

REMOCIÓN DE METALES PESADOS DE SOLUCIÓN ACUOSA POR MEDIO DE CLINOPTILOLITAS NATURALES

Roberto LEYVA RAMOS, Marco Antonio SÁNCHEZ CASTILLO,
María Violeta HERNÁNDEZ SÁNCHEZ y Rosa María GUERRERO CORONADO

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

(Recibido febrero 2000, aceptado mayo 2001)

Palabras clave: clinoptilolita, intercambio iónico, remoción de metales, zeolita natural

RESUMEN

Se investigó el intercambio de algunos iones metálicos en solución acuosa sobre cuatro muestras de minerales zeolíticos, que se designaron como AK, Crem, TAM-1 y TAM-2. Estas muestras están constituidas principalmente por la zeolita natural que se conoce como clinoptilolita. Primeramente se analizó el intercambio de los iones As(III), Fe(II), Hg(II) y Cr(VI), que fue muy ligero sobre las muestras de zeolitas. Para los iones metálicos Cr(III), Pb(II), Cd(II) y Zn(II) se reportaron porcentajes de remoción que varían de 3.82 a 74.5 % y se concluyó que estos iones se intercambiaron mucho más que los otros iones. Las capacidades de intercambio de las zeolitas por los iones Pb(II) y Cd(II) decrecen en el orden siguiente: TAM-2 > TAM-1 > Crem > AK; para los iones Zn(II): TAM-1 > TAM-2 ≈ Crem > AK; y para los iones Cr(III): Crem > TAM-1 ≈ TAM-2 > AK.

Key words: clinoptilolite, ion exchange, metals removal, natural zeolite

ABSTRACT

The ionic exchange of some metallic ions in aqueous solutions onto four zeolitic mineral samples which were named as AK, Crem, TAM-1 and TAM-2 was investigated. These samples are constituted mainly of natural zeolite known as clinoptilolite. Firstly, the ion exchange of As(III), Fe(II), Hg(II) and Cr(VI) was investigated and it was found that these ions were exchanged very slightly on these samples of zeolites. Percentage removals for the metallic ions of Cr(III), Pb(II), Cd(II) and Zn(II) were reported varying from 3.82 to 74.5 % and it was concluded that these ions are more exchangeable than the other ions. The zeolite exchange capacities for the Pb(II) and Cd(II) ions decrease in the following order: TAM-2 > TAM-1 > Crem > AK; for the Zn(II) ions: TAM-1 > TAM-2 ≈ Crem > AK; and for the Cr(III) ions: Crem > TAM-1 ≈ TAM-2 > AK.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, tridimensionales, microporosos, basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na⁺, K⁺, etc.) y pueden también retener moléculas

huésped removibles y reemplazables (agua en las zeolitas naturales). Hasta la fecha se han caracterizado aproximadamente 40 estructuras de zeolitas naturales y se han desarrollado más de 130 estructuras sintéticas (Smart y Moore 1995). Las zeolitas naturales más importantes son la analcima, chabasita, clinoptilolita, erionita, ferrierita, heulandita, laumontita, mordenita y filipsita.

La estructura tridimensional de la zeolita está formada por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales. Los tetraedros silicio-oxígeno son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional como el cuarzo. Sin embargo, la sustitución de Si(IV) por Al(III) crea un desequilibrio de carga y para preservar la neutralidad total es necesario equilibrar cada tetraedro de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ con una carga positiva. Ésta la proporcionan los cationes intercambiables que están unidos electrostáticamente a la estructura de la zeolita (Bosch y Schifter 1997).

Las zeolitas naturales tienen importantes aplicaciones industriales y se pueden usar como desecantes o deshidrantes debido a su gran afinidad por el agua, como tamices moleculares porque sus canales y cavidades solamente permiten el paso de moléculas de cierto tamaño y como intercambiadores iónicos por sus sitios catiónicos. Varias zeolitas naturales se han usado como intercambiadores iónicos en la remoción de iones de amonio de aguas residuales y potables, de iones cesio y estroncio de desechos radioactivos y de metales pesados en aguas residuales industriales (Kesraoui-Ouki *et al.* 1994).

La aplicación de zeolitas naturales para la remoción de metales pesados ha sido descrita en varios trabajos (Blanchard *et al.* 1984, Loizidou y Townsend 1987a,b, Semmens y Martin 1988, Zamzow *et al.* 1990, Kesraoui-Ouki *et al.* 1993, Curkovic *et al.* 1997, Colella *et al.* 1998). La selectividad de intercambio catiónico de las zeolitas naturales por varios metales pesados fue determinada experimentalmente por Blanchard *et al.* (1984) y Zamzow *et al.* (1990). Blanchard *et al.* (1984) describieron que la selectividad de intercambio de una clinoptilolita en forma sódica tiene el orden descendente siguiente:



y que la clinoptilolita se regeneró eficazmente con solución de NaCl.

El objetivo del presente estudio fue investigar el intercambio de algunos iones metálicos presentes en solución acuosa sobre zeolitas naturales colectadas en el municipio de Villa de Reyes, San Luis Potosí, México.

MATERIALES Y MÉTODOS

En este estudio se utilizaron 4 muestras de minerales zeolíticos que se colectaron en yacimientos ubicados en el estado de San Luis Potosí y fueron denominadas por el proveedor como AK, Crem, TAM-1 y TAM-2. Las muestras de mineral zeolítico se trituraron y molieron utilizando un molino de barras y se tamizaron utilizando las mallas de 30 y 50, obteniéndose partículas con un diámetro promedio de 0.418 mm. Las zeolitas se lavaron varias ve-

ces utilizando agua desionizada, se separaron por decantación, se secaron durante 24 horas en una estufa a 110 °C y se guardaron en recipientes cerrados y secos.

Los datos experimentales de la isoterma de intercambio se obtuvieron en un intercambiador de lote que constó de un matraz Erlenmeyer de 500 mL, al que se agregaron 480 mL de una solución que tenía una concentración inicial del ion metálico entre 4 y 200 mg/L. En una bolsa fabricada de malla de nylon se añadieron entre 0.1 a 1 g de material zeolítico, luego la bolsa se colocó dentro de la solución del intercambiador y este último se sumergió parcialmente dentro de un baño de temperatura constante. La solución se mezcló por medio de una barra de agitación magnética de cubierta de teflón, que se accionó por una placa de agitación que se encontraba debajo del baño de temperatura constante. La solución y la zeolita se dejaron en contacto hasta que alcanzaron el equilibrio. La solución se muestreó cada cierto tiempo y se determinó la concentración de la muestra, cuando las concentraciones de dos muestras sucesivas no variaron significativamente se consideró que habían alcanzado el equilibrio. En los primeros experimentos se encontró que un periodo de 14 a 21 días es suficiente para alcanzar el equilibrio. La masa intercambiada del ion metálico se evaluó por medio de un balance de masa.

Las concentraciones de los iones metálicos de Pb(II), Cd(II), Zn(II), Fe(II), Cr(III), As(III) y Hg(II) en solución acuosa, se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica. La concentración de cualquiera de estos iones en una determinada muestra se realizó midiendo la absorbencia en un espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz, marca Varian, modelo spectrAA-20 y calculando su concentración por medio de una curva de calibración. El procedimiento para establecer la curva de calibración consistió en preparar de cuatro a seis soluciones patrón y medir su absorbencia. Es recomendable que el espectrofotómetro se ajuste a cero utilizando agua desionizada como blanco. La curva de calibración es dependiente del pH y por esta razón es recomendable que se prepare al mismo pH que tienen las muestras.

La concentración de Cr(VI) en solución acuosa se determinó por un método colorimétrico indirecto, que se basa en la reacción de la difenil-carbazida en solución ácida y el Cr(VI). La absorbencia se midió a una longitud de onda de 540 nm utilizando un espectrofotómetro de UV-Visible, marca Shimadzu, modelo UV-2101PC. La determinación cuantitativa del Cr(VI) en solución se realizó mediante una curva de calibración.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las muestras de mineral zeolítico

En un estudio anterior (Hernández Sánchez 1999) las muestras de mineral zeolítico se caracterizaron para de-

TABLA I. COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS MUESTRAS DE ZEOLITAS (HERNÁNDEZ SÁNCHEZ 1999)

Zeolita	Relación Molar Si/Al	Al (% w)	Fe (% w)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
AK	6.123	5.880	0.800	11.4	0.021	7.26
Crem	5.510	5.879	1.300	26.1	0.058	8.86
TAM-1	7.120	5.117	0.628	22.0	0.052	9.49
TAM-2	6.898	5.072	0.650	22.2	0.050	8.95

terminar su composición química y propiedades físicas, así como las especies cristalinas y amorfas presentes. El análisis químico de las muestras de zeolitas se realizó por espectrometría de emisión de plasma y mostró que la relación de Si/Al varía de 5.51 a 7.12 (**Tabla I**). El análisis por difracción de rayos X reveló que las zeolitas Crem, TAM-1 y TAM-2 contienen principalmente clinoptilolita y algunas impurezas como cuarzo, calcita y feldespatos. La zeolita AK es también clinoptilolita pero contiene mayores cantidades de las anteriores impurezas que las otras zeolitas. La determinación del área superficial y de la estructura porosa de las zeolitas se realizó por fisisorción de nitrógeno y los resultados se muestran en la **tabla I**.

Remoción de iones metálicos por intercambio iónico sobre las zeolitas

El porcentaje de remoción de un ion en solución acuosa depende de la cantidad que se intercambia en la zeolita y esta cantidad a su vez es función de la capacidad de intercambio de la zeolita. Con base en esto, se consideró que bajo las mismas condiciones experimentales, la zeolita que tiene la mayor capacidad de intercambio por un determinado ion es aquella que exhibe el mayor porcentaje de remoción para ese ion. El porcentaje de remoción ha sido empleado por varios investigadores (Kesraoui-Ouki *et al.* 1993, Curkovic *et al.* 1997) para comparar las capacidades de intercambio iónico de clinoptilolita y chabasita naturales y modificadas.

Los porcentajes de remoción de los iones de As(III), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Fe(II), Hg(II), Pb(II) y Zn(II) que se obtienen con las zeolitas AK, Crem, TAM-1 y TAM-2, se determinaron contactando 500 mL de una solución del ion metálico de concentración inicial conocida

con 1 g de zeolita. En estos experimentos, las concentraciones iniciales de todos los iones metálicos fueron 100 mg/L, excepto para el Cr(III) que fue de 50 mg/L. El porcentaje de remoción se calculó por medio de la ecuación* siguiente:

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} 100\% \quad (1)$$

Es importante mencionar que estos porcentajes de remoción son válidos solamente a las condiciones en que se obtuvieron porque éstos dependen de la concentración inicial, de la relación entre la masa de zeolita y el volumen de la solución, y del pH y de la temperatura de la solución.

Los resultados mostraron que los iones metálicos de Cr(VI), Fe(II), Hg(II) y As(III) se intercambiaron muy ligeramente sobre las cuatro muestras de zeolita. Los porcentajes de remoción de Cr(III) sobre los cuatro minerales zeolíticos variaron de 3.82 a 10.84 %. Comparando los porcentajes de remoción de Cr(III), la selectividad de intercambio de las zeolitas por el Cr(III) en orden decreciente es: Crem > TAM-1, TAM-2 > AK.

En la **figura 1** se muestran los porcentajes de remoción de los iones metálicos de Pb(II), Cd(II) y Zn(II) cuando se intercambiaron en las zeolitas AK, Crem, TAM-1 y TAM-2. El porcentaje de remoción de Pb(II) varió de 28.83 a 72.45%, de Cd(II) de 15.41 a 34.31% y de Zn(II) de 3.77 a 23.56%. Comparando los porcentajes de remoción, se nota que la selectividad de intercambio de las zeolitas por Pb(II) y Cd(II) decrece en el orden siguiente: TAM-2 > TAM-1 > Crem > AK y para el Zn(II): TAM-1 > TAM-2 ≈ Crem > AK. Además, los

*Nomenclatura utilizada en las ecuaciones, gráficas y tablas:

C = Concentración del soluto en el equilibrio, meq/L.

C₀ = Concentración inicial del soluto, meq/L.

C_f = Concentración final del soluto, meq/L.

K = Constante de la isoterma de Langmuir, relacionada con la entalpía de adsorción, L/meq.

q = Cantidad de soluto intercambiado por unidad de masa del adsorbente, meq/g.

q_m = Constante de la isoterma de Langmuir, que representa la cantidad de soluto intercambiado cuando se ha formado una monocapa, meq/g

N = Número de datos experimentales.

TABLA I. COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS MUESTRAS DE ZEOLITAS (HERNÁNDEZ SÁNCHEZ 1999)

Zeolita	Relación Molar Si/Al	Al (% w)	Fe (% w)	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)
AK	6.123	5.880	0.800	11.4	0.021	7.26
Crem	5.510	5.879	1.300	26.1	0.058	8.86
TAM-1	7.120	5.117	0.628	22.0	0.052	9.49
TAM-2	6.898	5.072	0.650	22.2	0.050	8.95

terminar su composición química y propiedades físicas, así como las especies cristalinas y amorfas presentes. El análisis químico de las muestras de zeolitas se realizó por espectrometría de emisión de plasma y mostró que la relación de Si/Al varía de 5.51 a 7.12 (Tabla I). El análisis por difracción de rayos X reveló que las zeolitas Crem, TAM-1 y TAM-2 contienen principalmente clinoptilolita y algunas impurezas como cuarzo, calcita y feldespatos. La zeolita AK es también clinoptilolita pero contiene mayores cantidades de las anteriores impurezas que las otras zeolitas. La determinación del área superficial y de la estructura porosa de las zeolitas se realizó por fisisorción de nitrógeno y los resultados se muestran en la tabla I.

Remoción de iones metálicos por intercambio iónico sobre las zeolitas

El porcentaje de remoción de un ion en solución acuosa depende de la cantidad que se intercambia en la zeolita y esta cantidad a su vez es función de la capacidad de intercambio de la zeolita. Con base en esto, se consideró que bajo las mismas condiciones experimentales, la zeolita que tiene la mayor capacidad de intercambio por un determinado ion es aquella que exhibe el mayor porcentaje de remoción para ese ion. El porcentaje de remoción ha sido empleado por varios investigadores (Kesraoui-Ouki *et al.* 1993, Curkovic *et al.* 1997) para comparar las capacidades de intercambio iónico de clinoptilolita y chabasita naturales y modificadas.

Los porcentajes de remoción de los iones de As(III), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), Fe(II), Hg(II), Pb(II) y Zn(II) que se obtienen con las zeolitas AK, Crem, TAM-1 y TAM-2, se determinaron contactando 500 mL de una solución del ion metálico de concentración inicial conocida

con 1 g de zeolita. En estos experimentos, las concentraciones iniciales de todos los iones metálicos fueron 100 mg/L, excepto para el Cr(III) que fue de 50 mg/L. El porcentaje de remoción se calculó por medio de la ecuación* siguiente:

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} 100\% \quad (1)$$

Es importante mencionar que estos porcentajes de remoción son válidos solamente a las condiciones en que se obtuvieron porque éstos dependen de la concentración inicial, de la relación entre la masa de zeolita y el volumen de la solución, y del pH y de la temperatura de la solución.

Los resultados mostraron que los iones metálicos de Cr(VI), Fe(II), Hg(II) y As(III) se intercambiaron muy ligeramente sobre las cuatro muestras de zeolita. Los porcentajes de remoción de Cr(III) sobre los cuatro minerales zeolíticos variaron de 3.82 a 10.84 %. Comparando los porcentajes de remoción de Cr(III), la selectividad de intercambio de las zeolitas por el Cr(III) en orden decreciente es: Crem > TAM-1, TAM-2 > AK.

En la figura 1 se muestran los porcentajes de remoción de los iones metálicos de Pb(II), Cd(II) y Zn(II) cuando se intercambiaron en las zeolitas AK, Crem, TAM-1 y TAM-2. El porcentaje de remoción de Pb(II) varió de 28.83 a 72.45%, de Cd(II) de 15.41 a 34.31% y de Zn(II) de 3.77 a 23.56%. Comparando los porcentajes de remoción, se nota que la selectividad de intercambio de las zeolitas por Pb(II) y Cd(II) decrece en el orden siguiente: TAM-2 > TAM-1 > Crem > AK y para el Zn(II): TAM-1 > TAM-2 ≈ Crem > AK. Además, los

* Nomenclatura utilizada en las ecuaciones, gráficas y tablas:

C = Concentración del soluto en el equilibrio, meq/L.

C₀ = Concentración inicial del soluto, meq/L.

C_f = Concentración final del soluto, meq/L.

K = Constante de la isoterma de Langmuir, relacionada con la entalpía de adsorción, L/meq.

q = Cantidad de soluto intercambiado por unidad de masa del adsorbente, meq/g.

q_m = Constante de la isoterma de Langmuir, que representa la cantidad de soluto intercambiado cuando se ha formado una monocapa, meq/g

N = Número de datos experimentales.

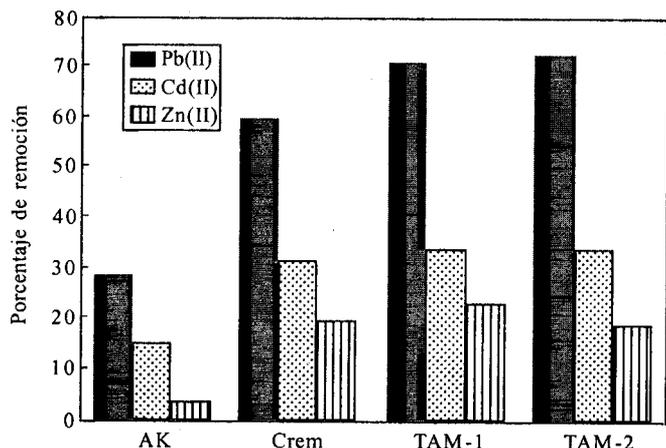


Fig. 1. Porcentajes de remoción de los iones metálicos para concentraciones iniciales de 100 mg/L, por intercambio iónico sobre las muestras de zeolitas

porcentajes de remoción indican que independientemente de la zeolita, el orden decreciente de la selectividad de las zeolitas por los iones metálicos es: Pb(II) > Cd(II) > Zn(II). Esto significa que para una misma zeolita, el Pb(II) se intercambia en mayor cantidad que el Cd(II) y así sucesivamente. Resultados similares han sido descritos por Zamzow *et al.* (1990) para una clinoptilolita natural.

En todos los casos la zeolita AK es la que tiene la menor capacidad de intercambio y esto se debe a que contiene menor cantidad de clinoptilolita que las otras muestras de zeolitas. En general, se consideró que las zeolitas TAM-1 y TAM-2 son las mejores para intercambiar Pb(II) y Cd(II), la TAM-1 para Zn(II) y la Crem para Cr(III).

De acuerdo con el diagrama de especiación de cada ion (Hernández Sánchez 1999) y a las condiciones (pH de la solución y concentración del ion en solución) en que se realizaron los experimentos de intercambio iónico, los iones de Pb, Cd y Zn presentes en solución acuosa son los cationes divalentes Pb^{+2} , Cd^{+2} y Zn^{+2} y no se precipitan durante el intercambio (Hernández Sánchez 1999). Los iones metálicos presentes en solución acuosa se pueden acumular en la superficie de un sólido por adsorción, intercambio iónico o ambos mecanismos. Está bien documentado en la literatura (Breck 1974) que en el caso de cationes metálicos y zeolitas naturales el mecanismo predominante es el intercambio iónico (Kesraoui-Ouki *et al.* 1994). Por lo tanto, la disminución de la concentración de los iones metálicos en solución acuosa se debe a que se intercambiaron en los minerales zeolíticos.

Isotermas de intercambio iónico

El equilibrio existente entre la concentración de un ion en solución y la masa que se intercambió de ese ion

en la zeolita se representa por la isoterma de intercambio iónico. Los datos experimentales de las isotermas de intercambio de Pb(II) y Cd(II) sobre las zeolitas TAM-2 y TAM-1 y de Zn(II) sobre la TAM-1 y la Crem, sin ajuste de pH y a $T=25^{\circ}C$ se muestran en las figuras 2 a la 4. Los datos de Cr(III) sobre la TAM-2 a

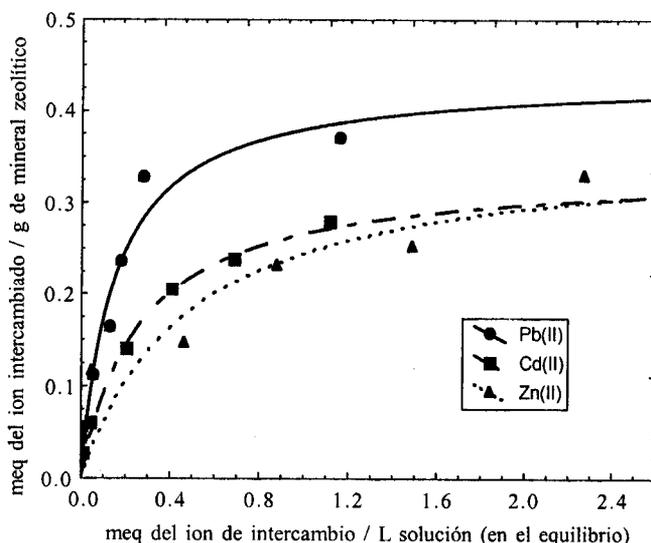


Fig. 2. Isoterma de intercambio de Pb(II), de Cd(II) y de Zn(II) sobre la zeolita TAM-1 a $T=25^{\circ}C$ y sin ajuste del pH de la solución

pH=4 y $T=25^{\circ}C$ se graficaron en la figura 3.

Los datos experimentales se interpretaron por medio del modelo de la isoterma de Langmuir que se representa matemáticamente de la manera siguiente:

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (2)$$

En la tabla II se exhiben los valores de los parámetros y los porcentajes de desviación de las isotermas, estos últimos se evaluaron por medio de la ecuación siguiente:

$$\% \text{Desv} = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{esp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \right) * 100\% \quad (3)$$

Los porcentajes de desviación para la isoterma de Langmuir se encuentran en el intervalo de 2.41 a 32.1 %.

En la tabla II se nota que los porcentajes de desviación para las isotermas sin ajuste de pH son considerablemente mayores que el porcentaje de desviación para la isoterma en que se mantuvo constante el pH de la solución. La explicación de este comportamiento se basa en que el pH de la solución varía en los experimentos sin

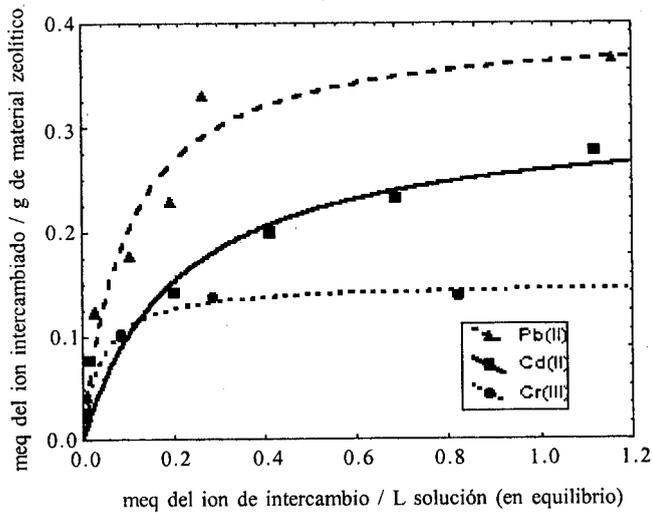


Fig. 3. Isoterma de intercambio de Pb(II), de Cd(II) y de Cr(III) sobre la zeolita TAM-2 a T=25°C y sin ajuste de pH de la solución. En la isoterma de Cr(III) el pH de la solución se ajustó a pH=4

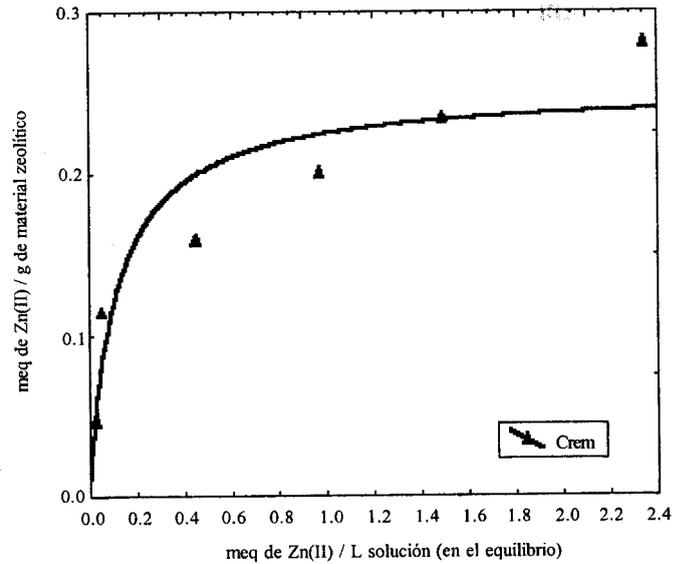


Fig. 4. Isoterma de intercambio de Zn(II) sobre la zeolita Crem a T=25°C y sin ajuste del pH de la solución

ajuste de pH, ocasionando que el pH final de cada experimento de intercambio sea ligeramente diferente. Por ejemplo, en el intercambio de Pb(II) sobre la zeolita TAM-2, el pH final varió de 1.46 a 2.89. Es bien sabido que el equilibrio de intercambio es afectado por el pH de la solución y variaciones en éste causarán desviaciones en los datos de la isoterma de intercambio.

En los experimentos de equilibrio de intercambio iónico se observó que el pH de la solución aumentó ligeramente con el progreso del intercambio. Esta tendencia se atribuyó a que los iones H_3O^+ se intercambian también sobre la zeolita, compitiendo con los cationes metálicos por los sitios activos. Esto afecta la capacidad de intercambio de la zeolita pero no es importante porque la zeolita es mucho más selectiva por los cationes metálicos que por los iones H_3O^+ .

El equilibrio de intercambio iónico en las zeolitas

naturales se puede representar por la isoterma de Langmuir (Weber *et al.* 1983, Bernal y López-Real 1993, Al-Haj Ali y El-Bistawi 1997). Esto se debe probablemente a que en este modelo se supone que los iones se intercambian específicamente sobre sitios activos localizados en la zeolita. En general, las zeolitas cumplen con este requisito porque los sitios activos donde ocurre el intercambio son los átomos de aluminio que tienen la carga desbalanceada y la interacción entre el catión metálico en solución y el sitio activo es específica por ser una reacción de intercambio. Otra isoterma empleada para interpretar datos de equilibrio de intercambio es la isoterma de Freundlich (Al-Haj Ali 1997, Cooney *et al.* 1999). Sin embargo, no se recomienda usar esta isoterma para representar los datos de intercambio en zeolitas, porque en esta isoterma la cantidad del catión intercambiado siempre crece progresivamente con el aumento de la concentra-

TABLA II. VALORES DE LOS PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR

Ion	Zeolita	T (°C)	pH	$q_m K$ (L/g)	K (L/meq)	q_m (meq/g)	% Desv
Cr ⁺³	TAM-2	25	4	3.818	25.53	0.150	2.41
Pb ⁺²	TAM-1	25	s/c	2.864	6.543	0.438	22.6
	TAM-2	25	s/c	4.043	10.18	0.397	17.1
Cd ⁺²	TAM-1	25	s/c	1.253	3.709	0.338	13.4
	TAM-2	25	s/c	1.474	4.721	0.312	23.5
Zn ⁺²	Crem	25	s/c	2.134	8.499	0.251	16.0
	TAM-1	25	s/c	0.740	2.027	0.365	32.1

s/c = sin ajuste de pH

TABLA III. CAPACIDADES DE INTERCAMBIO TEÓRICAS (CIT) DE LAS MUESTRAS DE ZEOLITAS

Zeolita	(meq de iones intercambiables/g)	CIT (meq de Al/g)	[meq de (Al + Fe)/g]
AK	2.62	2.18	2.32
Crem	2.59	2.18	2.41
TAM-1	2.30	1.90	2.01
TAM-2	2.26	1.88	2.00

ción del catión en solución. Este comportamiento no puede ocurrir en las zeolitas porque su capacidad de intercambio está limitada por la cantidad de átomos de aluminio que se encuentran en la estructura cristalina.

Capacidad de intercambio teórica y capacidad de intercambio real

Es bien sabido que la propiedad de intercambio iónico de las zeolitas se debe a la presencia de los tetraedros de $[AlO_4]^{5-}$ en la estructura de la zeolita. En otras palabras, en cada tetraedro de $[AlO_4]^{5-}$ hay un sitio donde se puede intercambiar un catión monovalente o por cada dos tetraedros de $[AlO_4]^{5-}$ un catión divalente. La capacidad de intercambio teórica (CIT) de las zeolitas se refiere a la cantidad de sitios activos presentes en el esqueleto estructural de la zeolita donde se puede llevar a cabo el intercambio iónico. Una elevada capacidad de intercambio catiónico es favorecida por una baja relación de silicio/aluminio.

La CIT se estimó evaluando la masa de aluminio (en miliequivalentes) presente en la zeolita de la forma siguiente:

$$CIT = \frac{\text{meq de Al}}{\text{q de zeolita}} \quad (4)$$

La masa de Al en la zeolita se calculó usando el porcentaje en peso de Al en la zeolita (**Tabla I**) y el peso equivalente del Al, que en este caso es igual al peso molecular porque el tetraedro de $[AlO_4]^{5-}$ en el esqueleto estructural de la zeolita sólo tiene una carga negativa sin balancear. Los valores de la CIT para las muestras de las zeolitas se presentan en la **tabla III**.

Algunos autores (Blanchard *et al.* 1984, Ackley y Yang 1991) reportaron la capacidad de intercambio teórica como la suma de las masas (en miliequivalentes) de Al^{+3} y Fe^{+3} porque supusieron que el Fe^{+3} que se encuentra en la zeolita se comporta de la misma manera que el Al^{+3} y entonces puede intercambiar cationes con la solución. La CIT calculada de esta manera se muestra también en la **tabla III**.

Otra forma de estimar la CIT es determinando la cantidad de iones intercambiables K^+ , Na^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} que contiene la zeolita. En este caso se supone que un equi-

valente del ion metálico en solución acuosa se intercambia por un equivalente de los iones intercambiables de la zeolita. La CIT se calculó usando los porcentajes en peso de los iones intercambiables reportados por Hernández Sánchez (1999) y sus respectivos pesos equivalentes. Los valores de la CIT evaluados de esta forma aparecen en la **tabla III**.

La capacidad de intercambio teórica no corresponde a la capacidad de intercambio real por un catión en particular, pero permite contar con un estimado del valor máximo de la capacidad de intercambio por ese catión. En general, la capacidad de intercambio teórica es mayor que la real por las razones siguientes: 1) no todos los sitios activos 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 pero puede ser que alguna parte corresponda a impurezas cristalinas y amorfas.

Las CIT de las muestras de zeolita disminuyen en el orden siguiente: Crem > AK > TAM-1 > TAM-2. Esto se debe a que la cantidad de aluminio de estas zeolitas reduce en el orden siguiente: Crem \approx AK > TAM-1 > TAM-2. Lo que corrobora que la CIT aumenta disminuyendo la relación Si/Al ó sea aumentando el contenido de Al. Es importante recordar que el intercambio iónico de metales pesados ocurre solamente en sitios específicos de la zeolita, por esta razón la capacidad de intercambio no depende del área superficial pero sí de la concentración de estos sitios en la superficie.

Blanchard *et al.* (1984) y Ackley y Yang (1991) reportaron valores de la CIT (Al+Fe) para clinoptilolitas de 2.31 y 2.38 meq de (Al+Fe)/g, respectivamente. Estos valores son bastante cercanos a los valores encontrados en este estudio para las zeolitas AK y Crem. Sherman (1978) estimó un valor de CIT de 2.6 meq de Al/g para una clinoptilolita, que es mayor que los valores de CIT encontrados en este estudio que varían de 1.88 a 2.18 meq de Al/g.

La capacidad de intercambio real (CIR) de una zeolita por un determinado ion es igual a q_m , que corresponde a la máxima masa intercambiada de ese ion sobre la superficie de la zeolita y se obtiene a partir de la isoterma de Langmuir. Los valores de q_m que se encuentran en la **tabla III**, se expresaron en miliequivalentes del ion me-

tálico y se incluyeron en la **tabla IV**. Como era de esperarse la capacidad de intercambio real es siempre menor que la CIT, independientemente de cómo se calcule.

TABLA IV. COMPARACIÓN ENTRE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO TEÓRICA CON LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO REAL

Ion	Zeolita	CIR q _m (meq/g)	CIT (meq de Al /g)
Cr(III)	TAM-2	0.150	1.88
Pb(II)	TAM-1	0.439	1.90
	TAM-2	0.398	1.88
Cd(II)	TAM-1	0.338	1.90
	TAM-2	0.312	1.88
Zn(II)	TAM-1	0.365	1.90
	Crem	0.251	2.18

La capacidad de intercambio real de la TAM-1 es más alta para el Pb(II) que para los otros iones y es de 0.439 meq/g; sin embargo, esta capacidad es cerca del 23.1 % de la CIT que es de 1.90 meq Al/g. Es decir que solamente se usa cerca del 23 % de la capacidad de intercambio teórica de la zeolita TAM-1.

CONCLUSIONES

Los resultados del intercambio iónico sobre los minerales zeolíticos revelaron que los iones metálicos de As(III), Fe(II), Hg(II) y Cr(VI) se intercambiaron muy ligeramente. Por otra parte, los iones metálicos de Cr(III), Cd(II), Pb(II) y Zn(II) se intercambiaron sobre las zeolitas en mayor cantidad que los otros iones. Además, se reportó que independientemente de la zeolita, el orden decreciente de la selectividad de las zeolitas por los iones metálicos es: Pb(II) > Cd(II) > Zn(II). Otro resultado importante es que las zeolitas TAM-1 y TAM-2 presentan mayor capacidad por los iones Pb(II) y Cd(II), la TAM-1 por el Zn(II) y la Crem por el Cr(III).

La capacidad de intercambio teórica varió de 1.88 a 2.18 meq/g y el orden decreciente de la capacidad de intercambio teórica de las muestras de zeolitas es el siguiente: Crem > AK > TAM-1 > TAM-2. Esto se debe a que la cantidad de aluminio de estas zeolitas disminuye en el mismo orden. La capacidad de intercambio real varía de 0.150 a 0.439 meq/g para los iones de Zn(II), Cd(II) y Pb(II), y la zeolita TAM-1 presenta la mayor capacidad de intercambio por el ion Pb(II). La capacidad de intercambio real es menor que la capacidad de intercambio teórica debido a que no todos los sitios activos son accesibles a los cationes, no todos los cationes intercambiables presentes en las zeolitas pueden ser

intercambiados y además, se supone que todo el aluminio presente pertenece al esqueleto estructural de la zeolita pero una parte puede corresponder a las impurezas presentes.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio se realizó gracias al apoyo otorgado por SIHGO y por CONACyT, a través de los convenios Nos. MT-18/96 y 31338-U, respectivamente.

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-Bishtawi R. (1997). Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69, 27-34.
- Bernal M. P. y López-Real J. M. (1993). Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials. *Bioresource Tech.* 43, 27-33.
- 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 hierve*. Fondo de Cultura Económica, México, D. F.
- Breck D. W. (1974). *Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry, and use*. Wiley, Nueva York, pp. 529-571.
- Colella C., Pansini D., de'Genaro M. y Langella A. (1998). Evaluation of natural phillipsite and chabazite as cation exchangers for copper and zinc. *Sep. Sci. Tech.* 33, 467-481.
- Cooney E.L., Booker N.A., Shallcross D.C. y Stevens, G.W. (1999). Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. I. Characterization of the zeolite. *Sep. Sci. Tech.* 34, 2307-2327.
- Curkovic L., Cerjan-Stefanovic S. y Filipan T. (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Wat. Res.* 31, 1379-1382.
- Hernández Sánchez M. V. (1999). Intercambio iónico de metales pesados presentes en solución acuosa sobre zeolitas naturales, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP, S L P, México.
- Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C. R. y Perry R. (1993). Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal. *Environ. Sci. Tech.* 27, 1108-1116.
- 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. Biotech.* 59, 121-126.
- Loizidou M. y Townsend R. P. (1987a). Ion-exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part

2. Lead-sodium and lead-ammonium equilibria. *Zeolites* 7, 153-159.
- Loizidou M. y Townsend R. P. (1987b). Exchange of cadmium into the sodium and ammonium forms of the natural zeolites clinoptilolite, mordenite, and ferrierite. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1911-1916.
- Semmens M. J. y Martin W. P. (1988). The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. *Wat. Res.* 22, 537-542.
- Sherman J. D. (1978). Ion exchange separations with molecular sieve zeolites. *AIChE Symp. Ser.* 74, 98-116.
- Smart L. y Moore E. (1995). *Química del estado sólido*, Addison-Wesley Iberoamericana, México.
- Townsend R. P. y Loizidou M. (1984). Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: 1. Sodium-ammonium equilibria. *Zeolites* 4, 191-195.
- Weber M.A., Barbarick K.A. y Westfall D.G. (1983). Ammonium adsorption by a zeolite in a static and dynamic system. *J. Environ. Qual.* 12, 549-552.
- Zamzow M. J. y Eichbaum B. R. (1990). Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Sep. Sci. Tech.* 25, 1555-1569.