

## ELIMINACION DE METALES TOXICOS MEDIANTE ZEOLITAS NATURALES

[Gerardo Rodríguez-Fuentes<sup>1</sup>](#) e [Inocente Rodríguez Iznaga<sup>2</sup>](#)

<sup>1</sup> Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas, IMRE Universidad de La Habana, Zapata y G s/n, Vedado La Habana 10400, CUBA . E-mail: [zeolitas@ffuh.fmq.uh.edu.cu](mailto:zeolitas@ffuh.fmq.uh.edu.cu)

<sup>2</sup> Inst. Superior Minero Metalúrgico, Moa, Holguín, CUBA

### RESUMEN

En la 5ta. Conferencia Internacional sobre Zeolitas Naturales, celebrada en Octubre de 1997 en Nápoles, una de las conclusiones alcanzadas fue que las zeolitas naturales se reafirman entre los mejores materiales para ser elegidos en procesos tecnológicos de eliminación de contaminantes. En este trabajo se revisan los resultados más interesantes de empleo de zeolitas naturales para la eliminación de metales tóxicos.

### INTRODUCCION

La propiedad de Intercambio Iónico (**I.I.**) se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatoides y zeolitas. Se considera una *propiedad intrínseca* de estos minerales pues es producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomo. En el caso de las zeolitas esa sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ellas. Estos cationes son intercambiables de ahí la *propiedad intrínseca* de **I.I.** que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso. En 1858 Eichhorne (1) fue el primero que evidenció la capacidad de las zeolitas de intercambiar sus constituyentes catiónicos,

El comportamiento de **I.I.** en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor *selectividad* en las zeolitas a determinados cationes:

- Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma.
- Temperatura
- Concentración de los cationes en solución.
- Aniones asociados con los cationes en solución.
- Solvente -agua, solventes orgánicos-
- Estructura de la zeolita -topología de la red, densidad de carga de la red.

La *capacidad de intercambio iónico* (C.I.I.) de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad esta directamente relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química (2). Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (3). La *capacidad de intercambio iónico teórica máxima*, número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles. De tal manera que el término C.I.I. ha ido evolucionando para ser utilizado como un términos más efectivo e industriales.

Todo hasta aquí es atribuible a zeolitas sintéticas y naturales. Desde el punto de vista del control ambiental mediante la eliminación de contaminantes la gran mayoría de los autores coinciden en la superioridad de las zeolitas naturales atendiendo a:

- bajo costo de extracción y acondicionamiento para el intercambio,
- disponibilidad de grandes volúmenes,
- excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos que permite su reactivación y utilización en varios ciclos.

En este trabajo sólo revisaremos los reportes más significativos que versan sobre la remoción de metales tóxicos utilizando zeolitas naturales, fundamentalmente clinoptilolita, y otros trabajos no menos importantes que ilustran las posibilidades de estos tamices moleculares modificados y acondicionados con metales.

### **Las zeolitas naturales como intercambiadores catiónicos**

Posterior a los trabajos clásicos de Ames (4,5,6,7) y Barrer (8,9) donde los estudios fundamentales sobre intercambio iónico demostraron las posibilidades de las zeolitas naturales, quizás la obra más completa en este tema la ha realizado el investigador ruso N.F. Chelishchev (10,11,12). En su libro *Intercambio ionico en zeolitas de alta sílice* (4) es donde este autor recoge sus estudios cinéticos y en el equilibrio en tres zeolitas naturales clinoptilolita (CLI), mordenita (MOR) y phillipsita (PHI). Las regularidades e influencia de distintos factores en el proceso de I.I. como la temperatura, tamaño de partícula, concentración electrolito, tamaño y valencia contraiones, y el concepto de *equilibrio de I.I.* son abordados y discutidos con abundantes datos experimentales.

G.Rodríguez-Fuentes (13) comprobó la efectividad de la CLI cálcica del yacimiento Tasajeras (Cuba) para remover y recuperar por intercambio iónico, Ni, Co y  $\text{NH}_4$  de residuales líquidos de carácter carbonato-amoniaco de la Industria Cubana del Níquel. I.Rodríguez Iznaga et al (14) estudiaron a escala de laboratorio la remoción de metales pesados ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), presentes en los mismos residuales líquidos de la Industria Cubana del Níquel, combinando procesos de precipitación de sulfuros con intercambio iónico usando CLI del yacimiento Caimanes (Moa-Cuba) modificada a forma amónica ( $\text{CLI-NH}_4^+$ ). La figura 1 muestra como disminuye en el tiempo, la concentración másica relativa de estos metales durante el intercambio con los iones amonio de la  $\text{CLI-NH}_4^+$  a 25° C. Al analizar esta figura se observa que esta zeolita muestra mayor selectividad por el Cu, Co y Mn, que por el Ni y Fe. También se observa, que con excepción del Cu, el intercambio de estos cationes metálicos es de carácter reversible. En estudios posteriores, Rodríguez Iznaga, I. et al. (15), con estos residuales carbonato-amoniacoales, a nivel piloto y temperaturas de 85°c, muestran un incremento significativo en la remoción de Ni por intercambio iónico usando la zeolita del yacimiento Caimanes. La figura 2 ilustra este resultado para el  $\text{Ni}^{2+}$ .

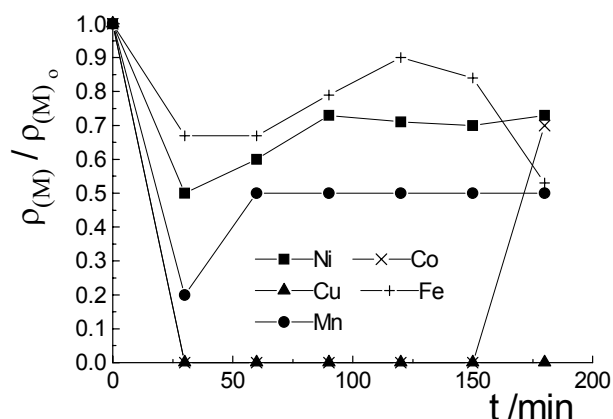


Fig. 1. Variación de la concentración másica relativa de los iones metálicos en disolución vs tiempo.

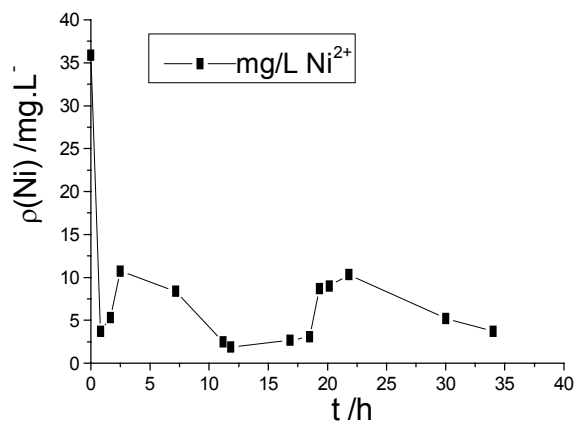


Fig. 2. Variación de la concentración másica del níquel vs tiempo durante el tratamiento del residual a 85°C.

Andrews, R.D. et al. (16) estudiaron a escala de laboratorio la remoción de metales pesados (Cu, Zn, Cd, Ni, Mn, Fe), por combinación de procesos de precipitación-neutralización con intercambio iónico con CLI natural sódica (CLI-Na), de desagües ácidos de minas del estado de Colorado, USA. Los resultados demuestran como la eliminación de los metales se verifica fundamentalmente por intercambio de los iones  $\text{Na}^+$ . En la disolución se incrementa considerablemente el contenido de  $\text{Na}^+$  y ligeramente el de  $\text{K}^+$ , como prueba del intercambio de estos con los cationes de los metales pesados. El ion  $\text{K}^+$ , se comporta de forma reversible en el intercambio. A modo general, la remoción de estos metales pesados es lenta pero efectiva, presentándose los mejores resultados para el Cu, Zn y Cd con un 99,91% y para el Mn 60%.

Chabalina, L. et al. (17) estudiaron en disoluciones sintéticas la remoción, por intercambio iónico, de cationes de metales pesados ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) típicamente presentes en residuales de talleres galvánicos, usando zeolitas de diferentes yacimientos cubanos (Piojillo, San Cayetano, Tasajera y San Andrés). Los resultados permitieron establecer diferencias en la selectividad y capacidad de intercambio de los materiales zeolíticos naturales sin modificación de estos yacimientos. La mayor capacidad de intercambio de iones Ni y Zn la mostró la zeolita de CLI cálcica del yacimiento San Cayetano, para el Cd y Cu la CLI-HEU cálcica del yacimiento Piojillo, mientras que para el Cr la de CLI sódica del yacimiento San Andrés.

En contraposición al carácter reversible del intercambio observado para una gran gama de metales pesados, los estudios realizados por Pansini y Colella (18) y Loizidou, et al. (19) sobre la remoción de  $\text{Cr}^{3+}$ , por intercambio iónico, de residuos líquidos usando diferentes zeolitas naturales (Phillipsita, Chabacita, Clinoptilolita, Mordenita y Ferrierita), muestran que el intercambio de este metal es marcadamente irreversible. Según Pancini (20) una vez retenido sólo logran eluir un 5 - 10% del Cromo.

La combinación de procedimientos de intercambio iónico y de ceramización-vitrificación de clinoptilolitas modificadas han aportado resultados interesantes en la eliminación de metales tóxicos y en la inmovilización de radionúclidos. En la tabla 1 se presentan los resultados del análisis químico practicado las formas intercambiadas de la CLI del yacimiento Tasajeras, y a soluciones de NaCl (1 M) utilizadas en la lixiviación térmica de los materiales cerámicos producidos. Nótese la excelente inmovilización de los metales aún cuando las temperaturas de ceramización oscilan alrededor de los 1100° C.

Tabla 1. Inmovilización de metales por intercambio iónico en clinoptilolita modificada y posterior procedimiento de ceramización térmica.

Muestra	Metal intercambiado	Contenido [meq/g]	Contenido [%]	Grado intercambio [%]	Contenido metal lixiviado [ppm]
SRT	Sr <sup>2+</sup>	1.28	5.63	61.8	0.005
SRC	Sr <sup>2+</sup>	1.39	6.11	69.3	0.108
COT	Co <sup>2+</sup>	0.62	1.84	30.4	0.001
NIT	Ni <sup>2+</sup>	0.59	1.75	29.2	0.002
CRT	Cr <sup>3+</sup>	0.61	<u>1.58</u>	30.1	0.001

Torres et al. (21,22) han realizado un trabajo importante en la modificación de CLI del yacimiento Tasajeras para elevar la selectividad de esta zeolita por determinados metales, y producir una irreversibilidad en el intercambio de los metales una vez incorporados a la estructura. Los resultados son satisfactorios para los metales Cd, Co, Cr, Ni y se utilizan las formas acondicionadas de esta CLI en el tratamiento de aguas para el consumo humano.

### Las zeolitas naturales en otros procedimientos de control ambiental

Bowman et al. (23,24) han reportado la obtención de organo-zeolitas, mediante la modificación de zeolitas naturales (CLI) con surfactantes del tipo hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). Los materiales obtenidos presentan una capacidad de intercambio aniónica importante, por la formación de un complejo zeolita-surfactante en la superficie externa de los cristales zeolíticos. Estos materiales se han ensayado con éxito en la eliminación de los complejos aniónicos cromatos, selenatos y sulfatos. También han sido reportados en la eliminación de compuestos orgánicos como aromáticos y cloroformos. Los autores apuntan la retención de las características de intercambio catiónico por la zeolita.

Trabajos en desarrollo (25) demuestran la importancia del intercambio iónico de determinados cationes previo a la formación del complejo con el surfactante, lo que optimiza este proceso; la influencia de las características del catión (radio iónico y valencia) determinan significativamente la adsorción del surfactante. La combinación de estas organo-zeolitas con capacidad de adsorción de cromatos, y de zeolitas acondicionadas para intercambio irreversible de cationes Cr, aportan una solución valiosa al tratamiento de residuales de tenerías.

El tema de utilización de zeolitas modificadas con metales de actividad oligodinámica se ha fortalecido en los últimos años. G. Rodríguez-Fuentes et al. (26) han demostrado la utilidad de algunas formas intercambiadas de la CLI para la formulación de fármacos, la forma  $Zn^{2+}$  ha posibilitado la formulación de antisépticos de espectro amplio pero también la formulación de sistemas de tratamiento de agua para consumo humano que eliminan la carga microbiana patógena incluido el **Vibrio cholerae 01**.

## CONCLUSIONES

La utilización de zeolitas naturales, fundamentalmente la clinoptilolita, se ha confirmado como una práctica importante en el control ambiental de residuos industriales, fundamentalmente en la eliminación de metales tóxico.

## REFERENCIAS

1. H. Eichhorn, *Ann. Phys. Chem. (Poggendorf)* **105**, 130 (1858)
2. Breck, D.W. *Zeolite Molecular Sieves*, John & Sons, New York. (1974)
3. Szostak, R.. "Molecular sieves: principles of synthesis and identification." *New York: Van Nostrand Reinhold*, p524. (1989)
4. Ames, L.L., Zeolitic extraction of cesium from aqueous solutions, *US At. Energy Comm. HW. 62607*, 25 (1959)
5. Ames, L.L. The cation sieves properties of clinoptilolites, *Amer. Mineral.* **45**, 25, (1960)
6. Ames, L.L. Some zeolite equilibria with alkali metal cations, *Amer. Mineral.* **49**, 127, (1964)
7. Ames, L.L. Self-difusion of some cations in open zeolites, *Amer. Mineral*, **50**, 465, (1965)
8. Barrer, R. M. Cation exchange equilibria in zeolites and feldspathoids, *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Uses*, L.B. Sand and F.A. Mumpton Ed., Pergamon Press Oxford and N.Y., 385, (1978)
9. Barrer, R.M., Townsend, R.P. Transition metal exchange in zeolites. *Part I and II, J. Chem. Soc. Faraday I*, 1352 (1976)
10. Chelishchev N.F., B.F. Volodin, B.L. Kriukov , Intercambio ionico en zeolitas de alta sílice, *Editorial Nauka* (1988)
11. Chelishchev N.F, "Composite sorbent on the basis of Manganese Zeolites", *Memorias 3ra Conferencia Internacional Zeolitas Naturales Parte II, Zeolitas '91 G.Rodríguez-Fuentes y J.A. González Editores*, 223-226 (1991)
12. Chelishchev N.F. "Use of natural zeolite at Chernobyl" *Natural Zeolites '93: Occurrence, properties, use. D. W. Ming and F. A. Mumpton, ed., p 525-532. New York. (1995)*
13. Rodríguez-Fuentes, G. "Propiedades Físico-Químicas y Aplicaciones Industriales de la Clinoptilolita Natural" *PhD Tesis, CENIC-Cuba, (1987)*
14. Rodríguez Iznaga, I. et al. Tratamiento del licor carbonato-amoniaco C<sub>1</sub> de la Emp. Comdte. Ernesto Che Guevara con el residual agua del cooler de la Emp. Moa Nickel S.A". *Revista Minería Geología. Vol. XIV No.2, p 65-68 (1997).*
15. Rodríguez Iznaga, I., Rodríguez Fuentes, G., Benitez, A., Bassa, P., y Serrano, J. "Influencia de la temperatura en el intercambio  $Ni^{2+}=NH_4^+$  en Clinoptilolita": *PROTAMBI'97. Cuba. (1997).*
16. Andrews, R.D. et al (1991). "Using Clinoptilolite for the removal of toxic heavy metals from contaminated mine drainage." *Memorias 3ra Conferencia Internacional Zeolitas Naturales Parte II, Zeolitas '91 G.Rodríguez-Fuentes y J.A. González Editores*, 227-232 (1991)

17. Chabalina, L., Días, P. y Rámirez, M. (1991): "Estudio de intercambio de equilibrio de metales pesados en zeolitas naturales cubanas".. *Memorias 3ra Conferencia Internacional Zeolitas Naturales Parte II, Zeolitas '91* G.Rodríguez-Fuentes y J.A. González Editores, 232-237 (1991)
18. Pansini, M. and Colella, C. "Optimization of the process of Cr<sup>3+</sup> removal from wastewaters by direct addition of natural zeolites". *Proc. I Convegno Naz. di Scienza e Tecnologia delle zeoliti*, C. Colella ed., p 131-137. Napoli. (1991).
19. Loizidou, M., Haralambous, K., Loukatos, A., and Dimitrakopoulou, D. "Natural zeolites and their ion exchanger behavior towards chromium". *J. environ. Sci. Health A27(7): 1759-1769. (1992).*
20. Pansini, M. "Natural zeolites as cation exchanger for environment protection". *FEZA, 4<sup>th</sup> Euroworkshop Natural zeolites: Occurrence, properties, use. p22, Italy. (1997).*
21. Torres, J.C.; Mitjans, A. Intercambio iónico de clinoptilolita con Cd, *Actas Taller Venezolano sobre Tamices Moleculares 1996*, F.Machado y C.M. López editores, CYTED Subprograma V, 144-148 (1996)
22. Torres, J.C.; Rodríguez-Fuentes, G., Ion exchange between Cd<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> solutions and clinoptilolite mineral, *5<sup>th</sup> Int. Conf. On Natural Zeolites Book of Extended Abstracts, Naples, Italy (1997)*
23. Bowman, R.S. et al., Organo-zeolites for sorption of nonpolar organic, inorganic cations, and inorganic anions, *Procee. Joint CSCE-ASCE Conf on Environmental Engineering, Montreal (1993)*
24. Haggerty, G.M. and Bowman, R.S., Sorption of Chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, *Environ. Sci. Technol. 28, 452-458, (1994)*
25. Gener, M. et al. Optimización del procedimiento de obtención de organo-zeolitas (en preparación)
26. Rodríguez-Fuentes, G. et, Pharmacological action of modified natural clinoptilolite, *5<sup>th</sup> Int. Conf. on Natural Zeolites Book of Extended Abstracts, Naples, Italy (1997)*