

ZEOLITAS NATURALES COMO ADSORBENTE DE UREA

CARLOS F. LINARES ^{1*}, SIMA YAZDANI ², LUZCARINA URAY ^{1,3}, WILMER GONZÁLEZ ^{1,3}, FREDDY OCANTO ¹, XIOMARA CARDOZO ¹

¹ Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, email: clinares@uc.edu.ve

² University of Teheran, Islamic Azad University, Iran

³ Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo

Recibido: mayo 2013

Recibido en forma final revisado: marzo 2014

RESUMEN

Una zeolita *phillipsita* natural iraní fue caracterizada mediante las técnicas analíticas usuales: difracción de rayos X (DRX), infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR, y medidas de área específica superficial BET. Esta zeolita *phillipsita* fue puesta en contacto con diferentes concentraciones de la toxina urémica urea. Después del contacto con las soluciones de urea, se aplicaron distintos modelos de adsorción, tales como: Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, con el propósito de comparar los mejores ajustes de cada una de ellas. Los resultados revelaron una etapa inicial de la formación de la monocapa para dar luego con la formación de multicapa que se corresponde con el sistema de Langmuir-Freundlich.

Palabras clave: Zeolita phillipsita, Urea, Isotherma de adsorción, Caracterización, Diálisis.

NATURAL ZEOLITE AS ADSORBENT OF UREA

ABSTRACT

An Iranian natural phillipsite zeolite was characterized by different techniques such as: X-ray diffraction, Fourier-Transformed spectroscopy (FT-IR) and BET specific surface area measurements. The phillipsite zeolite was contacted with urea solutions of different concentrations. After the contacting, different adsorption models were assessed such as: Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. Results showed the formation of a urea monolayer, at an early stage and finally a urea multilayer was formed, in concordance with the Langmuir-Freundlich model.

Keywords: Adsorption isotherm, Phillipsite, Urea, Characterization, Dialysis.

INTRODUCCIÓN

La urea es un compuesto orgánico producto de la metabolización de las proteínas. Su concentración depende del órgano en el cuerpo de los animales. Por ejemplo, en la sangre humana el intervalo de concentración oscila entre 7 y 20 mg por decilitro. Concentraciones superiores a las establecidas, conllevan a alteraciones gastrointestinales y renales; así como también, la inhibición de procesos metabólicos relacionados con la producción de radicales libres que participan en la destrucción bacteriana por los fagocitos (Beers & Berkow, 1999).

Durante la eliminación de la urea y de otras toxinas urémicas, la sangre se purifica en el hígado, y estas toxinas son finalmente excretadas por la orina a través de los riñones; sin embargo, si éstos no funcionan satisfactoriamente, el paciente debe ser sometido a procesos de diálisis.

En este proceso, la sangre contaminada pasa por la maquina dializadora y las toxinas urémicas son filtradas a través de una membrana permeable que impide el paso de la sangre. Así la sangre purificada es devuelta al organismo.

Muchas veces, las membranas que participan en el proceso de diálisis, no logran la purificación deseada de la sangre. Por ejemplo, las membranas actuales de diálisis remueve solamente un 29% de p-cresol en función del 75% de urea o del 66% para la creatinina. Además, la adsorción en las membranas de diálisis pudiesen estar implicadas en la purificación de la sangre, pero este parámetro ha sido poco evaluado. La adsorción es un fenómeno superficial que podría tomar lugar en la superficie externa de los poros en un adsorbente (Clark *et al.* 1994).

Todas estas inquietudes conllevan a la necesidad de implementar nuevas alternativas que alcance una mayor

efectividad.

Diversos sólidos han sido propuesto para este fin, entre los que destacan: arcillas, carbones, sólidos mesoporosos y zeolitas (Wernet *et al.* 2006; Wernert *et al.* 2005; Linares *et al.* 2012; Cardozo *et al.* 2012).

Estas últimas merecen especial atención por su alta efectividad relacionada con su área superficial específica, facilidad de intercambio, estabilidad en soluciones acuosas, poca toxicidad y tamaño de poro definido que permiten el acceso a moléculas de bajo peso molecular.

Por otra parte, las zeolitas naturales han sido poco explotadas con este propósito. Venezuela no cuenta con reservas probadas de zeolitas naturales; sin embargo, otros países cuentan con yacimientos probados y caracterizados que pueden ser ampliamente explotados. Este es el caso de las zeolitas naturales provenientes de Irán, que pueden ser utilizadas con fines benéficos especialmente en el área de la salud.

El objetivo de este trabajo es determinar la capacidad adsorbente de urea en zeolitas phillipsitas naturales iraníes.

TECNICAS EXPERIMENTALES

Caracterización de las zeolitas

La zeolita natural *phillipsita* fue extraída de la región Centro Norte de Irán. Dicha zeolita fue caracterizada por medio de las técnicas fisicoquímicas tales como: difracción de rayos X (DRX), medidas de área superficial BET y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

Los estudios de DRX fueron llevados a cabo en un difractómetro Phillips PW 3442 con una radiación $\text{CoK}\alpha$ (1,54060 Å) con el propósito de determinar las fases presentes entre 4 y 70 (2θ). Las medidas de área superficial fueron realizadas empleando un equipo Beckman Coulter SA 31000 y se usó nitrógeno como molécula sonda a -196 °C en una mezcla Ar/N₂ 70/30. La presencia de los grupos funcionales fue evaluada mediante espectroscopia de FT-IR en un espectrómetro Perkin-Elmer 283 en un intervalo comprendido entre 4000-500 cm^{-1} . Las muestras fueron mezcladas con KBr a fin de formar una fina pastilla.

Experimento de adsorción de la urea

El procedimiento seguido fue reportado por Wernert *et al.* (2005, 2006), Linares *et al.* (2012) y Cardozo *et al.*

(2012). Básicamente, 10 mg de la zeolita fueron colocadas en contacto con 4 mL de una solución de urea disuelta en una solución tampón de fosfatos. La concentración de urea estuvo comprendida entre 0,005-0,20 M. Este intervalo de concentración es el comprendido entre un paciente normal y uno urémico. La solución buffer fue preparada de manera de mantener el pH de la solución durante el transcurso de los experimentos simulando las condiciones fisiológicas de la sangre, y fue preparado usando una solución acuosa salina (0,9% p/p NaCl) y 50 mM de mono y bifosfato de sodio (pH 7,4).

Las mezclas fueron agitadas a 37 °C por 240 min. Finalmente, la mezcla fue centrifugada y el sobrenadante fue analizado por UV-visible a una longitud de onda de 220 nm utilizando un espectrofotómetro de UV-visible Perkin Elmer UV-Visible Lambda 25. La cantidad de urea se determinó por diferencia entre la concentración final e inicial, empleando una curva de calibración respectiva.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Caracterización de la *phillipsita*

La Figura 1 exhibe el patrón de difracción de rayos X de la *phillipsita*. El difractograma muestra picos principales a: 13, 15, 20, 21, 28, 30, 35 y 37 (2θ) correspondientes con la *phillipsita*, los otros picos no identificados corresponden a otros minerales los cuales aparecen asociados con la zeolita natural.

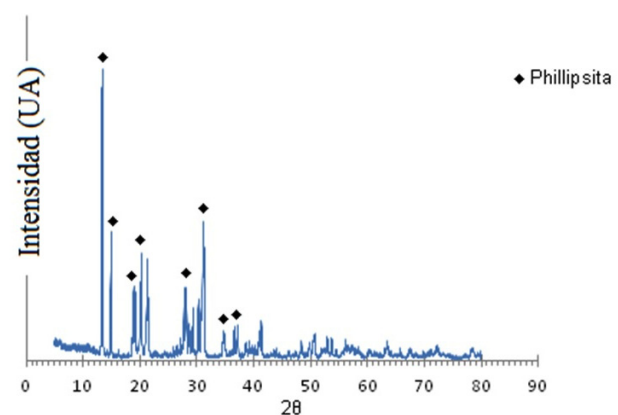


Figura 1. Espectros DRX para la zeolita phillipsita en estudio

La Figura 2 muestra el espectro FT-IR de la *phillipsita*:

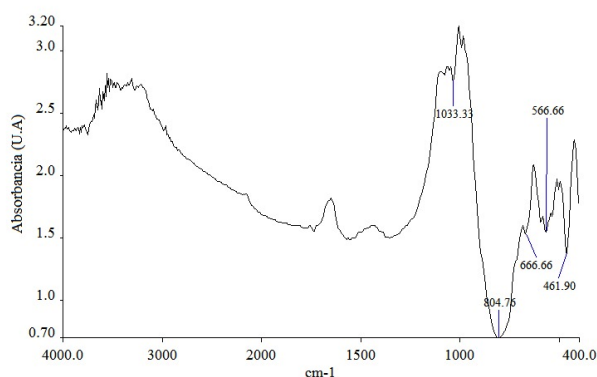


Figura 2. Espectros IR para la zeolita *phillipsita*

Las bandas presentes en el rango 1500-2000 cm^{-1} corresponde a los grupos OH- asociados con las moléculas de agua ocluidas. En el intervalo entre 800 y 400 cm^{-1} , se observan bandas que pertenecen a los enlaces característicos de la zeolita correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces T-O-T. Esta zona, entre 800 y 400 cm^{-1} , es característica de cada zeolita, y conocida como la “huella digital” (Giannetto, 2000).

Las zeolitas tienen una porosidad natural debido a que tienen una estructura cristalina con ventanas, cajas y supercajas. Las zeolitas naturales tienen ventanas de tamaño limitado (Giannetto, 2000). El área superficial determinada para la *phillipsita* fue de 14 m^2/g . La baja área superficial de esta zeolita comparada con algunas otras, demuestra que los poros de las mismas son bastante pequeños. Además, por ser una zeolita natural, habrá la presencia de otros minerales que disminuyen el área específica de estas zeolitas.

Isotermas de adsorción de urea en la *phillipsita*

Con la finalidad de determinar la interacción entre la *phillipsita* y la urea, se construyeron las isotermas de adsorción, a partir de un montaje experimental utilizando una solución madre de urea 0,2 M para la preparación de las muestras a diversas concentraciones cubriendo un intervalo que oscila desde valores en personas sanas de 0,006 M hasta el valor máximo de concentración encontrado en pacientes con insuficiencia renal de 0,076 M, e incluso valores superiores a éste (Figura 3).

La adsorción de urea sobre la zeolita *phillipsita* proporciona una isoterma tipo S descrito por Giles *et al.* (1960). Generalmente, la formación de la curva S ocurre cuando se cumplen tres condiciones: a) la molécula del soluto es monofuncional, b) la atracción intermolecular

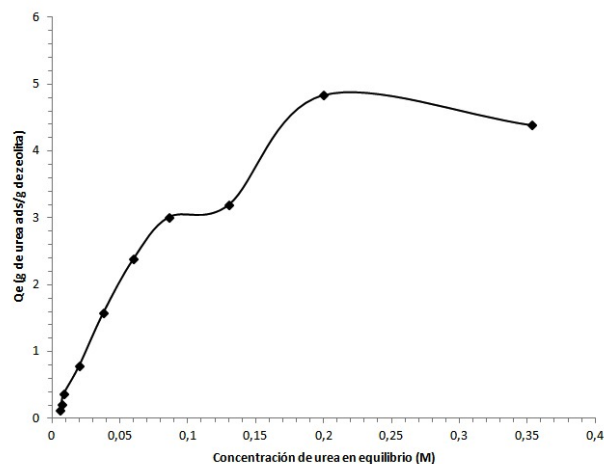


Figura 3. Isoterma de adsorción de urea sobre la zeolita *phillipsita*

es moderada, generando empaquetamientos verticales en un arreglo regular en la capa del adsorbente, y c) existe una fuerte competencia por los sitios del sustrato entre las moléculas del solvente o alguna otra especie. La definición de mono-funcionales en este contexto, se refiere a que la molécula de soluto tiene un residuo hidrofóbico grande y una localización marcada de las fuerzas de atracción para el sustrato en un corto tramo de su periferia (Giles *et al.* 1960).

La adsorción aumenta a medida de que aumenta la concentración. Inicialmente, en este tipo de isoterma, existe una competencia entre el soluto monofuncional, en este caso la urea, y el agua por los sitios activos del sólido. Las moléculas de soluto son adsorbidas a los lados o al final de la superficie del sustrato, de esta manera a medida de que las fuerzas intermoleculares son mayores debido a los puentes de hidrógeno, los residuos hidrofóbicos pueden ejercer su efecto máximo: por lo tanto, la isoterma en un inicio converge hacia el eje horizontal. Posteriormente, y a medida de que la concentración de urea aumenta, las moléculas se van apilando una al lado de la otra, hasta cubrir la superficie del sólido.

Por otro lado, esta zeolita puede generar más de una monocapa de urea adsorbida sobre la superficie, ya que la isoterma mostrada presenta puntos de quiebre.

Determinación de las isotermas de adsorción

La forma más usual de representar esta distribución, es expresando la masa (g) del soluto adsorbido por cada gramo (g) de adsorbente (zeolita *phillipsita*), simbolizado con las siglas Q_e , en función de la concentración del soluto en el equilibrio del soluto (C_e , M), estableciendo como variable

fija la temperatura y el tiempo (Limousin *et al.* 2007).

En este contexto se determinaron las isotermas de adsorción siguiendo las hipótesis de Langmuir (1), Freundlich (3) y Langmuir-Freundlich (6).

Las expresiones matemáticas para estos modelos se siguen como: Isoterma de Langmuir:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_1 \cdot C_e}{1 + K_1 \cdot C_e} \quad (1)$$

y la forma linealizada es:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_1} \cdot \left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (2)$$

donde: Q_{\max} es la cantidad máxima de adsorción y K_1 es la constante de Langmuir.

Para el modelo de Freundlich, la expresión matemática queda definida como:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

y al linealizarla, la ecuación se transforma en:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (4)$$

donde: n es un factor de heterogeneidad de la superficie y K_F es la constante de Freundlich.

En el modelo Langmuir-Freundlich, la expresión matemática se define como:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_{LF} \cdot C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + K_{LF} \cdot C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (5)$$

y la forma linealizada es:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_{LF}} \cdot \left(\frac{1}{C_e^{\frac{1}{n}}}\right) \quad (6)$$

donde: K_{LF} es la constante Langmuir- Freundlich.

La Tabla 1 resume los parámetros determinados para cada modelo estudiado.

Tabla 1. Parámetros obtenidos a partir de los diferentes modelos de adsorción para el sistema urea-*phillipsita* usando un método de cálculo no lineal

Modelo de adsorción	Parámetros de los diferentes modelos			
	Qmax g.urea/g.zeolita	K	1/n	r ²
Langmuir	6,15	1,02 (L/mol)	-----	0,968
Freundlich	-----	0,86 (L/mol) ⁿ	0,51	0,912
Langmuir-Freundlich	5,37	0,19 (L/mol) ⁿ	0,86	0,973

Los parámetros de las ecuaciones linealizadas de los diferentes modelos de adsorción se determinaron usando los métodos de regresión no lineal del algoritmos de Levenberg-Marquadt y Gauss-Newton (Cortéz-Martínez, 2007) haciendo uso del programa Minitab16 para Windows.

Ajustado estos parámetros, se determinaron las isotermas simuladas para el sistema urea-*phillipsita* (Figura 4).

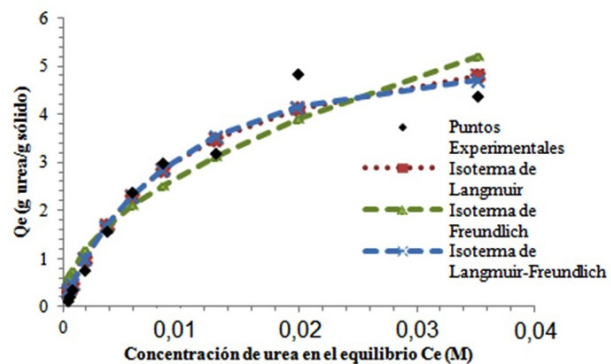


Figura 4. Capacidad de adsorción Q_e en función de la concentración de equilibrio C_e para el sistema urea-*phillipsita* para distintos tipo de isotermas

Comparando las isotermas y sus parámetros, expresados en la Tabla 1, se puede decir que el mejor ajuste proporcionado fue el correspondiente a la isoterma de Langmuir-Freundlich, en función de la constante correlación (r^2) obtenida.

El hecho de que el modelo de adsorción corresponda con la hipótesis de Langmuir-Freudlich, señala que al principio de la adsorción ocurre la formación de la monocapa, luego y después de cierta concentración establecida (Q_e : 5,37 g de urea/g zeolita, Tabla 1) el sistema tiende a la formación de multicapas de moléculas de urea sobre la superficie de la *phillipsita*.

El mecanismo de adsorción, inicialmente presente en la formación de la monocapa, puede estar establecido por los puentes de hidrógeno de las moléculas de urea y los oxígenos de la red cristalina de la zeolita. Ocupados todos los sitios disponibles en la adsorción, ocurre la formación de capas subsiguientes de moléculas de urea sobre las otras moléculas ya adsorbidas en la superficie de la *phillipsita* (formación de multicapas). Resultados similares han sido obtenidos por Djebbar *et al.* (2012), usando p-fenol adsorbido sobre arcillas.

El mecanismo establecido de Langmuir-Freundlich para el sistema urea-*phillipsita*, corrobora el comportamiento de la curva sigmoideal (curva tipo S) clasificada, según Giles *et al.* (1960), como isoterma tipo S2. Este tipo de isoterma (adsorción cooperativa) establece, que a medida de que aumenta la concentración del soluto aumenta la adsorción en la superficie de la zeolita. Esto implica que las moléculas previamente adsorbidas ayudan a las otras moléculas del seno del fluido a ser atraídas y en consecuencia, a medida de que transcurre el tiempo, se forma la multicapa de urea. Comparando los resultados obtenidos por la zeolita *phillipsita* con las membranas de diálisis relacionadas con la adsorción de urea, se determinó que la capacidad de adsorción de esta zeolita está alrededor del 90%, valor muy superior al obtenido con el 75% obtenido con las membranas de diálisis. Inclusive, los resultados obtenidos con carbón activado revelan un valor mucho menor (16%) (Wernet *et al.* 2006).

Wernet *et al.* (2006), señalan que la adsorción de toxinas urémicas no depende únicamente del tamaño de poro de las zeolitas, sino también de las posibles interacciones entre el adsorbato y la zeolita; esto explica cómo esta zeolita natural de baja área superficial pueda ser más activa que el carbón activo el cual normalmente posee áreas superficiales específicas superiores a los 1000 m²/g. Mayores estudios deben hacerse con esta zeolita natural, especialmente haciendo uso de nuevas toxinas urémicas, así como también realizando los ensayos en sistemas continuos, a fin de determinar su potencialidad como material sustituto de las membranas de diálisis.

CONCLUSIONES

La adsorción de urea se logró usando una zeolita natural iraní, inclusive los resultados de adsorción fueron superiores a los presentados por las membranas de diálisis actualmente en uso. La isoterma de adsorción que mejor ajustó la data experimental fue la de Langmuir-Freundlich. El sistema siguió la forma sigmoideal típico de la adsorción de adsorbatos monofuncionales sobre superficies adsorbentes.

AGRADECIMIENTOS

Al personal técnico del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias y Tecnología (FACyT), Universidad de Carabobo. Al Fonacit por el financiamiento al proyecto FONACIT 201201069.

REFERENCIAS

- BEERS, M. H. & BERKOW, R. (1999). The Merk manual: (10th Edition). Estados Unidos: Editorial Harcourt.
- CARDOZO, X., MUÑOZ, R., GONZÁLEZ, G., SOTO, D., OCANTO, F., LINARES, C. F. (2012). Uso de sólidos mesoporosos como posibles adsorbente de urea provenientes de soluciones acuosas, Revista de Ingeniería UC 18(2); 55-62.
- CLARK, W. R., MACIAS, W. L., MOLITORIS, B. A., WANG, N. H. (1994). Membrane adsorption of beta 2-microglobulin: equilibrium and kinetic characterization. *Kidney Int* 46, 1140-1146.
- CORTÉS-MARTÍNEZ, R. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorsión de cadmio y cadmio y 4-clorofenol. Tesis de PHD no publicada, Universidad Autónoma del Estado de México, Venezuela.
- DJEBBAR, M., DJAFRI, F., BOUCHEKARA, M., DJAFRI, A. (2012). Adsorption of phenol on natural clay. *Afr. J. Pure Appl. Chem* 6(2); 15-25.
- GIANNETTO, G. (2000). Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales (2da Edición). Venezuela: Editorial Innovación Tecnológica.
- GILES, C. H., MAC EWAN, T. H., NAKWA, S. N., SMITH, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI.* A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc* 3; 3973-3993.
- LIMOUSIN, G., GAUDER, J. P., CHARLET, L., SZENKNECT, S., BARTHES, V., KRIMISSA, M. (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Appl Geochem* 22; 249-275.
- LINARES, C. F., HURTADO, D., OCANTO, F., CARDOZO, X., OVIEDO, E. (2012). Zeolitas tipo cancrinitas intercambiadas con Na⁺ y Ca²⁺ usadas como adsorbentes del p-cresol. *Ciencia*. (En prensa).

WERNERT, V., SCHÄF, O., GHOBARKAR, H., DENOYEL, R. (2005). Adsorption properties of zeolites for artificial kidney applications. *Micropor Mesopor Mat* 83(1-3); 101-113.

WERNERT, V., SCHÄF, O., FAURE, V., BRUNET, P., DOUB, L., BERLAND, Y., BOULET, P., KUCHTA, B., DENOYEL, R. (2006). Adsorption of the uremic toxin p-cresol onto hemodialysis membranes and microporous adsorbent zeolites silicalite. *J. biotechnology* 123 (2); 164-173.