

# ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO DE LA ADSORCIÓN DE IONES $\text{Cu}(\text{II})$ EN UN ADSORBENTE DE BASE SILÍCICA

Dr. Julio O. Prieto-García, Dr. Rafael Quintana-Puchol, Lic. Anisley Santana-Rodríguez, Lic. Yoslainy Echevarría-Bermúdez, Lic. Manuel Treto-Suarez, Ángel Mollineda-Trujillo 

[omarpg@uclv.edu.cu](mailto:omarpg@uclv.edu.cu)

Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas

## ● Resumen

En este trabajo se realiza la síntesis del dióxido de silicio amorfo, el cual es caracterizado mediante técnicas instrumentales como ATD, DRX, FTIR. Se emplea para realizar un estudio de adsorción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  (en medio acuoso) en disoluciones modelos. Según los coeficientes de correlación bilineal, la adsorción de los iones mostraron una tendencia a ajustarse al modelo de pseudosegundo orden (cinético) con constante de velocidad de adsorción de  $2,87 \cdot 10^{-3}$  g/mg min. El modelo termodinámico escogido es el de Langmuir, con un máximo de adsorción posible de 10,5 mg/g de adsorbente y la constante de equilibrio de 0,02 L/mg.

Palabras clave: síntesis, dióxido de silicio, adsorción, cobre (II).

## ● Abstract

In this research is carried out the synthesis of the amorphous silicon dioxide, it is characterized using analytical techniques ( XRD, TDA and FTIS) . It is used to carry out a study of adsorption of the ion  $\text{Cu}^{2+}$  (in water media) in models dissolutions. According to the coefficients of correlation bilinear, the ions showed a tendency to be adjusted the model of pseudo- second order (kinetic) with second order rate constant of  $2,87 \cdot 10^{-3}$  g/mg min. The Langmuir isotherm was found to best represent the data for copper (II) adsorption on the amorphous silicon dioxide. The limiting amounts of copper (II) adsorbed by the solid correspond to a monolayer was 10,5 mg/g and equilibrium constant of 0,02 mg/L.

Keywords: synthesis, silicon dioxide, adsorption, copper (II).

## ● Introducción

Los silicatos sintéticos amorfos son sólidos obtenidos a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada en un dominio de temperaturas comprendido entre 25 °C y 300 °C. Su comportamiento estructuroquímico está determinado por la composición de las soluciones y condiciones operatorias.

El mecanismo de formación del enrejado aniónico de los silicatos no estequiométricos depende de presión, temperatura, química del gel de síntesis y naturaleza de los cationes circundantes (orgánicos e inorgánicos) presentes en el medio fluido reaccionante.

Los sólidos amorfos pueden ser sintetizados bajo condiciones hidrotérmicas en medios alcalinos. El álcali, la fuente del catión, la fuente de silicato y el agua son mezclados en proporciones estequiométricas y condiciones térmicas prefijadas para la formación del gel.

La composición de la mezcla reaccionante queda definida a través de una serie de relaciones molares, cada una de las cuales tendrá una influencia específica en la síntesis de los silicatos.

Es necesario tomar en cuenta, además, el modo de preparación de las mezclas reaccionantes, maduración, tiempo y naturaleza del reactor, sembrado, temperatura de cristalización, presión, agitación y tiempo de reacción /1/.

La presencia de impurezas en los silicatos amorfos puede conducir a una errónea interpretación del proceso de sorción, si una de las impurezas participa de alguna forma matizando la respuesta total del material.

La preparación de estos materiales, asegura al utilizador que dichos sólidos tengan las propiedades sortivas deseadas.

Las técnicas de análisis más utilizadas en la caracterización de los sólidos silíceos amorfos son: análisis químico, difracción de rayos X, espectroscopia cualitativa IR, adsorción física de gases y los métodos térmicos de análisis.

Debido a las informaciones y limitaciones inherentes a cada método, se hace necesario el uso combinado de ellos para obtener una buena caracterización, tanto cualitativa, como cuantitativa de la muestra /2, 3/.

Estos sólidos se caracterizan por su capacidad de adsorción, vinculada al desequilibrio de las fases en contacto y su desviación del estado de equilibrio dinámico, que depende de la superficie desarrollada del material adsorbente, de la concentración de las moléculas o iones a adsorber en solución, de la energía de enlace, fuerza iónica del medio, temperatura y solutos competitivos, entre otros.

Los mecanismos de ligazón son muy complejos y todavía no se han determinado con precisión, puesto que las fuerzas que intervienen se derivan de fenómenos puramente físicos, a los que se unen ligazones propiamente químicas (de ahí la importancia de los grupos químicos presentes en la superficie del adsorbente y la polaridad de los mismos). Esto explica que no exista una ley satisfactoria mediante la cual se puedan prever, *a priori*, las afinidades relativas de un material y de una sustancia.

**TABLA 1. VALORES DE CONCENTRACIÓN Y TEMPERATURA UTILIZADAS**

Variables	Máximo	Mínimo
C(HCl) ( $X_1$ ) (mol/L)	2,498	1,248
C(Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O) ( $X_2$ ) (mol/L)	9,463	4,995
T ( $X_3$ ) (°C)	50	30

Otro aspecto importante para describir el proceso de adsorción, es la proposición de modelos que expliquen el comportamiento de las fases involucradas en el equilibrio, el cual está relacionado con la capacidad de adsorción /4, 5/.

Otro aspecto interesante de estos sólidos es su capacidad de intercambio iónico que depende de la naturaleza de las especies catiónicas, la carga y el tamaño del catión (anhidro e hidratado), la temperatura, la concentración de las especies catiónicas en solución, el solvente y las características estructuroquímicas del derivado silíceo.

Estos materiales pueden ser usados para la eliminación de contaminantes, dentro de estos, metales pesados con apreciable índice de toxicidad como cobre (II) /6/, presentes en los residuales líquidos de muchos procesos industriales.

## Experimental

### Materiales y métodos

#### Diseño experimental de la síntesis del dióxido de silicio

El principal objetivo del diseño de la síntesis del dióxido de silicio amorfo e hidratado es encontrar la dependencia bajo una serie de condiciones de algunos parámetros como son, la temperatura, las concentraciones del silicato de sodio y ácido clorhídrico, para lograr el mayor rendimiento posible.

Para la síntesis se realiza un diseño factorial  $2^3/7$ , utilizando como variables la temperatura y las concentraciones de ácido clorhídrico y silicato de sodio (12 % de Na<sub>2</sub>O, 30 % de SiO<sub>2</sub> y densidad de 1,50 g/mL). Los niveles de trabajo son:

**TABLA 2. MATRIZ DE TRABAJO**

Experimentos	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	+	+	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	-	-	-
5	+	+	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	-	-	+

Se realizan cinco réplicas de cada experimento, controlando la temperatura de las disoluciones. Se añade el ácido clorhídrico sobre el silicato de sodio; luego se filtra y se lava con agua desionizada hasta que las aguas madres, presenten un pH = 7, y se haya eliminado todo el cloruro de sodio presente. Se seca el producto obtenido en una estufa a 80 °C. Luego de secar el material, se tritura utilizando un mortero, y se tamiza para obtener un tamaño de partícula igual a 0,125 mm.

Luego con los valores obtenidos, se analiza por el programa de diseño de experimento (Statgrafiphs) para evaluar la dependencia de cada parámetro estudiado con el rendimiento de la síntesis.

### Caracterización del adsorbente y del intercambiador iónico

#### Curva de secado

En este análisis se toma 5,273 g de dióxido de silicio húmedo, y se calienta a 105 °C; se determina la masa del producto cada 0,5 min. La masa del producto seco con agua de constitución es 1,270 g. Se somete el sólido a calentamiento a 300 °C durante una h, y se obtiene una masa de 0,724 g de producto deshidratado. Se establece la dependencia por ciento de humedad vs tiempo, y se determina la difusividad efectiva experimental mediante la siguiente ecuación (8):

$$\frac{m_1 - m_3}{m_2 - m_3} = \frac{8}{\pi^2} * e^{-\left[\frac{\pi^2 * D_{ef} * t}{L^2}\right]} \quad (1)$$

donde:

$D_{ef}$ : difusividad efectiva (m<sup>2</sup>/s),

t: tiempo (s),

L: altura que ocupa el sólido (1mm).

#### Comportamiento químico

En este análisis se determina el comportamiento químico del material. Se utiliza HCl al 33 % durante 24 h como medio ácido, NaOH medio básico, NaCl de concentración 0,008 5 mol/L corrosivo y frente al NaOCl al 10 % como agente oxidante. Se toma una

muestra del material en estudio (de masa conocida), para cada uno de estos medios; después del contacto se seca y se pesa, para determinar la pérdida de masa debido a la acción química.

#### Análisis infrarrojo cualitativo

Para este análisis se utiliza el espectrofotómetro IR modelo WQF-510 y pastillas de KBr al 0,2 %.

#### Análisis térmico diferencial /9/

Para el análisis térmico se utiliza el derivatógrafo Q-1500D de firma MOM, termopares Pt (Pt / Rh), crisoles de cerámica, como referencia (atmósfera estática) crisol vacío. TG = 100 mg, ATD = 250 μV, velocidad de calentamiento de 10°C/min y la velocidad del papel de 2,5 mm/min. La temperatura de trabajo es de 1 000 °C y la masa de la muestra 100 mg.

#### Análisis por difracción de rayos X /10/

Se realiza en un difractorómetro modelo X'PERT marca Philips, con radiación Kα<sub>1</sub> (1,510 6 Å) de cobre con tensión de 40 kV y corriente de 40 mA radiación, velocidad del girómetro de 0,25 °/min.

#### Propiedades físicas

Hay una serie de parámetros físicos importantes en la determinación de los sólidos, como son la densidad picnométrica /11/, densidad aparente /11/, densidad aparente por aprisionamiento o densidad granular /11/, porosidad /11/, compresibilidad /11/, velocidad de flujo /11/, tortuosidad /12/ y difusividad teórica /13/.

Desde el punto de vista de la adsorción, es importante determinar la capacidad de adsorción y el por ciento de adsorción, a través de:

$$q_t = (C_o - C) * V / m \quad (2)$$

donde  $q_t$  es la capacidad de adsorción (mg/g),  $C_o$  es la concentración inicial de solución (mg/L),  $C$  es la concentración de equilibrio de la solución (mg/L),  $V$  es el volumen de solución en contacto con el sorbente (L) y  $m$  es la masa del sorbente (g).

#### En cuanto al por ciento de adsorción se tiene

$$\%A = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (3)$$

donde  $C_o$  es la concentración inicial de adsorbato (mg/L) y  $C_f$  es concentración final de adsorbato (mg/L).

### Metodología para el estudio cinético de la adsorción

Se ponen en contacto simultáneamente 15 sistemas compuestos de 0,2 g el dióxido de silicio con 50 mL de una disolución del ion objeto de estudio ( $Cu^{2+}$ ) en solución acuosa con concentración conocida mediante EAA. Se varía el tiempo de interacción entre los sistemas heterogéneos. Se filtran y se determina la concentración final por EAA. Se evalúan los resultados por los modelos cinéticos y difusivos de adsorción.

### Modelos cinéticos utilizados

#### Seudoprimer orden (SPO) /14/

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1 \quad (5)$$

#### Seudosegundo orden (SSO) /15/

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (6)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{q_e k_2} \quad (7)$$

$$h_2 := k_2 q_e^2 \quad (8)$$

#### Modelo de Elovich (E) /16/

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (9)$$

### Modelos difusivos

#### Difusión intrapartícula (DI) /15/

$$q_t = k_d * t^{1/2} + C \quad (10)$$

#### Difusión en los poros según la ecuación de Bangham /17/

$$\log \log \left( \frac{c_o}{c_o - q_t m} \right) = \log \left( \frac{k_{om}}{2,303 V} \right) + \alpha \log t \quad (11)$$

#### Difusión en la película líquida (DPL) /16/

$$\ln(1 - q_t / q_e) = -k_{fq} t + c \quad (12)$$

donde:

$q_e$  = cantidad de metal adsorbido en el equilibrio (mg/g)

$q_t$  = cantidad de metal adsorbido en cualquier instante (mg/g)

$t$  = tiempo (minutos)

$k_1$  = constante de velocidad de seudoprimer orden ( $s^{-1}$ )

$k_2$  = constante de velocidad de seudosegundo orden (g/mg-s)

$k_d$  = constante de velocidad de difusión intrapartícula (mg/g  $s^{1/2}$ )

$\alpha$  = velocidad de sorción inicial (mg/g s)

$\beta$  = constante de desorción (mg/g)

$C_e$  = concentración del soluto en el equilibrio (mg/L)

$h$  = velocidad inicial de adsorción (mol/g s)

$m$  = masa de adsorbente (g)

$\lambda$  y  $k_o$  = constantes del sistema de Bangham

$k_{fq}$  = constante de velocidad de difusión en la película del líquido ( $s^{-1}$ ).

#### Metodología para el estudio termodinámico de la adsorción

En el análisis termodinámico, se preparan cinco diluciones de diferente concentración del ion objeto de estudio, determinadas por EAA ( $Cu^{2+}$ ) en solución acuosa. Se toma 40 mL y se pone en contacto durante 30 min (el cual se determina por el estudio cinético), con 0,2 g de dióxido de silicio (tamaño de grano de 0,125 mm de diámetro) con agitación de 300 rpm; luego se filtra, y se determina la concentración final por EAA. Finalmente se realiza el análisis estadístico de los modelos termodinámicos.

**Modelos termodinámicos**

**Modelo de Freundlich /18/**

$$\ln q_t = m \ln C_t + \ln b \quad (13)$$

**Modelo de Langmuir-Freundlich /18/**

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_{L-F} b C_t^n} + \frac{1}{b} \quad (14)$$

**Modelo de Dubinin-Raduskevich /19/**

$$\ln q_t = \ln q_e - \beta E^2 \quad (15)$$

$$E = RT \ln [1 + (1/C_t)] \quad (16)$$

**Modelo de Toth /20/**

$$q_t = \frac{q_i^n C_t}{\left[ \left( \frac{1}{K_t} \right) + C_t^n \right]^{\frac{1}{n}}} \quad (17)$$

**Modelo de Brunauer, Emmett, Teller /22/**

$$\frac{C_e}{q_t(C_o - C_e)} = \frac{1}{q_m K_B} + \frac{(K_B - 1)}{q_m K_B} * \frac{C_e}{C_o} \quad (18)$$

**Modelo Combinado /20/**

$$q_t = \frac{b q_i C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + b C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (19)$$

**Modelo de Langmuir /21/**

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_L b_L C_t} = \frac{1}{b} \quad (20)$$

donde:

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g)

$q_e$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg/g)

$C_e$ : concentración de equilibrio de la disolución (mg/L)

$C_t$ : Concentración de soluto en solución en el tiempo (mg/L)

m : constante

b: constante

K: constante de adsorción

n: constante cuyo valor varía (1.5, 1.6, 1.7, 1.8)

E: Potencial de Polanyi

$\beta$ : Coeficiente relativo a la energía de adsorción

**Resultados y discusión**

**Síntesis y caracterización**

**Síntesis del dióxido de silicio**

La ecuación del modelo ajustado es:

$$m = -1,5754 + 0,6838X_1 + 0,315X_2 - 0,018X_3$$

Para que exista una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95,00 %, el valor-P en la tabla ANOVA debe ser menor o igual que 0,05. La variable que guarda mayor relación con la masa del dióxido de silicio es la concentración del silicato de sodio con un valor-P de 0,000 2.

El estadístico  $R^2$  indica que el modelo así ajustado explica 97,78 % de la variabilidad en m. El estadístico  $R^2$  ajustada, que es más apropiada para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 96,11 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,330 7. El error absoluto medio (MAE) de 0,19 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (1,80) examina los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en el que se presentan en el archivo de datos. Puesto que el valor-P (0,300 3) es mayor que 0,05, no hay indicación de una autocorrelación serial en los residuos con un nivel de confianza del 95,0 %.

**Caracterización cualitativa del dióxido de silicio**

En el análisis infrarrojo cualitativo del dióxido de silicio (figura 1) se observan oscilaciones menores de 1 200  $cm^{-1}$  correspondientes al tetraedro interno

(insensible a la estructura), la banda de 1 200-1 300  $\text{cm}^{-1}$  se debe a los enlaces entre tetraedros, y las bandas de 1 700 y 3 469,12  $\text{cm}^{-1}$  al agua estructural. En el caso del dióxido de

silicio dopado con iones potasio se observan las mismas bandas, por lo que se supone no existan enlaces entre el potasio-oxígeno, ni potasio-silicio.

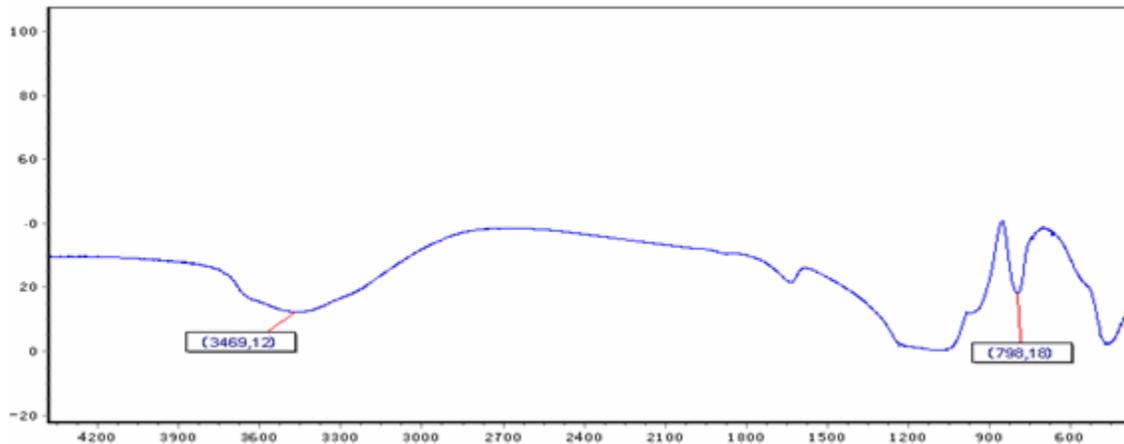


Fig. 1 Espectro IR del dióxido de silicio.

En el análisis térmico diferencial se observa que hay pérdida del agua zeolítica sin cambio en la estructura.

Con el difractograma de rayos-X se comprueba que la estructura del dióxido de silicio es amorfa, ya que no se observan picos que indiquen cristalinidad.

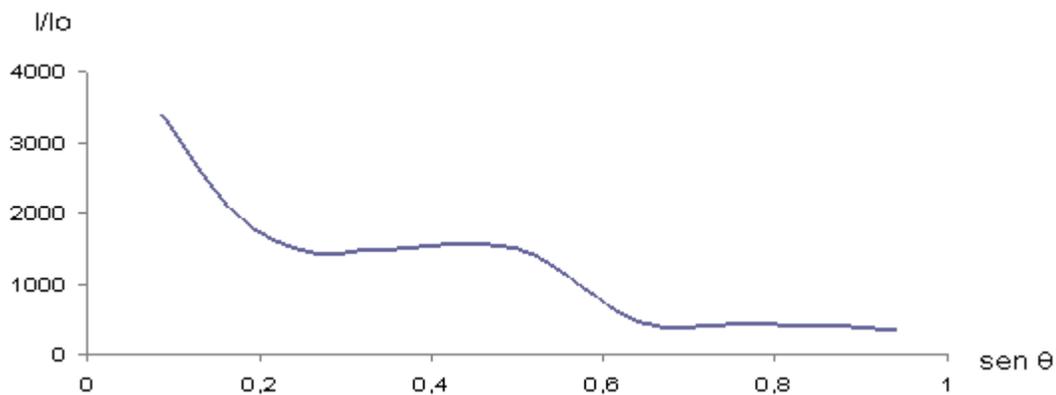


Fig. 2 Difractograma de rayos-X.

**Propiedades físicas del dióxido de silicio**

TABLA 3. DENSIDADES

Parámetro	X	S <sup>2</sup>	S	ΔX
$d_{\text{picrométrica}}(\text{SiO}_2)$	1,55	1,55	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
$d_{\text{aparente}}(\text{SiO}_2)$	0,14	0,14	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
$d_{\text{estructural}}(\text{SiO}_2)$	0,28	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Con estos valores de las densidades se determinan otras propiedades que se muestran en la tabla (4).

TABLA 4. OTRAS PROPIEDADES

Parámetro	SiO <sub>2</sub>
Porosidad (%)	99,11
Compresibilidad (%)	57,06
Tortuosidad (g/L)	1,86
Difusividad efectiva ( $\text{g} \cdot \text{mm}^2/\text{s}$ )	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Difusividad teórica ( $\text{g} \cdot \text{mm}^2/\text{s}$ )	$8,76 \cdot 10^{-4}$

Como se puede apreciar en la tabla, el dióxido de silicio presenta una elevada porosidad, lo que da una medida de la elevada rugosidad y capilaridad del material. La compresibilidad demuestra el alto grado de compactación del dióxido de silicio, llegando a reducir su volumen original a la mitad. Los valores de tortuosidad reflejan un alto grado de desorden de los canales y superficie del sólido. La velocidad de flujo es cero, manifestación de la alta adherencia de los granos del dióxido de silicio.

**TABLA 5. RESISTENCIA QUÍMICA**

Reactivos	$\Delta m(\text{SiO}_2)$	% pérdida
HCl 30%	0,046	9,2
NaClO	0,054	10,78
NaCl	0,063	12,5
NaOH	0,055	10,56
HCl diluido	0,062	6,19

Como se observa en la tabla (5), no hay una disminución apreciable de masa del material, o sea es resistente ante la acción de estos medios.

**Estudio cinético y difusivo de la adsorción**

**Estudio cinético y difusivo de la adsorción del  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$**

Al evaluar los modelos cinéticos y difusivos, como indica la tabla (6), los que mayor ajuste bilineal presentan son el de pseudosegundo orden y difusión en la película líquida.

**TABLA 6. MODELOS CINÉTICOS Y DIFUSIVOS DE ADSORCIÓN**

Modelos	R <sup>2</sup>
SPO	0,941 3
SSO	0,998 6
E	0,982 5
DI	0,877 6
DPL	0,941 3

La ecuación de la recta nos permite determinar la constante de velocidad de la adsorción ( $k_2=2,87 \cdot 10^{-3} \text{g/mg min}$ ), el tiempo de vida media ( $t_{1/2}=19,44 \text{ min}$ ) y la velocidad inicial de sorción ( $h_2=0,92 \text{ mg/g min}$ ).

Del modelo de difusión en la película líquida se tiene que  $k_{iq}$  es igual a  $0,092 8 \text{ mg/g min}$ .

**Estudio termodinámico de la adsorción**

De los modelos termodinámicos, el que mayor R<sup>2</sup> presenta es el de Toth con  $n=2$ , valor excesivamente alto para el análisis, y como dicho modelo se deriva del modelo de Langmuir se opta por este.

**TABLA 7. MODELOS TERMODINÁMICOS**

Modelos	R <sup>2</sup>
Langmuir	0,847 2
Freundlich	0,759 6
Langmuir-Freundlich	
n=1,6	0,877 3
n=1,7	0,923 8
n=1,8	0,881 5
n=2	0,883 8
n=3	0,880 4
Combinada	
n=1,5	0,814 3
n=1,6	0,809 1
n=1,7	0,804 4
BET	0,452 7
Dubinin-Raduskevich	0,694 6
Toth	
n=1,5	0,905
n=1,6	0,914 7
n=1,7	0,923 8
n=1,8	0,92
n=2	0,946 6

**Conclusiones**

1. Con el diseño de experimento de la síntesis, se demostró que el rendimiento depende de la concentración del silicato de sodio, a un nivel de confianza del 95 %. El análisis cualitativo de este sólido confirmó que es amorfo, y puede ser sometido a altas temperaturas sin cambio en la estructura.

2. El dióxido de silicio es un sólido resistente al ataque químico de índole corrosiva, oxidante, ácida y básica.

**3. Según los coeficientes de correlación bilineal, la cinética de la adsorción de los iones mostraron una tendencia a ajustarse al modelo cinético de seudosegundo orden. El modelo de Langmuir es el que mejor describe el proceso termodinámico de adsorción.**



## Bibliografía

1. TERRERO, A. "Estudio de los elementos antropogénicos que alteran la calidad de las aguas subterráneas de los sedimentos aluviales de las terrazas del río Moa", XXIII Congreso de AIDIS. La Habana, 1992, p. 396-406.
2. AKSU, Z. T. Sevilay. "Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch. System". Effect of Temperature. *Process Biochemistry* 36: p.431-439, 2000.
3. CAO VÁZQUEZ, R. *et al.* *Manual de prácticas de laboratorio de compuestos de coordinación*. Editorial ENSPES. Ciudad de la Habana, 1986, p. 34.
4. DEPARTAMENTO DE SALUD Y SERVICIOS HUMANOS de EE.UU. "Reseña Toxicológica del Cobalto". Atlanta, G. A: Servicio de Salud Pública, Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2004.
5. ALAN DYER, K. J. W. "Cation diffusion in the Natural Zeolite Clinoptilolite," *Thermochimica Acta*, agosto 1999.
6. ALBIANO, D. N. F. *Toxicología Laboral*. 2006.
7. LÓPEZ PLANES, R. *Diseño estadístico de experimentos*. Editorial Científico Técnica. La Habana, 1988.
8. FICK'S, A. "Fick's Just Law States that the Sate of Disspersion of a Fluid is Proportional to it's Concentration Gradient". 102/401, 1980.
9. LLÓPIZ YUREL, J. C. *Análisis Térmico*. Ciudad de la Habana.1986. Editorial Pueblo y Educación, p 147.
10. LLÓPIZ YUREL J, C., M. M. ROMERO RAMÍREZ, A. VIKTORERO RODRÍGUEZ. *La difracción de los rayos X por los cristales*. Ciudad Habana, 1986. Ediciones ENSPES. p. 141.
11. IRAIZOZ COLARTE, A. B., O. Bilbao, M. A. Barrios. *Manual de prácticas de laboratorio de tecnología farmacéutica. II*. Ediciones ENSPES. 1987. La Habana.p. 98-111.
12. SPYSKY, M., BUSZEWSKI, A. P. TERZYK, Namiesnik. "Study of Selection Mechanism of Heavy Metal (Pb (II), Cu (II), Ni (II) and Cd (II) Adsorption in Clinoptilolite". *Colloid and Interface Science* 304, 2006, p. 21-28
13. ILER, K. R. "The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface". *Properties and Biochemistry*, 1979, N. Y. Wiley, p. 217.
14. AZIZIAN, S. "Kinetic Models of Sorption a Theoretical Analysis". *Journal Colloid and Interface Science*. 2004, 276: p. 47-52.
15. BAIRD, E. F. a. C. *Environmental Chemistry*. New York, EEUU, 1998.
16. HO, Y. S.; G. Mc KAY. "The Sorption of Lead (II) Ions on Peat." *Water Research*, 1999, 33: p.578-584.
17. BAIRD, E. F. a. C. *Op. Cit*.
18. AHARONY, S. S.; E. HEFFEH; J. CHEN. "Bangham's Equation." *Technal. Brotechol*, 1979.
19. CREELMAN, R., A.; W. C. R. "A Scanning Electron Microscope Method for Automated, Quantitative Analysis of Mineral Matter in Coal". *Int. J. Coal Geol.* 30(3): p. 249-269, 1996.
20. DUBININ, M.M. *Proceedings International Symposium on Pure Structure and Properties of Materials*. Ed. S. Modry, Prague, 1973, 4, 627.
21. IGWE, J. C. "A Bioseparation Process for Removing Heavy Metals from Waste Using Biosorbents." *African Journal of Biotechnology*. 5(12): p.1167-1179, 2006.