



## Adsorción de urea y p-cresol mediante el uso de arcillas caolinitas venezolanas

Carlos F. Linares<sup>1\*</sup>, Wilmer González<sup>1,2</sup>, José Pérez<sup>1,2</sup>, Freddy Ocanto<sup>1</sup>, Xiomara Cardozo<sup>1</sup>

1) Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo

2) Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo.

(\*) [clinares@uc.edu.ve](mailto:clinares@uc.edu.ve)

Recibido: 06/02/2013

Revisado: 27/06/2013

Aceptado: 10/08/2013

### Resumen

La presente investigación involucró la adsorción de urea y p-cresol sobre una caolinita venezolana. La caolinita fue previamente caracterizada a fin de determinar sus parámetros estructurales y texturales; luego, se puso en contacto con soluciones de urea y p-cresol a diferentes concentraciones. El sistema urea-caolinita ofreció un 34,8% de adsorción; mientras que para el sistema p-cresol caolinita fue del 27,7%. Al mismo tiempo, se aplicaron los modelos de adsorción: Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich a fin de comparar los resultados del proceso de adsorción. El modelo de adsorción de Freundlich fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales obtenidos tanto para el sistema urea-caolinita como para el sistema p-cresol-caolinita.

**Palabras clave:** Caolinita; isothermas de adsorción; p-cresol; urea.

### Abstract

This work assayed the adsorption process of urea and p-cresol onto Venezuelan kaolin clay. The clay was previously characterized to determine its structural and textural parameters; then, the kaolin was contacted with urea and p-cresol solutions at different concentrations. The urea-kaolin system reached a 34.8% of adsorption; while for p-cresol-kaolin was 27.7%. The Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich adsorption models were applied to compare the best adsorption process. Obtained results showed that the Freundlich model fitted better the results for urea-kaolin and p-cresol-kaolin system.

**Keywords:** Kaolin; Adsorption isotherms; p-Cresol; Urea.

### Introducción

Las arcillas son minerales naturales generados por la descomposición de algunas rocas bajo la acción del viento y del agua hace cientos de millones de años. Las arcillas son raramente encontradas de manera separada y usualmente vienen acompañadas con cristales de carbonato, feldespato, mica y cuarzo. Pueden ser divididas en cuatro tipos: caolinita, montmorillonita/esmectitas, ilita y clorita<sup>1</sup>. Por su parte, la caolinita es un mineral en capas del tipo 1:1 (Figura 1), es decir, una hoja del mineral consiste de una capa de octaedros de aluminio y la otra capa de silicio en forma tetraédrica que convergen en un plano común de átomos de oxígenos y de grupos de hidróxidos<sup>2</sup>.

Las arcillas son bastante comunes dentro del territorio venezolano y los grandes yacimientos se encuentran en la región septentrional del país, con reservas superiores a los 8 millones de toneladas. Estos depósitos son típicamente

sedimentarios y se prestan para una extensa minería a cielo abierto. Las arcilleras más importantes del país se encuentran en Quíbor, Curigua, Guárico y Barbacoas y suministran materia prima a las industrias de la porcelana, cemento y cerámica<sup>3</sup>.

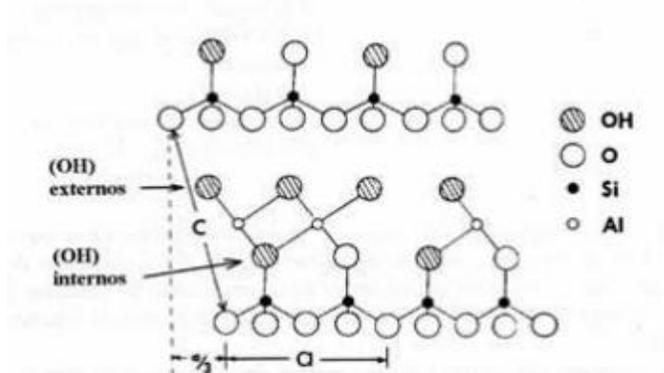


Fig. 1: Estructura atómica de la caolinita.

Aparte de los usos comunes de las arcillas, ellas también pueden ser modificadas para la formulación de medicamentos por poseer características tales como: capacidad adsorbente, baja o nula toxicidad para el paciente, gran área superficial y baja solubilidad en agua.

En este sentido, las arcillas hoy en día son utilizadas como adsorbentes no sólo de lípidos y proteínas, sino también de virus y bacterias. De la misma forma, son empleadas para inducir la agregación de plaquetas, remoción de inhibidores de hemoglobina del suero, como adsorbentes gastrointestinales<sup>4</sup>, antiácidos<sup>5</sup>, entre otras. En función de su capacidad adsorbente, las arcillas podrían ser también usadas como materiales removedores de toxinas urémicas en la búsqueda de nuevos sustitutos de las membranas de diálisis.

Durante el proceso de hemodiálisis, la sangre es bombeada a través de la arteria radial hacia la máquina de diálisis y luego retorna hacia el paciente a través de sus venas. En este proceso, la sangre fluye a través de un tubo cilíndrico cubierto de una membrana de celofán, rodeado del líquido dializante. Durante el paso por el dializador, las toxinas urémicas se difunden en el líquido permitiendo así la purificación en gran parte de la sangre<sup>6</sup>.

Dos de estas toxinas, la urea y el p-cresol, deben ser removidos, ya que una alta concentración de éstas conlleva 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<sup>6</sup>.

El objetivo de la presente investigación es evaluar el proceso de adsorción de urea y p-cresol sobre caolinita venezolana usando diferentes modelos de adsorción.

## Parte experimental

### Caracterización de la caolinita

La caolinita estudiada se recolectó en el Estado Guárico, Venezuela, y se caracterizó por medio de las técnicas fisicoquímicas tales como: difracción de rayos X (DRX), medidas de área superficial por el método BET, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y análisis químico por espectroscopia de plasma inductivamente acoplado (ICP)

Los difractogramas de DRX se llevaron a cabo en un difractómetro (Phillips PW 3442, EEUU) con una radiación  $\text{CoK}\alpha$  (1.54060 Å) con el fin de determinar las fases presentes entre 4 y 70 ( $2\theta$ ). Los difractogramas obtenidos se compararon con aquellos archivados en la librería electrónica JCPDS. Las medidas de área específica BET se realizaron usando nitrógeno como molécula sonda a  $-196^\circ\text{C}$  en una mezcla  $\text{Ar}/\text{N}_2$  70/30 (Beckman Coulter SA 31000, EEUU). La presencia de los grupos funcionales

se evaluó mediante espectroscopia de FT-IR en un intervalo comprendido entre  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  (Perkin-Elmer 283, EEUU). Las muestras de arcillas se mezclaron con KBr a fin de formar una fina pastilla. La composición química de la caolinita se determinó usando ICP, disolviendo previamente las muestras en una mezcla de agua regia (70/30  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$ ).

### Experimento de adsorción de la urea y p-cresol

El procedimiento seguido fue reportado por Wernert y col.<sup>7,8</sup> y Linares y col.<sup>9,10</sup>. Básicamente, 10mg de sólido se colocaron en contacto con 4mL de una solución de urea o p-cresol disuelta en una solución tampón de fosfatos. La concentración de urea estuvo comprendida entre 0,005-0,04M y la de p-cresol entre 70-400 $\mu\text{M}$ . Los límites inferior y superior de los intervalos anteriores, corresponden a los valores encontrados en pacientes normales y urémicos, respectivamente. La solución buffer se preparó a fin de regular el pH de la solución durante el transcurso de los experimentos simulando las condiciones fisiológicas de la sangre, y se elaboró usando una solución acuosa salina (0,9% p/p NaCl) y 50mM de mono y bifosfato de sodio (pH 7,4).

Ambas mezclas se agitaron a  $37^\circ\text{C}$  por periodos variables de tiempo (0-240min) a fin de determinar el tiempo óptimo de adsorción. Finalmente, la mezcla se centrifugó y el sobrenadante se analizó por UV-visible a una longitud de onda de 220nm (para ambos sistemas), utilizando un espectrofotómetro de UV-visible (Perkin Elmer UV-Visible Lambda 25, EEUU). La cantidad de urea y p-cresol adsorbida se determinó por diferencia entre la concentración final e inicial, utilizando la curva de calibración respectiva. Todas las medidas de adsorción se realizaron por triplicado.

## Resultados y discusión

### Caracterización de la caolinita

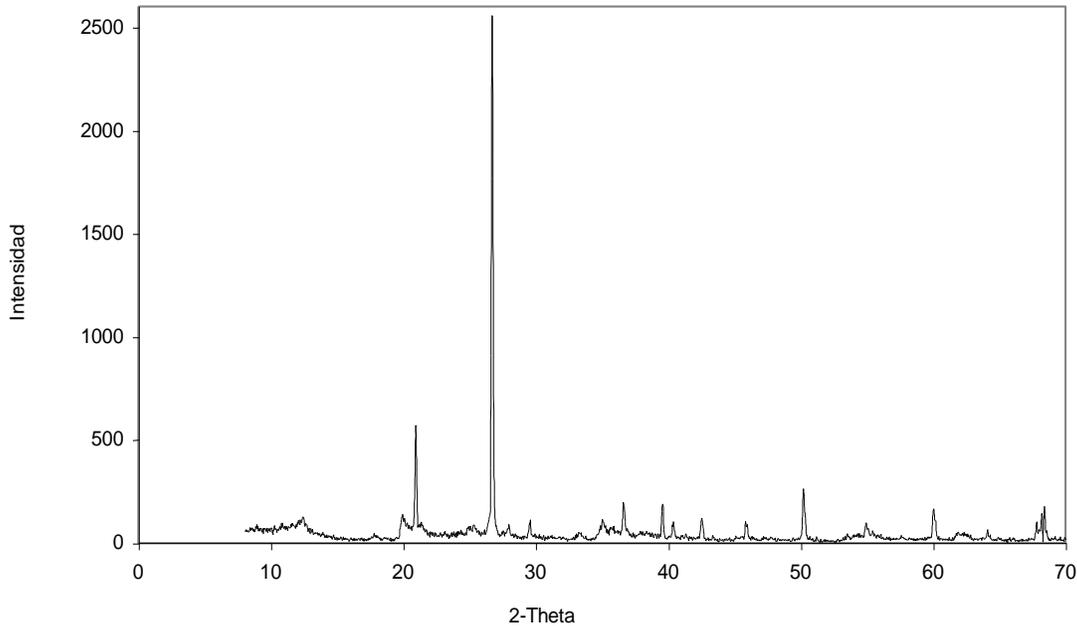
La Tabla 1 expresa el porcentaje en forma oxídica de los componentes de la caolinita utilizada. La ausencia de metales pesados es ideal para su uso de esta arcilla con fines farmacéutico.

**Tabla 1:** Composición oxídica de la caolinita original.

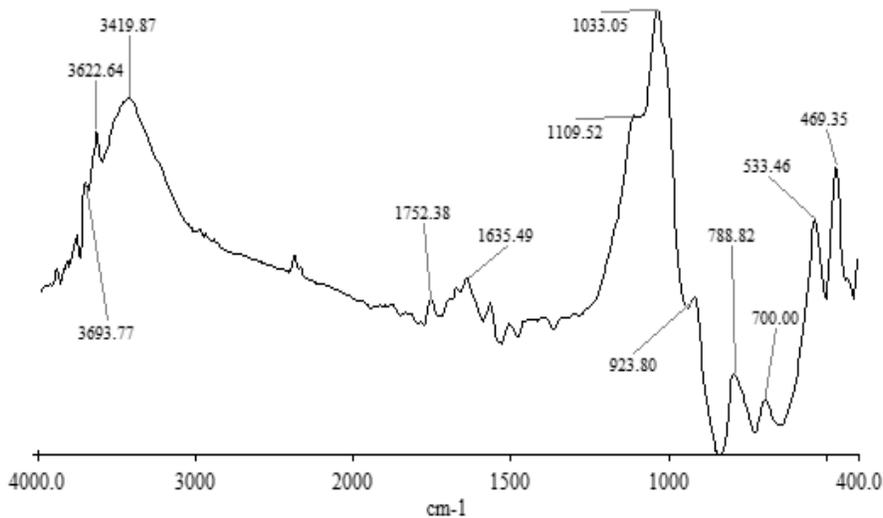
Óxido	Porcentaje (%)
$\text{SiO}_2$	53,98
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16,96
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7,16
CaO	<1
MgO	<1
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	<1
$\text{K}_2\text{O}$	<1
$\text{TiO}_2$	<1

En la Figura 2 se muestra el difractograma de DRX de la caolinita. En ésta se observaron distintos picos característicos: 12,4; 20,1; 24,9; 38,6; 55,1 y 62,3  $2(\theta)$  correspondientes a la caolinita. Otros picos, tales

como: 26,65 y 50,13  $2(\theta)$  se pudieron adjudicar al mineral cuarzo, el cual aparece siempre acompañando a la caolinita<sup>2</sup>.



**Fig. 2:** Espectro de difracción de rayos X para la caolinita en estudio



**Fig. 3:** Espectro FT-IR de la caolinita en estudio.

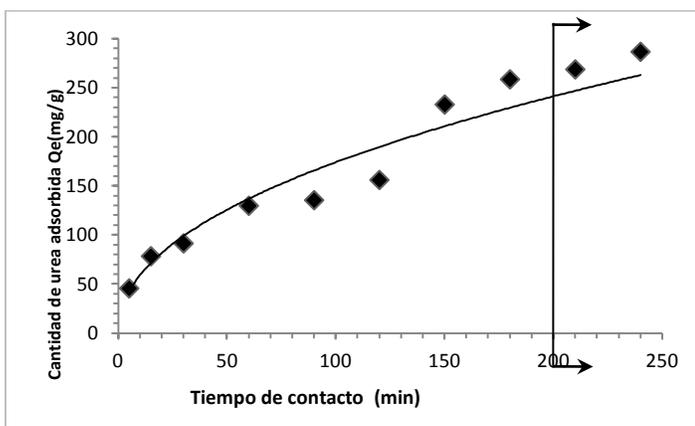
De igual forma, se determinó el espectro de FT-IR de la caolinita en estudio (Figura 3). Las bandas asociadas a la caolinita corresponden a las vibraciones de los enlaces en su estructura, Si-O de los tetraedros de silicio, Al-O y Al-OH de los octaedros de aluminio y Si-O-Al de los enlaces  $\text{SiO}_4^-$  y  $\text{AlO}_4^-$ . Una banda ancha alrededor de  $3622\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a los grupos  $\text{OH}^-$ , se puede adjudicar a caolinitas de baja cristalinidad<sup>11</sup>. Por otro lado, se apreció una banda a  $1635\text{cm}^{-1}$  correspondientes a moléculas de agua ocluidas en el interior de las láminas de arcilla. De

manera similar, se evidenciaron bandas en  $1033$  y  $923\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones Si-O y Al-O del grupo Al-O-H, y las atribuibles al Si-O-Al<sup>12</sup> ubicadas en  $788$ ,  $700$  y  $533\text{cm}^{-1}$ . Asimismo, se determinó el área superficial BET de la caolinita, siendo ésta igual a  $34\text{m}^2/\text{g}$ . Dicho valor, coincidió con la baja cristalinidad arrojada por los estudios de FT-IR. Esta alta área superficial es favorable para los procesos de adsorción, ya que es superior a aquella presentada por caolinitas de elevada cristalinidad<sup>11</sup>.

### Efecto del tiempo.

A fin de determinar el tiempo óptimo de adsorción de las toxinas, se tomó como concentración de referencia un valor de  $40000\mu\text{M}$  para el sistema urea-arcilla y  $400\mu\text{M}$  para sistema p-cresol-arcilla. Ambas concentraciones son las cantidades máximas molares establecidas para pacientes con insuficiencias crónica renal (IRC)<sup>6-8</sup>. El tiempo de contacto máximo se estableció en 240min, ya que es el tiempo de referencia donde los pacientes con IRC son sometidos a los dializadores<sup>6-8</sup>.

En la Figura 4 se expresa la capacidad de adsorción,  $Q_e$  (mg de urea adsorbida/g de caolinita) en función del tiempo de contacto.

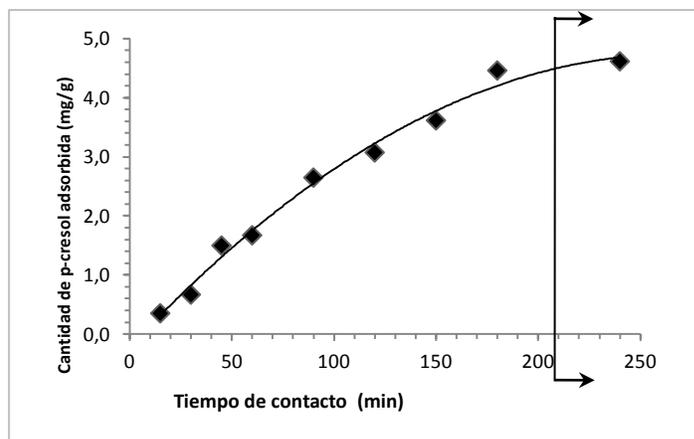


**Fig. 4:** Capacidad de adsorción de urea  $Q_e$ , en función del tiempo de contacto (min)

Para tiempos superiores a los 150min, el valor  $Q_e$  ofreció una tendencia constante y 50min después, la diferencia entre estos valores es mínima, por lo que se concluyó que el tiempo óptimo de adsorción de la urea en la arcilla es de aproximadamente 200 min. En este punto, se estableció el equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato. En el mismo orden de ideas, se logró un porcentaje de adsorción no mayor al 30,49%, el cual es muy superior al 3,25% logrado con la zeolita natural stilbita<sup>8</sup>, pero inferior al porcentaje de remoción en una membrana de diálisis<sup>13</sup>, el cual es cercano al 75%.

Se ha reportado en la literatura, que la capacidad de adsorción en zeolitas, y que podría ser interpolada en las arcillas, depende de muchos factores tales como: hidrofobicidad e intercambio catiónico, y no del tamaño de poro o área superficial de los sólidos. La capacidad de adsorción dependería de las interacciones de los adsorbatos con el material<sup>7,8</sup>.

De manera similar, se determinó la relación  $Q_e$  en función del tiempo de contacto para el sistema p-cresol-caolinita (Figura 5).



**Fig. 5:** Capacidad de adsorción p-cresol  $Q_e$ , en función del tiempo de contacto (min).

Para dicho sistema, el tiempo de estabilización se estableció entre 200-240min. A este tiempo, se obtiene una adsorción de 27,72% del p-cresol sobre la superficie del sólido. Estudios realizados con una serie de zeolitas naturales y sintéticas, han reportado, para la zeolita MFI silicalita, porcentajes superiores al 60% de adsorción de p-cresol<sup>7,8</sup>. En el caso de las membranas de diálisis<sup>13</sup>, el porcentaje de remoción de p-cresol fue alrededor del 29%, muy parecido al obtenido en este trabajo.

Si bien los valores de tiempo obtenidos fueron menores a los que normalmente son empleados a pacientes con IRC, se fijó en 240min, como el tiempo en que ambas toxinas estarían en contacto con la arcilla durante el proceso de adsorción, a fin de garantizar la máxima adsorción del p-cresol y urea sobre la superficie del adsorbente.

### Determinación de las isothermas de adsorción

La forma más usual de representar la adsorción, es expresando la masa (mg) del soluto adsorbido por cada gramo (g) de adsorbente, simbolizado con las siglas  $Q_e$ , en función de la concentración del soluto en el equilibrio del soluto ( $C_e$ , mM), estableciendo como variables fijas: la temperatura y el tiempo.

En este contexto, se determinaron las isothermas de adsorción, siguiendo las hipótesis de Langmuir (1), Freundlich (2) y Langmuir-Freundlich (3).

La expresión matemática para el modelo linealizado de la isoterma de Langmuir es:

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

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:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

y al linealizarla, la ecuación se transforma en:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e$$

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:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_{LF} \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} \cdot C_e^n} \quad (3)$$

y su forma linealizada es:

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

$K_{LF}$  es la constante Langmuir- Freundlich.

Los parámetros de las ecuaciones linealizadas de los diferentes modelos de adsorción se determinaron usando los métodos de regresión lineal y no lineal. Para este

último, se implementaron los algoritmos basados en los métodos de Levenberg-Marquadt y Gauss-Newton<sup>14</sup> haciendo uso del programa Minitab16 para Windows.

Ajustado los parámetros de los diferentes modelos de adsorción, se determinaron las isothermas simuladas para los sistemas p-cresol-caolinita y urea-caolinita (Figuras 6 y 7).

Para los valores obtenidos, se observó un mejor ajuste de las curvas por regresión no lineal para el caso p-cresol-caolinita (Tabla 2). Esto se debe a la forma cómo los algoritmos, de acuerdo a los métodos de Levenberg-Marquadt y Gauss-Newton, ajustan los valores directamente de la ecuación original cuando se trabajan con concentraciones muy bajas<sup>14</sup>. En el caso del sistema urea-caolinita, los datos obtenidos se ajustaron al método de regresión lineal, donde las concentraciones altas de sustrato no generan error al aplicar del método establecido<sup>14</sup> (Tabla 3).

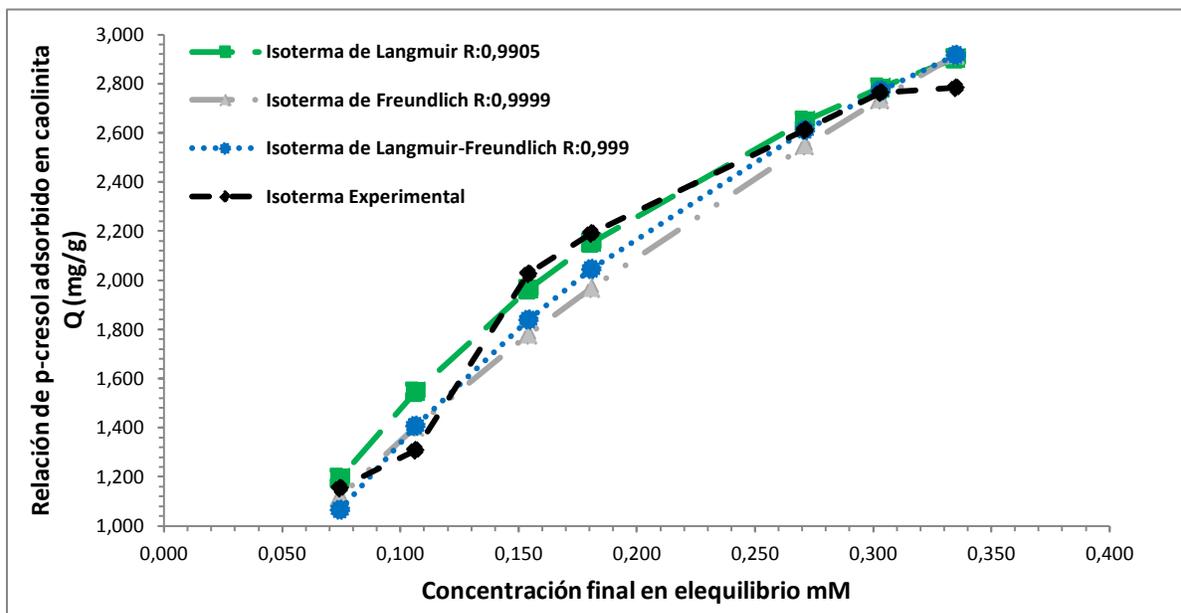


Fig. 6: Capacidad de adsorción  $Q_e$  en función de la concentración de equilibrio  $C_e$  para el sistema p-cresol-caolinita.

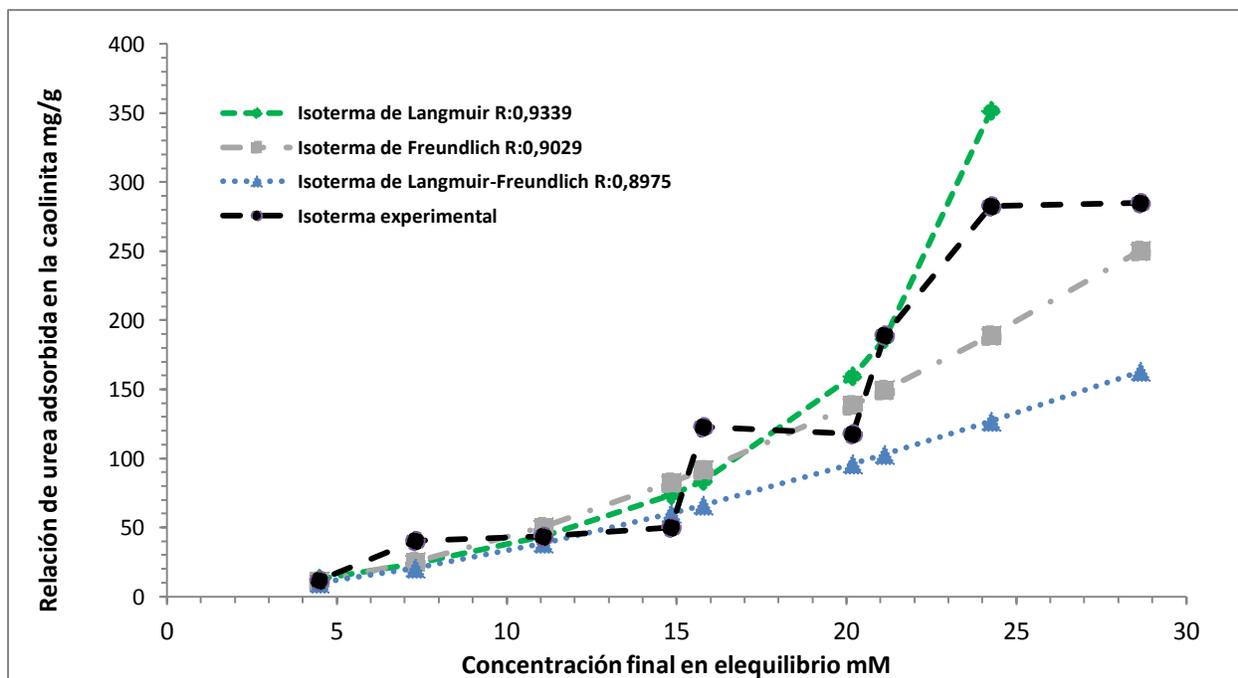


Fig. 7: Capacidad de adsorción  $Q_e$  en función de la concentración de equilibrio  $C_e$  para el sistema urea-caolinita.

Tabla 2: Parámetros obtenidos a partir de los diferentes modelos de adsorción para el sistema p-cresol-caolinita usando un método no lineal.

Modelo de adsorción	Parámetros de los diferentes modelos			
	$Q_{\max}$ mg/g	K	1/n	$r^2$
Langmuir	5,751	2,98 (L/mM)	-----	0,9905
Freundlich	-----	5,85 (L/mM) <sup>n</sup>	0,64	0,9999
Langmuir-Freundlich	6,235	1,96 (mM) <sup>n</sup>	0,90	0,9990

Tabla 3. Parámetros obtenidos a partir de los diferentes modelos de adsorción para el sistema urea-caolinita usando un método lineal.

Modelo de adsorción	Parámetros de los diferentes modelos			
	$Q_{\max}$ mg/g	K	1/n	$r^2$
Langmuir	-70,92	-0,03 (L/mM)	-----	0,9339
Freundlich	-----	0,87 (mM) <sup>n</sup>	1,69	0,9029
Langmuir-Freundlich	1,086	8,769 (mM) <sup>n</sup>	2,00	0,8975

Al analizar el sistema p-cresol-caolinita bajo los diferentes modelos de estudios, se observó que aunque los tres

modelos reflejan coeficientes de correlación cercanos, el modelo de Langmuir fue el que presentó el menor coeficiente de correlación. Por su parte, los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich presentan valores de correlación muy semejantes y no pueden ser descartados. El parámetro  $1/n$ , que mide la heterogeneidad de la superficie, indica que un valor lejano a la unidad es característico de sistema donde hay un predominio de la multicapa (modelo de Freundlich). Por lo tanto no se descarta la formación de multicapas entre el p-cresol y la superficie de la caolinita. La formación de esta monocapa tiene a lugar por mediante la formación de puente de hidrógeno entre el grupo OH del p-cresol y los grupos OH de la caolinita<sup>1,2</sup>. Resultados similares han sido obtenidos por M Djebbar y col<sup>15</sup> usando fenol adsorbido sobre arcillas.

Para el sistema urea-caolinita se observó que el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el de Freundlich. El modelo de Langmuir, a pesar de presentar un mejor coeficiente de correlación con respecto a los otros modelos, presenta un valor  $Q_{\max}$  negativo, el cual es físicamente imposible de cuantificar.

Los modelos de Freundlich y Langmuir-Freundlich aplicados al sistema urea-caolinita señalan que la adsorción ocurre en multicapas. El valor  $1/n$  mayor que la unidad indica interacciones débiles adsorbato-adsorbente, por lo tanto, las moléculas de urea prefieren permanecer unidas entre sí (quizás por puentes de hidrógeno intermolecular) que unirse débilmente a la superficie de la

caolinita. Cuando la urea se adsorbe en la superficie de la del sólido, la afinidad que genera ésta consigo misma conlleva a un proceso de formación de multicapas. Resultados similares han sido obtenidos por Cardozo y col.<sup>10</sup> y Urama<sup>12</sup>.

Asimismo, tanto el sistema p-cresol-caolinita y urea-caolinita, las moléculas adsorbidas (círculos negros, Figura 6 y 7) muestran la forma sigmoidal (curva tipo S) clasificada, según Giles y col.<sup>14</sup>, como isoterma tipo S2. Este tipo de isoterma (adsorción cooperativa) establece, que a medida que aumenta la concentración del soluto aumenta la adsorción en la superficie del sólido (caolinita). Esto implica que las moléculas previamente adsorbidas ayudan a las otras moléculas del seno del fluido a ser atraídas y en consecuencia, a medida que transcurre el tiempo, se hace más estable la capa de moléculas adsorbidas.

Las moléculas de adsorbatos que señalan la isoterma de forma S (como el p-cresol y la urea) son consideradas monofuncionales, es decir, donde la atracción a la superficie se lleva a cabo usando los grupos OH del p-cresol y los grupos aminos NH<sub>2</sub> de la urea orientados perpendicularmente a la superficie de la caolinita<sup>14,15</sup>.

### Conclusiones

La adsorción de p-cresol y urea se logró usando una arcilla caolinita venezolana. Los tiempos óptimos de adsorción para ambas toxinas fueron menores a 240 min. Las isotermas de adsorción determinaron para ambos sistemas, p-cresol-caolinita y urea-caolinita, la data se ajusta a la isoterma de Freundlich. Ambos sistemas siguieron la forma sigmoidal típica de la adsorción de adsorbatos monofuncionales.

### 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

1. J Konta. Clay and man: clay raw materials in the service of man. **Appl. Clay Sci.**, **10**, 275-335(1995).
2. FE Bear. Chemistry of soil, 2<sup>nd</sup> ed. Reinhold Publishing, New York (1995)
3. S Rodríguez. Recursos minerales de Venezuela. **Boletín del Ministerio de Energía y Minas**, **15 (27)**, 215 (1986).
4. Z Adamis, J Fodor, R Williams R. Environmental health criteria 231: bentonite, kaolin, and clay minerals. World Health Organization (2005).
5. CF Linares, A Afonso. M Rosa-Brussin. Modified Venezuelan kaolin as possible antacid drug. **J. Appl. Sci.**, **4(3)**, 472-476(2004).
6. MH Beers, R Berkow. The Merk manual. 10th. Edit. Harcourt (1999).
7. V Wernert, O Schäf, V Faure, P Brunet, L Doub, Y Berland, P Boulet, B Kuchta, R Denoyel. Adsorption of the uremic toxin p-cresol onto hemodialysis membranes and microporous adsorbent zeolites silicalite. **J. Biotechnology**, **123 (2)**, 164-173 (2006).
8. V Wernert, O Schäf, H Ghobarkar, R Denoyel. Adsorption properties of zeolites for artificial kidney applications. **Micropor Mesopor Mat.**, **83(1-3)**, 101-113 (2005).
9. CF Linares, D Hurtado, F Ocanto, X Cardozo, E Oviedo. Zeolitas tipo cancrinitas intercambiadas con Na<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup> usadas como adsorbentes del p-cresol. **Ciencia**, **20(4)**, 254-263 (2012)
10. X Cardozo, R Muñoz, G González, D Soto, F Ocanto, CF Linares. Uso de sólidos mesoporosos como posibles adsorbente de urea provenientes de soluciones acuosas. **Revista de Ingeniería UC**, **18(2)**, 55-62 (2012).
11. HH Murray, SC Lyons. Further correlation of kaolinite crystallinity with chemical and physical properties- **Clays & Clay Minerals**, **8**, 11-17 (1960)
12. L Urama L. Determinación de la capacidad de adsorción de urea mediante el uso de zeolitas phillipsita y stilbita bajo condiciones de membranas para diálisis. Tesis de pregrado. Universidad de Carabobo (2012).
13. R. Cortés-Martínez. Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y cadmio y 4-clorofenol. Tesis de PHD. Universidad Autónoma del Estado de México (2007)
14. CH Giles, TH Mac Ewan, SN Nakwa, D Smith. 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 (1960)
15. M Djebbar, F Djafri, M Bouchekara, A Djafri. Adsorption of phenol on natural clay. **Afr. J. Pure Appl. Chem.**, **6(2)**, 15-25 (2012)