

Investigación

## Intercambio iónico de Pb(II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico

Roberto Leyva Ramos,<sup>1\*</sup> María Selene Berber Mendoza,<sup>1</sup> Jovita Mendoza Barrón<sup>1</sup> y Antonio Aragón Piña<sup>2</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 No.6, San Luis Potosí, S.L.P. 78210. México. Tel.: (4) 826-2440 Ext. 523; Fax: (4)826-2372, e-mail: rlr@uaslp.mx

<sup>2</sup> Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona No. 550 Lomas 2ª. Sección 78210, S.L.P., México.

Recibido el 12 de febrero de 2004; aceptado el 25 de mayo del 2004

**Resumen.** Se estudió el intercambio iónico de Pb(II) en solución acuosa sobre clinoptilolita sin modificar y modificada por intercambio catiónico con soluciones de NaCl y NH<sub>4</sub>Cl. La capacidad de intercambio de la zeolita modificada depende del ion que se usó para modificarla y del tiempo que duró el procedimiento de modificación. La modificación de la zeolita aumentó su capacidad intercambio ya que los iones intercambiables Mg, Ca y K se desplazaron por los iones Na y NH<sub>4</sub>, los cuales son más accesibles al intercambio de Pb(II). Se observó que la capacidad de intercambio de la zeolita modificada aumentó incrementando la cantidad de los iones intercambiables desplazados durante la modificación.

**Palabras clave:** Clinoptilolita, Intercambio iónico, Pb(II), zeolita

**Abstract.** It was investigated the ion exchange of Pb(II) from aqueous solution on clinoptilolite without modifying and modified by cation exchange with NaCl and NH<sub>4</sub>Cl solutions. The exchange capacity of the modified zeolite is dependent on the ion used in the modification as well as the time of the modification procedure. The modification of the zeolite increased its exchange capacity since the exchangeable ions Mg, Ca and K were displaced by the Na and NH<sub>4</sub> ions, which are more accessible for exchanging Pb(II). It was observed that the exchange capacity of the modified zeolite increased increasing the quantity of the exchangeable ions displaced during the modification.

**Keywords:** Clinoptilolite, ion exchange, Pb(II), zeolite

### Introducción

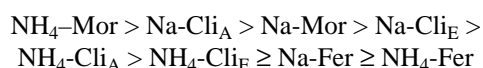
La capacidad de intercambio de una zeolita natural depende de su naturaleza, composición química, pH y temperatura de la solución, así como de las características del catión que se intercambia. Los iones intercambiables que posee la zeolita natural son principalmente Na, K, Ca y Mg y éstos se intercambian de la zeolita a la solución en el proceso de intercambio.

En varios trabajos se ha encontrado que la capacidad de intercambio de la zeolita natural se puede aumentar tratándola por intercambio catiónico y la capacidad de intercambio de la zeolita modificada depende del catión que se use en el tratamiento. En la modificación por intercambio catiónico, los iones intercambiables de la zeolita natural se intercambian por un solo ion, por esta razón a estas zeolitas se les conoce como homoiónicas. Es importante mencionar que la zeolita modificada nunca es completamente homoiónica, porque algunos de los iones intercambiables no se intercambian totalmente de la zeolita a la solución durante el proceso de modificación.

Loizidou y Townsend [1] modificaron clinoptilolita, ferrierita y mordenita por intercambio catiónico, para obtener las formas sódica y amónica que se usaron para remover Pb(II) en solución acuosa y notaron que la forma sódica tiene mayor capacidad que la otra. Resultados similares fueron reportados para la remoción de Cd(II) [2]. Zamzow y col. [3] encontraron que la capacidad de intercambio de las zeolitas chabazita, clinoptilolita, erionita, mordenita y filipsita por el ion Pb(II) depende del yacimiento de donde se obtuvo la zeolita y de la forma a la cual se modificó.

Semmens y Martin [4] modificaron clinoptilolita usando soluciones de NaCl a diferentes concentraciones y periodos de contacto, y reportaron que la muestra que se trató con la solución de concentración de NaCl más alta desplazó la mayor cantidad de los iones de Ca y K, y presentó la mayor capacidad de intercambio por los iones de Cu(II) y Cd(II). Curkovic y col. [5] trataron clinoptilolita con una solución 2M de NaCl a diferentes temperaturas, y concluyeron que la clinoptilolita modificada a mayor temperatura presentó mayor capacidad para intercambiar los iones Pb(II) y Cd(II). Colella y col. [6] modificaron filipsita y chabazita para obtener sus formas sódica y potásica y midieron sus capacidades para intercambiar Zn(II) y Cu(II). Los resultados indicaron que el Zn(II) no se intercambió en ambas zeolitas y tampoco el Cu(II) en filipsita. Mientras que la chabazita en forma sódica exhibió una capacidad moderada por Cu(II). Kesraoui-Ouki y col. [7] determinaron la isoterma de intercambio de Pb(II) y Cd(II) en chabazita y clinoptilolita sin tratar y modificada a la forma sódica y encontraron que la modificación mejoró la capacidad de intercambio de estos iones metálicos sobre ambas zeolitas. Además, la chabazita presentó mayor capacidad de intercambio que la clinoptilolita porque la chabazita tiene una mayor substitución de Al en el esqueleto estructural, esto indica que la chabazita tiene mayor concentración de sitios catiónicos.

Loizidou y col. [8] estudiaron el intercambio del ión Cr(III) sobre diferentes tipos de zeolitas modificadas a la forma sódica y amónica y encontraron que la capacidad decrece en el orden siguiente:



Donde Mor = Mordenita,  $\text{Cl}_A$  = Clinoptilolita originaria de USA,  $\text{Cl}_E$  = Clinoptilolita originaria de Grecia y Fe = Ferrierita.

En un estudio anterior [9] se investigó el intercambio iónico de Cd(II), Cr(III), Pb(II) y Zn(II) sobre muestras de minerales zeolíticos colectadas en yacimientos ubicados en el estado de San Luis Potosí y se encontró que estos minerales tienen capacidades de intercambio comparables a las reportadas en otros estudios. Con base en la revisión bibliográfica anterior, se considera que la capacidad de intercambio de estos minerales zeolíticos se pueden incrementar modificando estos minerales por intercambio catiónico.

El objetivo del presente trabajo es modificar clinoptilolita proveniente de un importante yacimiento ubicado en San Luis Potosí. La zeolita se convertirá a la forma sódica y amónica, y se determinará la capacidad de la zeolita modificada para intercambiar Pb(II) en solución acuosa. Además, se estudiará que ocurre con los iones K, Na, Ca y Mg durante la modificación y cuales de estos iones se desplazan más fácilmente.

## Metodología experimental

En este estudio se utilizó una zeolita de un yacimiento ubicado en San Luis Potosí, denominada TAM2. La muestra de mineral zeolítico se trituró y molió utilizando un molino de barras. Luego se separó por tamaños en un tamizador marca AMF utilizando las mallas de 30 y 50 y se obtuvieron partículas que tienen un diámetro promedio de 0.418 mm. La zeolita se lavó varias veces utilizando agua desionizada, se separó por decantación y enseguida, se secó durante 24 h en una estufa a 110 °C. Por último, la zeolita se guardó en recipientes cerrados y secos. La muestra de zeolita se caracterizó en un estudio anterior [10] y se encontró que está constituida principalmente de clinoptilolita. Además, se reportó su composición química y características texturales.

La modificación de las zeolitas se realizó por un procedimiento de intercambio catiónico similar al propuesto por Curkovic y col. [5]. A un matraz Erlenmeyer de 1 L se agregaron 50 g de la zeolita natural y 900 mL de la solución intercambiante. La solución y la zeolita se calentaron a una temperatura de 90 °C durante 12 h y luego se dejó enfriar por las siguientes 12 h; la solución intercambiante se separó de la zeolita por decantación y se tomó una muestra de la zeolita modificada para su posterior análisis. Enseguida, se agregaron 900 mL de una nueva solución intercambiante y se calentó nuevamente a 90 °C. Este procedimiento se repitió durante siete días. Al término de este periodo la zeolita se separó de la solución, se lavó repetidas veces con agua desionizada hasta que la solución de enjuague ya no estaba turbia y se secó en una estufa a 110 °C durante 24 h. La zeolita modificada se guardó en un recipiente seco y cerrado.

En el procedimiento de modificación se investigaron los efectos del catión y del tiempo de duración del intercambio catiónico. Por esta razón, se emplearon soluciones intercambiante 2M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  o de  $\text{NaCl}$  y la zeolita se muestreó diariamente. En este trabajo las zeolitas modificadas con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NaCl}$  se refieren como TNH y TNa, respectivamente. La duración del proceso de modificación puede ser de 1 o 7 días, las zeolitas modificadas con  $\text{NaCl}$  se denominaron como TNa1 y TNa7, respectivamente.

La composición química de la zeolita se determinó por espectrometría de emisión de plasma. Previo al análisis, la muestra de zeolita se trató por el procedimiento que se describe enseguida. A un vaso de precipitados de 50 mL se agregaron 0.1 g de la muestra molida a un tamaño de partícula muy fino (malla 400), 0.6 g de la mezcla de fundentes, metaborato de litio anhidro-tetraborato de litio anhidro (1:2), se tapó el vaso y se mezcló su contenido. Esta mezcla se transfirió a un crisol de grafito y se le agregó una gota de una solución de bromuro de litio, enseguida el crisol se colocó en una mufla eléctrica a 980 °C hasta que la mezcla tenía la apariencia de una esfera de vidrio fundido. Esta esfera se disolvió en una solución preparada con 7 mL de ácido nítrico concentrado y 75 mL de agua, y luego se filtró; la solución filtrada se recibió en un matraz volumétrico de 200 mL y se aforó con agua desionizada. La determinación cuantitativa de los elementos se realizó por medio de un espectrómetro de emisión de plasma, marca Thermo Jarrel Ash, modelo IRIS/AP y una curva de calibración que se obtuvo utilizando estándares multielementales y un blanco. El blanco se preparó siguiendo el mismo tratamiento que se le dio a la muestra de zeolita. Mayores detalles de este procedimiento fueron reportados por Hernández Sánchez [10].

Los datos experimentales de la isoterma se obtuvieron en un intercambiador de lote que constó de un matraz Erlenmeyer de 500 mL, al cual se agregaron 480 mL de una solución de Pb(II). Esta solución se preparó usando  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  grado analítico y su concentración inicial varió entre 0.1 y 4.0 meq/L. Una determinada masa de la zeolita sin modificar o modificada se colocó dentro de una bolsa fabricada de malla de Nylon que se introdujo a la solución del intercambiador, y este último se sumergió parcialmente en un baño de temperatura constante. La solución se mezcló por medio de una barra de agitación magnética recubierta de Teflón, accionada 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 se alcanzó el equilibrio. Cada determinado tiempo se tomó una muestra de la solución y se le determinó su concentración, se consideró que se había alcanzado el equilibrio cuando la concentración de dos muestras sucesivas ya no varió significativamente. Dependiendo de la concentración inicial, el equilibrio se alcanzó de 14 a 21 días. La masa intercambiada de Pb(II) en la zeolita se calculó por medio de un balance de masa.

El pH de la solución se mantuvo constante en los experimentos de intercambio. El pH de la solución en el intercambiador se midió periódicamente por medio de un pHmetro y

en caso necesario, el pH se ajustó al valor deseado adicionando solución 0.1M de  $\text{HNO}_3$ .

La concentración del ión  $\text{Pb(II)}$  en solución acuosa se determinó por espectrofotometría de absorción atómica, midiendo la absorbancia de cada muestra 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 que se preparó determinando la absorbancia de 4 o 5 soluciones patrón. El espectrofotómetro se calibró a cero utilizando agua desionizada como blanco. La curva de calibración depende del pH, por esta razón se recomienda prepararla al mismo pH de las muestras.

## Resultados y discusión

### Composición química de la zeolita natural y modificada.

Las figuras 1 y 2 muestran las concentraciones de los iones intercambiables (Na, Ca, Mg y K) de la zeolita TAM2 y de la zeolita modificada con NaCl y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . La variación de la composición de la zeolita modificada con NaCl con respecto al tiempo de modificación se ilustra en la figura 1. En esta figura se observa que la concentración de Na se incrementa de 0.348 a 1.33 meq/g en el primer día de tratamiento, correspondiendo a un incremento de 4 veces y el valor máximo de la concentración de Na de 1.735 meq/g se alcanzó a los 4 días (5 veces mayor que en la zeolita natural). Es obvio que la concentración de Na tenía que aumentar durante la modificación.

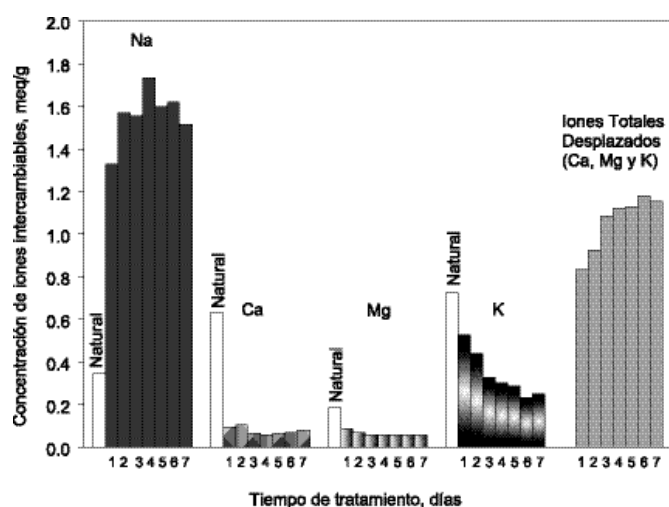
Los datos de la figura 1 muestran que en el primer día, las concentraciones de Ca y Mg disminuyeron drásticamente de 0.629 a 0.095 meq/g y de 0.186 a 0.095 meq/g, respectivamente, que corresponden a reducciones cercanas a 7 y 2 veces. Las concentraciones de estos iones ya casi no variaron después del primer día. Por otro lado, la concentración de K decreció progresivamente de 0.73 a 0.25 meq/g en los siete días (disminuyó alrededor de 3 veces). Lo anterior indica que

el Na desplaza preferentemente y más rápidamente al Ca y Mg que al K. Una posible explicación es que en el esqueleto estructural de la zeolita, los sitios catiónicos ocupados por Ca y Mg sean más fácilmente accesibles que los ocupados por K.

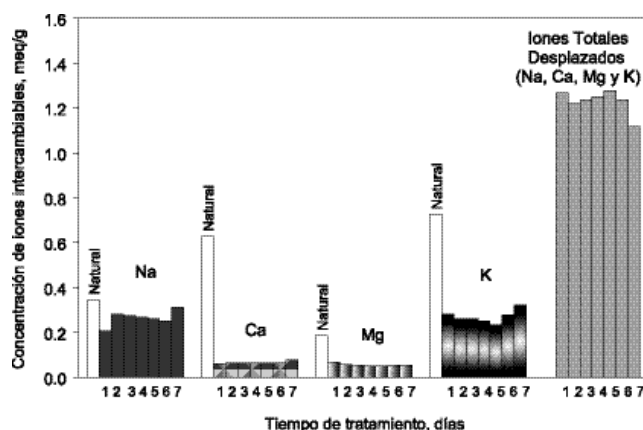
En el caso de la zeolita modificada con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  no se determinó la cantidad de iones amonio intercambiados en la zeolita; sin embargo, la masa de iones  $\text{NH}_4$  intercambiados sobre zeolita se puede conocer de manera aproximada calculando la cantidad total de los iones intercambiados desplazados. En la figura 2 se observa que el Na disminuye de 0.348 a 0.313 meq/g en los siete días, que equivale a una disminución de alrededor de 10%. Las concentraciones de Ca, Mg y K decrecieron de 0.629 a 0.08 meq/g, de 0.186 a 0.055 meq/g, de 0.73 a 0.32 meq/g, respectivamente, resultando en reducciones de las concentraciones cercanas a 8, 3 y 2 veces. Aproximadamente 1.125 meq/g de Na, Ca, Mg y K fueron desplazados de la zeolita por el ion  $\text{NH}_4$ . Las concentraciones de Ca, K y Mg decrecieron drásticamente en el primer día y luego variaron muy ligeramente en los demás días. El  $\text{NH}_4$  reemplaza preferentemente al Ca, Mg y K pero prácticamente no sustituye al Na. Esto parece indicar que el  $\text{NH}_4$  no logra acceder a los sitios catiónicos ocupados por Na.

Las cantidades totales de iones desplazados también se incluyeron en las figuras 1 y 2. En la zeolita modificada con  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la cantidad total de iones desplazados varía muy levemente del primer al séptimo día, mientras que la cantidad total de iones desplazados en la zeolita modificada con NaCl crece progresivamente del primer al séptimo día. Esto revela que la zeolita modificada con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  esencialmente ya no cambió después del primer día, pero la zeolita modificada con NaCl se modificó continuamente aunque muy levemente en los tres últimos días. Además, se notó que el ion  $\text{NH}_4$  desplaza más rápidamente a los iones K, Ca y Mg que al ion Na.

**Caracterización por microscopía electrónica de barrido.** El estudio de la zeolita TAM2 sin modificar y modificada realizado mediante el empleo del Microscopio Electrónico de



**Fig. 1.** Concentración de los iones intercambiables en la zeolita modificada con NaCl durante los siete días de tratamiento.



**Fig. 2.** Concentración de los iones intercambiables en la zeolita modificada con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durante los siete días de tratamiento.

Barrido, permitió observar algunos detalles superficiales de las partículas y su morfología. En la figura 3 se muestra una imagen de la zeolita TAM2 sin modificar y difícilmente se puede apreciar un hábito cristalino desarrollado; además, se observa una gran variación de tamaños de cristales y partículas. La gran variación de tamaños también es acentuada por la presencia de impurezas de cuarzo y calcita que conjuntamente forman conglomerados con los cristales de zeolita, que ocultan los detalles superficiales de las partículas y el hábito cristalino de la zeolita.

Por otra parte en las figuras 4 y 5 se muestran las fotomicrografías de la TAM2 modificada con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NaCl}$ , respectivamente. A diferencia de la muestra sin modificar, los cristales de las zeolitas modificadas aparecen mucho mejor definidos. En la figura 4 se muestran los cristales de la zeolita modificada con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y se aprecia un hábito tabular definido claramente de los cristales con tendencia a un acomodo subyacente entre ellos mismos, así como también cristales con un hábito prismático acicular. En la figura 5, la zeolita modificada con  $\text{NaCl}$  muestra una cristalización con predominio de hábito tipo tabular aunque también se aprecia un hábito fibroso de los cristales, esto revela un menor desarrollo de las caras de los cristales con respecto a la zeolita modificada con  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

**Isoterma de intercambio de Pb(II) sobre clinoptilolita.** Los datos experimentales de la isoterma de intercambio se interpretaron utilizando las isothermas de Langmuir y Freundlich, que se representan matemáticamente como:

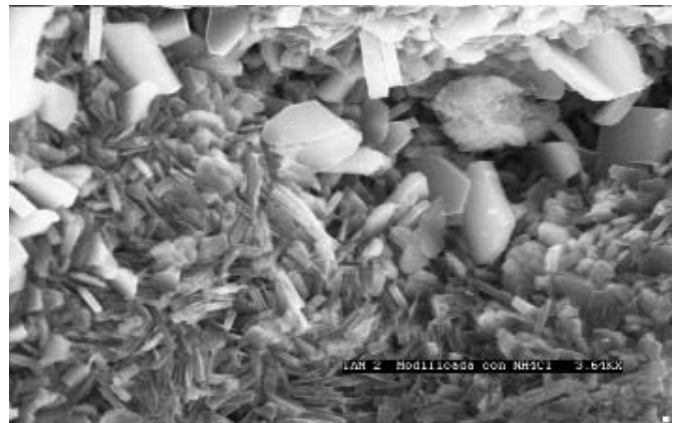
$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (1)$$

$$q = kC^{1/n} \quad (2)$$

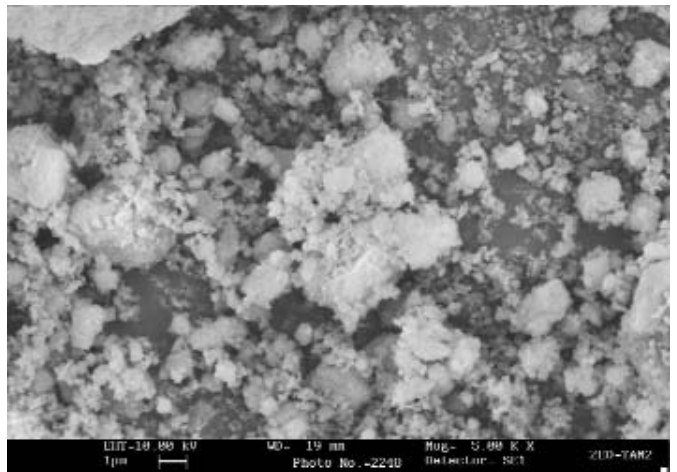
Donde  $C$  = Concentración de Pb(II) en el equilibrio, meq/L  
 $k$  = Constante de la isoterma de Freundlich,  $\text{L}^{1/n} \text{ meq}^{1-1/n} \text{ g}^{-1}$   
 $K$  = Constante de la isoterma de Langmuir, L/meq  
 $N$  = Constante de la isoterma de Freundlich  
 $q$  = Cantidad de Pb(II) intercambiado por unidad de masa del adsorbente, meq/g  
 $q_m$  = Constante de la isoterma de Langmuir, que representa la cantidad máxima de soluto intercambiado, meq/g

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

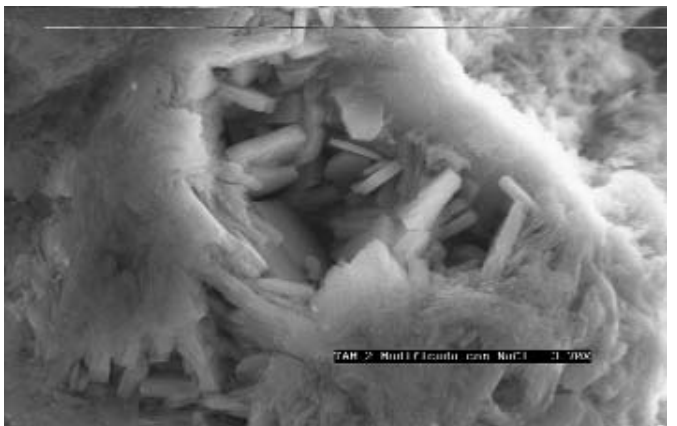
$$R = \sum_{i=1}^N (q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})^2 = \text{Mínimo} \quad (3)$$



**Fig. 3.** Fotomicrografía de la zeolita TAM2 sin modificar [9]. Magnificación 5000X.



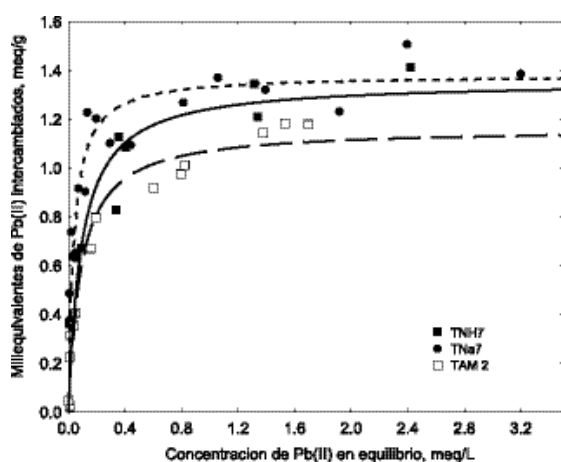
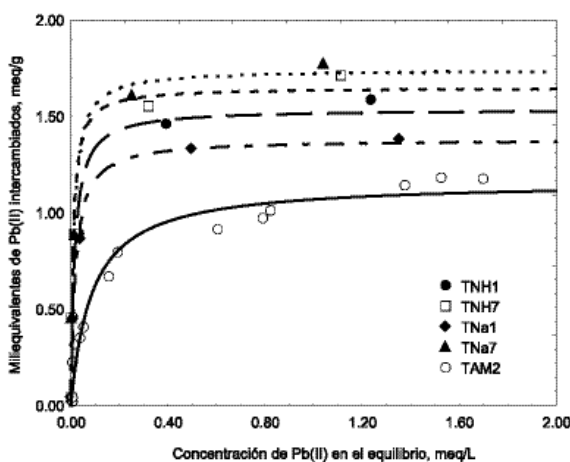
**Fig. 4.** Fotomicrografía de la zeolita TAM2 modificada con  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Magnificación 3640X.



**Fig. 5.** Fotomicrografía de la zeolita modificada con  $\text{NaCl}$ . Magnificación 3700X.

**Tabla 1.** Valores de las constantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich en el intercambio iónico de Pb(II) sobre la zeolita TAM2 sin modificar y modificada.

Zeolita	<i>T</i> (°C)	pH (meq/g)	Langmuir			Freundlich		
			<i>q<sub>m</sub></i> (L/meq)	<i>K</i> Desv	% (L <sup>1/n</sup> /meq <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	<i>k</i>	<i>n</i> Desv	%
TAM2	25	4	1.162	11.53	20.8	1.055	3.25	78.4
TNH7	25	4	1.355	10.9	16.5	1.204	4.66	7.48
TNa7	25	4	1.381	27.1	14.6	1.280	5.97	12.7

**Fig. 6.** Isothermas de intercambio iónico de Pb(II) sobre las zeolitas TAM2 sin modificar y modificadas, pH = 4 y *T* = 25°C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.**Fig. 7.** Isothermas de intercambio iónico de Pb(II) sobre las zeolitas TAM2 sin modificar y modificadas, pH = 4 y *T* = 25°C [9]. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.

Además, se evaluó el porcentaje de desviación promedio por medio de la ecuación siguiente:

$$\% \text{Desv} = \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \right) \times 100\% \quad (4)$$

Donde *N* = Número de datos experimentales  
*q<sub>ca</sub>* = Cantidad de Pb(II) intercambiado calculada con la isoterma de intercambio, meq/g  
*q<sub>exp</sub>* = Cantidad de Pb(II) intercambiado determinada experimentalmente, meq/g.

En la Tabla 1 se muestran los valores de los parámetros y el porcentaje de desviación de las isothermas de Langmuir y Freundlich. Se consideró que la isoterma que presenta menor porcentaje de desviación es la que ajusta mejor los datos experimentales. Con base en esto la isoterma de Langmuir interpreta mejor los datos experimentales de intercambio iónico de Pb(II) sobre la zeolita sin modificar que la de Freundlich, y lo opuesto ocurre para las zeolitas modificadas con NH<sub>4</sub>Cl y NaCl.

En este trabajo los datos experimentales de las zeolitas modificadas se ajustaron mejor por Freundlich; sin embargo, no se usó esta isoterma porque no es recomendable para la interpretación del intercambio iónico sobre una zeolita, ya que la masa del catión intercambiado en esta isoterma aumenta progresivamente con el incremento de la concentración del catión en solución. Normalmente esto no ocurre en una zeolita porque su capacidad de intercambio está limitada por la disponibilidad y accesibilidad de los sitios catiónicos. Por lo anterior se seleccionó a la isoterma de Langmuir ya que la masa del catión intercambiado sobre la zeolita debe alcanzar un valor máximo, dependiente de la cantidad de sitios catiónicos disponibles en la zeolita. Este comportamiento asintótico puede ser explicado por la isoterma de Langmuir pero no por la de Freundlich.

**Efecto de la modificación en la capacidad de intercambio de la zeolita.** Este efecto se investigó determinando las isothermas de intercambio de Pb(II) sobre las zeolitas modificadas con NH<sub>4</sub>Cl y NaCl a *T* = 25 °C y pH = 4, y se compararon con la isoterma de intercambio de Pb(II) sobre la zeolita TAM2 sin modificar. Los datos experimentales de las isothermas de intercambio se muestran en las figuras 6 y 7 y se nota clara-

mente que la modificación de la zeolita TAM2 incrementa la capacidad de intercambio.

La máxima capacidad de intercambio de la zeolita TAM2 se puede considerar que es igual a  $q_m$ , este término corresponde a la máxima cantidad de Pb(II) intercambiado sobre la superficie de la zeolita. Los valores de  $q_m$  se encuentran en la Tabla 1 y se obtienen a partir de la isoterma de Langmuir. La máxima capacidad de intercambio de la TAM2 aumentó cerca de 19 y 17% cuando la zeolita se modificó con NaCl (TNa7) y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (TNH7), respectivamente. Este incremento en la capacidad se puede explicar recordando que en el proceso de modificación los iones intercambiables (K, Ca y Mg) son desplazados por Na o  $\text{NH}_4$ , los cuales se intercambian más fácilmente o son más accesibles al Pb(II) que los otros iones intercambiables (K, Ca y Mg) que se encontraban originalmente ocupando los sitios catiónicos de la zeolita TAM2.

Comparando las isotermas de intercambio de Pb(II) sobre las zeolitas modificadas TNa7 y TNH7 se aprecia que, independientemente de si la zeolita se modificó con NaCl o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , la capacidad de intercambio de la zeolita modificada es esencialmente la misma cuando el proceso de modificación duró 7 días. Esto revela que los sitios catiónicos que ocupan los iones  $\text{NH}_4$  y Na en la zeolitas modificadas son igualmente accesibles al ion Pb(II).

La capacidad de intercambio teórica (CIT) de la zeolita se refiere a la cantidad de sitios catiónicos presentes en el esqueleto estructural de la zeolita. La CIT de la zeolita TAM2 se estimó a partir de la cantidad de aluminio presente en la zeolita y es de 1.9 meq de Al/g [9]. En general, la CIT es siempre mayor que la máxima capacidad de intercambio,  $q_m$ , 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 [9].

La eficiencia de intercambio iónico de la zeolita sin modificar y modificada se puede estimar calculando el cociente entre  $q_m$  y la CIT. Esta eficiencia representa una medida de la disponibilidad real de los sitios catiónicos ( $\text{AlO}_4^{-5}$ ) para intercambiar iones Pb(II) de la solución y es normalmente menor de 100%. Las eficiencias de intercambio son 61, 71 y 73% para las zeolitas TAM2, TNH7 y TNa7. Por lo tanto los sitios catiónicos de las zeolitas modificadas son más accesibles para el intercambio de Pb(II) que los sitios de la zeolita sin modificar.

#### Efecto de la duración del proceso de modificación en la capacidad de intercambio

La dependencia de la capacidad de intercambio de la zeolita con respecto a la duración del proceso de modificación se estudió determinando las isotermas de intercambio de Pb(II) sobre las zeolitas modificadas con NaCl (TNa1 y TNa7) y con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (TNH1 y TNH7), y comparándolas con la isoterma de intercambio de la TAM2 sin modificar. Los datos experimen-

tales así como sus respectivas isotermas de Langmuir se ilustran en la figura 7 y se observa claramente que la capacidad de intercambio de las zeolitas modificadas se incrementó con el tiempo de duración del proceso de modificación.

Los datos graficados en la figura 7 se obtuvieron en un estudio anterior [10] y usando una muestra de zeolita TAM2 que es ligeramente diferente a la muestra de zeolita TAM2 empleada en este estudio. Por esta razón las isotermas de intercambio de Pb(II) sobre las zeolitas TNH7 y TNa7 de la figura 6 son ligeramente diferentes a las de la figura 7.

La máxima capacidad de intercambio de la zeolita modificada TNa7 es más grande que la de la TNa1 (Fig. 7) y esto se debe a que en la zeolita TNa7 se desplazó mayor cantidad de los iones intercambiables. Los resultados que se exhiben en la figura 1 corroboran este comportamiento. Las capacidades de las zeolitas TNH1 y TNH7 presentan un comportamiento similar pero en este caso la capacidad de intercambio de la TNH7 es ligeramente mayor (cerca a 7%) que la de la TNH1. En otras palabras, la capacidad de intercambio de la zeolita modificada con  $\text{NH}_4$  varió muy levemente aumentando la duración del proceso de modificación. La explicación de este resultado se fundamenta en que los iones intercambiables de la zeolita TAM2 son desplazados principalmente en el primer día del proceso de modificación. Es decir que la cantidad total de iones intercambiados en la TNH7 es ligeramente mayor que en la TNH1.

En la Figura 7 también se nota claramente que la máxima capacidad de intercambio de la TNH1 es mayor que la TNa1. Este resultado se puede interpretar basándose en que durante la modificación de la zeolita TNH1 se desplazaron mayor cantidad de iones intercambiables que en el caso de la TNa1.

## Conclusiones

En la modificación de las zeolitas por intercambio catiónico los iones intercambiables originales son desplazados por los iones Na y  $\text{NH}_4$ , esto ocasiona que los sitios catiónicos de las zeolitas modificadas sean más accesibles al ion Pb(II). No se pueden desplazar a todos los iones intercambiables que se encuentran originalmente en la zeolita y la facilidad con que son desplazados es diferente para cada ion. Los iones de Mg, Ca y K se desplazaron en mayor cantidad que los iones de Na.

Los cristales de la zeolita sin modificar no se pueden observar con el Microscopio Electrónico de Barrido debido a que las impurezas forman conglomerados con los cristales de zeolita que ocultan el hábito cristalino de la zeolita. En cambio en las zeolitas modificadas se pueden apreciar mucho mejor definidos.

La capacidad de intercambio de la zeolita modificada es mayor que la de la sin modificar y es dependiente del ion que se use para modificarla y del tiempo de duración del proceso de modificación. Además, la capacidad de la zeolita modificada aumenta entre mayor sea la cantidad de iones intercambiables que se desplazaron durante la modificación.

## Referencias

1. Loizidou, M.; Townsend, R. P. *Zeolites*, **1987**, 7, 153-159.
2. Loizidou, M.; Townsend, R. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1911-1916.
3. Zamzow, M. J.; Eichbaum, B. R.; Sandgren, K. R.; Shanks, D. E. *Sep. Sci. Technol.* **1990**, 25, 1555-1569.
4. Semmens, M. J.; Martin, W. P. *Wat. Res.* **1988**, 22, 537-542.
5. Curkovic, L.; Cerjan-Stefanovic, S.; Filipan, T. *Water Res.* **1997**, 31, 1379-1382.
6. Colella, C.; De'Gennaro, M.; Langella, A.; Pansini, M. *Sep. Sci. Technol.* **1998**, 33, 467-481.
7. Kesraoui-Ouki, S.; Cheeseman, C.R.; Perry, R. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1108-1116.
8. Loizidou, M.; Haralambous K.J. Loukatos, A.; Dimitrakopoulou D. *J. Environ. Sci. Health.* **1992**, A27, 1759-1769.
9. Leyva Ramos, R.; Sánchez Castillo, M.; Hernández Sánchez, V.; Guerrero Coronado, R. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2001**, 17, 129-136.
10. Hernández Sánchez, M.V. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. México. **1999**.