

ZEOLITA SÓDICA COMO INTERCAMBIADOR DE IONES PLOMO (II)

**J. M. Rodríguez Díaz¹; J. O. Prieto García²; P. J. Villegas Aguilar¹;
A. Curbelo Sánchez²; B. Bucki Wasserman³; A. Mollineda Trujillo⁴**

¹Centro de Estudios de Energía y Tecnologías Ambientales (CEETA), Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, CUBA. Teléfono: (+53) 42 281194 - Fax: (+53) 42 281608 - Email: pjva@fim.uclv.edu.cu

²Departamento de Lic. Química, Facultad Química - Farmacia, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 273173 - Fax: (+53) 42 281608 - Email: jopg@divepvc.co.cu

³Grupo de Estudios sobre Energía (GESE), Unidad Académica Confluencia. Universidad Tecnológica Nacional. Plaza Huincal, 8318, Neuquén, ARGENTINA. Teléfono: (+54) 299 4963292 - Fax: (+54) 299 4960510 - Email: buck@arnet.com.ar

⁴Centro de Investigación Agropecuarias, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 281520

RESUMEN

En el presente trabajo se expone la sodificación de la zeolita proveniente del yacimiento Tasajera en Villa Clara, Cuba para ser usada como intercambiador iónico de iones metálicos pesados (plomo (II)). En el trabajo se expone la caracterización inicial del producto sódico y algunos parámetros del proceso de sodificación. Posteriormente, se realiza un estudio del intercambio con los iones plomo (II), mostrando los valores de algunos parámetros termodinámicos y cinéticos que garantizan el uso de esta zeolita modificada como adsorbente de los iones metálicos de interés.

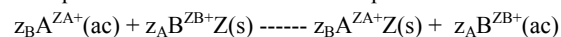
Palabras claves: plomo, adsorción, sodificación, zeolita

I. INTRODUCCIÓN

Se conocen más de 130 tipos de zeolitas, de ellas un poco más de 40 son naturales. Estos materiales son sólidos cristalinos formados por una red tridimensional de tetraedros, eslabonados entre sí por átomos de oxígeno. Es su estructura encierran cavidades abiertas en forma de canales y cajas ocupadas por moléculas de agua y cationes que poseen libertad de movimiento. Las dimensiones y formas de los canales varían según el tipo de zeolitas, estando entre 2 y 7 Å los diámetros más comunes (Towsend y col., 1991).

En el enrejado cristalino de una zeolita natural, el Al y el Si ocupan el centro de los tetraedros y los átomos de O los vértices. Como el átomo de Al es trivalente, se genera una carga negativa en exceso por cada átomo de este metal en la red, el cual es compensado con cationes que generalmente son Ca (II), Mg (II), Ba (II), Na (I) y K (I). Dado esta estructura las zeolitas poseen importantes propiedades como es el intercambio iónico (Barrer and Sand, 1978).

Esta propiedad ha permitido la aplicación de las zeolitas en el tratamiento de aguas, catálisis, detergentes, soportes de fertilizantes, principios activos farmacéuticos, etc. Generalmente la difusión inter-cristalina determina la velocidad del proceso. Este proceso se realiza de equivalente a equivalente por lo que el contenido total de iones equivalentes intercambiables permanece constante



donde z_{A+} y z_{B+} son las cargas de los cationes y Z la fase zeolita.

Como resultado del intercambio hay cambios en la selectividad y en la capacidad del intercambio iónico en la zeolita. El proceso de intercambio está determinado fundamentalmente por la naturaleza y concentración de cationes y aniones, sorbentes, temperatura y pH del medio. La influencia de estos factores y su interacción queda reflejado en la capacidad y selectividad de intercambio iónico, el efecto de distribución iónico y el efecto secundario. La capacidad del intercambio iónico es una magnitud que da una medida de los equivalentes de catión capaces de ser retenido por una masa de intercambiador iónico zeolítico. Esta capacidad está relacionada con la cantidad de aluminio presente en la red cristalina. Al existir sitios de intercambio poco accesibles es recomendable hablar de capacidad de intercambio iónico práctica o efectiva (Augusto y col., 2000).

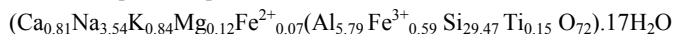
El efecto de la distribución iónica se refiere a la distribución entre el tamaño de los poros o canales de la zeolita y las dimensiones de los cationes intercambiables. Iones con tamaños inferiores al de los poros se difunden a través de ellos, pero iones mayores se difunden debido a las vibraciones térmicas de la estructura zeolíticas, iones y moléculas presentes en los canales. La selectividad del intercambio iónico está relacionada con la capacidad de la zeolita para intercambiar preferentemente determinado catión. Este factor obedece a la estructura cristalina de los diferentes sitios de intercambio (Chelishchev, 1988).

Los efectos secundarios están relacionados con el pH, temperatura y composición química de la disolución. Las cualidades del intercambiador iónico pueden ser alteradas por la naturaleza y concentración de aniones, cationes concurrentes, solventes y ligandos, entre otras (Mason, 1990). En este trabajo se expondrá la modificación de una zeolita natural del yacimiento Tasajera para la eliminación de iones plomo.

II. PARTE EXPERIMENTAL

La roca zeolítica utilizada esta constituida entre 5 y 9 % de minerales no zeolíticos de ellos entre 50 y 60 % de vidrio volcánico, 20-30% de cuarzo, 2-5% de calcita y entre 1-2% de mineral arcilloso. La fase zeolítica fundamental es clinoptilolita. Presenta la siguiente composición: dióxido de silicio 67.5%, óxido de aluminio 11.54%, óxido de calcio 4.00%, óxido de hierro (III) 2.07%, óxido de magnesio 1.26%, óxido de potasio 1.13%, óxido de sodio 0.88%, óxido de titanio(IV) 0.38%, óxido de manganeso(II) 0.19% y PPI 11.1%.

Los estudios de Difracción de Rayos X predicen la existencia de un 84% de clinoptilolita, 6.5% de cuarzo y 9.5% de otras fases incluyendo mordenita. La fórmula cristalo-química aproximada es:



La masa molecular es de 261.81 U, densidad de 2.098 g/cm³ y volumen de la celda unitaria de 2.096*10⁻²¹cm³. En lo adelante se referirá este material como CLIN.

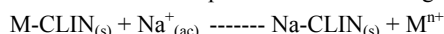
La metodología establecida en el trabajo es: selección y tamizado de la muestra, purificación, sodificación, caracterización del producto e intercambio iónico. De estas etapas la más importante es la sodificación que permite potenciar la capacidad de intercambio de la zeolita empleada.

A partir de la zeolita sodificada se realiza el intercambio iónico con los iones plomo (II) a dos temperaturas para obtener los parámetros termodinámicos y cinéticos que caracterizan el proceso.

III. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

III.1.SODIFICACIÓN DE LA CLINOPTILONITA

Al estudiar el intercambio entre los iones sodio y los cationes naturales de la CLIN (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) se determina que el ión favorecido es el Ca²⁺ y que el intercambio se favorece con la temperatura. La ecuación genérica es:



Los valores de los principales parámetros cinéticos-termodinámicos se reportan en la Tabla 1:

Temperatura(°C)	Difusión Externa		Difusión Interna		Ea (kJ.mol ⁻¹)
	dQ/dt [10 ⁻⁴ meq g ⁻¹ s ⁻¹]	R [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	D [10 ⁻¹² m ² s ⁻¹]	B [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	
25	1.8	2.9	2.0	1.8	3.6
40	2.3	3.1	2.3	2.1	
80	2.7	3.4	2.4	2.2	

Tabla 1. Parámetros químico-físicos del proceso de sodificación. (dQ/dt: coeficiente de velocidad del mecanismo de difusión externa; R: constante de velocidad del mecanismo de difusión externa; D: coeficiente de velocidad del mecanismo de difusión interna; B: constante de velocidad del mecanismo de difusión interna; Ea: energía de activación).

El proceso de intercambio comprende dos etapas generales: difusión interna y externa. Se determinó que el intercambio de los iones sodio está controlado por la difusión interna. Se aprecia que los parámetros cinético-termodinámicos se incrementan con la temperatura, lo cual es explicable por un incremento del movimiento de los cationes y moléculas así como un aumento de las vibraciones del enrejado cristalino. El valor de la energía de activación a partir de la ecuación de Arrhenius en función de la constante específica de velocidad de difusión interna:

$$E_a = 2.3R \left(\frac{T_1 * T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \frac{B_2}{B_1} \quad (1)$$

donde:

Ea: es la energía de activación.

T: es la temperatura.

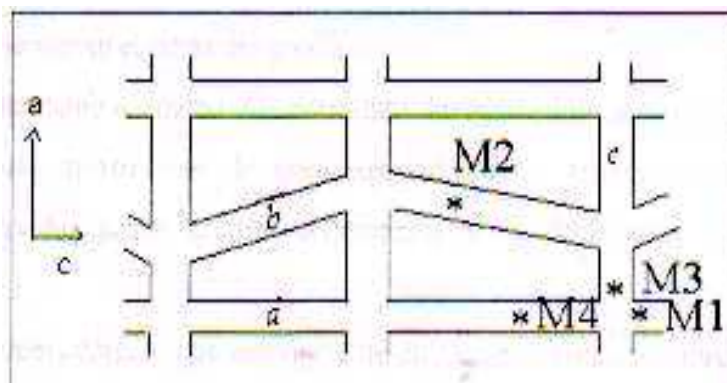
B: es la constante de velocidad del mecanismo de difusión interna

Muestra un valor pequeño por lo que el intercambio de los iones sodio tiene lugar fácilmente.

El ión sodio hidratado tiene un radio de 3.58 Å, superior a los diámetros de los canales b (3.6 X 4.6 Å) y c (2.8 X 4.7 Å) y cercano al diámetro del canal a (3.1 X 7.5 Å) de la clinoptilolita. Esto indica que la deformabilidad del ión sodio juegue un papel fundamental en la difusión dentro del enrejado cristalino. La fuerza de difusión entre el sodio y el agua es baja y permite deformar al ión sodio.

Es conocido que los radio hidratados de los iones potasio, sodio, calcio y magnesio son 3.31, 3.58, 4.12 y 4.28 ; por lo que se debería esperar que el intercambio más favorecido fuera sodio – potasio y no con calcio donde a 80°C se logra un 69% de intercambio. Esto puede ser explicado por las diferencias en la accesibilidad de los cationes al sitio de intercambio y la coordinación de los cationes naturales con el enrejado zeolítico.

Aplicando el modelo establecido por Koyama y Takeushi (1977) el potasio se coordina con 6 oxígenos estructurales mientras que calcio y sodio lo hacen con 3 y 2 oxígenos estructurales respectivamente, por su parte el magnesio sólo lo hace con las moléculas de agua, cuya interacción dado el carácter polarizante del ión Mg (II) debe ser alta. El potasio debe estar menos favorecido en el intercambio que los demás iones. La accesibilidad de los iones sodio a los sitios M1 y M4 se ve afectada por la ocupación del sitio M3 debido a su cercanía lo que impide que se ocupen simultáneamente. Esta limitante debe acentuarse dado el tamaño superior del ión sodio. Además el sitio M3 donde se ubica preferentemente el potasio está ubicado en el canal c a la entrada del canal a lo que bloquea el paso al canal a y limita el acceso a los sitios M1 y M4. El acceso al sitio M2 (en el canal b) es mayor ya que no posee estas limitaciones favoreciendo el intercambio de los iones sodio. Los resultados obtenidos demuestran que la posición M2 es la más favorable para que se realice el intercambio, lo cual se ilustra seguidamente.



El producto Na-CLIN mostró en los espectros infrarrojo cualitativos una banda en la región de 1400-1405 cm^{-1} correspondiente a la vibración del ión sodio. La banda ancha de la región 3000-3600 cm^{-1} se deforma respecto al espectro de la muestra zeolítica original debido a la presencia de los iones sodio intercambiados. El estudio por difracción de rayos X detallado en la Tabla 2, mostró cambios en la intensidad de los picos.

Muestra	CLIN			Na-CLIN		
d_i (Å)	9.01	5.25	3.42	8.99	5.29	3.43
I/I_0 (%)	100	20	23	100	21	24

Tabla 2. Parámetros de difracción de Rayos X de las principales reflexiones de la CLIN y Na-CLIN : Distancia interplanar (d_i) e intensidad relativa de los picos(I/I_0).

III.2. ESTUDIO CINÉTICO DEL INTERCAMBIO DE LOS IONES SODIO Y LOS CATIONES PLOMO (II) EN LA ZEOLITA SODIFICADA Na-CLIN.

En la Tabla 3 que se presenta a continuación se muestran los valores de los parámetros cinéticos del intercambio del ión sodio con Pb(II) .

Cación	Difusión externa		Difusión interna				Ea ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
	dQ/dt [$10^{-5} \text{ meq g}^{-1} \text{ s}^{-1}$]		D [$10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]		B [10^{-5} s^{-1}]		
	25°C	80°C	25°C	80°C	25°C	80°C	
Pb^{2+}	3.1	4.9	2.3	3.6	2.2	3.6	7.8

Tabla 3. Parámetros cinéticos del intercambio del ión sodio con Pb(II) . (dQ/dt : coeficiente de velocidad del mecanismo de difusión externa; D: coeficiente de velocidad del mecanismo de difusión interna; B: constante de velocidad del mecanismo de difusión interna; Ea: energía de activación.)

Se puede determinar que la difusión intracrystalina de los cationes intercambiables es la que controla el proceso.

Estos cationes se encuentran en disolución en forma de acuo-complejos ($[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$), que pueden alcanzar un radio superior a 4 Å mayor a la abertura máxima (3.1 X 7.5 Å) de las cavidades de la CLIN. Es posible tratar de explicar el intercambio mediante la liberación de especies menos coordinadas que los acuo-complejos originales y por ello los valores de energía de activación son mayores y menores los coeficientes de difusión (D) que los valores determinados para el intercambio de los iones sodio. Los cationes plomo (II) interactúan más fuertes con el enrejado de la CLIN retardando su difusión en los canales siendo más pesados que los iones sodio y de movimiento más lento. Esto explica un mayor consumo de energía que en el intercambio de los iones sodio.

III.3. ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL INTERCAMBIO DE LOS IONES SODIO Y LOS CATIONES PLOMO (II) EN LA ZEOLITA SODIFICADA Na-CLIN

Las isotermas fueron construidas graficando la fracción equivalente iónica de sodio en la zeolita y en la disolución. Se aprecia en la Figura 1, la preferencia por el ión plomo (II).

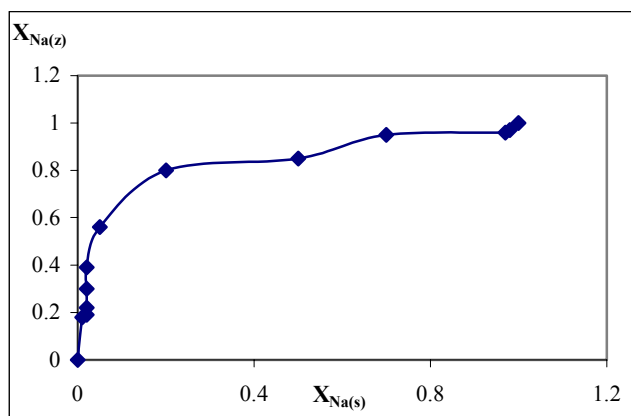


Figura 1. Isoterma de adsorción donde se ilustra la dependencia de la fracción equivalente iónica de sodio en la zeolita y en la disolución.

La fracción iónica del sodio es mayor en la solución que en la zeolita. Este resultado confirma que la selectividad de la zeolita por los iones sodio decrece al aumentar la concentración de los iones plomo(II) en la disolución, o sea, al aumentar la concentración del electrolito se incrementa la selectividad de la zeolita por los iones plomo(II).

El valor de la constante de equilibrio es de 20.1 siendo la variación de energía libre estándar ΔG° igual a -3.81 kJ/equiv

V. CONCLUSIONES

1. El proceso de sodificación de la zeolita del yacimiento Tasajera muestra una energía de activación baja, controlado por la difusión interna, lo que favorece su uso como intercambiador iónico.
2. El proceso de intercambio iónico para la eliminación de iones plomo(II) mediante la zeolita sodificada se ve favorecido a 25°C , controlado por la difusión intercrystalina, teniendo una energía de activación baja.
3. El proceso de eliminación de iones plomo(II) es espontáneo dado los valores de la energía libre estandar.

VI. REFERENCIAS

1. Augusto, A. C., Rodríguez Fuentes, G. y Ávila García, P. Catalizadores y adsorbentes Iberoamericanos para la remoción de los metales pesados de efluentes industriales, *Monografía Iberoamericana CYTED*, p. 147, **2000**.
2. Barrer, R. M. and Sand, L. B. Natural zeolites occurrence: properties and use. Oxford, Pergamon Press, **1978**.
3. Chelishchev, N. F.; Volodin, B. F.; Kriukov B L. Intercambio iónico en zeolitas de alta sílice, Editorial NAUKA, **1988**.
4. Mason, T. J. Advances in sonochemistry. Ed. JAI Press LTD, London. Vol. 1, **1990**.
5. Towsend, R. P. Flaningen, E. M. and Janson, J. C. Studies in surface Science and Catalysis. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier Science Publishers, p., Amsterdam-Netherlands. Vol.58, pp. 359.390. **1991**.

ABSTRACT

In the present paper, the zeolite sodification coming from the location Tasajera in Villa Clara, Cuba to be used as ionic interchanger of heavy metallic ions (lead (II)) is exposed. In the work is exposed the initial characterization of the sodium product and some parameters of the sodification process. Later, a study of the exchange with the ions lead (II) is carried out, showing the values of some thermodynamic and kinetic parameters that guarantee the use of this modified zeolite as adsorbent of the metallic ions of interest.

Keywords: lead, adsorption, sodification, zeolite.