

PEQUEÑAS PARTICULAS DE CuS INMOVILIZADAS EN DIVERSOS SOPORTES COMO SORBENTES DE IONES METALICOS. I. SULFOCATIONITA MODIFICADA COMO SORBENTE DE IONES Ag(I)

J.A. Rojas Casaña y L.M. Alfonso Hernández.

Laboratorio Polímeros II, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6990, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 5 de noviembre de 1996.

RESUMEN. Un nuevo tipo de producto (WSC), obtenido por la inmovilización de pequeñas partículas (clusters) de CuS en una sulfocationita, se probó como sorbente de iones Ag(I). Se reportan la composición de varios de estos productos así como otras características, entre ellas la capacidad de sorción, estática y dinámica frente a iones Ag(I). El mecanismo de sorción propuesto es de precipitación selectiva y no el típico de intercambio iónico.

ABSTRACT. The composition and other characteristics of a new type of sorbent (WSC) obtained by the immobilization of small particles (clusters) of copper sulfide inside the porous system of a sulfocationite is reported. The capacities of sorption (static and dynamic) for the Ag(I) cation of some of the products are described, indicating a mechanism of selective precipitation.

INTRODUCCION

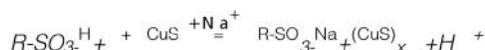
La búsqueda de nuevas y mejores variantes de sorbentes selectivos para iones metálicos pesados es siempre una tarea de actualidad. En muchos procesos es necesario separar especies iónicas de metales pesados, ya sea por su toxicidad (Hg(II), Pb(II), Cd(II), etc.) o por su valor económico (Ag(I), Au(III), Pt(IV), etc.), de licores acuosos, lo cual requiere en todos los casos una alta selectividad y eficiencia del sorbente.

Los quimiosorbentes han demostrado ser un tipo de material con alta selectividad y eficiencia para llevar a cabo separaciones como las antes mencionadas. Estos se componen fundamentalmente de un soporte inerte y un principio activo capaz de reaccionar con las especies iónicas de interés. En el presente trabajo se presentan algunos aspectos de interés de una nueva variante de quimiosorbente que se obtiene al inmovilizar clusters de CuS en una resina de intercambio iónico convencional (sulfocationita) y son aplicadas a la sorción de iones Ag(I).

MATERIALES Y METODOS

Preparación

En una sulfocationita fuertemente ácida (Wofatit KPS, en lo adelante W o R-SO₃-H⁺) de granulometría 0,4-0,5 mm, densidad aparente (húmeda) 0,6 g/mL y tamaño de poros aproximado de 2 nm, se inmovilizaron diferentes cantidades de pequeñas cristalitas de CuS, siguiendo un procedimiento reportado¹ de acuerdo con el esquema general de reacción siguiente:



De esta manera, fueron obtenidos tres productos (WSC) que se distinguen entre sí por presentar diferentes contenidos de CuS (valores de x) denominados WSC-1, WSC-2 y WSC-3 en los cuales se observa un orden creciente del contenido de CuS (%) por gramo de producto.

Análisis químico

Muestras de los productos WSC-1, WSC-2 y WSC-3 fueron convenientemente analizadas según el procedimiento que se describe a continuación:

Tratamiento A: La muestra (1,000 0 g) fue tratada con H₂SO₄ 1 mol/L (100mL) en porciones sucesivas de 25 mL a temperatura ambiente y con agitación. El tratamiento se extendió a 24 h y la muestra se lavó con abundante agua destilada (aproximadamente 0,5 L).

El total de Cu(II) lixiviado en la disolución ácida fue de (0,3 ± 0,1) meq/g.

Tratamiento B: Una porción (0,500 0 g) obtenida con el tratamiento anterior (A), fue digerida durante 3h (calentando a ebullición suave) con HNO₃ 70 % (10 mL). Se trasvasó a un volumétrico (50mL) por filtración a temperatura ambiente, se lavó el residuo insoluble del filtro con varias porciones de HNO₃ diluido (1:1) y se enrasó con este último. Se determinó el contenido de cobre en el filtrado por espectrometría de absorción atómica con llama (Tabla I).

TABLA I
Concentración de CuS en los productos WSC

| Muestra | CuS (%, m/m) |
|---------|-----------------|
| WSC-1 | 8,5 |
| WSC-2 | 11,5 |
| WSC-3 | 14,5 |

Curva de valoración

Porciones (0,500 0 g) de W y WSC-3 obtenidas con el primer tratamiento (A), se pusieron en contacto con agua destilada (50mL) durante 24h y se valoraron² potenciométricamente con solución equimolar de NaOH/NaCl 0,1 mol/L (Fig. 1).

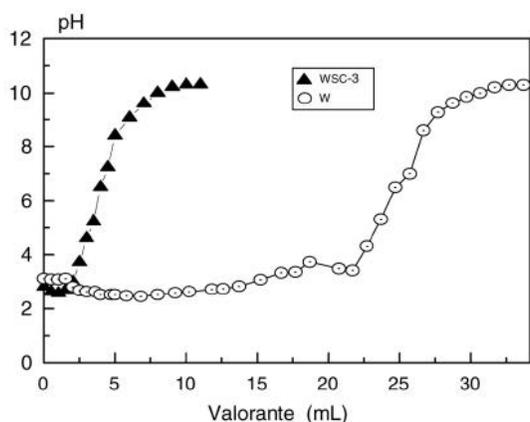


Fig. 1. Curvas de valoración de la resina W y una muestra del sorbente WSC-3.

Capacidad de sorción estática

Porciones (0,500 0 g) de los productos considerados (WSC-1, WSC-2 y WSC-3) fueron tratadas con 25 mL de una solución de Ag(I) (1 000 mg/L) con agitación frecuente durante 24 h . Se tomó una alícuota (10mL) del sobrenadante y se valoró con KSCN 0,1 mol/L (método de Volhard). A partir de las concentraciones de plata determinadas se calcularon los valores de capacidad de sorción estática para cada uno de los productos (Tabla II).

TABLA II
Cantidad de Ag⁺ sorbidos por peso de WSC

| Muestra | CuS en WSC (mg/g) | Cantidad de Ag ⁺ (meq) | |
|---------|-------------------|-----------------------------------|-----------------|
| | | Experimental | Estequiométrica |
| WSC-1 | 85 | 1,8 ± 0,1 | 1,8 |
| WSC-2 | 115 | 2,4 ± 0,1 | 2,4 |
| WSC-3 | 145 | 2,9 ± 0,1 | 3,0 |

Capacidad de sorción dinámica

En una columna de vidrio (h = 30c m, d = 1,5 cm) se depositó una porción (3,5 g) del producto WSC-3, el cual ocupó una altura de 6 cm y a través de ella, se hizo pasar una disolución acuosa de nitrato de plata (200 mg/L de Ag⁺) a un flujo promedio de 0,7 L/h . Se determinó la concentración de Ag⁺ en el eluato por espectrometría de absorción atómica. El producto mostró una capacidad de sorción efectiva de 3,0 meq/g (Fig. 2)

DISCUSION DE RESULTADOS

Los productos obtenidos por la inmovilización de *clusters* de CuS en la sulfocacionita W (WSC-1, WSC-2 y WSC-3) fueron analizados para determinar los contenidos de CuS. Para ello, fueron tratados primeramente con H₂SO₄ 1 mol/L para intercambiar H⁺ por los contraiones de la cationita, así como eliminar cualquier Cu(II) soluble presente. De esta forma, se activaron los grupos SO₃⁻ del soporte W de los productos WSC que adoptaron entonces la forma R-SO₃⁻H⁺ (CuS)_x. Es de señalar la pequeña cantidad de Cu(II) extraída (≈ 0,3 meq/g). Los resultados (Tabla I) indicaron la presencia de concentraciones relativamente altas de *clusters* de CuS en las diferentes combinaciones de sulfocacionita modificada (WSC), las cuales correspondían, respectivamente, a 0,9; 1,2 y 1,5 meq/g de producto. Estos productos resultaron de

color negro brillante y se presentaron en forma de esferas completamente lisas y regulares al ser observadas con un microscopio estereoscópico a 128X, lo cual indica, junto con otras evidencias disponibles, que los mencionados *clusters* de CuS se encuentran localizados dentro de la sulfocacionita.³

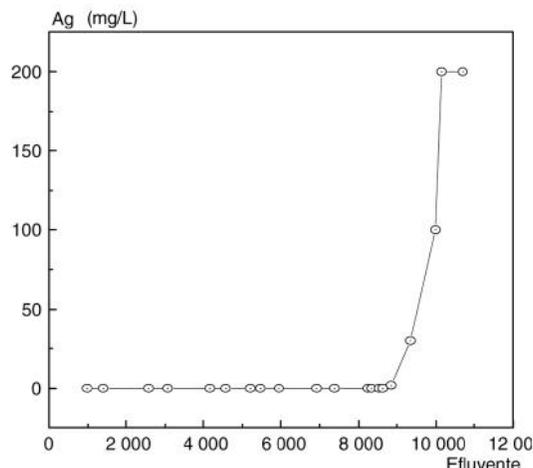


Fig. 2. Curva típica de rompimiento del sorbente WSC-3 al absorber iones Ag⁺ en régimen dinámico.

Es conocido⁴ que los puntos de inflexión de estas curvas dan información de la capacidad de intercambio protónico de los respectivos productos, por lo que la gran diferencia de los valores obtenidos en ambos casos (4,5 meq/g para Wy0, 3 meq/g para WSC-3) es verdaderamente sorprendente, aún después de realizar la debida corrección por la presencia ponderal de los *clusters*.

Las explicaciones que pudieran adelantarse *a priori* sobre el porqué del marcado efecto de la presencia de las partículas de CuS en la sulfocacionita (a través de los valores de capacidad de intercambio protónico) se basan en la posible existencia de efectos estéricos y eléctricos.

Los primeros están determinados por restricciones que los *clusters* causan al acceso y movilidad de los iones hacia los centros activos de la cationita modificada, en tanto que los efectos electrostáticos se deben a la naturaleza coloidal de las partículas de CuS, que suelen estar eléctricamente cargadas. Actualmente, esta "anomalía" es objeto de estudio por los autores.

Al analizar los valores crecientes encontrados de las capacidades estáticas de sorción de iones Ag(I) de los productos W, WSC-1, WSC-2 y WSC-3 en función del aumento del contenido de CuS en ellos, se observó un comportamiento lineal en el caso de los tres últimos productos (Fig. 3).

Así, en los casos de WSC-1, WSC-2 y WSC-3 los valores de las capacidades estáticas de sorción encontradas se correspondieron casi exactamente, dentro del error experimental, (1,8; 2,4 y 2,9 meq/g ± 0,1 meq/g), con los contenidos encontrados de CuS en los sorbentes de partida (Tabla II). Lo anterior indica la vigencia del mecanismo de sorción:



el cual está determinado por la formación de un producto menos soluble que el original ($pK_{ps}(CuS) = 4,15$ y $K_{ps}(Ag_2S) = 49,4$).

Este mecanismo de precipitación selectiva es muy aprovechado en casos análogos en que sulfuros de metales poco solubles (Fe, Zn, etc.) son empleados para separar iones de metales nobles de sus disoluciones acuosas.⁵

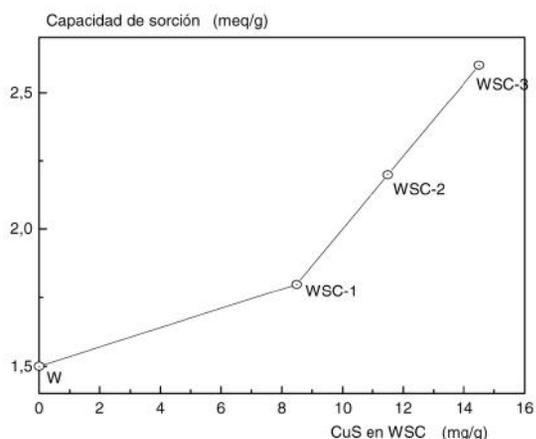
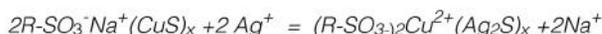


Fig. 3. Variación de la capacidad de sorción (CS) de WSC en función de la concentración de CuS.

Como se hizo evidente (Fig. 3) y se conoce ampliamente, la cationita W tiene una determinada capacidad de sorción con respecto a los iones $Ag(I)$, debido a un proceso típico de intercambio iónico. Es de señalar y recalcar que este tipo de mecanismo de sorción **no se presenta** en los casos mencionados de la interacción de $Ag(I)$ con los sorbentes WSC y ello, se refleja en la inflexión que presenta la curva correspondiente (cambio de mecanismo). Esto está condicionado por el hecho de que al ocurrir el proceso de sorción referido anteriormente, el Cu^{2+} liberado desplaza al Na^+ como

contraíón de la cationita, por razón de mayor selectividad,⁶ siendo entonces la transformación global:



y también se tiene que la $Ag(I)$ **no puede desplazar** al $Cu(II)$ como contraíón de la cationita debido a su menor selectividad, por lo cual no se presenta la sorción por intercambio iónico clásico.

CONCLUSIONES

Fue preparado y caracterizado preliminarmente un nuevo tipo de sorbente mediante inmovilización de micropartículas (clusters) de CuS en una sulfocacionita. Como consecuencia de la incorporación de dichas micropartículas, el fenómeno de sorción que se produce es el de precipitación selectiva y no el del clásico intercambio de iones, además que se obtienen capacidades de sorción (para los productos WSC-2 y WSC-3) superiores a la de la sulfocacionita W.

BIBLIOGRAFIA

1. L. M. Alfonso Procedimiento para el secuestro de metales que formen sulfuros poco solubles en agua. Patente Solicitada, RPI-10/95, Oficina Nacional de Invenciones, Información Técnica y Marcas, Cuba, 1995.
2. Topp N.E. and Pepper W. **J. Chem. Soc.**, 3299, 1949.
3. Lure A.A. **Kolloid Khim.**, 28, 871, 1966.
4. Varshney K.G. and Gupta U. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 63, 1515, 1990.
5. Phillips H.O. **J. Am. Chem. Soc.**, 85, 486, 1963.
6. Helfferich F. Ion Exchange, McGraw Hill, New York, 1962.