

UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TEGNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BARBULA CARABOBO



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS TIPO CANCRINITA
SÓDICA-NITRADA E INTERCAMBIADAS CON IONES CALCIO
COMO ADSORBENTE DE CREATININA

BARBULA, JULIO 2011

UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TEGNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BARBULA CARABOBO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS TIPO CANCRINITA SÓDICA-
NITRADA E INTERCAMBIADAS CON IONES CALCIO COMO ADSORBENTE
DE CREATININA**

Trabajo Especial de Grado para optar al Título de Licenciado en Química.

Autor:

Br. ROSA M. GUANCHE D.

Tutores:

Prof. Carlos F. Linares.

Prof. Freddy Ocanto.

Bárbula, Julio 2011

“Quiero dedicar este trabajo de tesis a mis seres más importantes en mi vida, Carmen Rosa Díaz de Guanche, Manuel Guanche Marrero, mis Padres, Carmen Alida Guanche Padrón y Ángel Manuel Guanche Padrón mis Sobrinos”.

AGRADECIMIENTOS

- ❖ *Quiero agradecer sobre todas las cosas a Dios, por todas las cosas que tengo y que gracias a Él nunca me ha faltado nada.*
- ❖ *A David Julián Pereira Pérez por su fuerza espiritual desde donde estés gracias por apoyarme y darme fuerzas para seguir adelante desde que te fuiste.*
- ❖ *A mis padres Carmen Rosa y Manuel por todo su amor, apoyo, paciencia y comprensión que me tienen, para que yo sea una persona de bien.*
- ❖ *A mi amigo compañero y esposo por su paciencia, amor y cariño.*
- ❖ *A mis amigos y compañeros con los que compartí horas de clase, momentos de estudio, de recreación, de diversión, de sufrimiento antes y después de un examen o una práctica, por lo cual quiero nombrar sin ningún orden o preferencia a Barbará Alcántara, América Arveláez, Adriana Rivero, Dave Gil, Douglas Hurtado, Ransey Díaz.*
- ❖ *A las técnico Lesbia Martínez, Beatriz Moy, Cecilia Parra y el técnico Víctor Perez, por toda la ayuda, amistad y el apoyo brindado siempre durante mi carrera y para llevar a cabo esta tesis.*
- ❖ *A mis tutores Freddy Ocanto y Carlos F. Linares por haber confiado en Mi y ofrecerme su apoyo para llevar a cabo esta tesis.*
- ❖ *A todos los profesores que me han dado clase y que han contribuido directa o indirectamente en la formación de mi carrera.*
- ❖ *A la Universidad de Carabobo.*

A todas las personas que no nombre por olvido, pero que me conocen y recuerdan, y que siempre me han tenido estima, me han ofrecido su ayuda y amistad, a todos ellos mis más sinceras disculpas y



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD EXPERIMENTAL DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



SINTESIS Y CARATERIZACION DE ZEOLITAS TIPO CANCRINITAS
SODICAS – NITRADAS E INTERCAMBIADAS CON IONES CALCIO
COMO ADSORBENTE DE CREATININA

Autor: Rosa M. Guanche Díaz

Tutores: Prof. Carlos Linares

Prof. Freddy Ocanto

Año: 2011

RESUMEN

La síntesis de la zeolita cancrinita sódica-nitrada se llevo a cabo a partir de la zeolita x, el sólido obtenido fue caracterizado por las técnicas de DRX e IR. Dicho sólido se intercambio con iones calcio y fue caracterizado por técnicas de IR, adsorción atómica y área superficial. Ambos sólidos fueron puestos en contacto con soluciones de Creatinina a diferentes concentraciones y tiempos de reacción. Los sólidos fueron separados de las soluciones de creatinina y los sobrenadantes obtenidos se analizaron por espectroscopia de UV-Visible a fin de determinar la concentración de equilibrio. Los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich fueron aplicados para describir las isothermas de equilibrio, además se determinaron las constantes de adsorción para ambos sólidos, el modelo de Freundlich es el que mejor se ajusta a la data experimental de acuerdo a los coeficientes de regresión lineal (r^2). Se obtuvieron las constantes de Langmuir K_L de 0,91 y 0,91 L.mmol⁻¹ y para Freundlich K_f de 6,77 y 19,79 L.g⁻¹ para cada sólido correspondientes. Por otro lado, se alcanzo el equilibrio de reacción en un tiempo inferior a los 20min en los dos sólidos estudiados, mucho menor comparado con el de las membranas usadas en los dializadores que requieren más de tres horas para alcanzar dicho equilibrio. Los sólidos después de ser sometidos al contacto de la creatinina fueron tratados con abundante agua destilada y secados a temperatura ambiente. Estos, en su caracterización por análisis IR, no mostraron bandas características de la Creatinina, lo que podría indicar que la adsorción de creatinina sobre ambos tipos de zeolitas viene dada por interacciones débiles.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCION	Pág. 1
CAPITULO I	
EL PROBLEMA	
I.1. Planteamiento del Problema	4
I.2. Objetivos	6
I.2.1 Objetivo General	6
I.2.2. Objetivos Específicos	6
I.3. Justificación	7
CAPITULO II	
MARCO TEORICO	
II.1. Generalidades	10
II.2. Antecedentes	10
II.3. Bases Teóricas	12
II.3.1. Zeolitas	12
II.3.1.1. Estructura de las Zeolitas	14
II.3.2. Zeolitas tipo Cancrinitas	17
II.3.2.1. Características	18
II.3.2.2. Estructura	18
II.3.2.3. Síntesis de Zeolitas Cancrinitas	22
II.3.3. Adsorción	26
II.3.3.1. Tipos de Adsorción	27
II.3.3.2. Isotermas de Adsorción	27
II.3.3.3. Isotermas Empíricas de Adsorción	28

II.3.4. Función Renal	31
II.3.4.1. Toxinas Urémicas	32
II.3.5. Creatinina	33
II.3.6. Diálisis	36
II.3.6.1. Hemodiálisis	36
II.3.6.2. Diálisis Peritoneal	38

CAPITULO III

MARCO METODOLOGICO

III.1. Instalaciones donde se realizará la investigación	40
III.1.1. Reactivos	41
III.2. Parte experimental	41
III.2.1. Síntesis de zeolitas tipo cancrinitas sódicas-nitradas.	41
III.2.2. Caracterización de la zeolita sódica-nitrada por las técnicas de DRX, IR y área superficial.	42
III.2.2.1. Difracción de rayos X	42
III.2.2.2. Espectroscopía de infrarrojo.	43
III.2.2.3. Área superficial.	44
III.2.3. Intercambio de la zeolita sódica-nitrada con iones Calcio.	44
III.2.4. Caracterización de la zeolita cancrinita sódica-nitrada modificada con calcio por absorción atómica y área superficial.	45
III.2.4.1. Absorción atómica.	45
III.2.5. Determinación de la capacidad de adsorción de	46

Creatinina a diferentes concentraciones para construir las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich correspondiente.	
III.2.5.1. Muestreo.	46
III.2.5.2. Preparación de los patrones.	46
III.2.5.3. Elaboración de la curva de calibración.	47
III.2.5.3.1. UV-Visible.	47
III.2.5.4. Establecimiento de condiciones de pH, temperatura y tiempo de reacción.	48
III.2.5.5. Preparación de las muestras.	48
III.2.6. Determinación del efecto del tiempo en la adsorción de Creatinina utilizando las zeolitas tipo cancrinitas sódicas-nitradas y las modificadas con iones calcio.	49
III.2.6.1. Preparación de las muestras.	50

CAPITULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1. Síntesis y caracterización de zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada a partir de la zeolita X.	54
IV.2. Intercambio y caracterización de la zeolita cancrinita sódica-nitrada con iones calcio.	56
IV.3. Determinación de las isothermas de adsorción.	59
IV.3.1. Isothermas de Freundlich y Langmuir.	63
IV.3.2. Efecto del tiempo en la adsorción de <i>creatinina</i> .	66
IV.4. Interacción sólido – creatinina.	68

CONCLUSIONES	72
RECOMENDACIONES	74
BIBLIOGRAFIA	75
APENDICE	
A Construcción de la curva de calibración.	80
B Determinación de las Isotermas de Adsorción.	83
C Determinación de la Fórmula Química de las Zeolitas Sintetizadas.	99

INDICE DE TABLAS

Tabla	Contenido	Pág.
1	Propiedades físicas y químicas de la Creatinina y concentraciones de Creatinina en personas saludables y pacientes con enfermedades renales.	35
2	Datos para la preparación de las muestras variándolas concentraciones.	49
3	Datos para la preparación de las muestras en función del tiempo.	50
4	Superficial específica encontrada para la zeolita X y la cancrinita sódica-nitrada.	56
5	Superficial específica encontrada para las zeolitas cancrinita sódica-nitrada, la modificada con iones calcio y la zeolita X.	58
6	Modificación porcentual de la zeolita cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio por la técnica de absorción atómica.	58
7	Parámetros obtenidos a partir de las isothermas de Freundlich y Langmuir para la adsorción de <i>creatinina</i> sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio.	65

INDICE DE FIGURAS

Figura	Contenido	Pág.
1	Unidades secundarias de construcción (USC): Anillo simple de tres miembros (S_3R); anillo simple de cuatro miembros (S_4R); anillo simple de seis miembros (S_6R) anillo simple de ocho miembros (S_8R); doble anillo de cuatro miembros (D_4R); doble anillo de seis miembros (D_6R), complejo 4-1 (T_8O_{16}); complejo 4-4=1 ($T_{10}O_{20}$).	16
2	Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas: D_4R o doble anillo de 4 miembros; D_6R o doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); D_8R o doble anillo de 8 miembros; α (26-edro-Tipo I) o cubooctaedro truncado; β (14-edro tipo 1) u octaedro truncado; γ (18-edro); caja undecaedraI o caja ϵ (11-edro).	17
3	Caja ϵ de la cancrinita.	19
4	Secuencia AB-AB de la cancrinita.	19
5	Estructura de armazón de la cancrinita.	19
6	Disposición de los átomos de sodio en la estructura de la cancrinita.	20
7	Sitios donde se encuentran ubicados los átomos de Na, Al, Si y O.	21
8	Vista del 1er y 2do carbono perpendicularmente a el anillo de 6 miembros.	23
9	Isotermas de adsorción.	28

10	Síntesis de la creatinina.	34
11	Espectros DRX para la zeolita X y la zeolita tipo cancrinita sódica-nitrada.	55
12	Espectros IR para la síntesis de la zeolita cancrinita sódica-nitrada a partir de la zeolita X.	55
13	Espectros IR para el intercambio de la zeolita cancrinita sódica-nitrada con iones calcio.	57
14	Estructura molecular de la creatinina.	59
15	Isotermas de creatinina con zeolitas tipo cancrinita sódica nitrada y modificada con iones calcio.	62
16	Isotermas de Langmuir en la adsorción de creatinina con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio.	64
17	Isotermas de Freundlich en la adsorción de <i>creatinina</i> con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio.	66
18	Adsorción de creatinina con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio en función del tiempo.	67
19	Adsorción de <i>creatinina</i> con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio en función del tiempo.	70
20	Adsorción de <i>creatinina</i> con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio en función del tiempo.	71

INTRODUCCIÓN

De la creatina total del organismo, del 1,5 al 2% se deshidrata, y da lugar a la creatinina que es un desecho del metabolismo normal de los músculos usualmente producida por el cuerpo (dependiendo de la masa muscular), y normalmente filtrada por los riñones y excretada en la orina. La medición de la creatinina es la manera más simple de monitorear la función de los riñones.

Aunque es principalmente filtrada por el riñón, una cantidad pequeña es activamente secretada. Hay una cierta reabsorción tubular de la creatinina, pero es compensada por un grado más o menos equivalente de la secreción tubular. Si el filtrado del riñón es deficiente, los niveles en la sangre se elevan. Este efecto es usado como indicador de la función renal. Sin embargo, en los casos de disfunción renal severa, la tasa de separación de la creatinina será sobrestimada porque la secreción activa de la creatinina explicará una fracción más grande de la creatinina total despejada.

Cuando esta concentración aumenta es señal de que los riñones no están desarrollando bien su función y se generan alteraciones gastrointestinales, hipertensión, entre otros. Las alteraciones anteriores son conocidas como *insuficiencia renal*. La enfermedad puede ser controlada por medio de un proceso llamado diálisis que desempeña de cierto modo la función del riñón, la filtración de la sangre. Este proceso puede ser llevado a cabo de dos maneras, por hemodiálisis y diálisis peritoneal.

A pesar de que en el mercado existe una gran variedad de polímeros en forma de membrana que desarrollan esta acción, se ha demostrado que la eficiencia de adsorción no es del 100% y se ha tenido que recurrir a otros sólidos con la finalidad de aumentar dicha eficiencia.

Las zeolitas se han mostrado como posible sustitutas en el proceso de hemodiálisis (*riñón artificial*), capaces de adsorber sustancias tóxicas tales como urea, ácido úrico, *p*-cresol, creatinina entre otros.

Nuestro objetivo es estudiar las zeolitas tipo cancrinitas intercambiadas con iones sodio y calcio en la adsorción de creatinina, a fin de comparar cuál de ellas tiene mayor capacidad de adsorción en condiciones que asemejen el fluido sanguíneo, ajustando el pH y la temperatura, el tiempo y de la masa de zeolita.

Finalmente, el proyecto de investigación que se presenta a continuación se encuentra estructurado en tres capítulos. El Capítulo I, donde se desarrolla el planteamiento del problema, igualmente se dan a conocer cuales son los objetivos de la investigación y su justificación. El Capítulo II, en el cual se presenta una serie de antecedentes de trabajos similares para que esta investigación se haga de manera efectiva y completa, y por último el Capítulo III, donde se indica la metodología a seguir para lograr los objetivos específicos de la investigación.

CAPÍTULO I

CAPITULO I

EL PROBLEMA

I.1. Planteamiento del Problema

Los riñones son órganos que a diario purifican unos 190 litros de sangre para filtrar unos 1.9 litros de desechos y exceso de agua. Los desechos en la sangre se forman por la descomposición normal de los tejidos activos y de los alimentos consumidos. Después de que el cuerpo toma lo que necesita de los alimentos, los desechos son enviados por la sangre para deshacerse de ellos.

La creatinina, como desecho, es un producto intermedio en el metabolismo de la creatina del músculo esquelético. Su filtración es libre a través del glomérulo hacia el espacio de Bowman y, en una primera aproximación, no se reabsorbe, segrega, ni metaboliza en las células de la fregona. Por lo consiguiente, la cantidad de creatinina excretada en la orina por minuto es igual a la cantidad filtrada. Sin embargo, no toda la creatinina que entra al riñón con el plasma arterial renal se filtra en el glomérulo. Del mismo modo, tampoco todo el plasma que llega al riñón se filtra.

Niveles altos de creatinina en los riñones ocasiona un posible deterioro de la función renal en pacientes renales crónicos, deshidratación (por captura os molaridad intracelular y por eliminación del grupo amino a nivel renal junto con agua), calambres (alteración del balance hidroelectrolítico), daño muscular (ruptura de fibras), náuseas, trastornos gastrointestinales, mareos, debilidad, diarreas con dosis mayores a los 5 g por día.

Investigaciones científicas han desarrollado métodos en los cuales puede purificarse la sangre a través de distintas técnicas, una de ellas es la diálisis, que no es más que un proceso realizado para la purificación de la sangre. Existen dos tipos: hemodiálisis, que es un procedimiento mediante el cual se extrae la sangre

del cuerpo y se hace circular a través de un aparato externo denominado dializador o *“riñón artificial”*; y la diálisis peritoneal, donde el peritoneo, una membrana que reviste el abdomen y recubre los órganos abdominales, actúa como un filtro permeable.

Aún usando membranas de poros grandes, las moléculas de urea no son removidas eficientemente por los sistemas de hemodiálisis clásicos. Con el propósito de incrementar la capacidad de filtración del sistema de diálisis, también es posible remover estas moléculas por adsorción usando materiales sólidos.

En este sentido se hace necesario el estudio de un sólido que pudiera actuar con mayor eficacia en la adsorción de la creatinina para los procesos de diálisis, en este caso las zeolitas tipo cancrinitas por ser consideradas no tóxicas y de gran potencial de adsorción, con poros capaces de adsorber dichas sustancias y no las de mayor tamaño calificadas como no dañinas y vitales en el flujo sanguíneo tales como las proteínas, glóbulos blancos y rojos y plaquetas. Por lo tanto, estos sólidos son capaces de sorber moléculas selectivamente sobre la base de las propiedades físicas, químicas y del tamaño del sistema del poro, de manera de lograr obtener menor cantidad de creatinina en la sangre que ha sido purificada.

I.2. Objetivos

I.2.1. Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar zeolitas tipo cancrinitas sódicas-nitradas y modificadas con iones calcio como adsorbente de creatinina.

I.2.2. Objetivos específicos:

- ✓ Sintetizar zeolitas tipo cancrinitas sódicas-nitradas.
- ✓ Caracterizar la zeolita sódica-nitrada por las técnicas de DRX, IR y área superficial.
- ✓ Intercambiar la zeolita sódica-nitrada con iones calcio.
- ✓ Caracterizar la zeolita cancrinita sódica-nitrada modificada con calcio por absorción atómica y área superficial.
- ✓ Determinar las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich correspondiente.
- ✓ Determinar el efecto del tiempo en la adsorción de creatinina utilizando las zeolitas tipo cancrinitas sódicas-nitradas y las modificadas con iones calcio.

I.3. Justificación

Los órganos que cumplen con la función fundamental de filtrar la sangre que pasa a través de ellos son los riñones. La filtración ocurre en pequeñas unidades dentro de los riñones llamadas nefronas. Cada riñón tiene alrededor de un millón de nefronas. En la nefrona, un pequeño vaso sanguíneo o capilar llamado glomérulo se entrelaza con un pequeño tubo colector de orina llamado túbulo. En ésta se produce un complicado intercambio de sustancias químicas a medida que los desechos y el agua salen de la sangre y entran al sistema urinario. Si los riñones no filtraran estos desechos, se acumularían en la sangre y dañarían el cuerpo, como efectivamente sucede cuando el riñón no cumple bien su función.

Diferentes estudios han sido llevados a cabo con el fin de obtener la adsorción máxima de sustancias tóxicas (entre ellas la creatinina) en estos procesos, específicamente de las membranas meso porosas encargadas de la adsorción de dichas sustancias. En la actualidad, el proceso que lleva a cabo la filtración de la sangre con enaltecida concentración de creatinina, es la diálisis.

La hemodiálisis implica el uso de una delgada membrana porosa (membrana semipermeable) que separa la sangre de otro líquido llamado "dializante". El proceso, es controlado por una máquina de hemodiálisis, la cual, bombea la sangre, añade anticoagulantes, regula el proceso de purificación y controla la mezcla de la solución de diálisis y la velocidad con que fluye al sistema.

El factor fundamental que determina la función de una membrana semipermeable es el tamaño de sus poros. Del mismo modo, es fundamental el peso molecular del soluto ya que, cuanto mayor sea, menor será su tasa de transporte a través de una membrana semipermeable. A medida que el flujo sanguíneo aumenta, el dializador es incapaz de eliminar la creatinina con el mismo grado de eficacia, aumentando el nivel de nitrógeno ureico sanguíneo a la salida del dializador.

Existen aproximadamente tres tipos de dializadores y en la actualidad se fabrican cuatro tipos de membranas a usar en el dializador, entre ellas tenemos: membranas de celulosa, de celulosa sustituida, celulosintéticas y sintéticas. En investigaciones realizadas se encontró que la remoción es solo del 66% para la creatinina en procesos de hemodiálisis que usan este tipo de membranas, según Lesaffer (2000). A pesar de los progresos hechos durante los últimos años, la mortalidad de los pacientes tratados por diálisis es alta. Por lo tanto, se hace entonces necesario desarrollar nuevos métodos para eliminar las toxinas urémicas de la sangre.

Este trabajo de investigación permitirá evaluar y considerar la utilización de zeolitas tipos cancrinitas hacia el diseño de un riñón artificial, en nuestro caso para la adsorción de creatinina, también aportará conocimientos primordiales acerca de las propiedades de dichos sólidos por medio de su caracterización para investigaciones futuras, además, podría disminuir los costos del riñón artificial debido al alto costo de las membranas celulosas, lo que ayudaría al desarrollo social del país reduciendo los costos a nivel de equipamiento de hospitales que podrán ser invertidos en otros recursos, y directamente se beneficiarían pacientes que deben someterse a este proceso en clínicas privadas.

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II.1. Generalidades

Es importante la definición de términos en base al planteamiento del problema y los objetivos especificados en el presente trabajo de investigación que darán sustento al estudio realizado, además las investigaciones y aportes hechos por otros autores en trabajos similares que otorgarán una visión más amplia del campo en estudio.

II.2. Antecedentes

Según Arias (1999) los antecedentes constituyen un importante paso en la investigación, ya que: Una vez detectado el problema a investigar, es necesario revisar los escritos sobre el tema, otros muy ligados a él, lo cual puede ampliar el panorama o afirmar las dudas respecto a los antecedentes. En tal sentido, a continuación se presentan investigaciones que se toman en cuenta como referencia práctica para el desarrollo de la presente propuesta.

Wernert, Schäfer, Ghobarkar y Denoyel (2005)^[40], realizaron algunos estudios con el propósito de determinar la adsorción de toxinas urémicas sobre zeolitas en condiciones estáticas. Los resultados de adsorción obtenidos a 37°C demuestran que la adsorción de toxinas urémicas sobre zeolitas es específica y no solamente depende del tamaño de los canales sino principalmente de las interacciones entre las sustancias y las zeolitas. Para concentraciones iniciales cercanas a aquellas de personas que tienen fallas renales, es posible eliminar el 75% de creatinina por adsorción sobre la zeolita tipo mordenita (MOR) y 60% de *p*-cresol por adsorción

sobre una zeolita silicalita hidrofóbica (MFI). Estos valores son comparables o aun mejores que los sistemas de diálisis convencional, donde la eliminación es cerca del 29% para el *p*-cresol. Estos autores encontraron que la MFI, la MOR (Si/Al=10) y la estilbita potásica (K-STI) son muy eficientes en la adsorción del sulfato de indoxilo a 37°C, mientras que la creatinina puede ser adsorbida selectivamente por la MOR. A 37°C, la estilbita cálcica (Ca-STI), la K-STI y la estilbita sódica (Na-STI) son selectivas para la adsorción de ácido úrico, mientras que la Na-STI adsorbe selectivamente a la urea. Aunque estos resultados son prometedores, no son competitivos con los sistemas de diálisis ya existentes. Por esta razón el proceso tiene que ser continuado para urea, ácido úrico y sulfato de indoxilo.

Wernert et al. (2005), asimismo estudiaron la adsorción de la toxina urémica *p*-cresol sobre membranas de hemodiálisis y microporos adsorbentes de zeolitas tipo silicalita. Dicho estudio fue emprendido para evaluar y comparar la capacidad de adsorción de los compuestos unidos a proteínas, como el *p*-cresol, sobre un panel de celulosa (diacetato y triacetato de celulosa) y membranas de hemodiálisis sintéticas (polisulfona, polimetilmetacrilato, poliacrilonitrilo y poliamida) en comparación con las zeolitas silicalitas, un adsorbente cristalino mesoporoso. Los principales resultados obtenidos fueron: la cinética de adsorción del *p*-cresol sobre membranas son lentas comparadas a la zeolita silicalita. En efecto el tiempo necesario para alcanzar el 90% de la concentración en equilibrio es de unos 2 min para la zeolita silicalita y por encima de 3h para las membranas de diálisis, y la adsorción de *p*-cresol sobre todas las membranas (adsorción máxima <37mg g⁻¹) es baja comparada a la zeolita silicalita (adsorción máxima 106mg g⁻¹).

Rivero (2008)^[31], así mismo estudio la adsorción de la toxina uremica urea sobre membranas de hemodiálisis y microporos adsorbentes de zeolita cancrinita tipo sodica-nitrada y modificada con calcio arrojando como resultado un 52 y 69% de absorción aproximadamente, estudio el equilibrio de reacción de los sólidos dando un tiempo inferior obtenido de 20 minuto mucho menor comparado con el

de las membranas de los dializadores usados ya que requieren más 3 horas para llegar al equilibrio.

Atacho (2008)^[30], elaboro estudios de adsorción de la a toxina urémica ácido úrico sobre zeolita cancrinita tipo sódica observando una pobre adsorción para concentraciones menores representadas en el intervalo $(50,25 < C_e < 57,24)$ mg/L, mientras que básicamente la adsorción de ácido úrico a concentraciones mayores mostradas en el intervalo $(53 < C_e < 54,22)$ mg/L para la zeolita cálcica.

II.3. Bases teóricas

Las bases teóricas según Hernández, Fernández y Baptista (1991), sustentan teóricamente el estudio, implican analizar y exponer el enfoque teórico de la investigación; en tal sentido, a continuación se presenta el contexto teórico relacionado con la investigación.

II.3.1. Zeolitas

El término “zeolitas” fue empleado para designar a una familia de minerales que presentan como propiedades particulares el intercambio y la desorción reversible de agua. Las zeolitas son tectosilicatos y constituyen el mayor grupo de esta categoría; consta de un andamiaje de tetraedros SiO_4 , que es el esqueleto de la estructura cristalina. Esta estructura es menos compacta que los feldespatos, por ejemplo: en los huecos abiertos de la estructura se ocluyen moléculas de agua sin participar en la cohesión de la red; se trata del “agua zeolítica”, y por eso las zeolitas forman espuma al calentarse. A esta propiedad debe su nombre: “piedra que hierve”; del griego, zeo: hierve, y lithos: piedra. Este mineral fue descubierto y nombrado en 1756 por el Barón Axel Fr. Cronstedt, mineralogista sueco, según Giannetto, Montes y Rodríguez (2000)^[7].

Smith (1963)^[8] definió la zeolita como un silicoaluminato con una estructura de cavidades ocupadas éstas por iones y moléculas de agua; ambos, tienen considerable facilidad de movimiento y permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. En la actualidad, este término engloba a un gran número de materiales naturales y sintéticos con características estructurales comunes: principalmente un esqueleto cuyo armazón es periódico y está formado por la combinación tridimensional de tetraedros de elementos tales como: Si, Al, B, Ge, Ga, Fe, Co, P, etc.; unidos entre sí por átomos de oxígeno comunes. La estructura esquelética atómica de las zeolitas, le confiere propiedades características, ya que el arreglo de los tetraedros genera una estructura porosa creando a su vez arreglos regulares de canales y/o cavidades. Los poros de dicha estructura son de tal uniformidad de diámetro que permite alojar selectivamente algunas moléculas dentro de la estructura interna del cristal y excluir otras basadas en sus dimensiones moleculares. Esto es lo que se conoce como Tamizado Molecular, responsable de sus primeros éxitos comerciales, (Dyer, 1968)^[9].

El número de cationes presentes dentro de una estructura zeolítica es determinado por el número de tetraedros AlO_4^- incluidos en el esqueleto. Estos se originan por la sustitución isomórfica del Al^{3+} por Si^{4+} dentro del poliedro, generando una carga negativa residual en el aluminio del esqueleto. Esta carga negativa se compensa por cationes presentes en la síntesis y se mantiene en los intersticios de la estructura durante la cristalización.

La incorporación de moléculas de agua (su localización y extensión) a la estructura depende de la arquitectura global de la estructura molecular de la zeolita, por ejemplo: el tamaño, forma de las cavidades, canales presentes, el número y naturaleza de los cationes en la estructura.

La estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una gran superficie interna en relación con su superficie externa, por tanto, la microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de las zeolitas, ya que sólo podrán salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra (Microsoft Encarta, 2005)^[10].

Por otra parte la capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen y del diámetro de los poros, esto permite que ellas sean utilizadas como adsorbentes en procesos de purificación de gases y solventes, y en procesos de separación física de hidrocarburos.

Esta capacidad de intercambio se ha aprovechado en los últimos tiempos para utilizar ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y desechos tóxicos. Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores a partir de zeolitas. El mejoramiento en la actividad y selectividad que presentan estos sólidos, ha traído consigo el reemplazo de los catalizadores convencionales por zeolitas, (Giannetto et al. 2000)^[7].

II.3.1.1. Estructura de las zeolitas

En las zeolitas, la unidad estructural básica o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central generalmente de silicio y aluminio (TO_4). A pesar de las pequeñas diferencias en las entalpías libres de formación entre silicoaluminatos de diversas estructuras, se hace difícil concebir la construcción de

su orden espacial como una simple secuenciación de tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- en el medio de síntesis.

Es por ello, que se ha visualizado su formación a través de la existencia, en el gel de síntesis, de unidades estructurales comunes o "unidades secundarias de construcción" (USC), originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas especies, conduce a las diferentes estructuras cristalinas de zeolitas.

Meier (1968)^[11], con apoyo en estudios cristalográficos, propuso la clasificación estructural de las zeolitas basada en la existencia de ocho unidades secundarias de construcción. Posteriormente (Meir, Olson y Baerlocher, 2001; Grundy y Hassan, 1982)^[12], a consecuencia de la elucidación de estructuras de nuevas zeolitas, ampliaron el número de unidades secundarias de construcción (USC) hasta un número de 18. En la figura N° 1, se representan las diferentes USC encontradas hasta el momento en las zeolitas.

A partir de estas USC se ha propuesto una clasificación estructural de las zeolitas, en donde cada grupo o familia de zeolita viene caracterizado por una USC particular. En algunos casos, las estructuras de las zeolitas pueden describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas algunas de las cuales se muestran en la figura N° 2. Esta clasificación es justificada debido a que pueden existir diferentes especies de zeolitas con un mismo esqueleto.

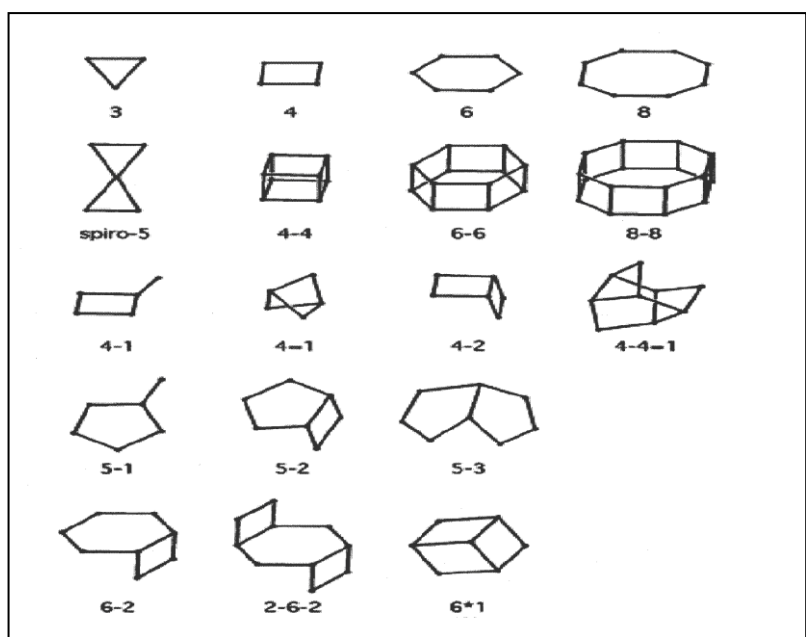


Figura N° 1. Unidades secundarias de construcción (USC): Anillo simple de tres miembros (S_3R); anillo simple de cuatro miembros (S_4R); anillo simple de seis miembros (S_6R); anillo simple de ocho miembros (S_8R); doble anillo de cuatro miembros (D_4R); doble anillo de seis miembros (D_6R), complejo 4-1 (T_8O_{16}); complejo 4-4=1 ($T_{10}O_{20}$).

En las dieciocho unidades secundarias de construcción propuestas, se denota solamente el esqueleto de silicoaluminato y la posición de los átomos de silicio y/o aluminio. El oxígeno se supone ubicado entre el espacio de un átomo y otro. Se excluye consideraciones en cuanto a los sitios ocupados por el catión y las moléculas de agua dentro de las cavidades y canales del esqueleto.

La figura N° 2, muestra que cada estructura secundaria de construcción contiene anillos de tetraedros lo cual es equivalente para anillos de átomos de oxígeno que se describen como cuatro anillos simples, seis anillos simples, entre otros.

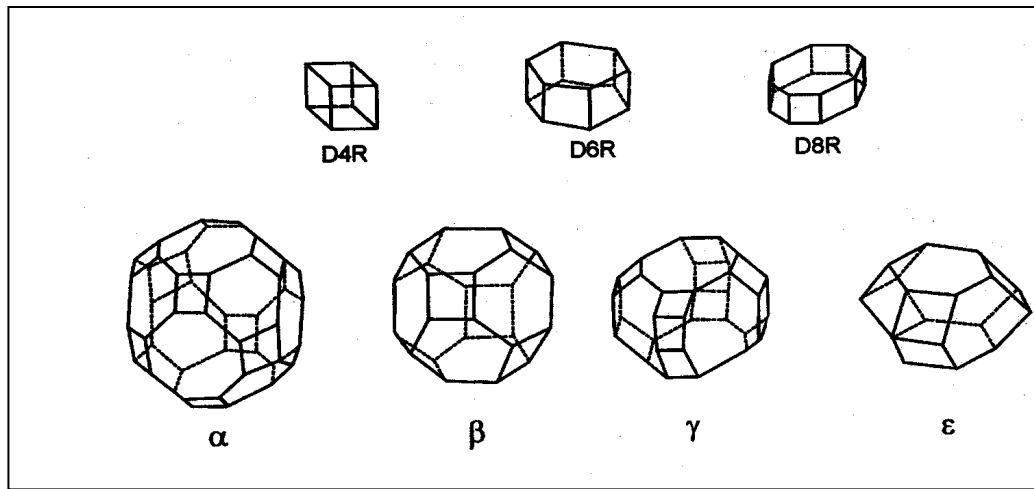


Figura N° 2. Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas: D4R o doble anillo de 4 miembros; D6R o doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); D8R o doble anillo de 8 miembros; α (26-edro- Tipo I) o cubooctaedro truncado; β (14-edro Tipo 1) u octaedro truncado; γ (18-edro); caja undecaedra o caja ϵ (11-edro).

Cuando las estructuras secundarias de construcción se juntan para crear las mallas infinitas, ellas conforman grandes anillos que contienen ocho, diez o doce anillos unidos al tetraedro, estos anillos son obviamente importantes en las formas estructurales y frecuentemente son denominadas ventanas de oxígeno.

II.3.2. Zeolitas tipo cancrinitas

La cancrinita es un mineral perteneciente al grupo feldespatoides debido a su bajo contenido en silicio, siendo su relación Si/Al igual a 1, es por naturaleza porosa, de fórmula química, $[\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] [\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$, (Grundy y Hassan, 1982)^[13] La cancrinita, debido a que posee estructuras anchas y abiertas, permite que los iones puedan ser incorporados permitiendo el intercambio de los mismos, Merlino et al. (1991)^[15]. Esta zeolita puede ser sintetizada a través de la preparación de geles que contengan aniones tales como: $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, S^{2-} , MnO_4^- ,

MoO_4^- , WO_4^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , N_3^- , etc, (Lindner y Reinen, 1995; Barrer, Beaumont, y Colella, 1974)^[16].

II.3.2.1. Características

- ✓ Tamaño de poro: (5,3 -5,6) Å.
- ✓ Cristales translúcidos: raramente transparentes.
- ✓ Simetría hexagonal: $P6_3$.
- ✓ Clivaje perfecto en tres dimensiones: prismático.
- ✓ Fractura: irregular.
- ✓ Dureza: 5 – 6.
- ✓ Gravedad específica: 2,25 g/cm³.
- ✓ Colores en los que se puede conseguir: blanco, rosado, azul, naranja y amarillo.
- ✓ Raya: blanca.

II.3.2.2. Estructura

El grupo al cual pertenece la cancrinita se caracteriza por presentar anillos paralelos, que se encuentran formados por un tetraedro de SiO_4 y AlO_4^- , donde los átomos de silicio y aluminio se encuentran perfectamente alineados. El tetraedro se encuentra unido por las esquinas para formar pequeñas cajas conocidas como cajas ϵ o cajas undecahedrales, formadas por cinco anillos de seis miembros y seis anillos de cuatro miembros (Figura N° 3) originando una gran caja de doce (12) anillos con canales a lo largo de la dirección de la hexagonal, eje C, en secuencia AB-AB, dando como resultado un arreglo en pliegue, (Hassan, 1996)^[18] (Figura N° 4). Estas cajas se encuentran unidas desde el principio hasta el fin por los anillos paralelos, (Grundy H y Hassan I, 1991)^[19] (Figura N° 5).

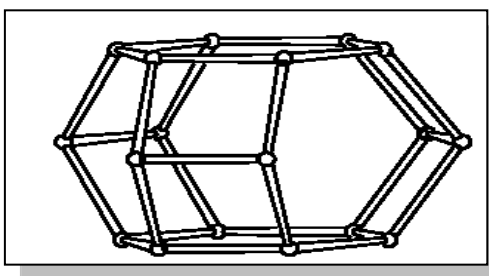


Figura N° 3. Caja ϵ de la cancrinita

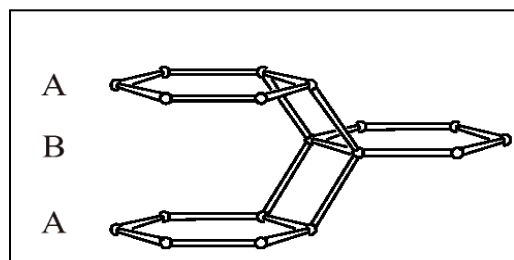


Figura N° 4. Secuencia AB-AB de la cancrinita

A través de estudios de difracción de rayos X realizados a diferentes formas de cancrinita hidratada se sugiere que en muchas de las cancrinitas sintetizadas con diversas sales, la mayoría de los poros de la estructura se encuentran ocupados por cationes sodio, (Grundy H y Hassan, 1991)^[19].

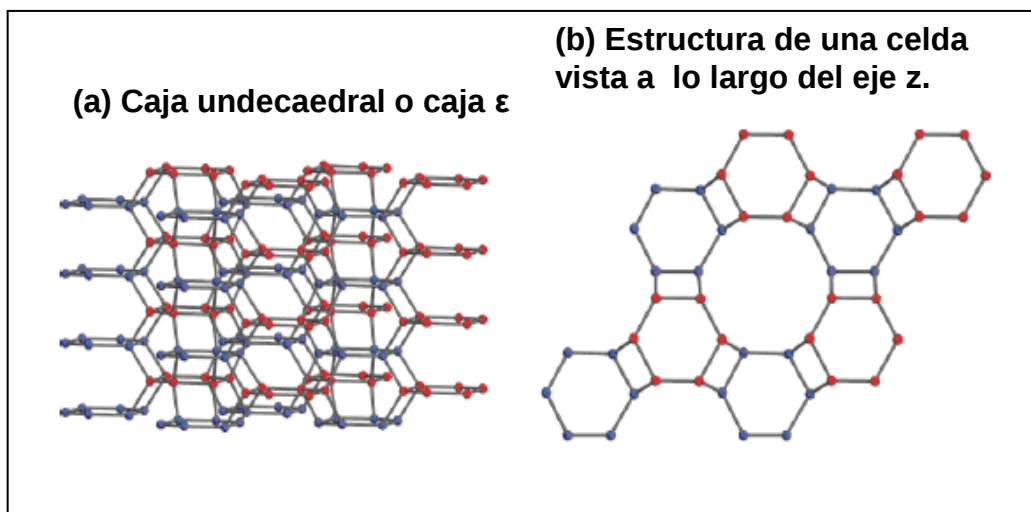


Figura N° 5. Estructura de armazón de la cancrinita.

Burton, Feuerstein, Lobo, y Chan (1999)^[20] a través del análisis Rietveld de datos obtenidos por difracción de neutrones en polvo y tomando como base estudios previos realizado por Hassan (1996)^[18], (Figura N° 6), determinaron la presencia de cationes sodio en dos sitios: un sitio I, dentro de la caja de la

cancrinita carbonatadas y un sitio II dentro de los poros de la cancrinita muy cercanos a los carbonatos.

En la figura N° 7 se puede apreciar como el sodio ubicado en el sitio I, se encuentra coordinado trigonalmente a tres átomos de oxígeno (O2) cuya distancia interatómica es de 2,39 Å y un ángulo O2-Na1-O1 de 114°, muy cercano al reportado para un tetraedro, mientras que la distancia a los átomos de O1 es de 2,91 Å; estas distancias son semejantes a las encontradas por Hassan (1996) y Yamzin (1982). El sodio se encuentra centrado a 0,70 Å por encima del anillo de seis miembros dentro de la caja ϵ , las diferencias encontradas con respecto a trabajos anteriores se debe a la presencia de humedad en la muestra estudiada, en la cual la molécula de agua se encuentra coordinada al sodio, atrayéndole ligeramente hacia el plano del anillo de seis miembros.

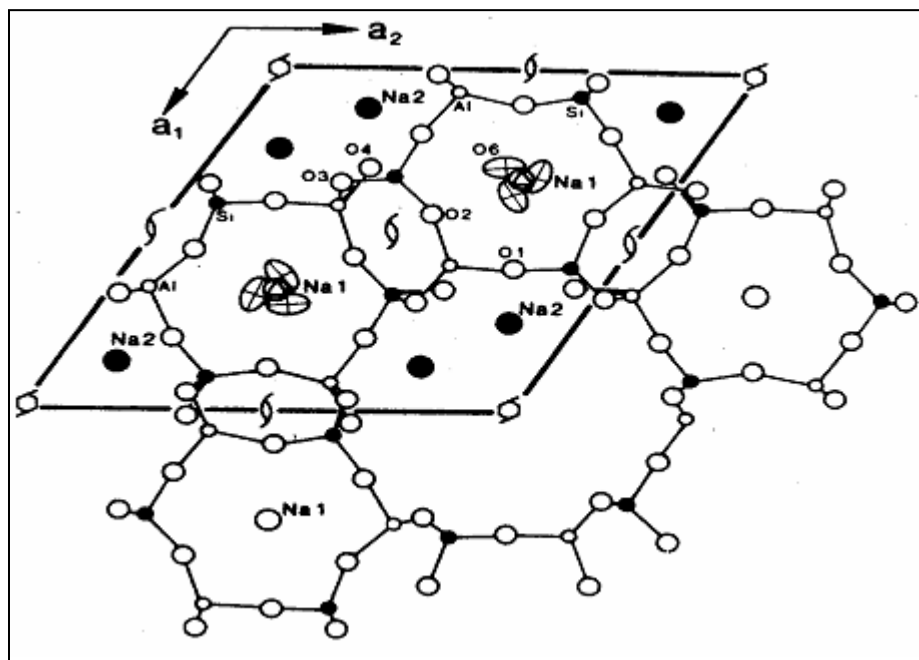


Figura N° 6. Disposición de los átomos de sodio en la estructura de la cancrinita.

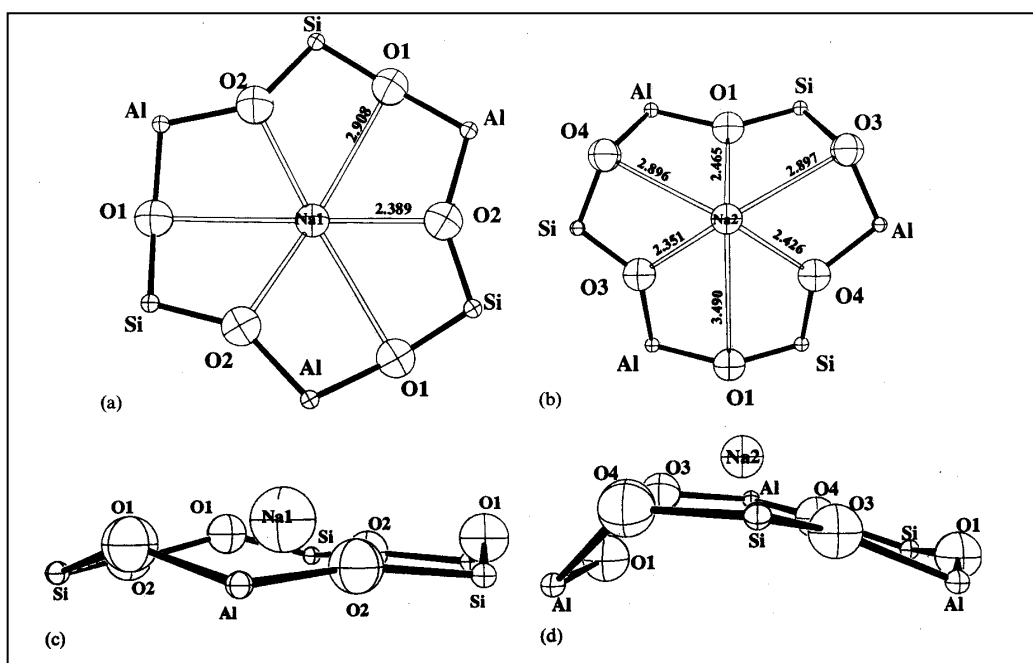


Figura N° 7. Sitios donde se encuentran ubicados los átomos de Na, Al, Si, y O.

El sitio II, está localizado por debajo del anillo de seis miembros en los poros de la cancrinita, el sodio ubicado en este sitio, se encuentra coordinado a tres átomos de oxígeno ubicados en los canales de los anillos. Los átomos de oxígeno O3, O4 y O1 se encuentran localizados a una distancia de (2,36; 2,43 y 2,48) Å respectivamente de los cationes sodio del sitio II, los restantes átomos de oxígeno se encuentran a (2,93; 2,87 y 3,49) Å distantes de los cationes sodio. En la figura N° 7 (d) se muestra la distorsión producida cerca del sitio II del anillo de seis miembros, donde hay que recordar que algunos cationes en esta posición se encuentran coordinados a los iones carbonatos presentes, como es señalado en la figura N° 8.

Los iones carbonatos se encuentran localizados en el eje c de los canales de la estructura junto a los cationes sodio II. Los dos carbonatos se encuentran separados en el mismo sitio a lo largo del eje c por sólo 0,9 Å. El modelo P6₃ asume que los carbonatos se encuentran totalmente desordenados, aunque es

más probable que forme un complejo ordenamiento de carbonatos y sodios dentro de los poros de la cancrinita.

Según, Burton et al. (1999)^[20], la inclusión de sales puede ser ideal debido a la coordinación de los aniones en los poros, especialmente los oxianiones como el carbonato. En el centro de los poros, los carbonatos pueden coordinarse con múltiples sodios de los sitios II con una distancia de enlace entre (2,3 y 2,5) Å, un rango ideal para el enlace Na-O, lo cual explica la imposibilidad de sintetizar cancrinita sin poros bloqueados. En este mismo estudio, se encontró por ^{23}Na MAS RMN, que existen tres tipos de sodio, los que ocupan el sitio I, cationes en el sitio II que interaccionan con el carbonato y cationes en el sitio II que no interaccionan con el carbonato. Los cationes sodio deben ser cristalográficamente equivalentes como lo requiere el modelo P6₃, pero en la figura 10(c) y 10(d) se puede observar que al estar interactuando con el carbonato, estos iones no tienen el mismo entorno químico, pero no se desdoblan debido a la cercanía de sus señales por espectroscopia de ^{23}Na MAS RMN.

II.3.2.3. Síntesis de zeolitas cancrinitas

La cancrinita puede ser sintetizada bajo condiciones similares a la sodalita, y la formación de una estructura en preferencia a la otra generalmente resulta, entre otros factores, de la simetría y la carga del anión. Aniones con triple eje de rotación como el nitrato y el carbonato generalmente propician la formación de la estructura hexagonal de la cancrinita, mientras que iones monoatómicos como el bromuro y aniones con baja simetría como el caso del nitrito generan la estructura de la sodalita.

Las especies tetraédricas, como el sulfato, con simetría cúbica y con tres ejes, pueden producir cualquiera de las dos estructuras. Un factor adicional es que los aniones divalentes propician la formación de la cancrinita, posiblemente debido a la fuerte interacción con los cationes produciendo aglomerado de iones con triple

simetría, lo cual favorece la formación de la estructura hexagonal (Werner 2000)^[44].

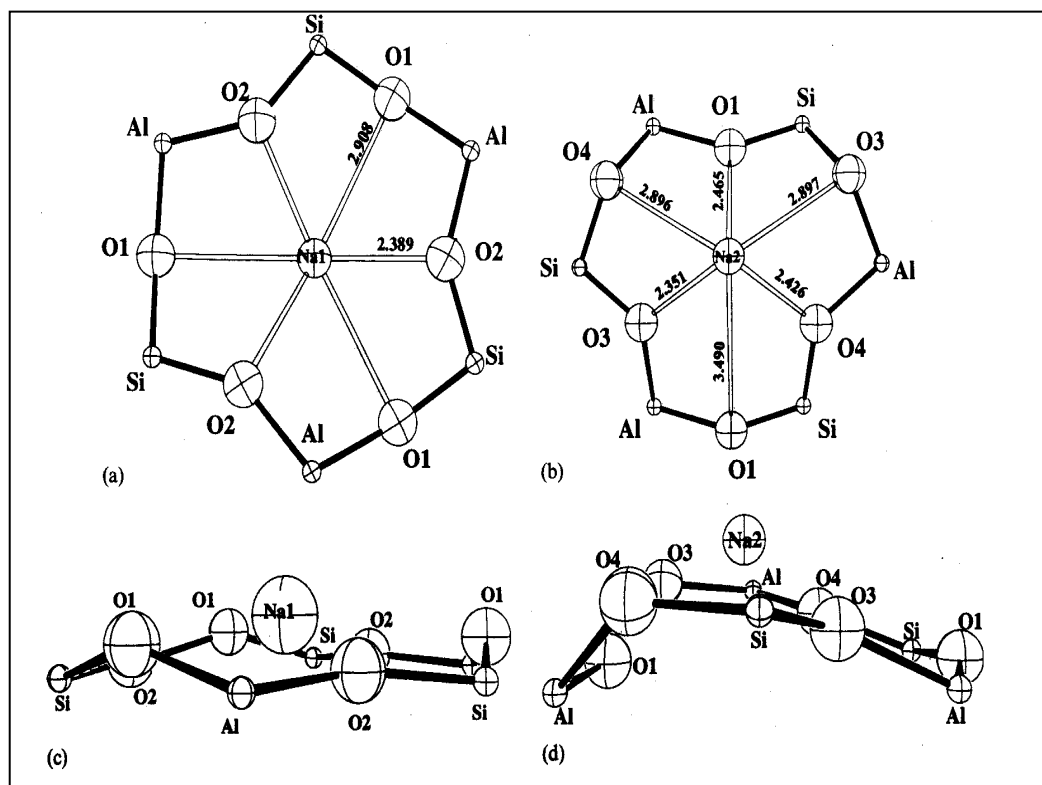


Figura N° 8. (a) Sitio II presenta la posición del 1^{er} carbonato visto perpendicularmente al anillo de 6 miembros. (b) Sitio II posición del 2^{do} carbonato visto perpendicularmente al anillo de 6 miembros. (c) Sitio II posición del 1^{er} carbonato visto a través del anillo. (d) Sitio (II) posición del 2^{do} carbonato visto a través del anillo.

Tal comportamiento es visto en el caso de los aniones manganato y permanganato: el último forma sodalita y el primero cancrinita. Reacciones redox pueden ocurrir en los canales internos de la estructura, y de esta manera se puede obtener la cancrinita con permanganato a partir de la oxidación en solución de la cancrinita con manganato en su estructura.

Los primeros ensayos en la síntesis de esta zeolita tipo cancrinita fueron realizados por Barrer y Villiger. (1970)^[23], ellos estudiaron la influencia del anión en las síntesis de la cancrinita a partir de la caolinita en solución básica a una

temperatura de 80°C y presión autógena, observando que el nitrato, cromato y molibdato promovían la formación de esta zeolita. En ausencia de estos aniones se formaba sodalita básica. También observaron que se obtenía este último resultado si se utilizaba bromuro o perclorato. Como próximo paso, investigaron el proceso de cristalización en presencia de dos sales, una fuertemente promotora de sodalita y la otra de cancrinita. En principio se esperaba obtener intercrecimientos ordenados y desordenados de estos minerales, debido a la secuencia AB de la cancrinita y la secuencia ABC de la sodalita. Sin embargo ellos encontraron que las dos zeolitas aparecían en la mezcla en mayor o menor proporción según la mezcla de aniones estudiados, pero no encontraron evidencias de un intercrecimiento.

Hermeler y Hoffmann (1991)^[24] estudió la influencia del carbonato en la síntesis de una fase intermediaria entre la sodalita y la cancrinita, encontrando que en ausencia de este reactivo y en condiciones relativamente suaves, se formaban dos hidrosodalitas. Dependiendo de la concentración de NaOH y luego de 120 horas de reacción, a una concentración de 8M, coexistían las dos fases. En contraste a estos resultados, al agregarle carbonato, se producía una nueva fase inclusive a un tiempo de reacción de dos horas. Esta fase pudo corresponder a una fase intermedia entre la sodalita y la cancrinita. La hidroxisodalita se obtuvo sólo cuando la concentración de NaOH fue de 16M. Bajo condiciones de alta presión y temperatura, se observó la formación de sodalita básica, fase intermediaria y cancrinita, la proporción de cada fase dependía de la concentración de NaOH y Na₂CO₃. En presencia de Na₂CO₃, obtuvieron cancrinita cuando la concentración de NaOH era baja, al aumentar la concentración de la base se incrementa el número de cristales de la nueva fase intermediaria y es la que se obtiene exclusivamente a 16M de NaOH. Esta fase intermediaria fue caracterizada por IR, y DRX, encontrándose que mientras la estructura de la cancrinita y la sodalita son tridimensionales y presenta capas regularmente

ordenadas, esta fase intermediaria es unidimensional, y presenta capas ligeramente diferentes la cuales están unidas en forma desordenada.

Zheng, Gerson, Addai-Mensah, y Smart (1997)^[25], estudiaron la influencia de la concentración del carbonato de sodio en la cristalización de aluminosilicatos, para esto partieron de un licor sintético semejante al utilizado en el proceso Bayer. Sus resultados demostraron que entre (90 y 160)°C, la cancrinita era la fase estable y a ambas temperaturas la sodalita se transforma a cancrinita. Con el aumento de la concentración de carbonato se observaba una disminución de la velocidad de formación de la cancrinita a partir de la sodalita y la solubilidad de estos sólidos también disminuía.

Hackbarth, Fechtelkord, Stief, y Bulh (1999)^[26], realizaron la síntesis y el estudio de la estructura cristalina de la cancrinita obtenida a partir de la caolinita impregnada con dos geles: uno de Na_2CO_3 y otro de NaOH , sometido a presión autógena, con un tiempo de reacción de 45 horas y temperaturas entre (80 y 200)°C. Los resultados mostraron que la síntesis de cancrinitas puras con carbonatos en su interior es mucho más difícil que la cristalización de otras cancrinitas con otros aniones diferentes al carbonato, especialmente bajo condiciones medias de reacción (temperatura de 80°C). Pequeñas desviaciones en las concentraciones de hidróxido y carbonato en gel de reacción, conduce a fases mixtas entre la cancrinita y la sodalita. Los autores concluyeron que la obtención de cancrinita a bajas temperaturas no es posible bajo estas condiciones.

Buhl y Taake (2001)^[27], por su parte trabajaron en la cristalización hidrotérmica del nitrato de cancrinita, usando la transformación alcalina de la zeolita A y X a una temperatura de 80°C. Para ello, utilizaron soluciones diluidas y concentradas de NaOH , las cuales, se añadieron y mezclaron con altas cantidades de nitrato de sodio como agente estructurante directo. La transformación de la zeolita en nitrato de cancrinita se realizó en la primera etapa

de las reacciones en tiempos de hasta 48 horas. Una rápida y total transformación de la zeolita X en una fase de cancrinita pura, pudo establecerse en la mayoría de los experimentos, independientemente de la alcalinidad. La diferencia fue la velocidad en la conversión de la zeolita A en condiciones de baja alcalinidad, la cual fue bastante baja y estuvo acompañada de la cocrystalización de la sodalita, así como de una fase intermedia entre los dos tipos de estructuras, los resultados indican un mecanismo de reacción más controlado cinéticamente para transformar zeolita A, bajo estas condiciones.

En estudios realizados por Linares, Madriz y Urbina de Navarro (2001)^[28], se modificó la zeolita X con geles de NaOH y Na₂CO₃, Al (NO₃)₃ y/o Mg (NO₃)₂, usando tres veces el volumen correspondiente a la humedad incipiente de la zeolita. Los parámetros de la síntesis tales como tiempo de cristalización (16h) temperatura (80°C) y presión (presión autógena) fueron altamente reducidos por este procedimiento comparado con métodos de síntesis reportado en trabajos previo. DRX, IRTG, TGA, MEB, área superficial y análisis químico confirmaron la síntesis de la cancrinita a partir de la zeolita X, fue observado un porcentaje de cristalinidad de 80. No se detectó ninguna fase diferente a la de la cancrinita. El uso de sales de Mg, Al o la mezcla de ambos metales condujo a la cancrinita con porcentajes diferentes de carbonatos y nitratos.

II.3.3. Adsorción

Según Maron y Lando (1991)^[29], el fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o un líquido se denomina *adsorción*. La sustancia así atraída hacia su superficie se dice que es la fase adsorbida o adsorto, en tanto que la sustancia a la que se une se llama adsorbente.

La adsorción se debe distinguir cuidadosamente de la absorción. En este último proceso una sustancia no sólo es retenida en la superficie, sino que pasa a través de ella para distinguirse por toda la masa de un sólido o un líquido.

II.3.3.1. Tipos de adsorción

El estudio de diversos gases sobre superficies sólidas ha revelado que las fuerzas operantes en la adsorción no son las mismas en todos los casos. Se reconocen generalmente dos tipos de adsorción, a saber adsorción física o de Van der Waals y adsorción química o activada.

Muchos casos de adsorción no son de un tipo ni de otro, sino más bien una combinación de los dos. Asimismo, algunos sistemas presentan adsorción física a bajas temperaturas y adsorción química o quimisorción cuando la temperatura se eleva. En general, la adsorción química es de naturaleza más específica que la física y sólo se halla donde existe la formación de compuestos entre un gas y un adsorbente. Sin embargo, puesto que las fuerzas de Van der Waals no son de naturaleza específica, puede hallarse adsorción física en todos los casos, aunque posiblemente puede estar encubierta por el tipo químico más fuerte.

II.3.3.2. Isotermas de adsorción

Es bien sabido que la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de sustrato varía con la temperatura, así como con la concentración de adsorbato en la disolución. Una forma relativamente sencilla desde el punto de vista experimental de distinguir entre los diferentes tipos de adsorción consiste en obtener una *isoterma de adsorción*, la cual no es más que una representación a temperatura constante de n_s , el número de moles adsorbidos del adsorbato, frente a C , su concentración en el equilibrio de reacción (en el caso de adsorción de un gas sobre un sólido se suele representar el volumen de gas adsorbido frente a la presión parcial del gas en el equilibrio).

En el caso de tratarse de adsorción química pura, al ser una adsorción monocapa, la gráfica tiende asintóticamente a un límite (gráfica 1 Tipo I), correspondiente a n_{max} , el llamado límite de adsorción, independiente de la

concentración. En una adsorción física pura no existe este límite y el número de moles adsorbidos aumenta de forma continua con la concentración. En las situaciones intermedias se alcanza un cierto límite a concentraciones moderadas, donde tiene lugar la adsorción química en monocapa, para posteriormente incrementarse la adsorción sin límite a concentraciones más altas, debido a la superposición de multicapas en fisisorción (Figura 9, Tipo II).

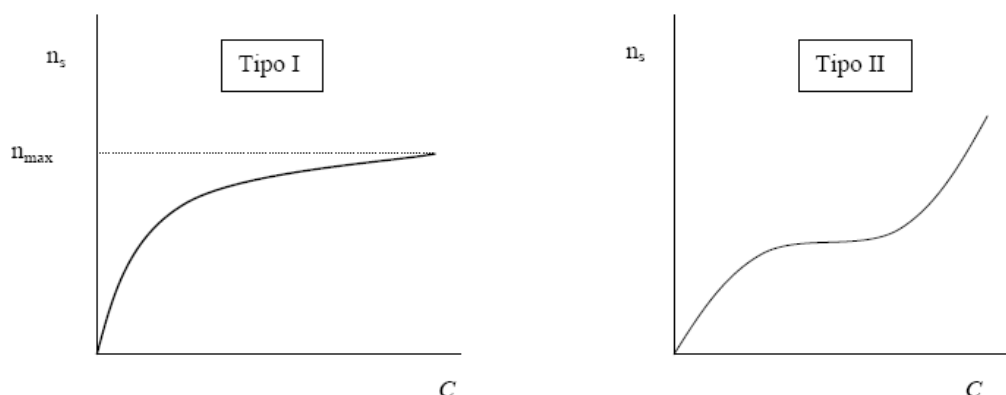
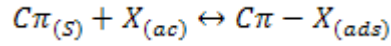


Figura 9: Isotermas de adsorción

II.3.3.3. Isotermas empíricas de adsorción

El proceso de adsorción a temperatura constante se puede representar matemáticamente mediante una serie de expresiones de origen fundamentalmente empírico denominadas *isotermas empíricas de adsorción*. Algunas de estas expresiones están adaptadas a la adsorción de un gas por un sólido, otras a la de un soluto por un sólido, unas a quimisorción, otras a fisisorción, etc. La *isoterma de Langmuir* y la *isoterma de Freundlich*, son una de estas. Aunque estas isotermas son, como queda dicho, básicamente empíricas; esto es, son representaciones analíticas de curvas experimentales, también se pueden deducir mediante argumentos teóricos si se realiza una serie de hipótesis acerca del proceso de adsorción. Así, para deducir teóricamente la isoterma de Langmuir se parte de los siguientes supuestos: (1) la adsorción tiene lugar únicamente en monocapa; (2) la superficie en donde se produce la adsorción es uniforme y todos

sus centros activos son equivalentes; y (3) la probabilidad de que una molécula de adsorbato sea adsorbida sobre la superficie es independiente de la ocupación de ésta. Si aplicamos estas hipótesis al proceso:



en donde $C\pi$ representa un punto sobre la superficie del adsorbente (un *sitio activo*), obtenemos:

$$\frac{n_s}{n_{max}} = \frac{bC}{1+bC} \quad (1)$$

con $b \propto k_1/k_{-1}$ y n_s/n_{max} la fracción de sitios activos ocupados por moléculas de adsorbato para cada concentración de equilibrio C . Una forma apropiada de utilizar la ecuación (1) para representar los datos experimentales es:

$$\frac{w}{n_s} = \frac{w}{n_{max}} + \left(\frac{w}{n_{max}b} \right) \frac{1}{C} \quad (2)$$

siendo w la masa de sustrato. Así, una representación gráfica de w/n_s frente a $1/C$ debe ser una línea recta si los datos siguen la isoterma de Langmuir; esto es, si se verifican las hipótesis anteriores. Es poco habitual que estas hipótesis sean válidas en toda la región de concentraciones estudiada experimentalmente. En particular, dado que el parámetro b de la isoterma de Langmuir se puede considerar una constante de equilibrio ($= k_1/k_{-1}$), función por tanto de la temperatura pero independiente del grado de recubrimiento, estará relacionado con la entalpía de adsorción en la forma $b = b'(T) \exp (-\Delta H_{ads}/RT)$ (ecuación de van't Hoff). En consecuencia, en el modelo de Langmuir ΔH_{ads} es independiente del grado de recubrimiento. Por otra parte, a la vista de la isoterma de adsorción experimental es sencillo determinar si se verifica la primera hipótesis; esto es, si tenemos adsorción monocapa (Tipo I) o multicapa (Tipo II). Para corregir los defectos de la isoterma de Langmuir, en particular para determinadas regiones de concentración, se han propuesto otras muchas isothermas, entre ellas la isoterma de Freundlich:

$$n_s = kC^a \quad (3)$$

con k y a dos parámetros empíricos. Dividiendo entre w ambos miembros de la ecuación y tomando logaritmos obtenemos una forma adecuada para intentar representar los datos:

$$\ln\left(\frac{n_s}{w}\right) = \ln\left(\frac{k}{w}\right) + a \ln C \quad (4)$$

En consecuencia, si el proceso de adsorción sigue el mecanismo de Freundlich, una representación de $\ln(n_s/w)$ frente a $\ln C$ debe dar una línea recta. La primera hipótesis del modelo de Freundlich coincide con la del modelo de Langmuir (adsorción en monocapa); sin embargo, en el modelo de Freundlich se admite la posibilidad de interacción entre las moléculas adsorbidas en los distintos centros activos, lo que trae como consecuencia que las otras dos hipótesis del modelo de Langmuir no sean asumidas por el de Freundlich. En efecto, si entre las moléculas adsorbidas existe interacción, entonces no todos los sitios activos son equivalentes y la probabilidad de que una molécula sea adsorbida en un sitio activo vacante no es ya independiente del recubrimiento, lo cual, a su vez, tiene como consecuencia que la entalpía de adsorción en este modelo sí dependa del grado de recubrimiento. También la isoterma de Freundlich se puede deducir teóricamente bajo estos supuestos; sin embargo, en este caso no son suficientes los argumentos cinéticos y termodinámicos, (Universidad de Oviedo, 2007)^[45].

II.3.4. Función renal

Como lo expresaron Cantarow y Schepartz (1969), los riñones son los reguladores últimos principales del medio interno del organismo, y la orina es un producto accesorio derivado de esta regulación.

Considerada en su sentido más amplio, la principal función excretoria del riñón es eliminar sólidos disueltos en agua. Muchas de estas sustancias alcanzan en la orina mayor concentración que en la sangre; la proporción entre la concentración promedio en la orina y en la sangre en el mismo periodo (razón de concentración) varía mucho para cada componente urinario. Por ejemplo: al desempeñar normalmente sus funciones excretorias, el riñón debe concentrar las

substancias eliminadas; el grado necesario de concentración en un momento determinado depende de las cantidades relativas de sólidos y de agua que en ese momento se presentan en la sangre que atraviesa los capilares glomerulares.

Uno de los caracteres más importantes del riñón sano es su facultad de eliminar la cantidad necesaria de sólidos, sea cual sea, y dentro de amplios límites, en el volumen de agua utilizable para la disolución. En consecuencia, la concentración de los componentes sólidos de la orina normal, a juzgar por la densidad relativa, varía mucho en el día de acuerdo con la ingestión de líquidos y sólidos, y con la actividad metabólica de los tejidos.

Si se ingieren abundantes líquidos, la orina alcanzará gran volumen y densidad baja; si se ingiere poca agua, o si se pierde en gran volumen de orina será pequeño y la orina tendrá densidad alta. El estudio de la facultad de concentración de los riñones es útil para estimar la integridad de la función renal. La nefrona (tubo urinífero) es la unidad funcional; cada riñón posee 1200000 nefronas, poco más o menos. La nefrona consiste en dos unidades funcionalmente diferentes; a saber: 1) el glomérulo, de manera primaria un conducto vascular, y 2) el túbulo, revestido por células epiteliales que varían según las regiones. Observaciones indican que el glomérulo funciona simplemente como ultrafiltro, y que la orina glomerular se forma exclusivamente por filtración; esto es: por fenómeno puramente mecánico.

II.3.4.1. Toxinas urémicas

El término «uremia» fue acuñado en 1840 por Piorry para indicar un estado causado por «la contaminación de la sangre con orina». Se trata de un estado complejo con una serie de signos y síntomas, más o menos específicos, que resultan de la insuficiencia renal que condiciona la acumulación de productos de desecho no excretados y determinadas disfunciones endocrinas y del transporte iónico celular.

La lista de compuestos propuestos como toxinas urémicas es extensa e incluye, entre otras, sustancias como la urea, la creatinina, las guanidinas, los ácidos úrico y oxálico, el AMP cíclico, las aminas alifáticas y aromáticas, indoles y fenoles, mioinositol, ribonucleasa, glucagón, hormona natriurética, parathormona, beta2-microglobulina, isozima y diversos polipéptidos con efectos sobre la función de los granulocitos.

Resulta evidente que cualquier división de los productos retenidos en el estado urémico según su peso molecular (PM) es un artificio, puesto que existe un espectro continuo que va desde sustancias etiquetadas como moléculas «pequeñas» (hasta 500 daltons, fácilmente dializables) a moléculas «medianas» (entre 500 y 5.000 daltons, pobremente dializables usando membranas convencionales) y moléculas «grandes» (más de 5.000 daltons, insuficientemente dializables incluso usando membranas de alto flujo). Algunos autores recomiendan, a efectos prácticos, extender el rango de «moléculas medianas» a las sustancias de PM entre 5.000 y 50.000 daltons. Teniendo en mente la arbitrariedad de esta clasificación, se expone el papel de cada uno de estos tipos de sustancias en el síndrome urémico (Revista: *Nefrología*, 1996)^[46].

II.3.5. Creatinina

La creatinina es producto de desecho de la creatina y de su forma fosforilada, como se muestra en la figura N° 12 pueden sufrir un proceso de oxidación en el que se pierde una molécula de agua (y de ácido fosfórico en el caso de la fosfocreatina) y se forma el anhídrido que es la *creatinina*. Un 2% de la creatina y de la fosfocreatina muscular se convierten espontáneamente en creatinina (recambio diario), la función renal depende de la cantidad filtrada por el glomérulo y no se reabsorbe ni se secreta. La conversión de creatina a creatinina: depende a su vez de la *masa muscular* del individuo ya que ese 2% del total va a variar si se tiene mucha o no.

Principalmente es filtrada por el riñón, en el glomérulo aunque una cantidad pequeña es activamente secretada. Hay una cierta reabsorción tubular de la creatinina, pero ésta es compensada por un grado más o menos equivalente de la secreción tubular. Si el filtrado del riñón es deficiente, los niveles en la sangre se elevan. Este efecto es usado como indicador de la función renal. Sin embargo, en los casos de disfunción renal severa, la tasa de separación de la creatinina será sobrestimada porque la secreción activa de la creatinina explicará una fracción más grande de la creatinina total despejada.

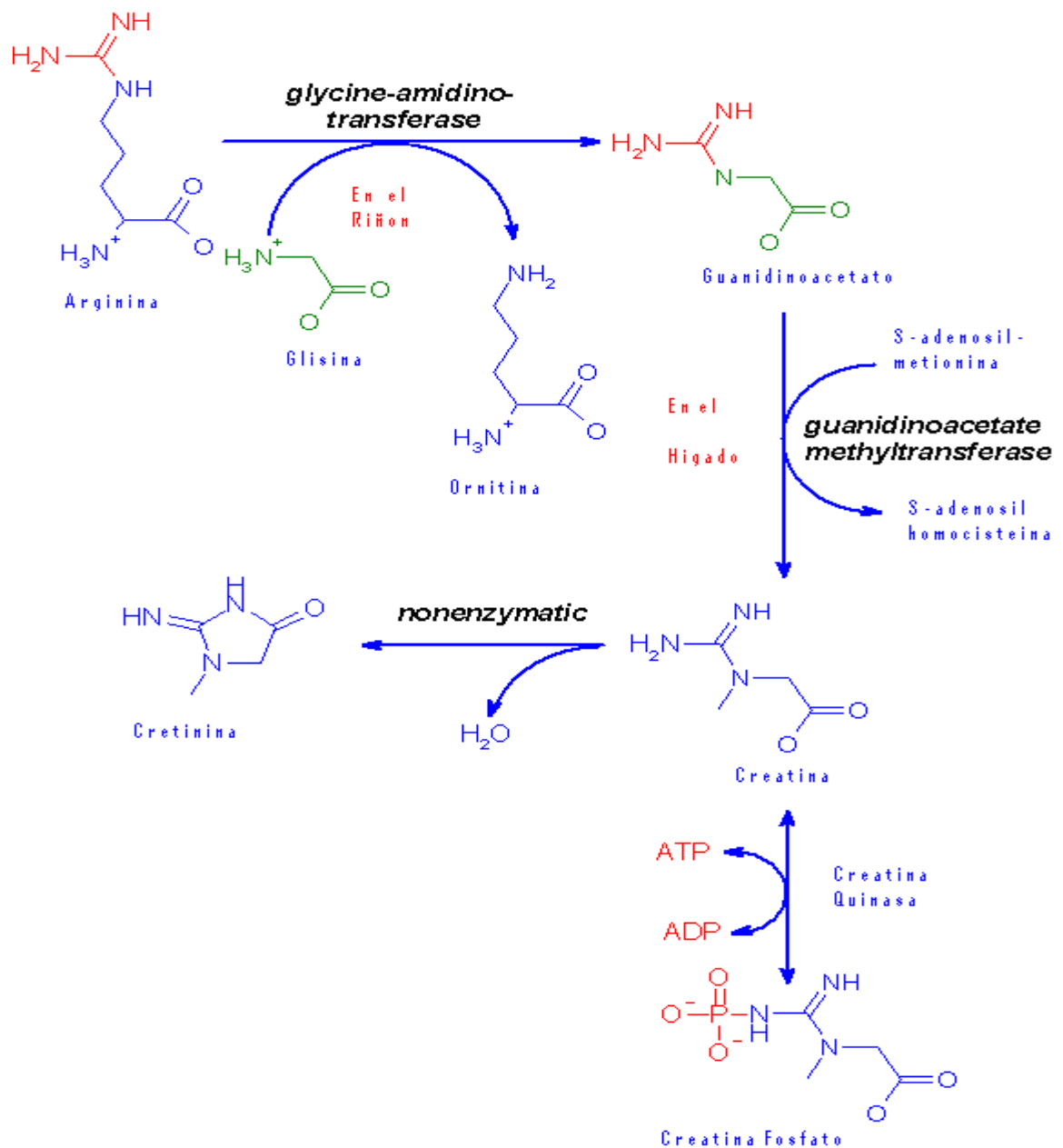


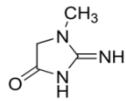
Figura Nº 10 Síntesis de la creatinina

Por otro lado, el aumento de creatinina en sangre puede ser debido a una mala filtración glomerular. Esto se valora con la determinación de creatinina en orina de 24 horas, estableciendo la relación existente entre ésta y la concentración de creatinina en sangre. Su disminución indica que el glomérulo está filtrando

menos de lo debido mientras que su elevación indicaría una filtración anormalmente elevada.

En la tabla N° 1 se observan las propiedades físicas y químicas de la misma, además las concentraciones de creatinina que posee una persona que no sufre de anomalías en el funcionamiento de sus riñones y las que si padecen de alguna enfermedad relacionada con los mismos.

Tabla N° 1. Propiedades físicas y químicas de la Creatinina y concentraciones de Creatinina en personas saludables y pacientes con enfermedades renales

Propiedad	Valor
Fórmula	$C_4H_7N_3O$
Estructura	
Peso molecular (g/mol)	113,12
pH	7,5 - 8,5 (5%)
Punto de fusión (°C)	255-270
$\lambda_{\text{máx}}^a$ (nm)	235
Tamaño ^b (nm)	0.71 x 0.81 x 0.30
Concentración en personas:	
Saludables (μM) ^c	<106
Con enfermedad renal (μM) ^c	1204 $\pm$ 407

^a $\lambda_{\text{máx}}$ es la máxima absorbancia en el espectro UV de la toxinas urea en solución.

^b Tamaño estimado con el software Cerius.

^c Wernert, Schäf y col. (2005)^[40].

II.3.6. Diálisis

La pérdida de la función renal produce la acumulación de los productos de desecho metabólico, alteraciones en el volumen y en la concentración de electrolitos de los líquidos orgánicos y trastornos relacionados con la pérdida de la actividad metabólica y endocrina del riñón, (Uninet, 2007)^[47].

La diálisis proporciona un tratamiento sustitutivo para las dos primeras alteraciones gracias a unos procesos y componentes muy sencillos:

✓ Membrana dializante

La diálisis implica el uso de una delgada membrana porosa (membrana semipermeable) que separa la sangre de otro líquido llamado "dializante". El factor fundamental que determina la función de una membrana semipermeable es el tamaño de sus poros. Del mismo modo, es fundamental el peso molecular del soluto ya que, cuanto mayor sea, menor será su tasa de transporte a través de una membrana semipermeable.

II.3.6.1. Hemodiálisis

La hemodiálisis es el tratamiento de elección de los pacientes con un catabolismo marcado, debido a la extracción más eficaz de la urea y de otros productos de desecho nitrogenados de bajo peso molecular. Dado que la hemodiálisis es intermitente, el requerimiento diario de eliminación de líquidos y de intercambio de solutos debe completarse en un corto período de tiempo. Una rápida corrección de un desequilibrio electrolítico puede predisponer a algún tipo de arritmia, mientras que una rápida eliminación de líquido suele ser mal tolerada por los pacientes de una unidad de cuidados intensivos.

En la hemodiálisis, la membrana es artificial y está elaborada habitualmente con derivados de la celulosa (celofán, cuprofán, etc...) o con otras sustancias más complejas (poliacrilonitrilo, poliamidas, polisulfona, etc...).

Los elementos más importantes para realizar una sesión de hemodiálisis son:

✓ **Dializador**

Es la parte más importante del "riñón artificial" y es en la que se encuentra la membrana semipermeable. En todo dializador hay que considerar dos compartimentos: el de la sangre y el del líquido de diálisis, por los que circulan cada uno de estos fluidos siempre en direcciones opuestas, para aprovechar al máximo el efecto de la difusión de sustancias a favor del gradiente de concentración de solutos.

✓ **Membranas**

Actualmente se utilizan cuatro tipos de membranas en la fabricación de los dializadores:

- **Celulosa:** se obtiene a partir del algodón procesado. Es la más utilizada (Cuprofan).
- **Celulosa sustituida:** acetato de celulosa (radicales hidroxilo libres unidos al acetato).
- **Celulosintéticas:** más biocompatibles (Hemofan).
- **Sintéticas:** no contienen celulosa y los materiales usados pueden ser poliacrilonitrilo (PAN), polisulfona, poliamida y polimetilmetacrilato (PMMA).

✓ **Líquido de diálisis y preparación del líquido de diálisis**

El líquido de diálisis consiste en una solución electrolítica de composición similar a la del plasma normal, en la que no existe ninguna de las sustancias que se acumulan en el organismo en la insuficiencia renal, tales como urea, creatinina, ácido úrico y fosfatos. En los primeros años los amortiguadores del organismo se reponían en forma de acetato, el cual es metabolizado a bicarbonato en el ciclo de Krebs. Actualmente, los monitores de diálisis permiten la diálisis con bicarbonato, lo que supone una gran ventaja para aquellos pacientes en los que el acetato no se metaboliza rápidamente, provocando hipotensión arterial intensa por vasodilatación arteriolar y disminución de la contractilidad del miocardio.

II.3.6.2. Diálisis peritoneal

En la diálisis peritoneal, la membrana semipermeable utilizada para la diálisis es el mesotelio peritoneal, que recubre la superficie interna de la cavidad abdominal y la de los órganos que se encuentran en su interior. En este caso el compartimento de sangre se refiere a la luz de los capilares que irrigan dicho mesotelio, la membrana es el mesotelio peritoneal con el tejido conjuntivo subyacente, y el compartimento del líquido de diálisis es la propia cavidad peritoneal en donde se introduce este líquido (Manual de Merck, 2005)^[48].

CAPÍTULO III

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

El diseño o marco metodológico indica los pasos que se deben seguir para lograr los objetivos específicos de la investigación, o para probar variables formuladas dentro de los objetivos específicos de la investigación. En él se debe establecer la población que abarca el trabajo, definir la muestra y especificar cómo se realizará el muestreo; además del modo en que se recolectarán los datos y se analizarán.

Según Hurtado (1995)^[49], el diseño del marco metodológico constituye la médula de la investigación. Se refiere al desarrollo del trabajo investigativo. La definición de la población, de los instrumentos, la recolección de datos, la tabulación, análisis e interpretación de los datos.

III.1. Instalaciones donde se realizará la investigación

La siguiente investigación pretende llevarse a cabo en los laboratorios con los que cuenta el Departamento de Química, específicamente el Laboratorio de Investigación y el de Análisis Instrumental, de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT) de la Universidad de Carabobo.

Los análisis se realizarán en casi su totalidad en este departamento, exceptuando la determinación del área superficial, que se realizará en la Universidad Central de Venezuela (UCV), ubicada en Caracas, a causa de que el equipo que posee la FACYT no está operativo.

III.1.1. Reactivos

Para lograr sintetizar zeolitas tipo cancrinitas sódicas-nitradas y modificadas con iones calcio como adsorbente de Creatinina, se usará los siguientes reactivos:

- Zeolita X.
- Creatinina (99% de pureza).
- Nitrato de sodio (NaNO_3).
- Hidróxido de sodio (NaOH).
- Nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).
- Cloruro de sodio (NaCl).
- Buffer (Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4).

III.2. Parte experimental

III.2.1. Síntesis de zeolitas tipo cancrinitas sódicas-nitradas

1. Se triturará en un mortero 20g de zeolita X.
2. Se pesarán 7,5g de nitrato de sodio (NaNO_3) y se disolverán en 50mL de agua destilada.
3. Luego, se pesarán 10g de hidróxido de sodio (NaOH) y se disolverán en la solución mencionada anteriormente, luego se pesarán 5g de zeolita X y se agregarán a la mezcla anterior.
4. Los recipientes de reacción deberán sellarse herméticamente y ser llevados a estufa a una temperatura de 80°C durante un tiempo de 110h.

III.2.2. Caracterización de la zeolita sódica-nitrada por las técnicas de DRX, IR y área superficial

Para la caracterización de la zeolita sódica-nitrada se usarán diferentes técnicas, las cuales se explicarán brevemente a continuación:

III.2.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (Day y Underwood, 1999), es una técnica de análisis textural y estructural que se utiliza para identificar la naturaleza de las fases presentes en el sólido, monitorear la cinética de transformaciones másicas y para estimar de manera precisa la forma y diámetro promedio de los cristales.

En la mayoría de los casos siempre es posible obtener un patrón característico de rayos X de una sustancia, lo que constituye su huella distintiva. Esto permite su identificación en estado puro o como parte constituyente de una muestra.

Las zeolitas son sólidos cristalinos y presentan patrones de difracción de rayos X característicos, los cuales pueden ser utilizados para obtener resultados cualitativos y cuantitativos.

- ✓ Cualitativo: ya que se identifica la estructura de la zeolita y se detecta la existencia de otras formas cristalinas.
- ✓ Cuantitativo: ya que se determina el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de la celda unitaria. También es posible determinar las fases zeolíticas y no zeolíticas.

El fenómeno de difracción es descrito por la Ley de Bragg, determinado por la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2d \times (h \times k \times l) \times \text{sen} \theta \quad (5)$$

donde:

λ = Longitud de onda ($\text{\AA}$).

θ = Ángulo de difracción.

d = Espaciamiento Interplanar.

(h,k,l) = Índices de Miller.

III.2.2.2. Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo (Skoog, Holler y Nieman, 2000) permite determinar la presencia de grupos funcionales, siendo necesario que la energía de radiación coincida con la diferencia de energía entre los estados excitados y el estado normal de las moléculas. Las moléculas absorberán entonces la energía radiante aumentando su vibración natural. Adicionalmente la vibración debe ir acompañada de un cambio en el momento dipolar eléctrico.

El espectro de absorción se produce al interactuar las moléculas con la radiación infrarroja, donde la radiación incidente será absorbida a determinadas longitudes de ondas. Debido a las múltiples vibraciones que ocurren en la molécula de forma simultánea se origina el espectro correspondiente, el cual dependerá de las características de los grupos funcionales que conforman la molécula.

Las muestras se prepararán homogeneizando el sólido en bromuro de potasio (KBr), para formar una pastilla. Una vez obtenida la pastilla, la misma será analizada en el equipo.

III.2.2.3. Área superficial

A fin de evaluar el área superficial de los sólidos, se empleará el método de un solo punto, basado en la teoría de adsorción en multicapas (Maron y Lando, 1991) de Branauer, Emmet y Teller (BET). El gas adsorbente utilizado fue nitrógeno de análisis.

El método se rige por la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{Va(P_o - P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC \frac{P}{P_o}} \quad (6)$$

donde:

P= presión (Torr).

Po = presión de saturación del nitrógeno a condiciones experimentales (Torr).

Va = volumen (mL) de gas adsorbido a la presión P (temperatura y presión estándar).

Vm = volumen (mL) de gas necesario para formar una monocapa (temperatura y presión estándar).

C = constante relacionada con la energía de adsorción ($C = \exp[(H_a - H_1)/RT]$).

A fin de desalojar cualquier especie adsorbida en la superficie de los sólidos, las muestras se someterán a un calentamiento de 300°C por hora y media, bajo flujo de nitrógeno gaseoso (30mL/min).

III.2.3. Intercambio de la zeolita sódica-nitrada con iones calcio

1. Se prepararán 250 mL de una solución de calcio (II), a una concentración de 0,01M.
2. Se pesarán 5g de zeolita cancrinita y se agregará 50mL de la solución anteriormente preparada.

3. Luego se mantendrá el sistema bajo agitación constante a temperatura ambiente durante 24h. Se centrifugará la mezcla resultante durante 5 minutos, y se descartará el sobrenadante.
4. Se agregarán 50mL de la solución de calcio preparada en el paso 1 y repetir los pasos 3, 4 y 5 dos veces más.
5. Por último, deberá lavarse y filtrarse el sólido intercambiado con abundante agua destilada.
6. Finalmente, se colocará el sólido en la estufa a una temperatura de 40°C durante 24h para su secado.

III.2.4. Caracterización de la zeolita cancrinita sódica-nitrada modificada con calcio por absorción atómica y área superficial

Para la caracterización de esta zeolita se llevarán a cabo las técnicas de área superficial, de la misma manera que se explicó anteriormente para la caracterización de la zeolita cancrinita sódica-nitrada; además, por absorción atómica.

III.2.4.1. Absorción atómica

Esta técnica básicamente consiste en hacer aspirar una solución acuosa de sales inorgánicas en la llama caliente de un quemador, donde una fracción significativa de sus constituyentes metálicos se reduce el estado elemental, en menor grado, también, se forman iones metálicos. Dentro de la llama, se produce una solución gaseosa o plasma, que contiene una concentración significativa de partículas elementales.

Esta solución gaseosa se mantiene en su sitio por medio del dispositivo aspirador y quemador, posteriormente, se hace pasar una radiación proveniente de una fuente adecuada la cual pasa a través de la ranura del espectrofotómetro.

Para poder diferenciar entre la radiación proveniente de la muestra y la emitida por la llama, por lo general se divide el haz antes de que llegue a la llama, el circuito detector está diseñado para rechazar la señal continua de salida de la emisión de la llama de la absorción que proviene de la fuente de la muestra, (Skoog, West, Holler, 1999)^[34].

III.2.5. Determinación de la capacidad de adsorción de Creatinina a diferentes concentraciones para construir las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich correspondiente

Para ello previamente se construirá una curva de calibración que servirá de referencia al momento de determinar la concentración de equilibrio.

III.2.5.1. Muestreo

Las muestras que se emplearán para la construcción de la curva de calibración serán tomadas directamente de la preparación de una solución madre de Creatinina a una concentración 0.007M.

III.2.5.2. Preparación de los patrones

Deberá prepararse muestras que se utilizarán como estándares en la construcción de la curva de calibración, se tomará el volumen necesario de la solución de creatinina para obtener un volumen final de 4mL a diferentes concentraciones y se medirán de forma inmediata una vez preparadas todas las muestras.

Es importante que éstas y todas las soluciones sean llevadas a cabo en un sistema de pH controlado, para ello las soluciones de creatinina deberán prepararse en suero salino (0.9% de NaCl) a pH de 7.4, se usará un buffer de fosfato de sodio 50mM, como lo propuesto por Wernert et al. (2005)^[40] en su metodología.

III.2.5.3. Elaboración de la curva de calibración

Durante esta etapa se determinará la concentración real de las muestras de creatinina. La curva de calibración se construirá con los valores de las absorbancias obtenidas por el equipo de UV-Visible a una longitud de 235nm vs los valores de las concentraciones iniciales.

III.2.5.3.1. UV-Visible

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm (Skoog et al., 1999).

Cuando un haz de radiación UV-Visible atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) ($T=I/I_0$). Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A=-\log T$), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert:

$$A=\epsilon \cdot l \cdot c \quad (7)$$

ϵ : coeficiente de absortividad molar.

l : camino óptico.

c : concentración de la especie absorbente.

III.2.5.4. Establecimiento de condiciones de pH, temperatura y tiempo de reacción

Se establece las siguientes condiciones propuestas en la metodología desarrollada por Wernert et al. (2005), donde se preparará la creatinina en suero salino 0.9% de NaCl.

pH: 7.4

Tiempo de reacción: 4h

Temperatura: 37°C

Presión: 1Atm

III.2.5.5. Preparación de las muestras

El siguiente análisis se realizará tanto para las muestras de zeolita tipo cancrinita que contienen sodio como para aquellas que contienen calcio.

1. Se tomarán 10 tubos de ensayo y se pesará 10mg de zeolita tipo cancrinita sódica-nitrada en cada uno de ellos.
2. Se prepararán 10 soluciones de 4mL de creatinina a diferentes concentraciones, partiendo de la solución madre de 0.003M de creatinina, tal como se muestra en la tabla N° 2.
3. Se preparará un blanco (sin solución de creatinina) bajo las mismas condiciones de las muestras.
4. Luego, se colocará en contacto el sólido pesado con las distintas soluciones de creatinina, se agitará continuamente dicha solución por cuatro horas a una temperatura de 37°C.
5. Las muestras serán centrifugadas por 1h, una vez transcurridas las 4 horas, deberá separarse el sobrenadante del sólido y se medirán las absorbancias a una longitud de onda de 235nm en el equipo de UV-Visible.

6. Se preparará un patrón (que no contenga sólido) y se medirá su absorbancia a una longitud de onda de 235nm a fin de verificar las concentraciones de creatinina iniciales.

Tabla N° 2. Datos para la preparación de las muestras variando las concentraciones.

Tubos	Concentración de Creatinina de las muestras (M)	Gramos de zeolitas a usar (mg)	Volumen de Creatinina 0.003M (mL)	Volumen de buffer 50mM (mL)	Volumen final (mL)
1	0.00008	10	0.1067	3.8933	4.00
2	0.000246	10	0.3280	3.6720	4.00
3	0.000414	10	0.5520	3.4480	4.00
4	0.000581	10	0.7747	3.2253	4.00
5	0.000748	10	0.9973	3.0027	4.00
6	0.000915	10	1.2200	2.7800	4.00
7	0.001082	10	1.4427	2.5573	4.00
8	0.001416	10	1.8880	2.1120	4.00
9	0.001917	10	2.5560	1.4440	4.00
10	0.002251	10	3.0013	0.9987	4.00
11	0.002585	10	3.4467	0.5533	4.00
12	0.003	10	4.0000	0.0000	4.00

III.2.6. Determinación del efecto del tiempo en la adsorción de Creatinina utilizando las zeolitas tipo cancrinitas sódicas-nitradas y las modificadas con iones calcio

Se establecerán las mismas condiciones de pH, temperatura y tiempo de reacción del ensayo anterior. Según Wernert et al. (2005) la concentración máxima de toxinas urémicas, en este caso específicamente la creatinina, que puede llegar a tener una persona enferma es de aproximadamente 0.003M, en esta parte del ensayo experimental se trabajará a esa concentración de creatinina para evaluar el efecto del tiempo.

III.2.6.1. Preparación de las muestras

El siguiente análisis se realizará tanto para las muestras de zeolita tipo cancrinita que contienen sodio como para aquellas que contienen calcio.

1. Se tomarán 10 tubos de ensayo y se pesará 10mg de zeolita tipo cancrinita sódica-nitrada en cada uno de ellos.
2. Se prepararán 10 soluciones de 4mL de creatinina la concentración máxima de un paciente enfermo (0.003 M), ver tabla N° 3.
3. Se preparará un blanco (sin solución de creatinina) bajo las mismas condiciones de las muestras.
4. Una vez realizados los pasos 1 y 2 se deberá colocar en contacto el sólido pesado con las distintas soluciones de creatinina, se agitará continuamente dicha solución a una temperatura de 37°C.
5. Se tomarán las muestras a diferentes tiempos: 5, 10, 15, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 200 y 240 minutos, como se observa en la tabla N° 3.

Tabla N° 3. Datos para la preparación de las muestras en función del tiempo.

Tubos	Concentración de creatinina de las muestras (M)	Gramos de zeolitas a usar (mg)	Volumen de creatinina 0.003 M (mL)	Intervalos de tiempo (min)
1	0.003	10	4	5
2	0.003	10	4	10
3	0.003	10	4	15
4	0.003	10	4	25
5	0.003	10	4	30
6	0.003	10	4	45
7	0.003	10	4	60
8	0.003	10	4	90
9	0.003	10	4	120
10	0.003	10	4	180
11	0.003	10	4	200
12	0.003	10	4	240

6. Se centrifugará por una hora todas las soluciones, una vez transcurrido el tiempo destinado para cada una de las muestras.
7. Deberá separarse el sobrenadante del sólido y se medirán las absorbancias a una longitud de onda de 235nm en el equipo de UV-Visible.
8. Se preparará un patrón (que no contenga sólido) y se medirá su absorbancia a una longitud de onda de 235nm.

Finalmente se preparan dos tubos de ensayo los cuales contendrán ambos 10 mg de zeolita tipo cancrinita tanto la sódica como la de calcio en cada uno respectivamente, con 4mL de solución de creatinina 0.003M, se agitará continuamente por cuatro horas, a una temperatura de 37°C. Transcurrido este tiempo se centrifugarán las muestras por una hora, se filtrarán los sólidos, se lavarán con abundante agua destilada y se secarán a temperatura ambiente por espacio de 48 horas a fin de caracterizar ambos sólidos por espectroscopía de infrarrojo.

CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1.- Síntesis y caracterización de zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada a partir de la zeolita X.

La síntesis de la zeolita tipo cancrinita sódica-nitrada fue llevada a cabo a partir de la zeolita X, la cual, una vez obtenida fue caracterizada por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de infrarrojo (IR) y área superficial.

Los espectros de DRX mostrados en la figura 11 para la zeolita X y para la cancrinita sódica-nitrada reflejan algunas diferencias. Las difracciones a ángulos (2θ): 27, 19, 33, 34 y un pequeño pico a 17(2θ) para la cancrinita sódica-nitrada son característicos de la misma según lo observado. Estos resultados señalan la transformación del sólido de partida al producto deseado [28].

La figura N° 12. muestra los espectros IR-TF-IR en los que se puede observar la transformación de la zeolita X a cancrinita. La desaparición de las bandas de la zeolita X en el intervalo de los $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ y la aparición de nuevas bandas correspondientes a la estructura de la cancrinita asignadas a las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces T-O-T en la misma región (684 , 623 y 576 cm^{-1}) son señales inequívocas de transformación. Los espectros también proporcionan evidencia de la presencia del anión nitrato ocluido en el sólido sintetizado. La banda a 1424 cm^{-1} ha sido asignada a la vibración asimétrica de este grupo. Mientras que la banda 3486 cm^{-1} corresponde a moléculas de agua ocluidas en el interior de la cancrinita al igual que la banda a 1630 cm^{-1} [41].

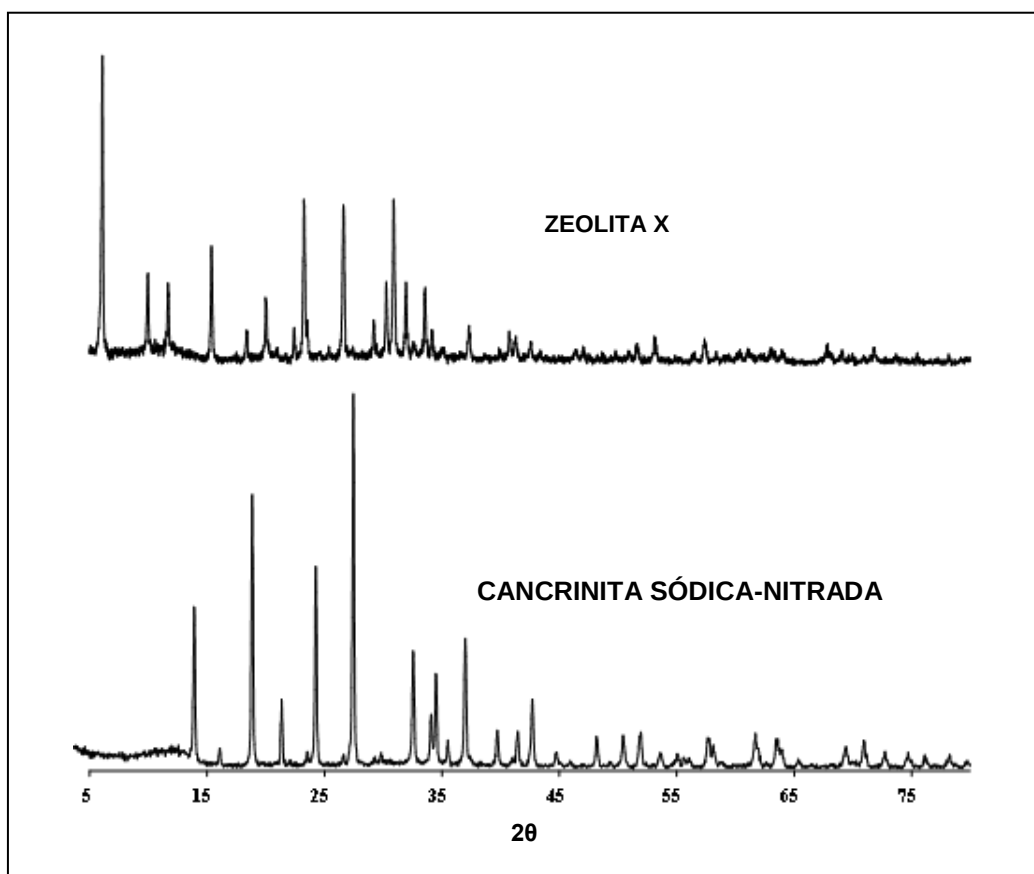


Figura N° 11.- Espectros DRX para la zeolita X y la zeolita tipo cancrinita sódica-nitrada.

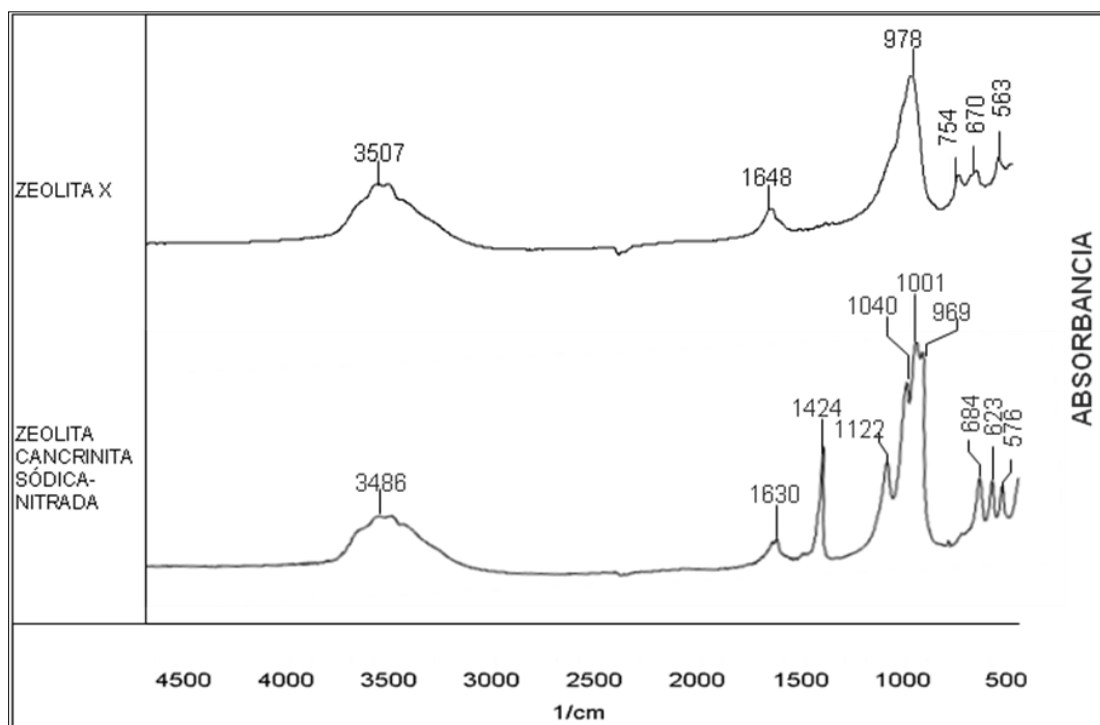


Figura N° 12.- Espectros IR para la síntesis de la zeolita cancrinita sódica-nitrada a partir de la zeolita X.

La tabla N° 4 muestra el valor del área superficial de la zeolita X y la cancrinita sódica-nitrada; la comparación refleja una gran disminución del área superficial de la zeolita X con respecto a la cancrinita sódica-nitrada. Estudios llevados a cabo por Linares y col ^[28], señalan que tal disminución del área se debe al producto del bloqueo de los poros por los aniones de compensación ubicados dentro del canal principal de la zeolita cancrinita.

Tabla N° 4.- Área superficial específica encontrada para la zeolita X y la cancrinita sódica-nitrada.

Sólido	Área superficial específica (m²/g)
Zeolita X	631
Cancrinita sódica-nitrada	26

IV.2.- Intercambio y caracterización de la zeolita cancrinita sódica-nitrada con iones calcio.

Linares y col ^[28], mencionan que ocurren cambios significativos en la estructura de las zeolitas cuando hay modificaciones de la relación Si/Al por desaluminización del sólido, por esta razón se esperaría que durante el proceso de intercambio iónico no ocurriera tales cambios. Es por ello que no se consideró necesaria la caracterización del sólido por DRX; sin embargo se realizó el espectro IR para compararlo con la cancrinita sódica-nitrada. En la figura 13 se aprecia que durante el proceso de intercambio catiónico la estructura de la zeolita tipo cancrinita sódica-nitrada de partida no sufrió cambios significativos, lo cual, corresponde con lo mencionado en la literatura^[28].

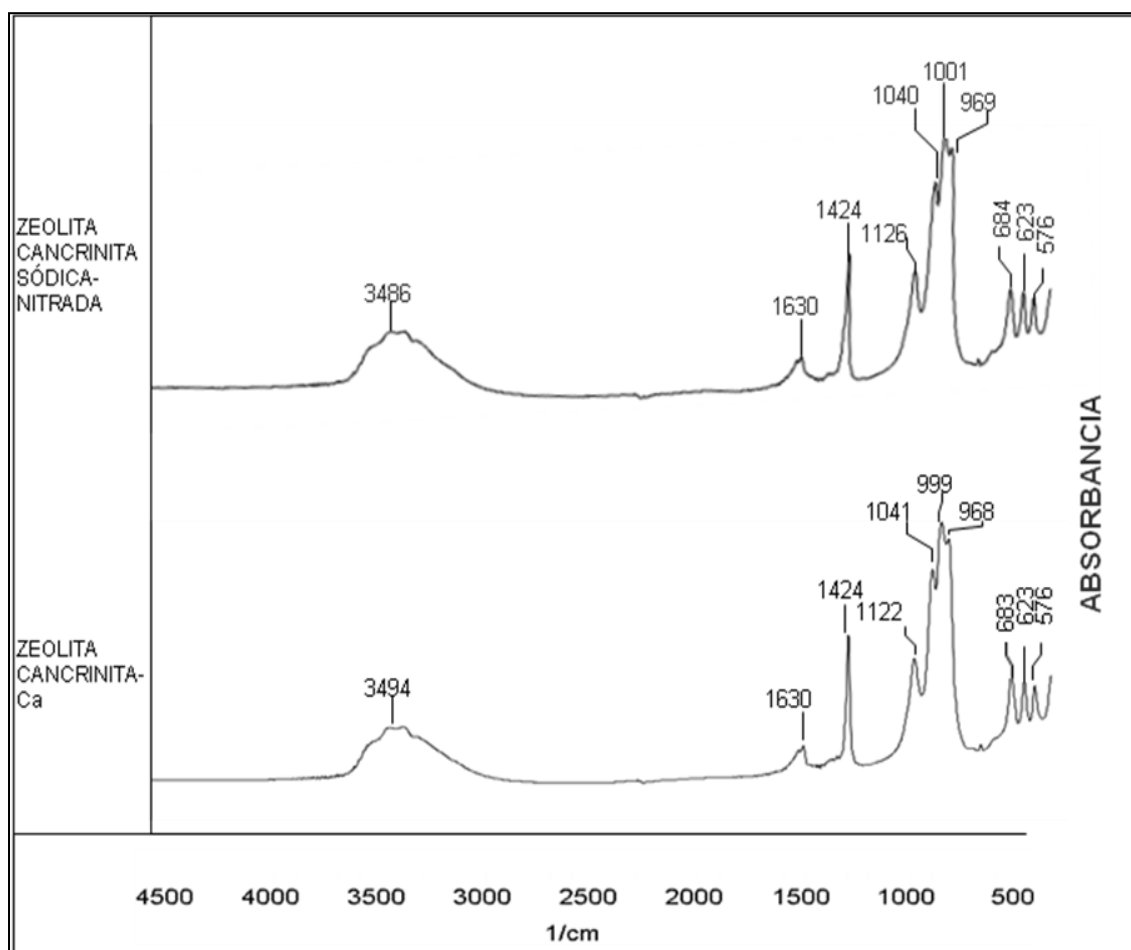


Figura N° 13.- Espectros IR para el intercambio de la zeolita cancrinita sódica-nitrada con iones calcio.

La tabla N° 5 muestra los valores del área superficial de la cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio. Tal como se observa, la diferencia en el área superficial entre las zeolitas cancrinitas no fue significativa, esto se debe a que la cantidad de calcio intercambiada no fue muy alta debido al taponamiento efectivo de los poros de la zeolita, tal como se discutirá durante el análisis químico efectuado [28]

La tabla N° 6, muestra los resultados obtenidos en la caracterización de la zeolita sódica-nitrada intercambiada con iones calcio por espectroscopía de absorción atómica con llama. Con estos resultados se obtuvo la fórmula total de dicho sólido tal como se muestra a continuación:



Tabla N° 5.- Área superficial específica encontrada para las zeolitas cancrinita sódica-nitrada, la modificada con iones calcio y la zeolita X.

Sólido	Área superficial específica (m²/g)
Zeolita X.	631
Cancrinita sódica-nitrada.	26
Cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio.	27

Tabla N° 6 .- Caracterización porcentual de la zeolita cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio por la técnica de absorción atómica.

Elemento	Porcentaje (%)
Si	16,2 ± 0,2
Al	13,8 ± 0,1
Na	30,2 ± 0,2
Ca	1,09 ± 0,05

La relación Si/Al obtenida fue de **1,13**; valor muy cercano al teóricamente encontrado por Grundy y Hassan^[13]. Por otra parte, la concentración de calcio, nos indica que a pesar de que hubo intercambio, éste fue bastante bajo. Una posible explicación puede estar asociada al taponamiento de los canales principales de la cancrinita, como ya fue mencionado anteriormente.

Determinación de las isotermas de adsorción.

Para describir el proceso de adsorción de la *creatinina*, comenzaremos estudiando su estructura molecular (figura N° 14.).

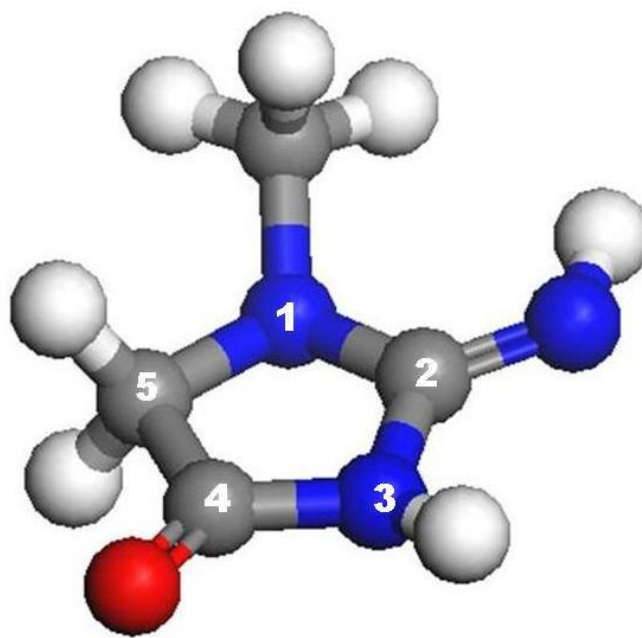


Figura N° 14.- Estructura Molecular de la creatinina.

Este compuesto también llamado 2-amino-1-metil-5h-imidazol-4-ona, tiene un núcleo de **imidazol**. Pertenece a la familia de los compuestos aromáticos, caracterizada por disponer de un anillo pentagonal nitrogenado. En la posición dos se une un grupo funcional amino. En la posición uno se observa un metil y en la posición cuatro un oxígeno cargado parcialmente negativo.

Asimismo, la estructura polar adsorbida sobre superficies polares como las zeolitas y la afinidad que presentan las moléculas de *creatinina* entre sí, conduce a la formación de la curva "S" definida por Giles y col ^[50] o isothermas de tipo V como las clasifica la IUPAQ.

La formación de la curva "S" usualmente es generada cuando se cumplen tres condiciones:

- ❑ La molécula del soluto es monofuncional.
- ❑ La atracción intermolecular es moderada, generando empaquetamientos verticales en un arreglo regular en la capa del adsorbente.
- ❑ Existe una fuerte competencia por los sitios del sustrato entre las moléculas del solvente o alguna otra especie^[50]

En este tipo de curva (figura N° 15.), la adsorción se lleva más fácil cuando la concentración aumenta. Al principio, las moléculas se adsorben en las esquinas o al final de la superficie del sustrato; a medida que las fuerzas intermoleculares aumentan (fuerzas dispersión de London, Van der Waals, puentes de hidrógeno), los residuos hidrofóbicos pueden forzar al sistema hacia un efecto máximo; de allí que al inicio la isoterma converja hacia el eje horizontal. Luego y a medida que la concentración de *creatinina* aumenta, las moléculas se van apilando una al lado de la otra hasta cubrir la superficie del sólido. Ya a partir del quiebre de la curva, implica la formación de la monocapa, la formación de multicapas o cambios en el mecanismo de adsorción son posibles^[44]

La adsorción en la superficie de la zeolita posiblemente ocurra de dos maneras:

- ❑ Adsorción entre los ácidos Lewis de la zeolita (cationes) y el oxígeno de la *creatinina* con carga negativa parcial.
- ❑ Adsorción entre las bases Lewis de la zeolita (oxígenos de la red zeolítica) y el protón de la *creatinina*.

El dominio, ácido o básico de la zeolita, fijará el mecanismo de adsorción con la *creatinina* y la zeolita como se observa en la figura N° 5. Una vez puestas en contacto la cancrinita con las soluciones de *creatinina* a las distintas concentraciones, se observa que la adsorción aumenta a medida que aumentan dichas concentraciones.

En las isothermas (figura N° 15) se observa que la cancrinita cálcica tuvo mayor capacidad de adsorción que la cancrinita sódica. Los iones Ca^{2+} intercambiados sobre zeolitas, generalmente y después de hidrolizar sobre la superficie de la zeolita, generan un protón sobre los oxígenos adyacentes a los átomos de Al tetrahédricamente coordinados. Estos protones, que ejercen cierta acidez, podrían estar comprometidos en la formación de puentes de hidrógenos con las moléculas de creatinina originando mayor adsorción que las cancrinitas sódicas.

Por otra parte, la isoterma de tipo V es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles. La adsorción adicional se lleva a cabo fácilmente, debido a que la interacción del adsorbato con una capa adsorbida es mayor que la interacción con la superficie del adsorbente^[36], este tipo de interacciones no son otras que fuerzas dispersión de London, Van der Waals y/o puentes de hidrógeno (todas posibles según las características tanto del adsorbato como del adsorbente), que de acuerdo al ambiente en que se produce la adsorción las interacciones Ion-Dipolo, son las que mejor se ajustan para describir el inicio del proceso de adsorción. El hecho de que al principio casi no notemos adsorción se debe a las fuertes interacciones entre las moléculas de *creatinina* (puente de hidrógeno) que las posibles fuerzas de interacción sobre la superficie de las zeolitas.

Por otra parte en las isothermas de la figura N° 15, se observa cómo cambia la velocidad de adsorción, producto del aumento de las fuerzas intermoleculares, en la superficie de la zeolita por la formación de la monocapa.

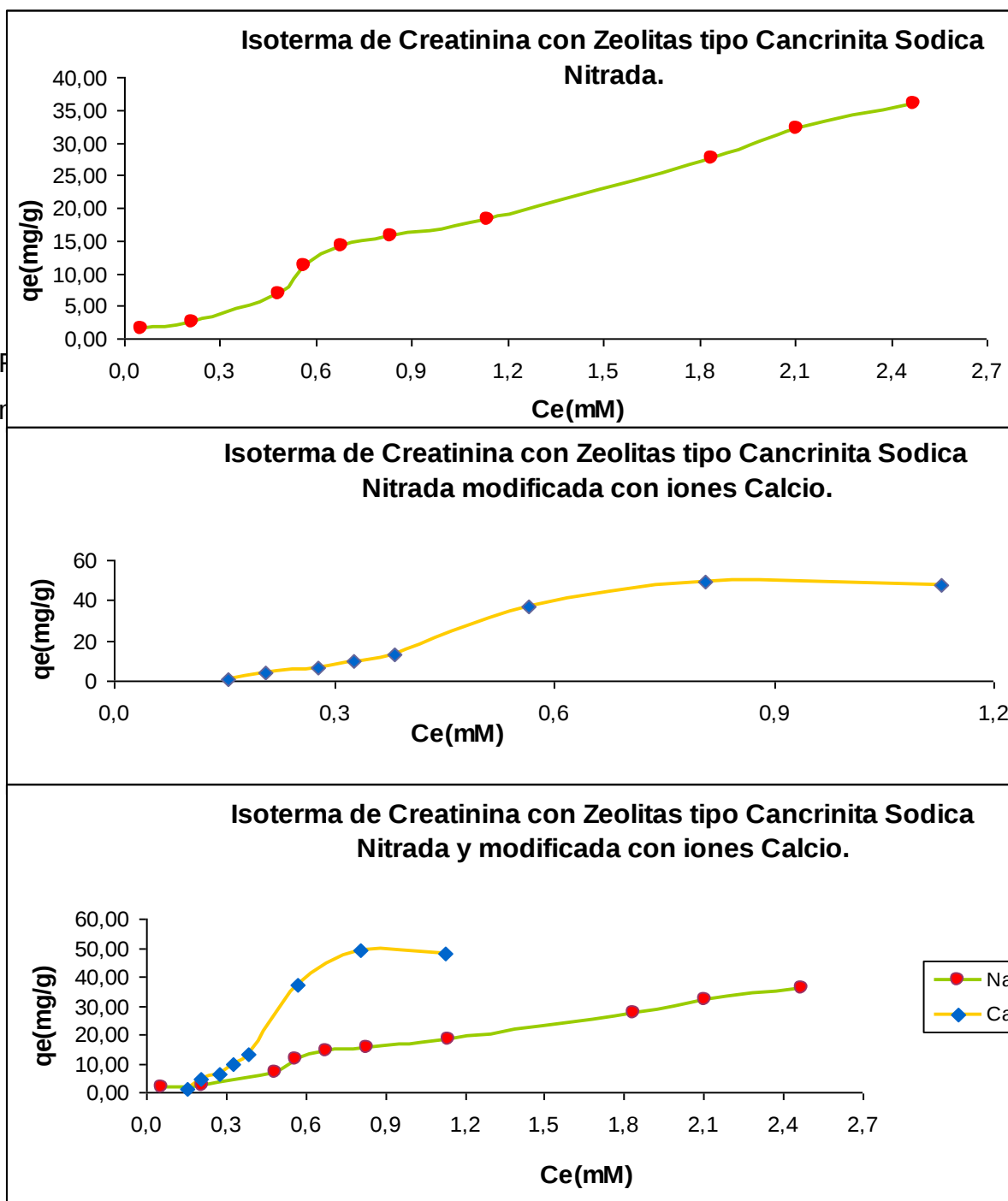


Figura N° 15.- Isotermas de Creatinina con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio.

IV.3.1. Isotermas de Freundlich y Langmuir.

Una vez obtenidas las isotermas de adsorción de *creatinina*, sobre la cancrinita sódica o cálcica, se procedió a aplicar los modelos de Freundlich y Langmuir a fin de determinar y comparar qué modelo se adapta mejor al comportamiento de cada isoterma

En este contexto, se determinaron las isotermas de Langmuir a partir de la ecuación (ec.6), la cual, representa la forma lineal de la ecuación de Langmuir.

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max} K_L} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{max}} \quad (\text{ec.6})$$

En la figura N° 16, se muestran los resultados de la adsorción de creatinina sobre zeolita tipo cancrinita sódica-nitrada y la modificada con iones calcio. De acuerdo al coeficiente de correlación obtenido (r^2), existe poca tendencia a la linealidad en ambas curvas. Esto, en principio, nos indica y corrobora que el tipo de interacciones que prevalecen son del tipo físico (**fisisorción**), además podemos agregar, que estos sólidos son capaces de formar multicapas, debido a las interacciones entre las moléculas adsorbidas, y la superficie heterogénea de los sólidos.

Estudios llevado a cabo por Wernert y col^[51], usando zeolitas tipo silicalitas y soluciones de creatinina demostraron que este material era capaz de formar la monocapa establecida por Langmuir. En este caso, la silicalita, por ser un material hidrofóbico y poseer una superficie más homogénea, presenta mayor afinidad por la adsorción de las moléculas orgánicas y una menor tendencia a la formación de multicapas, en comparación con la cancrinita.

Por otra parte, en estudios realizados por Linares y col. (2007)^[41] usando zeolita NaX modificada con iones K^+ y Ca^+ como posible adsorbente de ácidos

biliares, encontraron en sus resultados que estos sólidos son efectivos secuestrantes de ácidos biliares, especialmente en su forma cálcica pero que la interacción zeolita-ácido biliar era débil pues mediante técnicas de caracterización realizadas a los sólidos después del contacto con estos ácidos, demostraron la ausencia de estos compuestos biliares sobre la superficie de los sólidos.

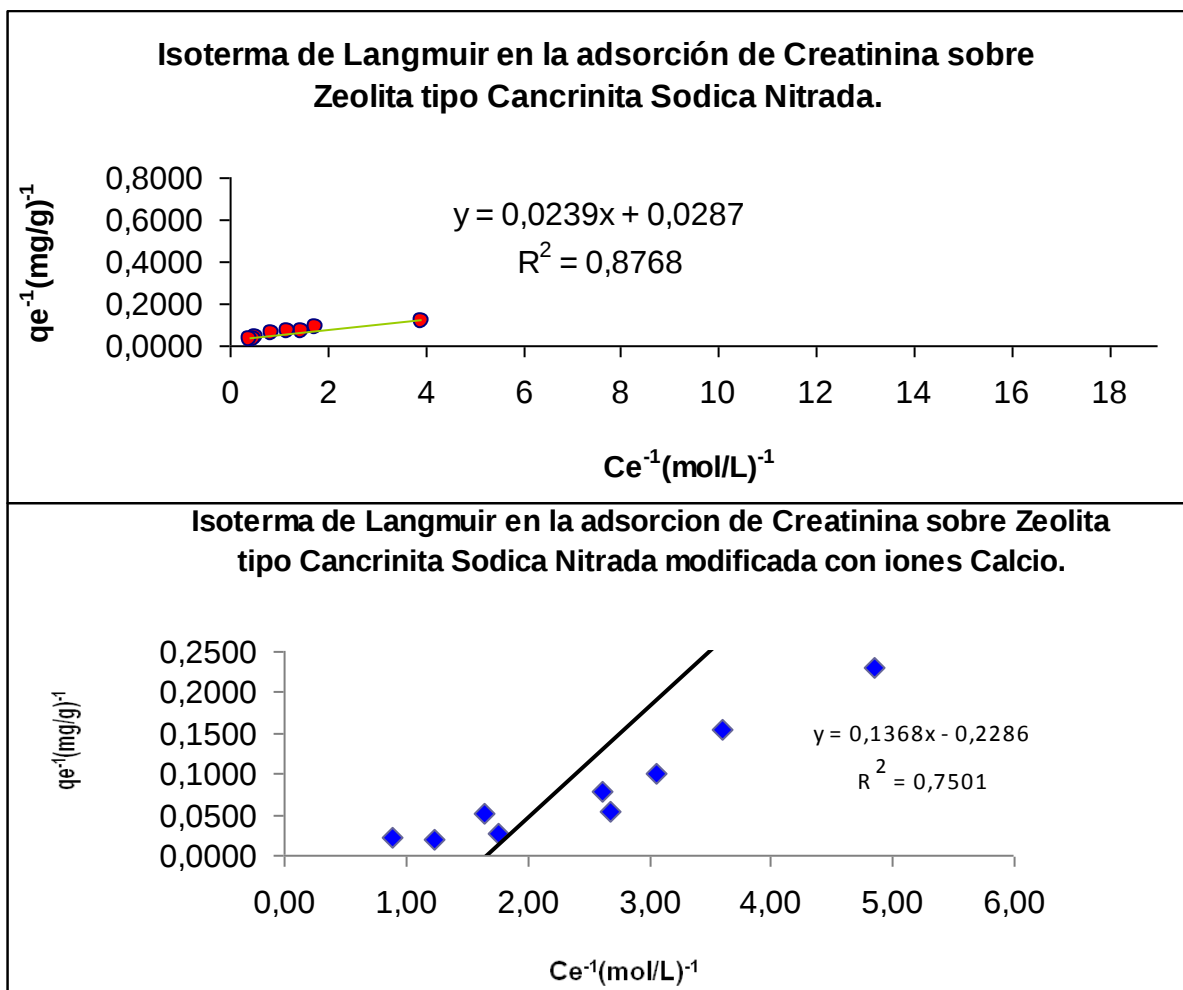


Figura N° 16.- Isotermas de Langmuir en la Adsorción de *Creatinina* con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio.

Posteriormente se procedió a aplica el modelo linealizado propuesto por Freundlich (ec.3).

$$\text{Ln}\left(\frac{q_e}{W}\right) = \text{Ln}(K_F) + \left(\frac{1}{n}\right)\text{Ln}(C_e) \text{ (ec.3)}$$

La figura N° 17., muestra los resultados obtenidos, a partir, de la aplicación de esta ecuación.

Los coeficientes de correlación (r^2), para el modelo de Freundlich se adaptan mejor en comparación con el modelo propuesto por Langmuir, lo que indica y confirma que la adsorción es de naturaleza física y la superficie del adsorbente es heterogénea.

La tabla N° 7, muestra los parámetros obtenidos a partir de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio.

Tabla N° 7 .- Parámetros obtenidos a partir de las isothermas de Freundlich y Langmuir para la adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio.

Zeolita cancrinita	Freundlich			Langmuir		
	$1/n$	K_F (L.g ⁻¹)	r^2	q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mmol ⁻¹)	r^2
Sódica-Nitrada	0,86	6,77	0,92	34,84	0,91	0,87
Modificada con Calcio	1,82	19.79	0,88	4,37	0,81	0,75

El parámetro ($1/n$), que indica el tipo de interacción que ocurre durante el proceso, para isoterma tipo “S” ($1/n > 1$), sugiere que la interacción adsorbato-adsorbato es más fuerte que la interacción adsorbato-adsorbente y dado que el factor ($1/n$) es mayor que 1 para el caso de la cancrinita cálcica muestra, que a pesar de que las interacciones son débiles, ellas se dan con mayor facilidad que en el caso de la cancrinita sódica nitrada, donde la absorción es menor. Estas isothermas no son las únicas posibles que puedan ajustar la data experimental, pero otras ecuaciones están fuera del alcance de este estudio.

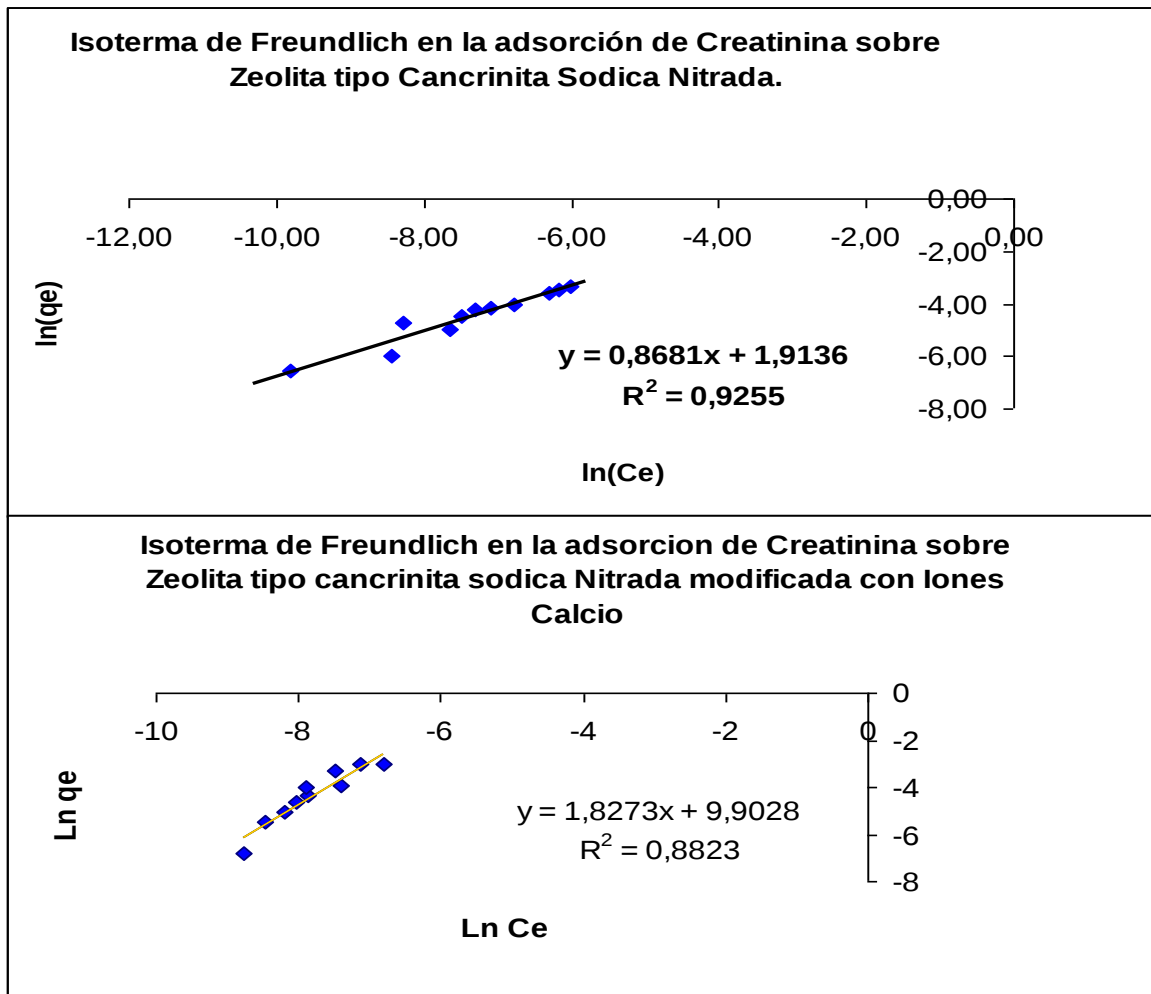


Figura 17.- Isotermas de Freundlich en la adsorción de *Creatinina* con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio.

IV.3.2. Efecto del tiempo en la adsorción de *creatinina*.

En la figura N° 18., se muestra la cantidad de *creatinina* adsorbida por gramo de sólido usado en función del tiempo de contacto. Para este ensayo se trabajó con la concentración máxima cercana que presenta un paciente con insuficiencia renal crónica (3000 μ M de *creatinina*).

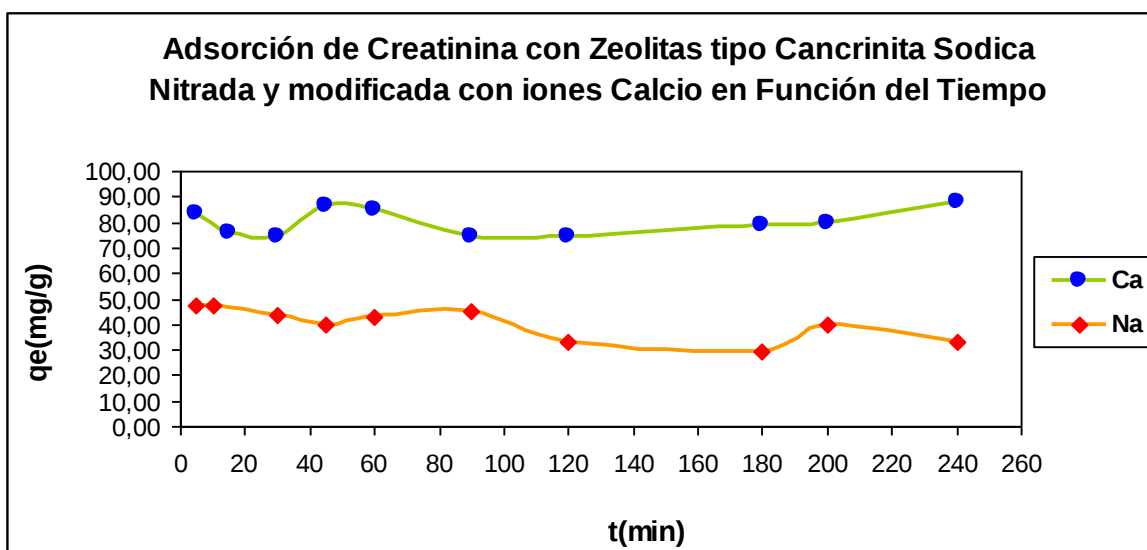


Figura 18.- Adsorción de *creatinina* con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio en función del tiempo.

Se puede observar para cada sólido (figura N° 18.), una tendencia casi constante del proceso de adsorción con el tiempo; de manera similar a los estudios de las isotermas, la zeolita modificada con calcio presentó una mejor adsorción que la sódica-nitrada. Afinando un poco en los detalles, la cancrinita sódica tiene una leve tendencia al aumento de la adsorción con respecto al tiempo que la tendencia mostrada por la cancrinita sódica, donde la tendencia es hacia una disminución del proceso de adsorción.

Estos resultados nos permiten apreciar que este proceso no necesita de mucho tiempo para que ocurran en toda su extensión y alcancen el equilibrio. Se observa que con tiempos superiores a los 15 min, prácticamente no hay variaciones significativas en los valores de la capacidad de adsorción. Este comportamiento es típico de fenómenos de adsorción superficial, donde la etapa que controla el proceso es la transferencia de adsorbato desde la disolución a la superficie de las partículas del adsorbente.

El tiempo necesario para alcanzar la adsorción máxima de creatinina fue superior a las 3h para las membranas de diálisis e inferior a los 5 minutos para las

zeolitas silicalitas, según Wernert y col.^[40]. Generalmente, los pacientes con enfermedad renal tratados en procesos de hemodiálisis son sometidos por 4 horas a la filtración de la sangre por medio del riñón artificial, adsorbiendo aproximadamente un 66% de creatinina. En este estudio, en ambos sólidos, puede observarse que el tiempo necesario para que la creatinina sea adsorbida es un período menor a las 4h, incluso con 90 min de contacto la adsorción ya se ha completado, lo que indica un ahorro del tiempo en los procesos de hemodiálisis.

Es importante resaltar que las concentraciones y los volúmenes usados en toda la investigación fueron muy pequeños, por lo tanto, es posible que se produzcan mínimos errores en la medición que pudieran producir algunas desviaciones en los resultados, sin embargo se observa una completa correlación entre todos los ensayos realizados y en cada uno de los resultados obtenidos durante la investigación.

IV.4.- Interacción sólido – creatinina.

A fin de determinar la interacción sólido – creatinina, dos cancrinitas (sódica-nitrada y la modificada con calcio), fueron puestas en contacto con la mayor concentración de creatinina ensayada (3000 μ M). Luego de separar el sobrenadante de los sólidos, los mismos fueron lavados exhaustivamente con agua destilada para ser filtrados posteriormente y se dejaron secar por 48h. Una vez seco, los sólidos fueron analizados por espectroscopía de infrarrojo. Asimismo, una muestra de *creatinina* pura (99% pureza) fue analizada por la misma técnica de IR para compararla con los sólidos antes mencionados.

Como se observa en las figuras N° 19; 20, no se notó cambios significativos en las bandas de los sólidos después de los ensayos realizados en comparación con las zeolitas antes de ser colocadas en contacto con la solución de *creatinina* en ambos sólidos. En ambas graficas observamos las bandas del carbonato que es de 1425 cm^{-1} y las bandas de los silicatos la cual es 1000 cm^{-1} y observamos la

presencia de agua en la banda 3527 cm^{-1} también, se observan las bandas características de la cancrinita en el intervalo de 682 a 576 cm^{-1} (lo que es la huella digital de ella) lo que indica que la creatinina fue eliminada o excluida con el agua de lavado.

Esto indica, una vez más, que la interacción cancrinita- creatinina es débil. Así como se mencionó anteriormente, el agua entra en competencia con la creatinina, desplazando a esta última.

A similitud de nuestros resultados, Rivero A. y Atacho R. ^[30, 31] encontraron resultados similares utilizando estas cancrinitas y soluciones de urea y ácido úrico respectivamente.

La creatinina, al estar unida al sólido por fuerzas de atracción débiles, puede ser desorbida de la superficie fácilmente, disminuyendo su concentración a tal punto que las zeolitas tengan preferencia nuevamente por la adsorción de las moléculas de agua en su superficie en los sitios libres de la misma. Por otra parte, estos resultados confirman el por qué, no se pudo obtener la isoterma de Langmuir, ya que no ocurre la formación de enlaces químicos entre las zeolitas cancrinita y la creatinina, como ocurre con el p-cresol y la zeolita tipo silicalita en los estudios realizados por Wernert y col ^[40]

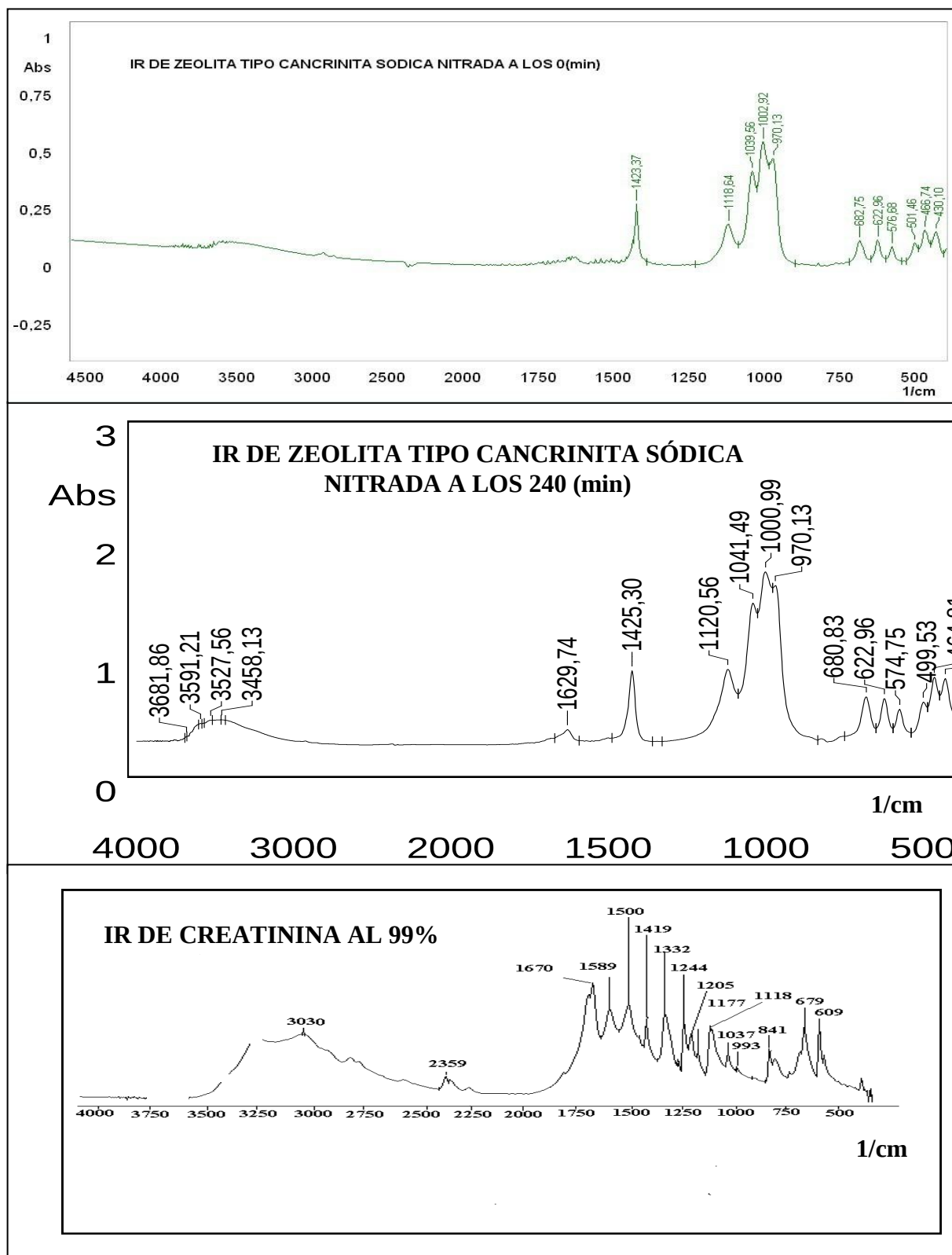


Figura 19.- Adsorción de *creatinina* con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio en función del tiempo.

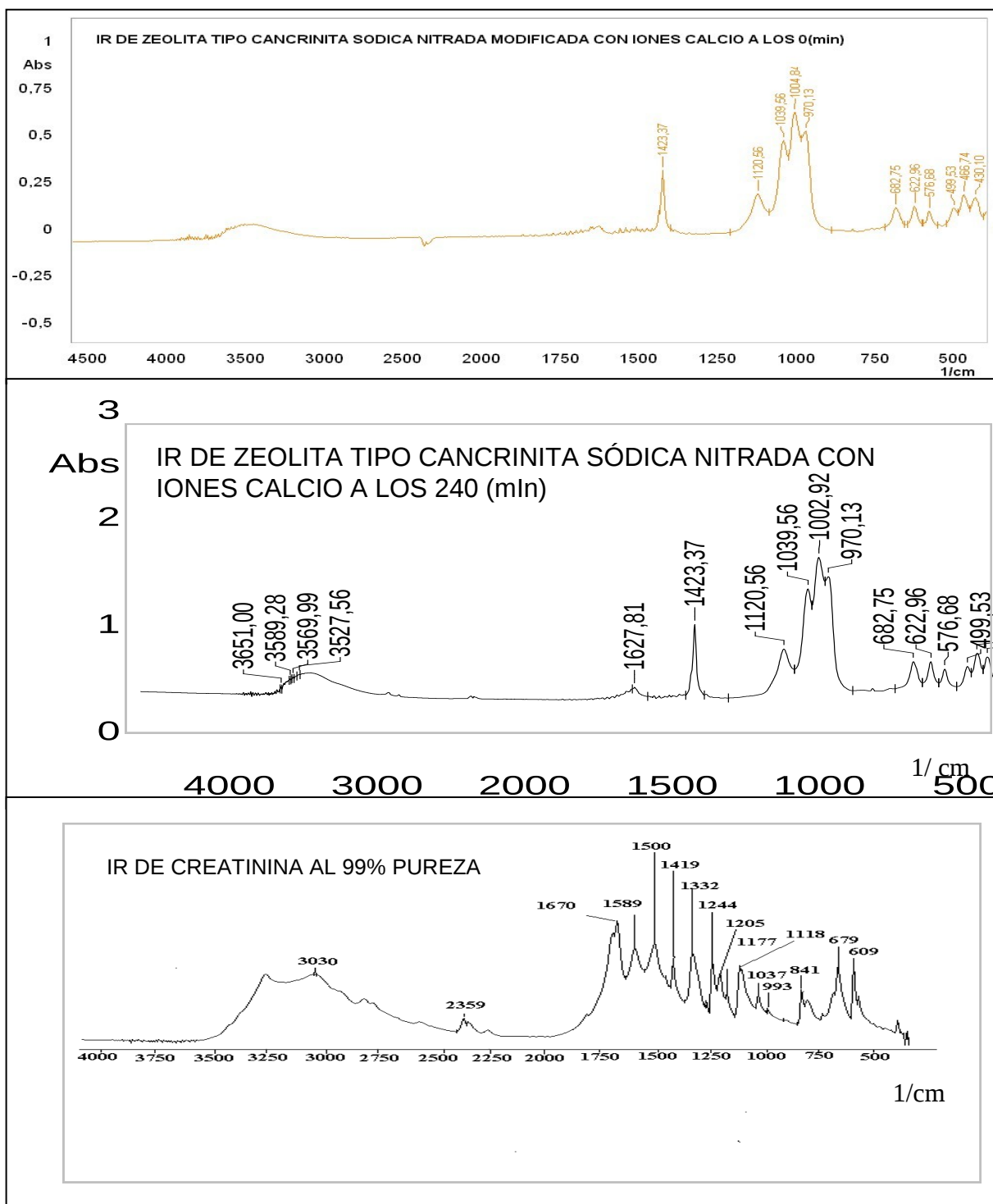


Figura 20.- Adsorción de creatinina con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio en función del tiempo.

CONCLUSIONES

De acuerdo a la caracterización de las zeolitas en estudio se concluye:

1. La transformación de la zeolita X a la zeolita tipo cancrinita sódica-nitrada fue efectiva, ya que a través de los espectros de IR se evidenció la aparición de la banda característica del grupo nitrato a 1424 cm^{-1} , la del estiramiento asimétrico a $755/680\text{ cm}^{-1}$ y la desaparición de las bandas características de la zeolita X en el intervalo de $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.
2. El intercambio de iones sodio por calcio fue efectivo, tal como se corrobora en los análisis químicos efectuados; además, este intercambio no afectó la estructura del sólido de acuerdo con los difractograma DRX obtenidos.
3. Se determinaron los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich para describir las isothermas de equilibrio para la adsorción de la creatinina en ambos sólidos, siendo el modelo de Freundlich, que mejor se ajustó al proceso descrito por la data, de acuerdo a los coeficientes de regresión lineal (r^2).
4. Se calcularon las constantes de Langmuir y Freundlich correspondientes a los dos sólidos en estudio, donde se obtuvo para Langmuir, K_L de 0,91 y 0,81 L.mmol^{-1} ; y para Freundlich, K_f de 6,77 y 19,79 L.g^{-1} , para la cancrinita sódica-nitrada y para la modificada con calcio respectivamente. El parámetro $1/n > 1$ obtenido para ambas zeolitas indican que la interacción es débil entre la creatinina y los sólidos estudiados.

5. Al caracterizar las zeolitas luego del proceso de adsorción, con espectroscopia de infrarrojo, se encontró que los sólidos no mostraron cambios significativos en sus bandas típicas, ni tampoco similitud alguna con las bandas típicas de la creatinina, lo que comprueba que el proceso de adsorción es reversible.
6. El sólido que presentó mayor estabilidad en el proceso de adsorción de creatinina fue la zeolita tipo cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio
7. Se determinó que los tiempos de reacción para alcanzar el equilibrio, son inferiores a las 4 horas que requieren las membranas empleadas en los equipos dializadores.

RECOMENDACIONES

Estudiar la posibilidad de desorción y readsorción de la Creatinina en las zeolitas cancrinitas sódicas-nitradas y las modificadas con iones calcio a fin de verificar si pudieran ser reusables. Además, aumentar el volumen total de las soluciones, las concentraciones, el tiempo de reacción y masa de zeolita a fin de evaluar la capacidad de adsorción máxima en estos sólidos.

Estudiar la capacidad de adsorción de las toxinas urémicas en otros sólidos a fin de comparar de forma significativa cuál de ellos tiene mayor capacidad de adsorción.

Convertir los ensayos en sistemas continuos ó dinámicos, a fin de establecer una comparación de resultados más correcta, con el proceso actual de diálisis.

Trabajar con las máximas condiciones de esterilidad, como por ejemplo, hervir el agua antes de preparar el buffer, ya que esto evita el crecimiento bacteriano.

Es importante llevar estos estudios a una escala mayor para así tener la veracidad de su funcionamiento ya que a menor escala los resultados son positivos.

Los entes gubernamentales, empresas privadas y Universidades deben seguir apoyando las investigaciones como la realizada y otras, ya que promueven el avance de la ciencia y de nuevas tecnologías en nuestro país.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.- Robert Uldall. (1975). **“Patología Renal”**. 1º Edición. Editorial Acribia. Zaragoza – España. pp.19 – 29, 106 – 07.
- 2.- Douglas C. Eaton, John P. Pooler. (2006). **“Fisiología Renal de Vander”**. 6º Edición. Editorial Mc Graw Hill. México. pp. 2 – 4.
- 3.- Enrique Andrés Ribes. **“Fisiopatología de la Insuficiencia Renal Crónica”**.
http://www.nexusediciones.com/pdf/cv2004_1/ac-10-1-002.pdf.
- 4.- Miguel Rondón Nucete. **“Las Toxinas Uremicas”**.
http://www.walc03.ula.ve/db/ssaber/edocs/grupos/nefrologia/publicaciones/papers/toxinas_uremicas.pdf.
- 5.- Miguel Rondón Nucete. **“Efectos Fisiopatológicos de las Toxinas Uremicas”**.
<http://saber.ula.ve/db/ssaber/edocs/grupos/nefrologia/publicaciones/monografias/compendio/r-capitulo17.pdf>.
- 6.- Véronique Wernert, Oliver Schäf, Valérie Faure, Philippe Brunet, Laetitia Dou, Yvon Berland, Pascal Boulet, Bogdan Kuchta, Renaud Denoyel. (2006). **“Adsorption of the uremic toxin p – cresol onto hemodialysis membranes and microporous adsorbent zeolite silicalite”**. Journal Of Biotechnology 123. 164 – 173.
- 7.- Giannetto G. Montes A. y Rodríguez Fuente G. (2000). **“Zeolitas: Características, Propiedades Y Aplicaciones Industriales”**. Caracas, Venezuela. Innovación Tecnológica.
- 8.- Smith J. (1963). **“Mineral”**. Soc. Am., Spec. Pap., 1, 263.

- 9.- Dyer A. (1968). **"An Introduction To Zeolite Molecular Sieves"**. Jhon Wiley & Sons Ltd Great Britain.
- 10.- Microsoft Encarta (2005). **"Diabetes Mellitus"**. [Documento Electrónico] [Consulta 2006, Mayo 02].
- 11.- Meier W. (1968). **"Molecular Sieves"**. Soc. Chem. Lnd. London. 10.
- 12.- Meir W., Olson D. y Baerlocher Ch. (2001). **"Atlas Of Zeolite Framework Types"**. Elsevier, Amsterdam. Elsevier.
- 13.- Grundy H., y Hassan I. (1982). Canad. **"Mineral"**. 20, 239.
- 14.- Ciencia Para Todos (1988). **"Zeolita Una Piedra Que Hierve"**. Disponible: <http://www.omega.ilce.edu.mx:3000> .
- 15.- Merlino S., Mellini M., Bonaccorsi E., Pasero M., Leoni L. y Orlandi P. (1991). Amer. **"Mineral"**. 76, 2003.
- 16.- Lindner G., Massa W. y Reinen D. J. (1995). **"Solid State Chem"**. 117. 386.
- 17.- Barrer M., Beaumont R. y Colella C. J. (1974). **"Chem. Soc"**. Dalton Trans. 934.
- 18.- Hassan I. (1996). **"Mineralogical Magazine"**. 60, 949.
- 19.- Grundy H. y Hassan I. (1991). **"Canad. Mineral"**. 29, 377.
- 20.- Burton A., Feuertein M., Lobo R. y Chan J. (1999). **"Microporous And Mesoporous Mater"**. 30, 293.

- 21.- Yamzin I. y Emiraliev A. (1982). "**Kritalografiya**". 36. 36.
- 22.- Weller M. y Wong G. (1989). "**Solid State Ionics**". pp. 32 – 33. 430.
- 23.- Barrer R., Cole J. y Villiger H. J. (1970). "**Chem. Soc. (A)**". 1516.
- 24.- Hermeler G., Buhl J. y Hoffmann W. (1991). "**Catalysis Today**". 8, 415.
- 25.- Zheng K., Gerson A., Addai-Mensah J. y Smart R. (1997). "**Journal Crystal Growth**". 171. 197.
- 26.- Hackbarth K., Fechtelkord T., Stief F. y Bulh J. (1999). "**Microporous And Mesoporous Mater**". 30, 347.
- 27.- Buhl J. y Taake C. (2001). "**Studies In Surface Science And Catalysis**". 135. 1.
- 28.- Linares C., Madriz S., Goldwasser M. y Urbina De Navarro C. (2001). "**Studies In Surface Science And Catálisis**". 135. 331.
- 29.- Maron S. y Lando J. (1991). "**Fundamentos de Fisicoquímica**". Editorial Limusa. Primera Edición. México. pp. 898 – 906.
- 30.- Atacho R. (2008). "**Síntesis y Caracterización De Zeolitas Tipo Cancrinitas Sódica-Nitradas e Intercambiadas con Calcio como posible Adsorbente del Ácido Úrico**".
- 31.- Rivero A. (2008). "**Síntesis y Caracterización de Zeolitas tipo Cancrinitas Sódica-Nitrada e Intercambiadas con Calcio como posible Adsorbente de Urea**".

- 32.- Day A. y Underwood L. (1999). ***“Química Analítica Cuantitativa”***. México: Editorial Pearson Prentice Hall. P. 491.
- 33.- Skoog D., Holler J. y Nieman T. (2000). ***“Principios de Análisis Instrumental”***. Editorial McGraw-Hill, México. p. 335.
- 34.- Skoog D., West D. y Holler J. (1999). ***“Química Analítica”***. Editorial McGraw Hill. México. pp. 463 – 467.
- 35.- Gonzáles, F. (2003). ***“Estudio de la Síntesis de Tánicos Moleculares con Asfaltenos del Petróleo como Directores Estructurales”***.
- 36.- Özcan S., Özcan A. (2004). ***“Adsorption Of Acid Dyes Aqueous Solutions Onto Acidactivated Bentonite”***. Journal Of Colloid And Interface Science 276. Pp. 39 – 46.
- 37.- Smith J. (1999). ***“Ingeniería de la Cinética Química”***. Editorial Continental. Décima Segunda Reimpresión. México. Capítulo 7.
- 38.- Solomons, T. W. Graham. (2000). ***“Química Orgánica”***. Ed. Limusa-Wiley, México. pp.1124, 1129.
- 39.- Lesaffer G., De Smet R., Lamiere N., Dhondt A., Duym Ph. y Vanholder R. (2000). ***“Nephrol Dial Transplant”***. pp. 15, 50.
- 40.- V. Wernert, O. Schaäff, H. Ghobarkar, R. Denoyel. (2005). ***“Adsorption properties of zeolites for artificial kidney applications”***. Journal Of Biotechnology.
- 41.- Linares C., Ocanto P., Valenzuela E. y Goldwasser M. (2007). ***“Journal of Materials Science: Materials in Medicine”***. 10, 1007.

- 42.- Tan K. (1998). ***"Principles of soil chemistry"***. 3º Edición. New York. Marcel Dekker. Inc. 268-272.
- 43.- K. Whitten, R. Davis y M. Peck. (1998). ***"Química General"***. 5º Edición. Mc Graw Hill. Madrid – España. pp. 842, 849.
- 44.- Weller, M (2000). **Chem. Soc. Dalton Trans.** 427
- 45.- Universidad de Oviedo (2007) **Isotermas de Adsorción** [Pagina web en línea]Disponible:
<http://www.uniovi.es/QFanalitica/trans/ExpQuimFis/Experimento%204.pdf>[Consulta: Noviembre 2007].
- 46.- **Revista Nefrología**. Vol. XVI. Suplemento 4 (1996). España
- 47.- Uninet (2007) **Capitulo 7.6 Tecnicas de depuración extra –renal**[Pagina web en línea] Disponible: <http://tratado.uninet.edu/c070601.html>. [Consulta Octubre 2007]
- 48.- Manual de Merck (2005) trastornos del Riñon y de las Vias Urinarias [Pagina web en línea] Disponible:
http://www.msd.es/publicaciones/mmerck_hogar/seccion_11/seccion_11_12_3.html[Consulta Octubre 2007]
- 49.- Hurtado, J (1995) **El Anteproyecto y el Marco Teórico, Un enfoque Histórico**. Editorial Fundación Sypal, Caracas 341.
- 50.- Giles, C. Macewan, T., Nakhwa, S., and Smith, D. (1960). **Chem. Soc., London. 3973.**
- 51.- Wernet, V., schaf, o., Ghobarkar, H. y denoyel, R. (2005). **Microporous and Mesoporous Materials** 83,101-113.

APÉNDICE

Apéndice A

Construcción de la Curva de Calibración.

Para la construcción de la curva de calibración del *p*-cresol se prepararon 25mL de una solución madre (**Madre #1**), de concentración 1000μM, el cálculo del volumen necesario para obtener dicha concentración se realizó de la forma siguiente:

$$0,025L \left(\frac{1000 \mu\text{mol } p - \text{Cresol}}{1L} \right) \left(\frac{1 \text{mol}}{1.10^6 \mu\text{mol}} \right) \left(\frac{10814g. p - \text{Cresol}}{1 \text{mol } p - \text{Cresol}} \right) \left(\frac{1mL}{1,034g. p - \text{Cresol}} \right) \\ \left(\frac{1000 \mu L}{1mL} \right) = 2,61 \mu L. p - \text{Cresol}$$

Posteriormente se preparo a partir de la (**Madre #1**), una segunda solución madre (**Madre #2**), de 50mL a una concentración 200μM, el cálculo del volumen necesario para obtener dicha concentración se realizó de la forma siguiente, empleando la siguiente ecuación (**ec.7**):

$$C_{(1)} \times V_{(1)} = C_{(2)} \times V_{(2)} \text{ (ec.7)}$$

Donde;

$C_{(1)}$: Concentración de solución concentrada (μM).

$V_{(1)}$: Volumen de solución concentrada (mL).

$C_{(2)}$: Concentración de solución diluida (μM).

$V_{(2)}$: Volumen de solución diluida (mL).

$$V_{(1)} = \frac{C_{(2)} \times V_{(2)}}{C_{(1)}} = \frac{200 \mu M \times 50mL}{1000 \mu M} = 10,00mL$$

Ya lista la solución (**Madre #2**) y empleando la ecuación (**ec.7**), se realizaron los cálculos para preparar los patrones a medir en el equipo de UV-

Visible de acuerdo a la tabla VI mostrada en el capítulo III. El cálculo del volumen necesario para obtener cada patrón se realizó de la siguiente forma:

$$V_{(200\mu M)} = \frac{2\mu M \times 4000\mu L}{200\mu M} = 40,00\mu L$$

En la tabla XIII se observan los resultados obtenidos del cálculo de cada patrón y en la (figura A.1), se muestra la curva de calibración.

Tabla XIII.- Absorciones obtenidas para cada patrón de *Creatinina*.

Patrón #	Concentración (μM)	Absorbancia (220nm)
1	92	0,7170
2	94	0,7333
3	96	0,7535
4	98	0,7675
5	102	0,7926
6	104	0,8039
7	106	0,8258
8	108	0,8406
9	110	0,8604
10	115	0,9104
11	120	0,9413
12	122	0,9547
13	125	0,9788
14	129	0,9918
15	133	1,0349
16	140	1,1008

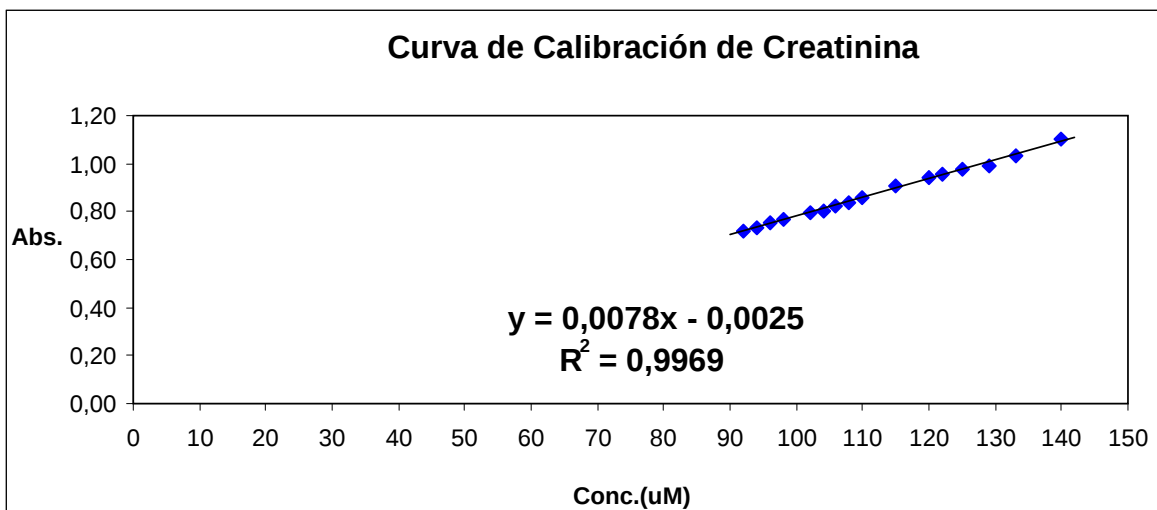
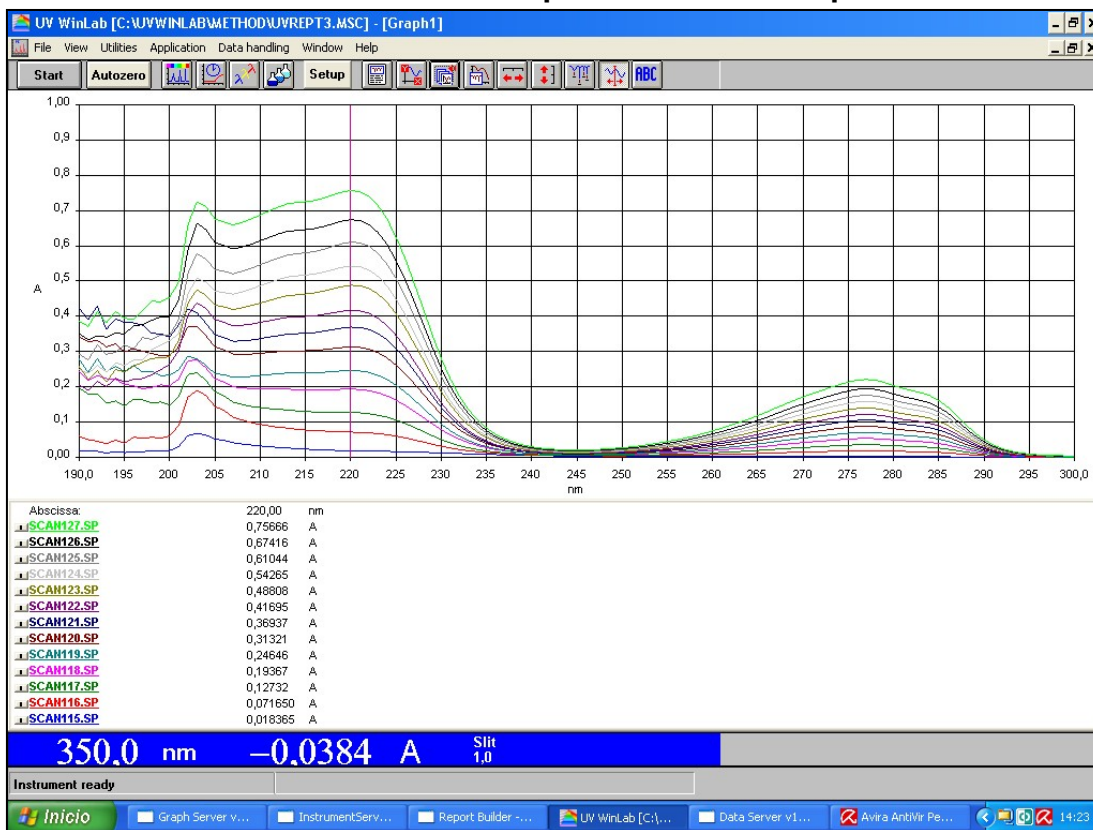


Figura A.1.- Curva de Calibración de *Creatinina*.

Figura A.2.- Vista del software del equipo mostrando los espectros y Las Absorbancias correspondientes a cada patrón.



Apéndice B

Determinación de las Isotermas de Adsorción.

De acuerdo a la parte experimental del capítulo III (punto III.2.5.5), se prepararon 10 tubos, en los cuales se pesaron 10mg de zeolita cancrinita, estos se colocaron en contacto con soluciones de *creatinina*, a diferentes concentraciones respectivamente, para evaluar el efecto de la concentración, según la tabla 2 del mismo capítulo.

Para ello se prepararon 50mL de una solución de *creatinina* 3mM (3000 μ M). El cálculo del volumen necesario para obtener la concentración de cada sistema, a partir de esta solución, se realizó por medio de la ecuación (ec.7).

En la tabla XIV se observan los resultados obtenidos de la medición de cada sistema y en la (figura A.3), se muestra la imagen del software del equipo mostrando los espectros y las absorbancias correspondientes a cada sistema.

Tabla XIV.- Absorciones obtenidas para la adsorción *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada.

Sistemas #	Concentración (μ M)	Vol.Muestra* (μ L)	Vol. Total (mL)	Absorbancia (220nm)
1	80	107	3,00	0,4286
2	246	328	3,00	0,8728
3	414	552	3,00	0,5671
4	581	775	3,00	0,8454
5	748	997	3,00	0,7140
6	915	1220	3,00	0,6610
7	1082	1443	3,00	0,6466
8	1416	1888	3,00	0,7744
9	2251	3001	3,00	0,5351
10	2585	3447	3,00	0,6127
11	3000	4000	3,00	0,7201

*En vista de que las concentraciones del ensayo superaban la máxima concentración con la que se construyó la curva de calibración, se hizo necesario en el momento de medir en el equipo, hacer diluciones de cada sistema, de acuerdo a su concentración, estos volumen de muestras se completaron con buffer fosfato hasta 3mL y con estas diluciones se obtuvieron las absorbancias mostradas en la tabla XIV.

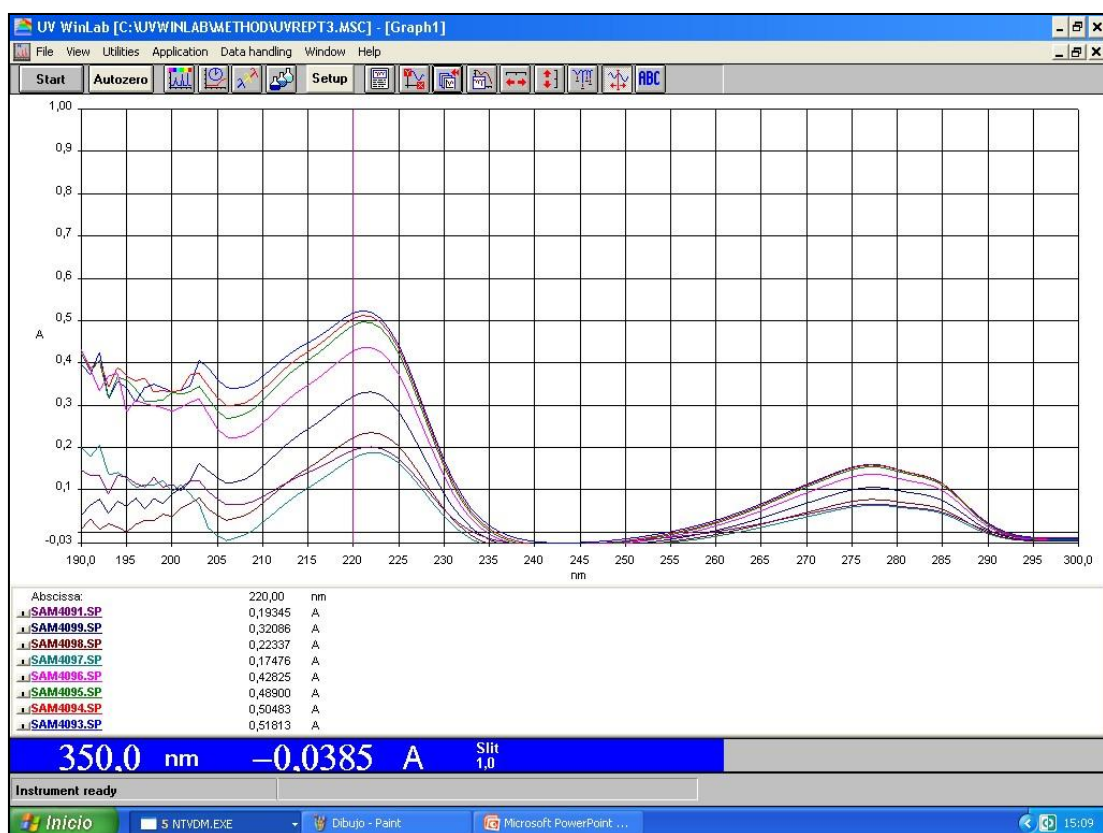


Figura A.3.- Vista del software del equipo mostrando los espectros y las absorbancias correspondientes a cada sistema para la adsorción de Creatinina sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada.

Una vez obtenidas las absorbancias de cada sistema, se procedió a determinar los términos (C_e) y (q_e), para construir las isotermas de adsorción como se muestran en la (figura IV.5) del capítulo IV.

Determinación de los términos C_e .

El término (C_e), se define como la concentración de equilibrio. A partir de las absorbancias obtenidas por el equipo, empleando la ecuación (**ec.8**), de la curva de calibración y tomando en cuenta las diluciones efectuadas, como se muestran en la tabla XIV se determinaron dichas concentraciones.

El cálculo del (C_e) para obtener la concentración de equilibrio de cada sistema, se realizó de la siguiente forma:

$$y = 0,0078x - 0,0025 \text{ (ec.8)}$$

donde;

y : Absorbancia

x : Concentración($\mu\text{mol/L}$)

si $y = 0,4286$

$$x = \frac{(y - 0,0025)}{0,0078} = \frac{(0,4286 - 0,0025)}{0,0078} = 54,628 \mu\text{mol/L}$$

Esta concentración obtenida a partir de la curva de calibración es una concentración de referencia, ya que esta proviene de una dilución. Una vez que se devuelva el factor de dilución y se incluya el volumen de la muestra se obtiene la concentración real como se presenta a continuación.

$$C_e = \frac{\text{mmolCreatinina}}{V_{(L)}} \text{ (ec.9)}$$

$$\begin{aligned} \text{mmolCreatinina} &= 3\text{mL} \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \right) \left(\frac{54,628 \mu\text{mol}}{1\text{L}} \right) \left(\frac{1\text{mmolCreatinina}}{1000 \mu\text{mol}} \right) \\ &= 1,638 \cdot 10^{-4} \text{mmolCreatinina} \end{aligned}$$

$$V_{(L)} = 107 \mu\text{L} \left(\frac{1\text{mL}}{1000 \mu\text{L}} \right) \left(\frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \right) = 1,07 \cdot 10^{-4} \text{L}$$

Sustituyendo en la (ec.9), obtenemos:

$$C_e = \frac{1,638 \cdot 10^{-4} \text{ mmol Creatinina}}{1,07 \cdot 10^{-4} \text{ L}} = 0,1154 \text{ mM}$$

Determinación de los términos q_e .

El término (q_e), se define como la cantidad de fase adsorbida por cantidad de zeolita bajo condiciones de equilibrio, la ecuación se expresa de la siguiente forma^[6]:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m_s} \quad (\text{ec.5})$$

Donde:

q_e : Cantidad de fase adsorbida en el equilibrio, (mg/g).

C_o : Concentración inicial de la fase adsorbida, (mol/L).

C_e : Concentración de la fase adsorbida en el equilibrio, (mol/L).

V : Volumen de cada sistema, (L).

m_s : Masa de zeolita en cada sistema, (g).

La concentración inicial de la fase absorbida (C_o), se determino preparando un patrón (que no contenía sólido) y se midió su absorbancia a una longitud de onda de 235nm, a fin de verificar las concentraciones iniciales de *creatinina*, como se especifica en la parte experimental de cada ensayo del capítulo III.

Para el caso de la adsorción de *creatinina* con la zeolita tipo cancrinita sódica-nitrada en función de la concentración, el cálculo del (C_o) para obtener la concentración de equilibrio de cada sistema, se realizo de la siguiente forma:

El patrón se preparo a una concentración teórica de 3000 μ M, de la cual, se tomaron 50 μ L y se diluyeron con solución de buffer hasta 3mL dando una absorbancia de 0,7845; sustituyendo en la ecuación (ec.8) obtenemos.

$$x = \frac{(y + 0,0025)}{0,0078} = \frac{(0,974 + 0,0025)}{0,0078} = 125,19 \mu\text{mol} / L$$

$$\mu\text{mol creatinina} = 4\text{mL} \left(\frac{1L}{1000\text{mL}} \right) \left(\frac{125,19 \mu\text{mol}}{1L} \right) = 0,50076 \mu\text{mol creatinina}$$

$$V_{(L)} = 15333 \mu\text{L} \left(\frac{1\text{mL}}{1000 \mu\text{L}} \right) \left(\frac{1L}{1000\text{mL}} \right) = 1,53310^{-4} L$$

$$C_o = \frac{0,50076 \mu\text{mol creatinina}}{1,53310^{-4} L} = 3265,96 \mu\text{M}$$

Como se puede observar la concentración real del patrón fue 3265,96 μ M muy cercana a la concentración teórica deseada.

Una vez corregida la concentración inicial del patrón se corrigieron las concentraciones iniciales de cada sistema (C_o), por medio de la ecuación (ec.7) y conociendo las concentraciones de equilibrio (C_e), se procedió al cálculo del (q_e) de acuerdo a la ecuación (ec.5), como se muestra a continuación.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m_s} = \frac{(0,0874\text{mM} - 0,0553\text{mM}) \times 0,004L}{0,0100g} = 0,01284 \text{mmol} / g$$

$$q_e = \frac{0,01284 \text{mmol creatinina}}{g} \left(\frac{113,12 \text{mg creatinina}}{\text{mmol creatinina}} \right) = 1,45 \text{mg} / g$$

En las tablas XV y XVI, se muestran los valores de (C_e) y (q_e) obtenidos para la construcción de las isothermas de adsorción de *creatinina* con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio respectivamente, ya que para ambos casos los datos se sometieron al mismo tratamiento de cálculo y en la (figura A.4), se muestra la imagen del software del equipo mostrando los espectros y las absorbancias correspondientes a cada sistema para la adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio.

Tabla XV.- Datos y valores obtenidos para la construcción de la isoterma de adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada.

Sistemas #	Zeolita Na (g)	Abs (220nm)	Vol.Muest (μL)	C_o (mM)	C_e (mM)	q_e (mg/g)
1	0,0100	0,4286		0,0874	0,0553	1,45
2	0,0100	0,8728	2100	0,2678	0,2137	2,45
3	0,0100	0,5671	1150	0,4507	0,2540	8,90
4	0,0100	0,8454	900	0,6328	0,4831	6,77
5	0,0100	0,7140	650	0,8140	0,5653	11,26
6	0,0100	0,6610	500	0,9961	0,6805	14,28
7	0,0100	0,6466	400	1,1782	0,8322	15,66
8	0,0100	0,7744	350	1,5415	1,1383	18,24
9	0,0100	0,5351	150	2,4503	1,8379	27,71
10	0,0100	0,6127	150	2,8144	2,1032	32,18
11	0,0100	0,7201	150	3,2660	2,4704	36,00

Tabla XVI.- Datos y valores obtenidos para la construcción de la isoterma de adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio.

Sistemas #	Zeolita Ca (g)	Abs (220nm)	Vol.Muest (μL)	Co (mM)	Ce (mM)	q _e (mg/g)
1	0,0101	0,5599		0,0586	0,0721	-0,61
2	0,0101	0,633	2100	0,1796	0,1552	1,09
3	0,0100	0,4607	1150	0,3022	0,2066	4,33
4	0,0102	0,4842	900	0,4243	0,2773	6,52
5	0,0100	0,4126	650	0,5459	0,3275	9,88
6	0,0100	0,3705	500	0,6680	0,3826	12,91
7	0,0100	0,2878	400	0,7900	0,3722	18,91
8	0,0101	0,413	350	1,0337	0,6088	19,04
9	0,0101	0,2184	200	1,3994	0,5664	37,32
10	0,0100	0,1584	150	1,6431	0,5501	49,45
11	0,0100	0,2332	150	1,8872	0,8058	48,93
12	0,0100	0,3278	150	2,1900	1,1292	48,00

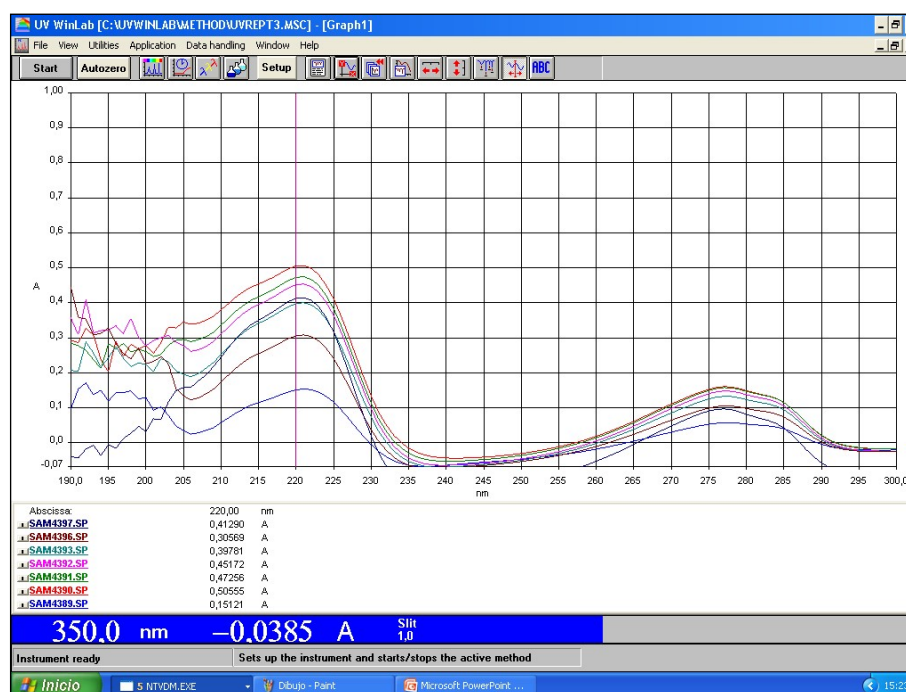


Figura A.4.- Vista del software del equipo mostrando los espectros y las absorbancias correspondientes a cada sistema para la adsorción de *Creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada modificada con iones Ca.

En las tablas XVII y XVIII, se muestran los valores de (C_e) y (q_e) obtenidos para la construcción de las curvas de adsorción de *creatinina* con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio con respecto al tiempo respectivamente, ya que para ambos casos los datos se sometieron al mismo tratamiento de cálculo que se efectuó para las isotermas.

Tabla XVII.- Datos y valores obtenidos para la construcción de la curva de adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada con respecto al tiempo.

Sistemas #	Zeolita Na (g)	Abs (220nm)	C_o (mM)	C_e (mM)	q_e (mg/g)	Tiempo (min)
1	0,0100	0,6147	2,5224	1,4837	47,00	5
2	0,0100	0,6100	2,5224	1,4724	47,51	10
3	0,0100	0,7175	2,5224	1,7308	35,82	15
4	0,0100	0,7458	2,5224	1,7988	32,74	25
5	0,0100	0,6492	2,5224	1,5666	43,25	30
6	0,0100	0,6813	2,5224	1,6438	39,76	45
7	0,0100	0,6545	2,5224	1,5793	42,67	60
8	0,0100	0,6314	2,5224	1,5238	45,19	90
9	0,0100	0,7453	2,5224	1,7976	32,80	120
10	0,0100	0,7787	2,5224	1,8779	29,16	180
11	0,0100	0,6771	2,5224	1,6337	40,22	200
12	0,0100	0,7437	2,5224	1,7938	32,97	240

Tabla XVIII.- Datos y valores obtenidos para la construcción de la curva de adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio con respecto al tiempo.

Sistemas #	Zeolita Ca (g)	Abs (220nm)	C_o (mM)	C_e (mM)	q_e (mg/g)	Tiempo (min)
1	0,0101	0,26580	2,5032	0,6450	83,25	5
2	0,0101	0,48520	2,5032	1,1724	59,62	10
3	0,0100	0,33730	2,5032	0,8168	76,31	15
4	0,0102	0,41100	2,5032	0,9940	66,95	25
5	0,0100	0,35450	2,5032	0,8582	74,44	30
6	0,0100	0,24260	2,5032	0,5892	86,61	45
7	0,0100	0,25860	2,5032	0,6276	84,87	60
8	0,0101	0,34900	2,5032	0,8450	74,29	90
9	0,0101	0,34800	2,5032	0,8425	74,40	120
10	0,0100	0,31080	2,5032	0,7531	79,19	180
11	0,0100	0,30910	2,5032	0,7490	79,37	200

12	0,0100	0,22670	2,5032	0,5510	88,34	240
----	--------	---------	--------	--------	--------------	------------

En las (figuras A.5 y A.6), se muestran las imágenes del software del equipo mostrando los espectros y las absorbancias correspondientes a cada sistema para la adsorción de *Creatinina* con respecto al tiempo sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y la modificada con iones calcio.

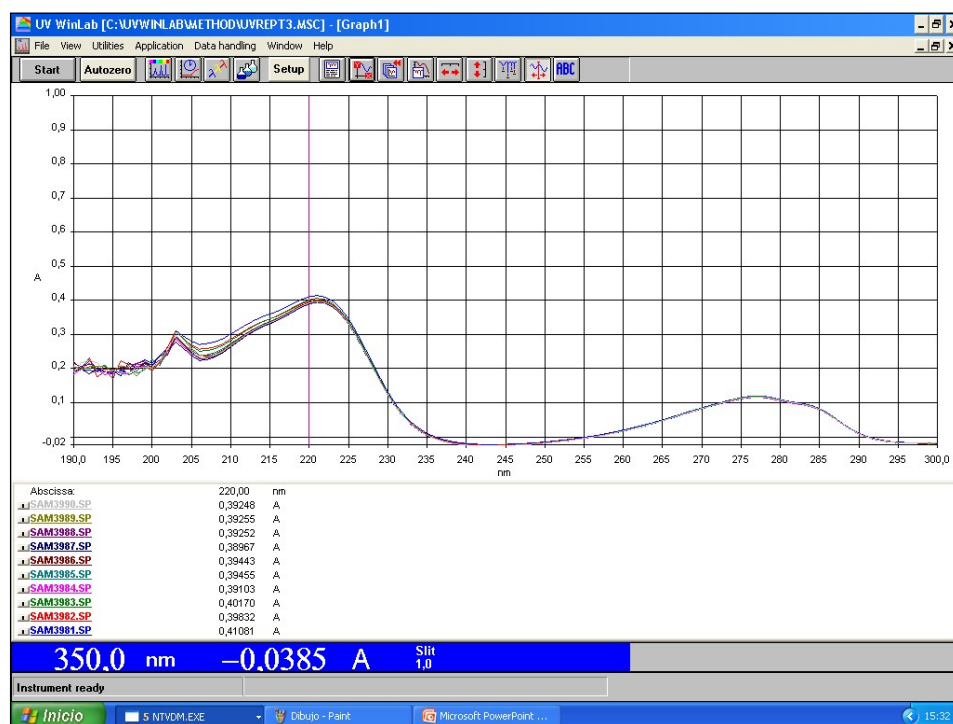


Figura A.5.- Vista del software del equipo mostrando los espectros y las absorbancias correspondientes a cada sistema para la adsorción de *Creatinina* con respecto al tiempo sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada

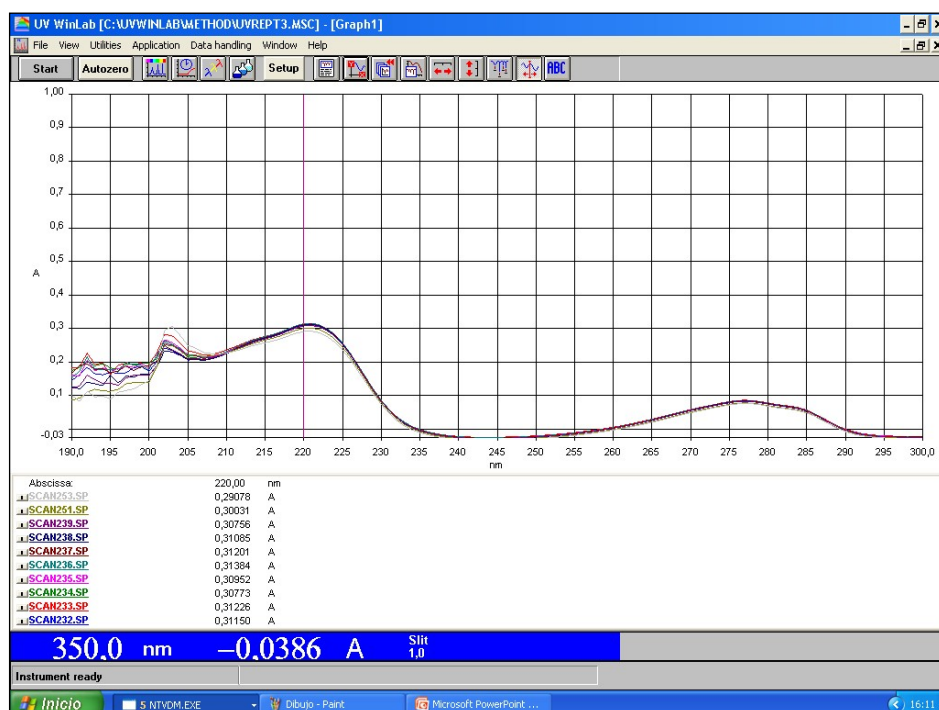


Figura A.6.- Vista del software del equipo mostrando los espectros y las absorbancias correspondientes a cada sistema para la adsorción creatinina con respecto al tiempo sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio.

Determinación de las isotermas de adsorción de Freundlich.

La ecuación de Freundlich es una ecuación empírica utilizada para describir la adsorción de solutos sobre sólidos (sistemas heterogéneos), caracterizada por el factor de heterogeneidad $1/n$, que describe un proceso de adsorción reversible y no restringe la formación de la monocapa^[36].

La forma lineal de la ecuación de Freundlich puede obtenerse tomando el logaritmo neperiano de cada miembro de la ecuación (ec.2), como se muestra en el capítulo II, obteniéndose la (ec.3):

$$\begin{array}{ccc} \ln\left(\frac{q_e}{W}\right) & = & \left(\frac{1}{n}\right) \ln(C_e) + \ln(K_F) \\ \Downarrow & & \Downarrow \\ y & & x \end{array} \quad (\text{ec.3})$$

Donde:

q_e : Masa de fase adsorbida, (g).

W : Masa de adsorbente utilizado, (g).

C_e : Concentración del adsorbato en el equilibrio, (mol/L).

K_F : Constante de adsorción de Freundlich, (L/g).

$1/n$: Factor de heterogeneidad, (adim).

Graficando el $(\ln(C_e))$ vs el $(\ln(q_e/W))$ obtenemos la ecuación de una recta. Las tablas XIX y XX, muestran los valores de $(\ln(C_e))$ y $(\ln(q_e/W))$ obtenidos para construir las isotermas de Freundlich para la adsorción de *creatinina* con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio respectivamente.

Tabla XIX.- Valores obtenidos para la construcción de la isoterma de Freundlich de adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada.

Sistemas #	C_e (g/L)	(q_e/W) (g/g)	$\ln(C_e)$ (g/L)	$\ln(q_e/W)$ (g/g)
1	0,0062521	0,00145	-5,07	-6,53
2	0,0241792	0,00245	-3,72	-6,01
3	0,0287327	0,00890	-3,55	-4,72
4	0,0546521	0,00677	-2,91	-5,00
5	0,0639452	0,01126	-2,75	-4,49
6	0,0769796	0,01428	-2,56	-4,25
7	0,0941361	0,01566	-2,36	-4,16
8	0,1287662	0,01824	-2,05	-4,00
9	0,2079088	0,02771	-1,57	-3,59
10	0,2379194	0,03218	-1,44	-3,44
11	0,2794547	0,03600	-1,27	-3,32

Tabla XX.- Valores obtenidos para la construcción de la isoterma de Freundlich de adsorción de *Creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio.

Sistemas #	C_e (g/L)	(q_e/W) (g/g)	$Ln(C_e)$ (g/L)	$Ln(q_e/W)$ (g/g)
1	0,00816	-0,00061	-4,81	-----
2	0,01756	0,00109	-4,04	-6,82
3	0,02337	0,00433	-3,76	-5,44
4	0,03137	0,00652	-3,46	-5,03
5	0,03705	0,00988	-3,30	-4,62
6	0,04328	0,01291	-3,14	-4,35
7	0,04210	0,01891	-3,17	-3,97
8	0,06887	0,01904	-2,68	-3,96
9	0,03223	0,03732	-2,75	-3,29
10	0,06223	0,04945	-2,78	-3,01
11	0,09115	0,04893	-2,40	-3,02
12	0,12774	0,04800	-2,06	-3,04

Una vez obtenidas las ecuaciones de la recta de cada isoterma los valores fueron identificados en la ecuación (**ec.3**), a fin de determinar los parámetros de Freundlich, como se muestra a continuación.

Ecuación de la recta de la isoterma de Freundlich para la adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada:

$$y = 0,8681x + 1,9136$$

Asemejando la ecuación de la recta obtenida con la ecuación lineal de Freundlich nos queda:

$$\begin{array}{ccccccc}
 Ln\left(\frac{q_e}{W}\right) & = & \left(\frac{1}{n}\right) & Ln(C_e) & + & Ln(K_F) \\
 \downarrow & & \downarrow & \downarrow & & \downarrow \\
 y & = & 0,8681 & x & + & (1,9136)
 \end{array}$$

Ya identificados los valores en la ecuación lineal de Freundlich podemos determinar la constante de adsorción de Freundlich (K_F) y el factor de heterogeneidad ($1/n$).

Para la constante de adsorción de Freundlich (K_F), tenemos:

$$\ln(K_F) = 1,9136 \Rightarrow e^{\ln(K_F)} = e^{(1,9136)}$$

$$K_F = 6,77 \text{ L/g}$$

Mientras que el factor de heterogeneidad ($1/n$), es directo.

$$(1/n) = 0,8681$$

De la misma manera se determinaron los parámetros de Freundlich para la adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio.

Determinación de las isotermas de adsorción de Langmuir.

Para construir esta isoterma Langmuir establece la siguiente ecuación:

$$\begin{array}{c} \frac{1}{q_e} \\ \Downarrow \\ y \end{array} = \left(\frac{1}{q_{max} K_L} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_{max}} \quad \text{(ec.6)}$$

$\Downarrow$
 x

Donde:

q_e : Cantidad de fase adsorbida en el equilibrio, (mg/g).

q_{max} : Máxima cantidad de fase adsorbida en el equilibrio, (mg/g).

C_e : Concentración de la fase adsorbida en equilibrio, (mol/L).

K_L : Constante de adsorción de Langmuir (L/mol).

Graficando el $(1/C_e)$ vs el $(1/q_e)$ obtenemos la ecuación de una recta. Las tablas XXI y XXII, muestran los valores de $(1/C_e)$ y $(1/q_e)$ obtenidos para construir las isothermas de Langmuir para la adsorción de *creatinina* con zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada y modificada con iones calcio respectivamente.

Tabla XXI.- Valores obtenidos para la construcción de la isoterma de Langmuir de adsorción de *Creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada.

Sistemas #	C_e (mM)	q_e (mg/g)	$1/C_e$ (mmol/L) ⁻¹	$1/q_e$ (mg/g) ⁻¹
1	0,0553	1,45	18,09	0,6886
2	0,2137	2,45	4,68	0,4088
3	0,2540	8,90	3,94	0,1124
4	0,4831	6,77	2,07	0,1477
5	0,5653	11,26	1,77	0,0888
6	0,6805	14,28	1,47	0,0700
7	0,8322	15,66	1,20	0,0639
8	1,1383	18,24	0,88	0,0548
9	1,8379	27,71	0,54	0,0361
10	2,1032	32,18	0,48	0,0311
11	2,4704	36,00	0,40	0,0278

Tabla XXII.- Valores obtenidos para la construcción de la isoterma de Langmuir de adsorción de *Creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio.

Sistemas #	C_e (mM)	q_e (mg/g)	$1/C_e$ (mmol/L) ⁻¹	$1/q_e$ (mg/g) ⁻¹
1	0,0721	-0,61	13,87	-1,6510
2	0,1552	1,09	6,44	0,9151
3	0,2066	4,33	4,84	0,2310
4	0,2773	6,52	3,61	0,1534
5	0,3275	9,88	3,05	0,1012
6	0,3826	12,91	2,61	0,0774
7	0,3722	18,91	2,69	0,0529
8	0,6088	19,04	1,64	0,0525
9	0,5664	37,32	1,77	0,0268
10	0,5501	49,45	1,82	0,0202
11	0,8058	48,93	1,24	0,0204
12	1,1292	48,00	0,89	0,0208

Una vez obtenidas las ecuaciones de la recta de cada isoterma los valores fueron identificados en la ecuación **(ec.6)**, a fin de determinar los parámetros de Langmuir, como se muestra a continuación.

Ecuación de la recta de la isoterma de Langmuir para la adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada:

$$y = 0,0239x + 0,0287$$

Asemejando la ecuación de la recta obtenida con la ecuación lineal de Langmuir nos queda:

$$\begin{array}{ccccccc} \frac{1}{q_e} & = & \left(\frac{1}{q_{max} K_L} \right) & \left(\frac{1}{C_e} \right) & + & \frac{1}{q_{max}} \\ \downarrow & & \downarrow & \downarrow & & \downarrow \\ y & = & 0,0239 & x & + & 0,0287 \end{array}$$

Ya identificados los valores en la ecuación lineal de Langmuir podemos determinar la constante de adsorción de Langmuir (K_L) y la máxima cantidad de fase adsorbida en el equilibrio (q_{max}).

Para la máxima cantidad de fase adsorbida en el equilibrio (q_{max}), tenemos:

$$\frac{1}{q_{max}} = 0,0287 \Rightarrow \left(\frac{1}{q_{max}} \right)^{-1} = (0,0287)^{-1}$$

$$q_{max} = 34,84 \frac{mg}{g}$$

Mientras que la constante de adsorción de Langmuir (K_L), nos queda:

$$\frac{1}{q_{max} K_L} = 0,0239 \Rightarrow K_L (0,0239) = \frac{1}{q_{max}} \Rightarrow K_L = \frac{1}{q_{max} (0,0239)}$$

$$K_L = 0,9186 L / mmol$$

De la misma manera se determinaron los parámetros de Langmuir para la adsorción de *creatinina* sobre zeolitas tipo cancrinita sódica-nitrada modificada con iones calcio.

Apéndice C

Determinación de la Fórmula Química de las Zeolitas Sintetizadas.

De acuerdo los resultados obtenidos en el análisis de absorción atómica para la zeolita tipo cancrinita modificada con calcio:

$$\%Na = 30,20$$

$$\%Al = 13,80$$

$$\%Si = 16,20$$

$$\%Ca = 1,09$$

Y la fórmula química teórica de la cancrinita nitrada es:



Se procedió de la siguiente manera para determinar la fórmula química de las zeolitas sintetizadas:

a.- De acuerdo a la fórmula teórica la relación atómica Si/Al es:

$$\frac{6Si}{6Al} = 1$$

b.- De acuerdo a la fórmula experimental, la relación atómica Si/Al es:

$$\frac{\left(\frac{\%Peso.Si}{PA_{Si}}\right)}{\left(\frac{\%Peso.Al}{PA_{Al}}\right)} = \frac{\left(\frac{16,2}{28,02}\right)}{\left(\frac{13,8}{26,98}\right)} = \frac{0,576923}{0,511490} = 1,127926$$

Determinación de la concentración de Aluminio y Silicio.

En la fórmula teórica vemos que la concentración atómica de átomos de (Si+Al) es igual;

$$Si + Al = (6 \text{ átomos}_{(Si)} + 6 \text{ átomos}_{(Al)}) = 12 \text{ átomos}$$

$$Si + Al = 12$$

Tomando ahora en cuenta la relación Si/Al experimental, podemos despejar la concentración de Al, la cual es:

$$Si = 1,127926(Al)$$

Este valor lo podemos sustituir en la relación atómica, así tenemos:

$$1,127926(Al) + (Al) = 12$$

Así que podemos despejar la concentración de Aluminio

$$Al = \frac{12}{2,127926} = 5,64$$

Una vez obtenida la concentración de Al, podemos calcular la concentración de Silicio, la cual es:

$$Si = 12 - Al = 12 - 5,64$$

$$Si = 6,36$$

Determinación de la concentración de Sodio y Calcio.

Ahora la concentración de átomos de sodio tiene que ser igual al número de átomos de Al + 2 átomos de sodio (Ver fórmula teórica de la cancrinita). Estos dos átomos de sodio en exceso compensan la carga negativa provocada por cada anión nitrato.

Por lo tanto la concentración de cationes sodio es igual a:

$$Na = 5,64 + 2 = 7,64$$

Ahora podemos sacar la concentración molar de sodio a partir de la expresión;

$$\frac{Na}{Al} = \frac{7,64}{5,64} = 1,35$$

La concentración de sodio es igual a:

$$Na = 1,35 \left(\frac{\%Peso.Al}{PAAl} \right)$$

$$Na = 1,35 \left(\frac{138}{26,98} \right) = 0,690511$$

Esta concentración corresponde a todos los sodios posibles, pero la zeolita fue intercambiada con Ca, así que debemos restar esa concentración.

$$Ca = \frac{\%Peso.Ca}{PACa} = \frac{1,09}{40,078} = 0,027197$$

$$Na = Na_{Total} - Ca = 0,690511 - 0,027197$$

$$Na = 0,663314$$

Determinación de los átomos de Calcio.

Ahora podemos hacer reglas de tres específicas, tomando en cuenta que el número de átomos de sodio es igual a 7,64 por lo tanto:

$$\text{átomos}_{(Na)} = 0,663314 \left(\frac{7,64}{0,690511} \right)$$

$$\text{átomos}_{(Na)} = 7,34$$

Átomos de Ca serán:

$$\text{átomos}_{(Ca)} = Na - \text{átomos}_{(Na)} = 7,64 - 7,34$$

$$\text{átomos}_{(Ca)} = 0,30$$

Pero cada átomo de calcio, tiene dos cargas positivas que compensan dos cargas negativas, por lo tanto, tenemos que dividir esos átomos de calcio entre dos para saber cual es el número real de átomos de calcio;

$$\text{átomos}_{(Ca)} = \frac{0,30}{2} = 0,15$$

Fórmula Química de las zeolitas sintetizadas.

Por lo tanto la fórmula correspondiente a la zeolita sódica-nitrada sería:



Así tenemos la fórmula total:

