

## INTERCAMBIO IÓNICO DE PLATA (I) EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE CLINOPTILOLITA

Roberto LEYVA RAMOS<sup>1,2</sup>, Nahum Andrés MEDELLÍN CASTILLO<sup>1</sup>,  
Rosa María GUERRERO CORONADO<sup>1</sup>, María Selene BERBER MENDOZA<sup>1</sup>,  
Antonio ARAGÓN PIÑA<sup>1</sup> y Araceli JACOBO AZUARA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava 6, San Luis Potosí 78210, SLP, México, correo electrónico: rlr@uaslp.mx

<sup>2</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa de San José, Col. Lomas 4a Sección, San Luis Potosí 78216, SLP, México

*(Recibido octubre 2005, aceptado diciembre 2005)*

Palabras clave: Ag(I), clinoptilolita, intercambio iónico, plata, zeolita natural

### RESUMEN

Los datos experimentales de las isotermas de intercambio de plata sobre clinoptilolita a diferentes valores del pH y a diversas temperaturas se obtuvieron en un intercambiador experimental de lote. El efecto del pH se estudió determinando la isoterma a pH de 3, 5 y 7 y se encontró que la capacidad de la clinoptilolita para intercambiar Ag(I) sólo depende levemente del pH. Además, se investigó el efecto de la temperatura en la isoterma de intercambio y se notó que la capacidad de intercambio no varió significativamente aumentando la temperatura de 25 a 35 °C, pero aumentó alrededor de 1.5 veces cuando la temperatura se redujo de 25 a 15 °C. La capacidad de intercambio real es casi la mitad de la capacidad de intercambio teórico y el triple de la capacidad de intercambio catiónico externo y representa el 70 % de la capacidad de intercambio catiónico experimental.

Key words: Ag(I), clinoptilolite, ion exchange, natural zeolite, silver

### ABSTRACT

The ion exchange isotherm data for silver on clinoptilolite were obtained in an experimental batch adsorber at different pH values and temperatures. The effect of pH was studied by determining the isotherm at pH of 3, 5 and 7 and it was found that the exchange capacity of clinoptilolite for Ag(I) was slightly dependent upon the solution pH. The effect of temperature on the ion exchange isotherm was also investigated and it was noticed that the exchange capacity did not vary significantly when the temperature was increased from 25 to 35 °C, but the capacity was increased about 1.5 times when the temperature decreased from 25 to 15 °C. The real exchange capacity is almost half the theoretical exchange capacity and threefold the external cationic exchange capacity, and represents 70 % of the experimental cationic exchange capacity.

---

## INTRODUCCIÓN

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos microporosos con estructuras bien definidas que constan de un andamiaje formado por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  unidos a través de los átomos de oxígeno (Dyer 1988). El andamiaje contiene canales y cavidades con dimensiones moleculares de 3 a 10 Å ocupadas por cationes metálicos alcalinos y alcalinotérreos (Na, K, Ca, Mg) y moléculas de agua. Estos cationes tienen gran libertad de movimiento y pueden ser intercambiados por otros cationes (Bosch y Schifter 1997).

En los últimos años, el consumo de zeolitas naturales ha crecido debido principalmente a la demanda de materiales baratos para aplicaciones como intercambiadores iónicos y adsorbentes. Las zeolitas tienen importantes aplicaciones industriales como desecantes o deshidratantes debido a su gran afinidad por el agua, como tamices moleculares porque sus canales y cavidades sólo permiten el paso de moléculas de un determinado tamaño, y como intercambiadores iónicos por sus sitios catiónicos. Además, se emplean en menor proporción como aditivos en alimentos para animales, como mejoradores de suelo en la agricultura debido a que incrementan la retención de nitrógeno y de la humedad de los suelos y como catalizadores en los procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina (Giannetto 1990).

Varias zeolitas naturales se han usado como intercambiadores iónicos en la remoción de iones amonio de aguas residuales, de iones de cesio y estroncio de desechos radioactivos y de metales pesados en aguas residuales industriales (Kesraoui-Ouki *et al.* 1994, Leyva *et al.* 2001, Leyva *et al.* 2004). La clinoptilolita es la zeolita que más se ha estudiado como material de intercambio iónico y se usa comercialmente en el tratamiento de aguas residuales industriales y municipales para disminuir la concentración del nitrógeno amoniacal (Klieve y Semmens 1980).

La plata es un metal precioso que se usa en joyería, platería y en la industria de alimentos; además, se aplica como antiséptico. Las aleaciones de plata se emplean como amalgamas dentales y para fabricar cojinetes y pistones de motores. Es importante puntualizar que la cantidad de residuos solubles de plata que resultan del uso como metal sólido es mínima. Los usos más comunes de las sales de plata (nitrato de plata) son en porcelana, fotografía, electroplateado y manufactura de tintas. Las dos principales fuentes de residuos solubles de plata son la fotografía y la industria de electroplateado (Patterson 1975).

Las principales razones para recuperar plata presente en licores y aguas residuales industriales son:

1) La plata es un recurso no renovable, 2) La recuperación es rentable ya que la plata recuperada se puede recircular, y 3) Las descargas residuales conteniendo plata son muy tóxicas para los seres vivos y los niveles de plata en descargas industriales están reguladas por la legislación ambiental.

La selección del método de recuperación o separación de plata depende principalmente de su concentración y de las características de la solución. En el caso de soluciones diluidas se recomienda la remoción por medio de intercambio iónico sobre resinas poliméricas y ósmosis inversa. La precipitación química usando  $\text{Na}_2\text{S}$  como agente precipitante, la electrodeposición en cátodos de acero y la cementación usando acero esponja son procesos muy usados para recuperar la plata de soluciones concentradas (Habashi 1970, Brooks 1991).

Hasta la fecha, se han reportado muy pocos estudios en relación al intercambio de  $\text{Ag(I)}$  en soluciones diluidas sobre zeolitas naturales (Rustamov y Makhmudov 1988, Top y Ulku 2004). Por otro lado, no se ha investigado el efecto del pH y de la temperatura de la solución en la isoterma de intercambio de  $\text{Ag(I)}$  sobre zeolita natural. Estos factores, especialmente el primero, juegan un papel muy importante en el intercambio de metales pesados sobre zeolitas naturales. Es de esperarse que  $\text{Ag(I)}$  se intercambie sobre zeolitas naturales ya que éstas son intercambiadores catiónicos.

El objetivo del presente trabajo fue investigar el intercambio de iones  $\text{Ag(I)}$  en solución acuosa sobre clinoptilolita y analizar el efecto del pH y de la temperatura sobre la isoterma de intercambio. Además de evaluar y comparar las diferentes capacidades de intercambio catiónico de la clinoptilolita.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En este estudio se utilizó una muestra de material zeolítico colectada en un yacimiento localizado en el estado de San Luis Potosí y fue denominada por el proveedor como TAM-2. La muestra de mineral zeolítico se trituró y molió en un molino de barras. Enseguida, las partículas con diámetro promedio de 0.418 mm se lavaron varias veces con agua desionizada y se secaron en una estufa a 110 °C durante 24 horas.

Las concentraciones de Ag, Ca, K, Na y Mg en solución acuosa se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica.

La capacidad de intercambio catiónico experimental (CIC-Exp) se determinó por el procedimiento que se describe a continuación (Li y Bowman

1997). Se pesaron 0.5 g de zeolita TAM-2, se contactaron con 50 mL de una solución 1 N de acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) por 24 horas y la zeolita se separó por decantación. Esta etapa se efectuó tres veces. Enseguida, la zeolita saturada con Na se lavó tres veces con alcohol isopropílico para eliminar los residuos de acetato de sodio. Luego, la zeolita lavada se contactó con 50 mL de una solución 1 N de acetato de amonio durante 24 horas y la solución se separó por decantación. Esta etapa se repitió dos veces más.

Las soluciones de las tres decantaciones se colectaron en un mismo matraz volumétrico de 250 mL, se aforó con agua desionizada y luego se determinó la concentración de los iones Na. La CIC-Exp se estimó con la ecuación siguiente:

$$\text{CIC-Exp} = \frac{[\text{Na}] \times 0.250}{m \times \text{PEq}} \quad (1)$$

donde [Na] corresponde a la concentración de Na, m es la masa de zeolita y PEq es el peso equivalente del Na.

El procedimiento para determinar la capacidad de intercambio catiónico externa (CIC-Externa) es el mismo que se usó para determinar la CIC-Exp, excepto que en este caso, en lugar del acetato de amonio se utilizó una solución 0.1 N del surfactante hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). La CIC-Externa también se calculó con la ecuación (1).

Los datos experimentales de la isoterma de intercambio iónico se obtuvieron en un intercambiador de lote que consistió en un frasco color ámbar de 500 mL, al que se le agregaron 250 mL de una solución de Ag(I) con una concentración inicial entre 10 y 1000 mg/L. Enseguida, el pH de la solución de Ag(I) se ajustó a un cierto valor adicionando soluciones 0.01 N de  $\text{HNO}_3$  ó  $\text{NaOH}$ , según fuera el caso, y se tomó una muestra inicial de 20 mL para corroborar la concentración inicial.

El intercambiador se sumergió parcialmente en un baño de temperatura constante. Posteriormente, una bolsa de malla de nylon conteniendo 0.8 ó 1 g de zeolita se colocó dentro de la solución del intercambiador. La solución se mantuvo en agitación continua por medio de una barra de agitación recubierta de teflón que es accionada por una placa de agitación. El pH de la solución se midió periódicamente por medio de un potenciómetro y en caso necesario se ajustó adicionando soluciones 0.01 N de  $\text{HNO}_3$  ó  $\text{NaOH}$ . La solución se muestreó cada cierto tiempo y se determinó la concentración de Ag. La solución y zeolita se dejaron en contacto hasta que alcanzaron el equilibrio,

que sucedió cuando las concentraciones de dos muestras sucesivas ya no variaron significativamente entre sí. En promedio, el equilibrio se alcanzó en un lapso de 10 días. La masa de Ag intercambiada se estimó por medio de un balance de masa de Ag.

Los balances de masa de los iones que se intercambiaron de la zeolita a la solución y viceversa se determinaron por un procedimiento muy similar al empleado para determinar la isoterma de adsorción. Una solución de Ag de una determinada concentración inicial preparada con agua desionizada se transfirió a un adsorbedor, se midió el pH inicial y se tomó una muestra de la solución para corroborar las concentraciones iniciales de Ag, Ca, K, Na y Mg presentes en la solución. Enseguida, una bolsa de malla de nylon conteniendo una cierta masa de zeolita se agregó a la solución y se dejaron en contacto tiempo suficiente (7 días) para que se alcanzara el equilibrio. Durante este tiempo no se ajustó el pH de la solución ni se tomaron muestras de la solución. Una vez que se alcanzó el equilibrio se midió el pH final de la solución y se tomó una muestra de la solución para determinar las concentraciones finales de Ag, Ca, K, Na y Mg en la solución. La concentración del ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  se evaluó a partir del pH de la solución. La masa de cada ion intercambiado se calculó por medio de un balance de masa que se representa por medio de la ecuación siguiente:

$$\text{Masa de Ion Intercambiado} = V(C_0 - C_f) \quad (2)$$

donde  $C_0$  y  $C_f$  son las concentraciones inicial y final, respectivamente, del ion en solución y V es el volumen de la solución en el adsorbedor.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de la zeolita TAM-2

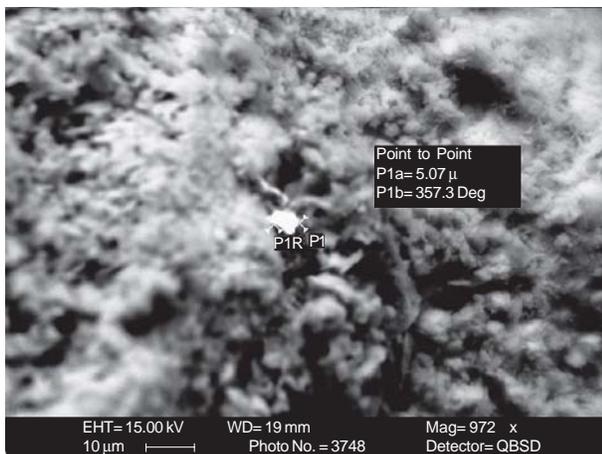
La zeolita natural TAM-2 se caracterizó en un estudio anterior de Leyva Ramos *et al.* (2001) y un análisis por difracción de rayos X reveló que está constituida principalmente por clinoptilolita y contiene también calcita, cuarzo y algunos feldespatos como microclinas, albita y anortoclasa. Sus propiedades de textura y fisicoquímicas se muestran en el **cuadro I**. Los valores de estas propiedades están dentro del intervalo de valores reportados para clinoptilolitas por otros investigadores (Blanchard *et al.* 1984, Lieu *et al.* 1988, Ackley y Yang 1991, Bernal y López 1993, Kesraoui-Ouki *et al.* 1994, Curkovic *et al.* 1997, Leyva *et al.* 2001).

**CUADRO I.** PROPIEDADES DE TEXTURA Y FISCO-QUÍMICAS DE LA ZEOLITA TAM-2 (Leyva *et al.* 2001)

Propiedad	Valor
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	22.2
Diámetro promedio de poros (nm)	8.95
Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0.05
Relación molar (Si/Al)	6.89
Densidad del sólido (g/cm <sup>3</sup> )	2.32
Capacidad de intercambio teórica (meq Al/g)	1.88

### Caracterización de la zeolita TAM-2 saturada con plata

La superficie de las partículas de zeolita saturada con plata se analizó con un microscopio electrónico de barrido. Antes del análisis, las partículas de zeolita se lavaron sumergiéndolas en agua desionizada durante 10 segundos para evitar que la Ag se desadsorba, y se secaron en una estufa a 110 °C durante 24 horas. Se observó que las formas y tamaños de las partículas no son uniformes y que su superficie es irregular. En todas las partículas de zeolitas saturadas con plata se notaron regiones más brillantes que correspondían a oclusiones o cristales de plata. Estas oclusiones no se observaron en las partículas de zeolita sin plata. La plata se identificó por fluorescencia de rayos X por medio de la sonda que tiene el microscopio electrónico de barrido. En la **figura 1** se muestra la superficie de una partícula de clinoptilolita saturada con Ag y se nota una oclusión o cristal de Ag. La morfología de esta oclusión correspondió a la forma metálica de la Ag.



**Fig. 1.** Fotomicrografía de la superficie de una partícula de la zeolita TAM-2 saturada con Ag

### Isotermas de intercambio iónico

Los datos experimentales de equilibrio del intercambio de Ag(I) se ajustaron con las isotermas de Langmuir y Freundlich que se representan matemáticamente como:

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (3)$$

$$q = kC^{1/n} \quad (4)$$

donde C es la concentración de Ag en el equilibrio, k es la constante de la isoterma de Freundlich, K es la constante de la isoterma de Langmuir relacionada con la entalpía de adsorción, n es la constante de la isoterma de Freundlich, q es la cantidad de Ag intercambiada por unidad de masa del adsorbente y  $q_m$  es la constante de la isoterma de Langmuir que representa la máxima cantidad de Ag que se intercambia.

Las constantes de estas isotermas se estimaron utilizando un método de mínimos cuadrados basado en el algoritmo de optimización de Rosenbrock-Newton, que minimiza la función objetivo siguiente:

$$R = \sum_{i=1}^N (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2 = \text{Mínimo} \quad (5)$$

donde N es el número de datos experimentales,  $q_{\text{cal}}$  representa la cantidad de Ag adsorbida que se calcula con la isoterma y  $q_{\text{exp}}$  es la cantidad de Ag adsorbida que se determinó experimentalmente.

Además, se evaluó el porcentaje de desviación promedio para cada isoterma usando la ecuación siguiente:

$$\%D = \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \right) \times 100\% \quad (6)$$

Los valores de las constantes de estas isotermas, así como los porcentajes de desviación se muestran en el **cuadro II**.

Se consideró que la isoterma de Langmuir es la que ajustó mejor los datos ya que en todos los casos presentó menor porcentaje de desviación que la de Freundlich (**Cuadro II**). La isoterma de Freundlich no se debe aplicar al intercambio iónico sobre zeolitas porque en esta isoterma la masa del ion intercambiado sobre la zeolita crece continuamente al aumentar la

**CUADRO II.** VALORES DE LAS CONSTANTES DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR Y FREUNDLICH

Temperatura (°C)	pH	$q_m$ (meq/g)	Langmuir		$k$ (meq <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> /g)	Freundlich	
			K (meq/L)	% D (meq/L)		n	% D
25	3	0.952	0.255	4.23	0.288	2.11	4.44
	5	0.762	0.462	11.4	0.223	1.94	15.4
	7	0.854	0.348	13.1	0.234	2.11	16.9
15	5	1.295	0.373	7.94	0.329	3.24	15.6
35	5	1.138	0.201	4.72	0.203	1.71	6.35

concentración del ion; esto no puede ocurrir en las zeolitas ya que su número de sitios catiónicos es limitado, dependiendo del número de átomos de aluminio presente en el esqueleto estructural.

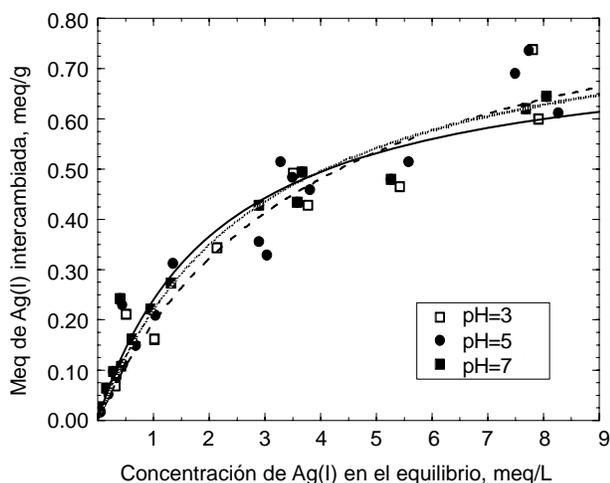
En varios trabajos se ha reportado que el equilibrio de intercambio iónico en las zeolitas naturales se puede representar por la isoterma de Langmuir (Weber *et al.* 1983, Lieu *et al.* 1988, Al-Haj Ali y El-Bistawi 1997, Soupioni *et al.* 1999, Leyva *et al.* 2004). Esta isoterma interpretó satisfactoriamente los datos experimentales ya que se supone que los cationes metálicos se intercambian sobre los sitios catiónicos de la zeolita natural.

### Efecto del pH en la isoterma de intercambio de Ag(I)

Este efecto se estudió determinando la isoterma a pH de 3, 5 y 7 y los resultados se muestran en la **figura 2**. La isoterma de intercambio de Ag(I) no se determinó a pH mayor de 7 ya que se notó visualmente que la Ag(I) se comienza a precipitar como

AgOH. Es importante mencionar que no se efectuaron experimentos a pH menores de 3 ya que la zeolita TAM-2 se empieza a desaluminizar a pH cercanos a 2 (Berber Mendoza 2005). Se puede observar que la capacidad de la clinoptilolita para intercambiar Ag(I) depende muy levemente del pH de la solución.

La máxima masa de Ag intercambiada sobre la zeolita TAM-2 corresponde a  $q_m$  de la isoterma de Langmuir. Los valores de  $q_m$  en el **cuadro II** revelan que a pH de 3 se presenta la máxima capacidad de adsorción y la variación entre el máximo y mínimo valores de  $q_m$  es cercana a 10 %. Este comportamiento se puede explicar suponiendo que la clinoptilolita es mucho más selectiva por los iones  $Ag^+$  que por los iones  $H_3O^+$  y por lo tanto, los iones  $H_3O^+$  no compiten con los iones  $Ag^+$  por los sitios catiónicos de la zeolita TAM-2. En otras palabras, la cantidad de iones  $Ag^+$  intercambiados sobre la zeolita TAM-2 es considerablemente mayor que la cantidad de iones  $H_3O^+$  intercambiados. Esto se corroboró realizando balances de masa de los iones  $Ag^+$  y  $H_3O^+$  intercambiados de la solución a la zeolita y los resultados se discuten posteriormente.

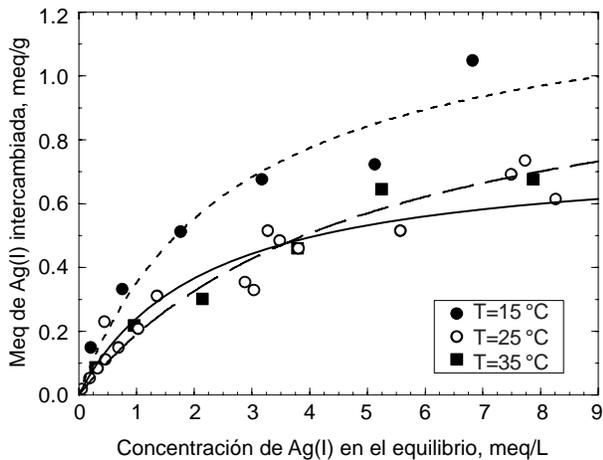


**Fig. 2.** Efecto del pH en el intercambio de Ag(I) sobre clinoptilolita a T=25 °C

### Efecto de la temperatura en la isoterma de intercambio iónico de Ag(I)

En la **figura 3** se exhibe el efecto de la temperatura en la isoterma de intercambio a las temperaturas de 15, 25 y 35 °C y a pH de 7. Se observó que la capacidad de adsorción no es influenciada por la temperatura cuando esta aumentó de 25 a 35 °C, mientras que la capacidad de intercambio de la zeolita TAM-2 se incrementó en promedio 1.4 veces disminuyendo la temperatura de 25 a 15 °C.

Este comportamiento se puede explicar porque los iones  $Ag^+$  poseen más energía cuando la temperatura se incrementa. De esta manera, los iones  $Ag^+$  requieren de más energía para intercambiarse y por esto, se intercambian menos iones al aumentar la temperatura. Otra posible explicación es que la reacción de intercambio iónico sea exotérmica. Está bien fun-



**Fig. 3.** Efecto de la temperatura en el intercambio de Ag(I) sobre clinoptilolita a pH=5

damentado que en una reacción química exotérmica, la formación de productos se favorece con la disminución de la temperatura. Es decir que el intercambio de Ag<sup>+</sup> sobre la zeolita TAM-2 se incrementa al reducir la temperatura.

**Balance de masa de iones intercambiados**

Los resultados del balance de masa de los iones que se intercambiaron, se muestran en el **cuadro III**. Los iones totales que se transfieren de la solución a la zeolita (Ag<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>) no corresponden a los iones totales que se intercambian de la zeolita a la solución (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup> y Mg<sup>+2</sup>). Se puede observar que el ion que más se intercambió de la zeolita a la solución es el Na<sup>+</sup> porque se encuentra en mayor cantidad en la zeolita TAM-2 que los otros iones intercambiables (Leyva Ramos *et al.* 2001). Los miliequivalentes de iones intercambiados de la zeolita a la solución es siempre mayor que los miliequivalentes de iones intercambiados de la solución a la zeolita. Los miliequivalentes de iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> intercambiados de la solución a la zeolita se pueden considerar insignificantes con respecto a la de los iones Ag(I). En promedio por cada

miliequivalente de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> que se intercambia sobre la zeolita se intercambian 200,000 miliequivalentes de Ag<sup>+</sup>. Esto significa que la clinoptilolita es mucho más selectiva por los iones Ag<sup>+</sup> que por los iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Resultados similares fueron reportados por Leyva-Ramos *et al.* (2004) para el intercambio de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sobre la clinoptilolita.

**Capacidad de intercambio de la zeolita TAM-2**

La capacidad de intercambio de una zeolita depende de la cantidad de tetraedros de aluminio [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> que están en el esqueleto estructural de la zeolita. Estos tetraedros están cargados negativamente por el desequilibrio de carga de los átomos de Al. En estos tetraedros se intercambian los cationes y por esto se conocen como sitios catiónicos. La capacidad de intercambio catiónica teórica (CIC-Teórica) de una zeolita se refiere a la cantidad total de estos sitios catiónicos presentes en el esqueleto estructural de esa zeolita. La CIC-Teórica se estimó evaluando la cantidad de aluminio presente en la zeolita por medio de la ecuación siguiente:

$$CIC - Teórica = \frac{\text{meq de Al}}{\text{masa de zeolita}} \tag{7}$$

El valor de la CIC-Teórica es de 1.88 meq/g y se muestra en la **figura 4**. Este valor está dentro del intervalo de valores de CIC-Teórica reportados para clinoptilolitas por otros autores (Blanchard *et al.* 1984, Ackley y Yang 1991).

La CIC-Teórica de una zeolita natural no corresponde a la capacidad de intercambio catiónico real (CIC-Real) pero representa el valor máximo teórico de la capacidad de intercambio. En general, la CIC-Teórica es mayor que la CIC-Real por las razones siguientes: 1) No todos los sitios catiónicos son accesibles a los cationes, 2) No todos los cationes intercambiables presentes en las zeolitas pueden ser intercambiados, y 3) Se supone que todo el aluminio presente pertenece al esqueleto estructural de la zeolita

**CUADRO III.** BALANCE DE MASA DE IONES DURANTE EL INTERCAMBIO IÓNICO T=25 °C

Concentración inicial de Ag(mg/L)	pH inicial	Iones intercambiados de la solución a la clinoptilolita			Iones intercambiados de la clinoptilolita a la solución				
		Ag <sup>+</sup> (meq)	H <sup>+</sup> (meq)	Total (meq)	Na <sup>+</sup> (meq)	Ca <sup>+2</sup> (meq)	K <sup>+</sup> (meq)	Mg <sup>+2</sup> (meq)	Total (meq)
100	5.33	0.14	2x10 <sup>-6</sup>	0.14	0.60	0.042	0.15	0.01	0.80
500	5.45	0.39	1x10 <sup>-6</sup>	0.39	0.74	0.066	0.18	0.02	1.01
1000	5.39	0.65	2x10 <sup>-6</sup>	0.65	0.55	0.084	0.24	0.02	0.89

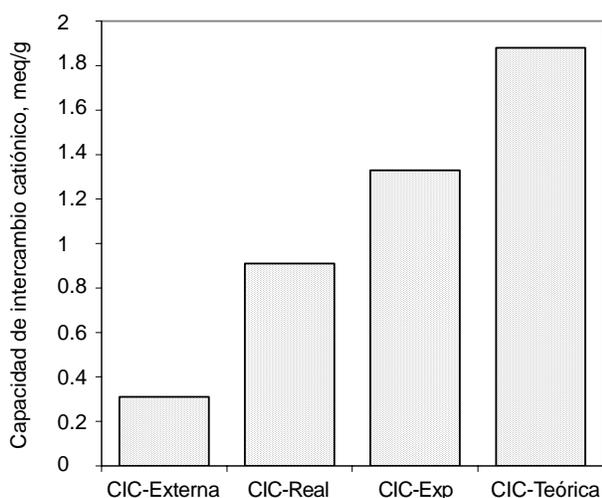


Fig. 4. Comparación de las capacidades de intercambio iónico de la zeolita TAM-2

pero puede ser de algunas impurezas cristalinas o amorfas presentes en la zeolita (Leyva Ramos *et al* 2001).

La CIC-Real de la zeolita corresponde a la máxima cantidad de Ag(I) que se puede intercambiar sobre la zeolita natural. En virtud de que los datos experimentales de equilibrio de intercambio se interpretaron con la isoterma de Langmuir, entonces  $q_m$  representa la CIC-Real. La CIC-Real depende ligeramente del pH y varió entre 0.815 y 0.910 meq/g (**Cuadro II**) que representa entre 43.3 y 48.8 % de la CIC-Teórica. Esto indica que los iones  $Ag^+$  se intercambiaron en menos de la mitad de todos los sitios catiónicos de la zeolita; es decir, que la mitad de los sitios son accesibles a los iones  $Ag^+$ .

En la determinación de la CIC-Externa los cationes del hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) no pueden penetrar dentro de las cavidades y canales del esqueleto estructural de la clinoptilolita debido a su tamaño molecular. Esto indica que los cationes de HDTMA se intercambiaron solamente sobre los sitios catiónicos de la zeolita que se encontraban en la superficie externa de la misma. Por lo anterior, la CIC-Externa es siempre mucho menor que las demás capacidades de intercambio.

Los valores de la CIC-Externa y la CIC-Exp de la zeolita TAM-2 son 0.3 y 1.3 meq/g, respectivamente. Haggerty y Bowman (1994) determinaron la CIC-Externa y CIC-Exp de una clinoptilolita por métodos similares a los empleados en este estudio y reportaron los valores de 0.15 y 0.50 meq/g, respectivamente. Como se nota la CIC-Externa de la zeolita TAM-2 es 2 veces mayor que el valor reportado para

una clinoptilolita, esto se puede deber a que la CIC-Exp de la zeolita TAM-2 es 2.6 veces mayor que la CIC-Exp de la clinoptilolita estudiada por Haggerty y Bowman (1994).

En la **figura 4** se muestran las capacidades de intercambio CIC-Exp, CIC-Externa, CIC-Real y CIC-Teórica. Se nota que la CIC-Real corresponde a un 70 % de la CIC-Exp. La diferencia entre la CIC-Real y la CIC-Exp se debe a que la primera se evaluó usando los iones  $Ag^+$  y la segunda con los iones  $NH_4^+$ . Los radios de hidratación de los iones  $NH_4^+$  y  $Ag^+$  son 0.331 y 0.341 nm, respectivamente (Nightingale 1959), entonces los sitios catiónicos son igualmente accesibles a los iones  $NH_4^+$  que a los iones  $Ag^+$ . Por lo tanto, la diferencia entre la CIC-Exp y la CIC-Real no se puede atribuir a la diferencia de tamaño de los iones. La explicación de este comportamiento se puede argumentar en que la clinoptilolita es más selectiva por los iones  $NH_4^+$  que por los iones  $Ag^+$ . Esto se comprobó comparando los valores de  $q_m$  reportados por Leyva-Ramos *et al.* (2004) para el intercambio de  $NH_4^+$  sobre TAM-2 y los valores de  $q_m$  presentados en este estudio para el intercambio de  $Ag^+$ , en promedio los iones  $NH_4^+$  se intercambian 2 veces más que los iones  $Ag^+$ . Este resultado revela que el valor de la CIC-Exp depende del catión que sea intercambiado en su determinación.

La CIC-Real es en promedio 3 veces más grande que la CIC-Externa, esto parece indicar que todos los sitios catiónicos de la zeolita localizados en la superficie externa de la zeolita se saturaron con  $Ag^+$ . En otras palabras, un 1/3 de los iones de  $Ag^+$  se intercambiaron sobre la superficie externa de la zeolita TAM-2 y el resto se intercambió sobre los sitios ubicados dentro de las cavidades y canales del esqueleto estructural de la zeolita.

## CONCLUSIONES

Los iones plata en soluciones acuosas se pueden remover eficientemente por medio de intercambio iónico sobre clinoptilolita natural.

Los datos experimentales de las isotermas de intercambio de Ag(I) se ajustaron bien por el modelo de Langmuir. El pH afectó muy levemente la isoterma de intercambio. Por otro lado, se encontró que la capacidad de intercambio de la clinoptilolita no es afectada cuando se aumenta la temperatura de 25 a 35 °C, pero la capacidad aumentó 1.4 veces reduciendo la temperatura de 25 a 15 °C. El balance de masa de los iones reveló que el ion  $Na^+$  se intercambió principalmente por el ion  $Ag^+$ . Además, el ion  $Ag^+$  se intercambió mu-

cho más selectivamente que el ion  $H_3O^+$  y esencialmente no compitió con el  $H_3O^+$  por los sitios catiónicos.

La CIC-Teórica es siempre mayor que la CIC-Real ya que no todos los sitios catiónicos de una zeolita están accesibles y disponibles para el intercambio iónico. El valor de la CIC-Exp es función del cation que se intercambie en su determinación y depende de la afinidad del catión por la zeolita. La CIC-Externa correspondió a la tercera parte de la CIC-Real.

### AGRADECIMIENTOS

Este estudio se realizó gracias el apoyo otorgado por la Secretaría de Investigación y Posgrado, UASLP, a través del Proyecto Atención Integral del Estudiante, No. de Convenio: C03-PIFI-11-1.1.

### REFERENCIAS

- Ackley M.W. y Yang R.T. (1991). Adsorption characteristics of high-exchange clinoptilolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2523-2530.
- Al-Haj Ali A. y El-Bistawi R. (1997). Removal of lead and nickel ions using zeolites tuff. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69, 27-34.
- Berber Mendoza M.S. (2005). Intercambio iónico de Cd(II) y Pb(II) sobre zeolitas naturales, Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
- Bernal M.P. y López Real J.M. (1993). Natural zeolite and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials. *Biores. Technol.* 61, 229-237.
- Blanchard G, Maunaye M. y Martin G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Wat. Res.* 18, 1501-1507.
- Bosch P. y Schifter I. (1997). *La zeolita-una piedra que hierva*. Fondo de Cultura Económica, México, D.F.
- Brooks C.S. (1991). *Metal recovery from industrial waste*. Ed. Lewis Publishers, Michigan.
- Curkovic L., Cerjan-Stefanovic S. y Filipan T. (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Wat. Res.* 31, 1379-1382.
- Dyer A. (1988). *An introduction to zeolite molecular sieves*. Wiley, Nueva York.
- Giannetto G. (1990). *Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Ed. Innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela.
- Habashi F. (1970). Principles of extractive metallurgy, Vol. 2, *Hydrometallurgy*. Gordon Breach Pub. Nueva York.
- Haggerty G.M. y Bowman R.S. (1994). Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environ. Sci. Technol.* 28, 452-458.
- Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C.R. y Perry R. (1994). Natural zeolite utilization in pollution control: a review of applications to metals' effluents. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 59, 121-126.
- Klieve J.R. y Semmens M.J. (1980). An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Res.* 14, 161-168.
- Leyva Ramos R., Sánchez Castillo M., Hernández Sánchez V. y Guerrero Coronado R.M. (2001). Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 17, 129-136.
- Leyva-Ramos R., Aguilar-Armenta G., González-Gutiérrez L., Guerrero-Coronado R.M. y Mendoza Barrón, J. (2004). Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, 651-657.
- Li Z. y Bowman R.S. (1997). Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2407-2412.
- Lieu K., Williford C.W. Jr. y Reynolds W.R. (1988). Cation exchange characteristics of gulf coast clinoptilolite. *Occurrence, properties and utilization of natural zeolites*. (D. Kalló, y H.S. Sherry, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungría, pp. 449-461.
- Nightingale E.R. (1959). Phenomenological theory of ion solvations. Effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem.* 63, 1381-1387.
- Patterson J.W. (1975). *Wastewater treatment technology*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, EUA.
- Rustamov S.M. y Makhmudov F.T. (1988). Concentration of silver and nickel ions from wastes on sodium-clinoptilolite. *Zh. Prikl. Khim.* 61, 34-37.
- Soupioti M., Symeopoulos B., Athanasiou A., Gioulis A., Koutsoukos P. y Tsolis-Katagas P. (1999). A preliminary study of mercury uptake by greek zeoliferous Rock. En: *Natural microporous in environmental technology* (P. Misaelides, F. Macasek, T.J. Pinnavaia y C. Collela, Eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, pp. 365-369.
- Top A. y Ulku S. (2004). Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity. *Appl. Clay Sci.* 27, 13-19.
- Weber M.A., Barbaruck K.A. y Westfall D.G. (1983). Ammonium adsorption by a zeolite in a static and dynamic system. *J. Environ. Qual.* 12, 549-552.