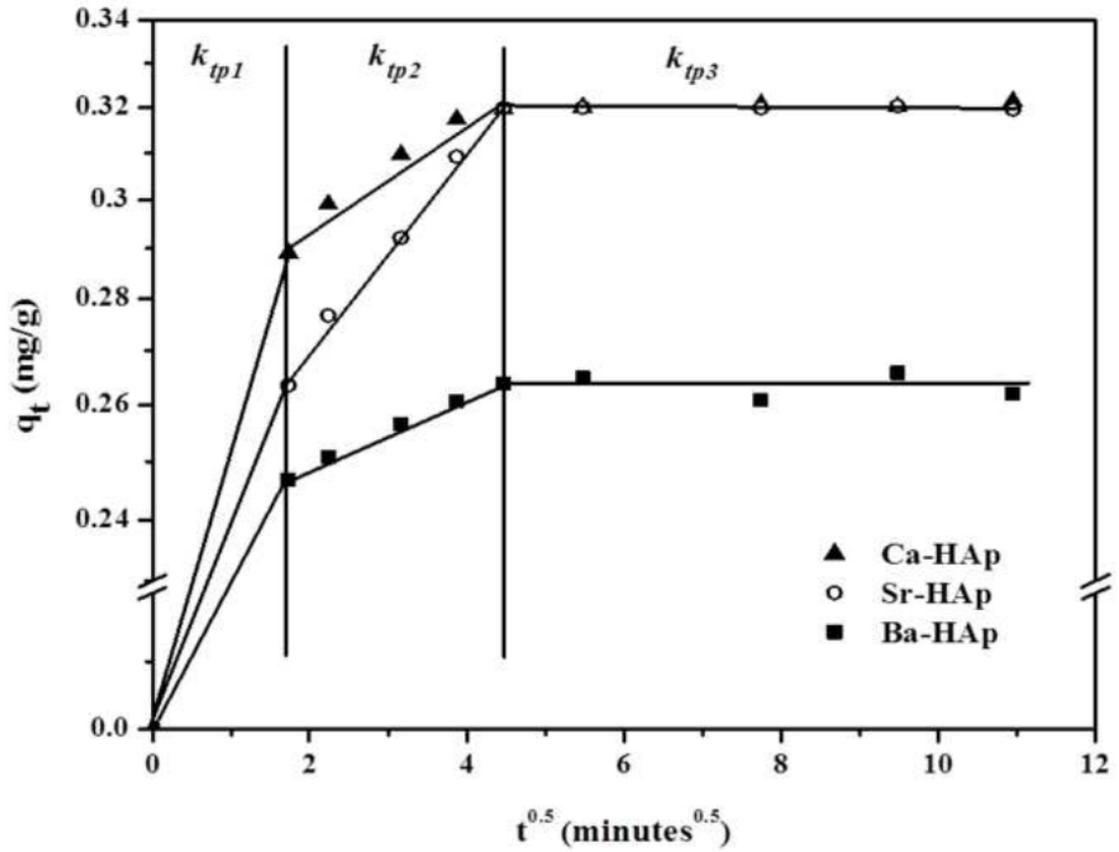


Table 1

Table 1 Kinetic parameters of Pb(II) ions adsorption on calcium, strontium, and barium hydroxyapatites.

Kinetic	Parameters		Calcium hydroxyapatite	Strontium hydroxyapatite	Barium hydroxyapatite
Pseudo first-order	q_e	(mg/g)	0.213	0.116	0.013
	k_1	(mg/g min)	-0.415	-0.270	-0.090
	R^2		0.900	0.987	0.427
Pseudo second-order	q_e	(mg/g)	0.322	0.321	0.263
	k_2	(mg/g min)	9.864	7.133	40.217
	R^2		1.000	1.000	0.999
Elovich	β	(mg/g)	0.010	0.014	0.003
	α	(mg/g min)	2.5×10^{13}	3.6×10^9	4.150
	R^2		0.650	0.722	0.533
Diffusion intraparticle	<i>First step</i>				
	k_{p1}	(g/mg min)	0.156	0.149	0.142
	q_e	(mg/g)	0.271	0.259	0.246
	R^2		1.000	1.000	1.000
	<i>Second step</i>				
	k_{p2}	(g/mg min)	0.016	0.021	0.001
	q_e	(mg/g)	0.072	0.097	0.012
	R^2		0.832	0.952	0.035
	<i>Third step</i>				
k_{p3}	(g/mg min)	2.0×10^{-4}	-2.0×10^{-5}	-2.0×10^{-4}	
q_e	(mg/g)	0.002	-2.0×10^{-4}	-2.2×10^{-3}	
R^2		0.696	0.032	0.049	

Table 1

Table 1 Kinetic parameters of Pb(II) ions adsorption on calcium, strontium, and barium hydroxyapatites.

Kinetic	Parameters		Calcium hydroxyapatite	Strontium hydroxyapatite	Barium hydroxyapatite
Pseudo first-order	q_e	(mg/g)	0.213	0.116	0.013
	k_1	(mg/g min)	-0.415	-0.270	-0.090
	R^2		0.900	0.987	0.427
Pseudo second-order	q_e	(mg/g)	0.322	0.321	0.263
	k_2	(mg/g min)	9.864	7.133	40.217
	R^2		1.000	1.000	0.999
Elovich	β	(mg/g)	0.010	0.014	0.003
	α	(mg/g min)	2.5×10^{13}	3.6×10^9	4.150
	R^2		0.650	0.722	0.533
Diffusion intraparticle	<i>First step</i>				
	k_{p1}	(g/mg min)	0.156	0.149	0.142
	q_e	(mg/g)	0.271	0.259	0.246
	R^2		1.000	1.000	1.000
	<i>Second step</i>				
	k_{p2}	(g/mg min)	0.016	0.021	0.001
	q_e	(mg/g)	0.072	0.097	0.012
	R^2		0.832	0.952	0.035
	<i>Third step</i>				
k_{p3}	(g/mg min)	2.0×10^{-4}	-2.0×10^{-5}	-2.0×10^{-4}	
q_e	(mg/g)	0.002	-2.0×10^{-4}	-2.2×10^{-3}	
R^2		0.696	0.032	0.049	

Table 3

Table 3 Thermodynamic parameters of Pb(II) ions adsorption on calcium, strontium and barium hydroxyapatites

Parameters		Calcium hydroxyapatite	Strontium hydroxyapatite	Barium hydroxyapatite
ΔH°	(kJ/mol)	-37.408	-36.475	-14.397
ΔS°	(kJ/mol K)	-0.080	-0.044	0.016
ΔG°	(kJ/mol)	-23.762	-23.920	-19.407

Table 4

Table 4. Comparison of Pb(II) ions adsorption capacity between these studied adsorbent and others inorganic adsorbents reported in specialized literature.

Adsorbent	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
Calcium hydroxyapatite	0.31	This work
Strontium hydroxyapatite	0.32	This work
Barium hydroxyapatite	0.26	This work
Cu(II) polymethacrylate	6.22	[32]
Celtek clay	18	[33]
Diatomite	24	[34]
Modified diatomite	99	[34]
Activated carbons	119	[35]
K-birnessite	164.30	[36]

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN GENERAL

5. Discusión general

En esta investigación, se obtuvieron las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario mediante el método de precipitación química. La hidroxiapatita de calcio mostró una estructura amorfa mientras que las hidroxiapatitas de estroncio y bario fueron cristalinas, en general todos estos materiales presentaron propiedades estructurales, químicas, morfológicas y texturales adecuadas para ser empleados como adsorbentes. La adsorción de iones de Pb(II) sobre las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario fue efectiva, y económica, se encontró que el equilibrio entre las fases sólido-líquido para los tres materiales adsorbentes, se alcanzó a los 20 minutos de contacto, y la cinética de adsorción para los tres sistemas estudiados se ajustaron al modelo cinético de pseudo segundo orden.

Los modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir Dubinin-Radushkevich y Temkin estudiados fueron favorables en los intervalos de concentración de plomo estudiados, sin embargo las hidroxiapatitas de calcio y estroncio se ajustaron favorablemente a la isoterma de Langmuir, donde se describe una adsorción en forma de monocapa sobre una superficie homogénea, mientras que la hidroxiapatita de bario se ajustó adecuadamente a la isoterma de Freundlich que procede a través de una multicapa. La máxima capacidad de adsorción de los iones Pb(II) en la hidroxiapatita de calcio fue de 0.31 mg/g, en la hidroxiapatita de estroncio de 0.32 mg/g y en la hidroxiapatita de bario de 0.26 mg/g respectivamente. Los parámetros termodinámicos determinados (entalpía, entropía y energía libre de Gibbs), muestran que los procesos de adsorción fueron exotérmicos y tienen una naturaleza espontánea y que proceden mediante fisisorción.

Los resultados obtenidos indican que las hidroxiapatitas de calcio y estroncio tienen comportamientos semejantes en los procesos de adsorción, y que la hidroxiapatita de bario tiene una menor capacidad de adsorción en comparación con ellas. En general los resultados obtenidos muestran que las hidroxiapatitas sintetizadas son materiales eficientes para la adsorción de iones de Pb(II) presentes en solución acuosa.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

6. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en la presente investigación, se encontraron las siguientes conclusiones generales:

Las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario fueron exitosamente sintetizadas por el método de precipitación química, con apropiadas características estructurales, químicas, superficiales y morfológicas para ser empleadas como materiales adsorbentes. La hidroxiapatita de calcio fue la que mostró las mejores propiedades fisicoquímicas en comparación con la hidroxiapatita de estroncio y bario respectivamente, sin embargo la hidroxiapatita de bario mostró una mayor irregularidad superficial, que desde el punto de vista de adsorción presentó una mayor cantidad de sitios activos superficiales (grupos hidroxilo) que pueden facilitar un proceso de adsorción.

En los estudios de adsorción de iones Pb(II) presentes en solución acuosa sobre las hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario sintetizadas, mostraron que tanto la hidroxiapatita de calcio y de estroncio presentaron semejantes máximas capacidades de adsorción; de 0.31 y 0.32 mg/g respectivamente, debido a que estos materiales mostraron semejantes propiedades fisicoquímicas. Por otra parte la hidroxiapatita de bario fue la que mostró la menor capacidad de adsorción de iones Pb(II) de 0.26 mg/g con respecto a los otros materiales estudiados. Los mecanismos de adsorción llevados a cabo en los tres sistemas resultaron ser espontáneos, exotérmicos y procedieron vía fisisorción.

Referencias

- Albert L. (1988) Toxicología ambiental. Limusa. México.
- Ambe S. *Adsorption of No-carrier-added $^{119}\text{Sb(V)}$ ions onto metal oxide and hydroxide surfaces from aqueous solutions.* Radiochim. Acta. **46** (1989) 145-150.
- Andronescu E., Stefan E., Dinu E., Ghitulica C. *Hydroxyapatite synthesis.* Eur. Ceram. **206** (2002) 1595–1598.
- Boehm H.P., Voll M. *Adsorption of sulphur dioxide on thermally treated active carbon.* Carbon. **8** (1970) 145–148.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.* J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 309-319.
- Chand P., Pakade Y.B. *Removal of Pb from water by adsorption on apple pomace: equilibrium kinetics and thermodynamics studies.* J. Chem. **2013** (2013) ID 164575.
- Cooney O.D. (1999) Adsorption designs for wastewater treatment. Lewis Publishers. Boca Raton, Florida.
- Corbridge D.E.C. (1985) Phosphorus, an outline of its chemistry. biochemistry and technology. Elsevier, Amsterdam.
- Cortés R., Martínez V., Solache M., García M. *Evaluation of natural and surfactant-modified zeolites in the removal of cadmium from aqueous solutions.* Sci. Technol. Sep. **39** (2004) 2711-2730.
- Cruz D., Bulbulián S. *Síntesis de silicatos de litio generadores de tritio por un método modificado de combustión.* J. Nucl. Mat. **312** (2004) 262-265.
- Cullity B.D. (1978) Elements of X-ray diffraction. Addison–Wesley Publishing Company
- Dubinin M.M. *A study of the porous structure of active carbons using a variety of methods* Q. Rev. Chem. Soc. **9** (1955) 101-114.
- Foo K.Y., Hameed B.H. *Ionic substitution in biphasic hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate mixtures: structural analysis by rietveld refinement.* Chem. Eng. J. **156** (2010) 2-10.
- Granados-Correa F., Jiménez-Reyes M. *Combustion synthesis of BaCO_3 and its application for Eu(III) adsorption from aqueous solution.* Sep. Sci. Technol. **46** (2011) 2360-2366.

- Granados-Correa F., Vilchis-Granados J., Jiménez-Reyes M., Quiroz-Granados L.A. *Adsorption behaviour of La(III) and Eu(III) ions from aqueous solutions by hydroxyapatite: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies*. J. Chem. **2013** (2013) ID. 751696.1-9 pages.
- Gregg S.J., Sing K.S.W. (1991) *Adsorption, surface area and porosity*. 2 ed. Academic Press, London.
- Gupta V.K., Ali I. *Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste*. J. Colloid Interface Sci. **271** (2004) 321–328.
- Hasany S.M., Saeed M.M., Ahmed M. *Sorption and thermodynamic behavior of zinc(II)-thiocyanate complexes onto polyurethane foam from acidic solutions*. J. Radioanal. Nucl. Chem. **252** (2002) 477-484.
- Heidari A., Younesi H., Mehraban Z. *Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica*. Chem. Eng. J. **153** (2009) 70-79.
- Ho Y.S. *Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods*. Water Res. **40** (2006) 119-125.
- Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. *Removal of lead(II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics*. Sep. Sci. Technol. **36** (2001) 241-261.
- Ho Y.S., Wang C.C. *Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern*. Process Biochem. **39** (2004) 761-765.
- Ismail I.M.K., Pfeifer P. *Fractal analysis and surface roughness of nonporous carbon fibers and carbon blacks*. Langmuir. **10** (1994) 1532-1538.
- Johnson R.D., Arnold F.H. *The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption*. Biochim. Biophys. Acta. **1247** (1995) 293-297.
- Kim D., Kim C., Lee N., Ryu H. *Chromatographic separation of lithium and magnesium isotopes by manganese (IV) oxide*. Radiochim. Acta. **90** (2002) 179-183.
- Kim Y., Kim C., Choi I., Rengraj S., Yi J. *Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method*. Environ. Sci. Technol. **38** (2004) 924–931.
- Langmuir I. *The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum*. J. Am. Chem. Soc. **40** (1918) 1361–1403.

- Liu C. *Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11*. *Biomaterials*. **22** (2001) 301-306.
- Malkoc E., Nuhoglu Y., Dundar M. *Adsorption of chromium (VI) on pomace-an olive oil industry waste: batch and column studies*. *J. Hazard. Mater.* **138** (2006) 142-151.
- Manso M., Jiménez C., Morant C., Herrero P., Martínez-Duart J.M. *Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions*. *Biomaterials*. **21** (2000) 1755-1761.
- Mart L., Rützel H., Klaare P., Sipos L., Platzek U., Valenta P., Nürnberg H.W. *Comparative studies on the distribution of heavy metals in the oceans and coastal waters*. *Sci. Total. Environ.* **26** (1982) 1-17.
- Mathialagan T., Viraraghavan T. *Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite*. *Anal. Chem.* **38** (2003) 57-76.
- McCabe W. L., Smith J.C., Harriott P. (1998) *Operaciones unitarias en ingeniería química*. Mc Graw Hill. España.
- Memon S.Q., Hasany S.M., Bhangar M.I., Khuhawar M.Y. *Enrichment of Pb(II) ions using phthalic acid functionalized XAD-16 resin as a sorbent*. *J. Colloid. Interface. Sci.* **291** (2005) 84–91.
- Moore R., Holt K., Zhao H., Hasan A., Awwad N., Gasser M., Sanchez Ch. *Sorption of Np(V) by synthetic hydroxyapatite*. *Radiochim. Acta.* **91** (2003) 721–728.
- Mostafa N.Y. *Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes*. *Mater. Chem. Phys.* **94** (2005) 333-341.
- Osuna-Martínez C.C., Páez-Osuna F., Alonso-Rodríguez R. *Cadmium, copper, lead and zinc in cultured oysters under two contrasting climatic conditions in coastal lagoons from Gulf of California, México*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **87** (2011) 272-275.
- Papargyris A.D., Botis A.I., Papargyri S.A. *Synthetic routes for hydroxyapatite powder production*. *Key. Eng. Mater.* **206** (2002) 83-86.
- Perry R.H. (1992). *Manual del Ingeniero Químico*. Mc Graw-Hill, México.
- Pfeifer P., Cole M. *Fractals in surface science: scattering and thermodynamics of adsorbed films*. *New. J.Chem.* **14** (1990) 221-232.
- Pfeifer P., Wu K.J., Cole M.W., Krim J. *Multilayer adsorption on a fractally rough surface*. *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1997-2000.

- Reynolds T. (1992). Unit operations and processes in environmental engineering. PWS Publishing Co.
- Rhaiti H., Laghzizil A., Saoiabi A., El Asri S., Lahlil K., Gacoin T. *Surface properties of porous hydroxyapatite derived from natural phosphate*. Mater. Chem. Phys. **136** (2012) 1022-1026.
- Ricordel S., Taha S., Cisse I., Dorange G. *Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling*. Sep. Purif. Technol. **24** (2001) 389-401.
- Singha B., Das S.K. *Removal of Pb(II) ions from aqueous solution and industrial effluent using natural biosorbents*. Environ. Sci. Pollut. Res. **19** (2012) 2212-2226.
- Smiciklas I., Milonjic S., Pfendt P., Raicevic S. *The point of zero charge and sorption of cadmium(II) and strontium(II) ions on synthetic hydroxyapatite*. Sep. Purif. Technol. **18** (2000) 185 -194.
- Soto-Jiménez M.F., Flegal A.R. *Childhood lead poisoning from the smelter in Torreón, México*. Environ. Res. **111** (2011) 590-596.
- Tillman F., Bartelt-Hunt S., Craver V., Smith J. *Relative metal ion sorption on natural and engineered sorbents: batch and column studies*. Environ. Eng. Sci. **22** (2005) 400-410.
- Treybal R.E. (2005) Operaciones de transferencia de masa 2ed. Mc Graw Hill. México
- Turgut C. *The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000–2002*. Environ. Inter. **29** (2003) 29-32.
- Vilchis- Granados J., Granados-Correa F., Barrera-Díaz C.E. *Surface fractal dimensions and textural properties of mesoporous alkaline-earth hydroxyapatites*. Appl. Surf. Sci. **279** (2013) 97-102.
- Villalobos M., Merino-Sánchez C., Hall C., Grieshop J., Gutiérrez-Ruiz M.E., Handley M.A. *Lead (II) detection and contamination routes in environmental sources, cookware and home-prepared foods from Zimatlán, Oaxaca, México*. Sci. Total Environ. **407** (2003) 2936-2844.
- Webber W.J., Morris J.C. *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Water. Pollut. Res. **2** (1963) 231-241.