

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REMOCIÓN DE CADMIO, COBRE, HIERRO, NÍQUEL, PLOMO Y ZINC DEL AGUA UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL TIPO CLINOPTILOLITA

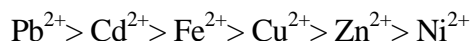
Pavón T., Briones R., e Ilangovan K.

Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-472
México D.F. 04510, México

RESUMEN

La zeolita tipo clinoptilolita recolectada en el Estado de Oaxaca, México, es una opción atractiva para remover iones del agua potable mediante un proceso de intercambio iónico. Este estudio muestra la selectividad de la zeolita para los cationes plomo, cadmio, zinc, hierro, níquel y cobre en pruebas en lote y en continuo para un ámbito de pH entre 4.0 y 5.0. a dos intervalos de temperatura ambiente (17-23⁰C) y 35⁰C.

Para las pruebas en lote se emplearon concentraciones de 0.01, 0.03, 0.05, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0N de cada uno de los metales de estudio. De estos metales el plomo es quién presenta mayores eficiencias de remoción, del orden de 99% para las concentraciones de 0.01N y 0.03N, sin manifestar influencia por temperatura. En el caso del níquel, hierro y zinc a concentraciones de 0.4 y 0.6N se presentan efectos muy marcados con respecto a la temperatura. De los resultados obtenidos de estas pruebas, se deduce que la selectividad de la zeolita para los iones involucrados es:



Los estudios en columna se realizaron a tres diferentes regímenes de flujo 2,4 y 8 BV/h, logrando mejores eficiencias de remoción al menor flujo. Las condiciones de regeneración se evaluaron a 4,8 y 16 BV/h con cloruro de sodio a una concentración de 4N con buenos resultados a las seis horas de operación.

En pruebas con mezclas binarias y terciaria de los cationes plomo, cadmio y hierro, se comprueba que el plomo se remueve más fácilmente del agua con altas eficiencias aún en presencia de otros cationes.

La capacidad de intercambio catiónico (CEC) teórica determinada a partir de la fórmula de la clinoptilolita es de 2.56 meq/g, sin embargo, se obtuvieron las capacidades de intercambio de la zeolita para cada uno de los cationes empleados.

Palabras clave: clinoptilolita, zeolita, metales pesados, plomo, cadmio, zinc, hierro, níquel, cobre,.

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REMOCIÓN DE CADMIO, COBRE, HIERRO, NÍQUEL, PLOMO Y ZINC DEL AGUA UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL TIPO CLINOPTILOLITA

Pavón T., Briones R., e Ilangovan K.

Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-472
México D.F. 04510, México

INTRODUCCIÓN

Las fuentes de los metales que pueden encontrarse en trabajos de tratamiento de aguas pueden considerarse como de cinco tipos: aguas residuales industriales, domésticas, efluentes de escurrimiento, procedentes de la atmósfera y litosfera (Lester, 1987). De estos los industriales y domésticos probablemente son los más importantes de origen antropogénico.

Metales tóxicos como el plomo, cobre, cadmio, mercurio, arsénico, zinc, entre otros han tomado gran importancia, ya que la aportación antropogénica supera a la aportada por los ciclos biológicos (Alfaro, 1993) y que manifiestan diversas propiedades tóxicas a los diferentes niveles de la cadena trófica.

La remoción de metales pesados puede realizarse por varios métodos como la precipitación, adsorción con carbón activado, extracción con solventes, ultrafiltración, ósmosis inversa e intercambio iónico (PCR environmental management INC., 1989; EPA report, 1977). De estos el intercambio iónico resulta más atractivo por su relativa simplicidad de operación y bajo costo.

La zeolita de tipo clinoptilolita presenta la siguiente fórmula empírica $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (Breck, 1974), la cual puede emplearse para la remoción de metales pesados y nitrógeno amoniacal (Blanchard *et al.*, 1984; Chávez *et al.*, 1993; Montiel *et al.*, 1994; Milán *et al.*, 1994).

Este estudio tiene como objeto evaluar a nivel laboratorio la selectividad de la zeolita natural de tipo clinoptilolita recolectada en la ciudad de Oaxaca, México para los cationes plomo, hierro, níquel, zinc, cadmio y cobre y su capacidad de intercambio de estos cationes en batch y en continuo para su posible aplicación en los tratamientos de potabilización de agua en el país.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Preparación y acondicionamiento de la zeolita.

Las muestras de mineral clinoptilolita que se utilizaron para el estudio se recolectaron en un depósito ubicado en la comunidad de Étla localizado, al noroeste de la ciudad de Oaxaca. Depósitos que se originaron durante el periodo precámbrico. Esta área geológica esta basada en trabajos de Wilson y Clabaugh (1970).

Recolectada la zeolita se molió y tamizó, empleando la fracción retenida en la malla 16, que corresponde a un tamaño de abertura de 1.13 mm, de acuerdo a trabajos previos es el tamaño adecuado para remoción de metales (Chávez *et al.*, 1993). El material tamizado se somete a un lavado constante con agua destilada para eliminar partículas finas y posibles residuos indeseables, se deja secar a temperatura ambiente (17-23⁰C) para determinar su peso específico y espacio intersticial.

La zeolita se somete a un acondicionamiento para obtenerla de forma homoiónica, el cual consiste en colocarla en una solución 1N de cloruro de sodio, la que se cambia cada 24 h hasta completar un periodo total de 72 h. Posteriormente se lava con agua destilada y se deja secar a temperatura ambiente.

Capacidad Máxima de Intercambio cationico(CEC) y Composición química

Para esta prueba en particular, se colocaron 25 g de zeolita en botellas de polietileno, adicionando 100 ml de una solución 1N del catión a probar, sometiéndolo a agitación por 24 h a temperatura de 35⁰ C, después de este tiempo se procedió a muestrear tanto la zeolita como la solución, para

determinar cationes por espectroscopía de absorción atómica (Perkin Elmer 1100 B, Germany) previa digestión en un horno de microondas (CEM 2000).

La zeolita utilizada se sometió a un análisis de microscopía electrónica de barrido, acoplado con espectrómetro de energía dispersa de rayos-x (Joel JSM-33C, Unispec System 700) con el propósito de determinar cualitativamente la composición química del mineral.

Estudios en lote

Estos se realizaron para determinar la capacidad de intercambio catiónico de la clinoptilolita con respecto a los diferentes cationes metálicos (Fe^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Pb^{++} , Ni^{++}). Se trabajó con soluciones de concentraciones en el rango de 0.1 a 1 N, bajo dos intervalos de temperatura, ambiente ($17\text{-}23^{\circ}\text{C}$) y 35°C . Controlando el pH de la solución entre 4.0 y 5.0.

Las sales cationicas empleadas fueron: sulfato ferroso heptahidratado ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), sulfato cúprico pentahidratado ($\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), cloruro de níquel (NiCl_2) y cloruro de zinc (ZnCl_2).

En recipientes de polietileno, se colocaron 50 g de zeolita adicionando 100 ml de solución que contiene el metal a una concentración específica sometiéndolos a agitación constante por 96 h, se tomaron muestras cada 24 h, para realizar análisis por espectroscopía de absorción atómica, de acuerdo con lo establecido por APHA, 1992.

Estudios en Columna

Las pruebas en columna se realizaron para identificar el punto de ruptura de cada uno de los cationes involucrados en el estudio e identificar los regímenes de flujo adecuados para la regeneración del material intercambiador. Para ello se contruyeron columnas de acrílico de 30 cm de altura y 1,9 cm de diámetro interno, en su parte inferior se colocó una cama de 5 cm con perlas de vidrio de 5 mm de diámetro, con el fin de mejorar la distribución del agua de alimentación a lo largo de la columna y por arriba de éstas una malla plástica para evitar el paso de partículas de zeolita. La cama de zeolita tiene 22 cm de altura que corresponde a una masa de 60 g. Para la alimentación de la solución de cationes se utilizó una bomba peristáltica marca ColeParmer de 1-100 rpm. El control de temperatura se logró mediante el uso de un baño al que se le adaptó un termostato con agitación (inmersión circulador) marca ColeParmer mod. 1266-30.

Los regímenes de flujo empleados fueron 2, 4, y 8 BV/h (volumen de lecho/h), a concentraciones de 0.1N de las sales cationicas y para la regeneración de 4, 8, y 16 BV/h, empleando una solución de cloruro de sodio 4N.

Además de lo antes mencionado, se realizaron pruebas con un licor mezclado teniendo presentes a los seis cationes de estudio, en mezclas binarias y terciarias de los cationes plomo, cadmio y hierro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de esta experimentación, se discuten a continuación; en primer lugar las características físicas que presenta la zeolita son: un peso específico 2.2 g/cm^3 y un espacio intersticial 67.48%. Por otra parte, de las pruebas realizadas para la determinación química del mineral, los resultados aparecen en la tabla 1, donde se presentan resultados de la composición química de la zeolita realizados por vía húmeda. Aquí podemos observar que la relación Si/Al que nos indica la capacidad de intercambio catiónico (CEC) del mineral es del orden de 4.95. Por lo que se puede deducir que se trata de una zeolita del tipo clinoptilolita, la cual cuenta con una celda de 72 oxígenos (De Pablo Galán, 1986). Además se presenta un incremento en la cantidad de sodio en la zeolita acondicionada en aproximadamente un 65%. Esto significa que existe un acondicionamiento homogéneo con sodio.

En lo que se refiere a la capacidad máxima de intercambio, esta se determinó de manera individual para cada uno de los cationes involucrados en este estudio, así en la tabla 2 se presentan los valores promedio en meq de catión/g clinoptilolita para estos metales, en donde se observa que, quién presenta una mayor capacidad es el cadmio de 2.18, seguida del plomo con 1.78, posteriormente el cobre 1.31 y por último el hierro, zinc y níquel respectivamente, que presentan valores menores a la unidad.

Estudios en lote

Esta prueba se considero concluida cuando se alcanzó un tiempo de residencia de 24 h, muy cercano al equilibrio, debido a que después de este periodo el aumento en la remoción es prácticamente despreciable (Montiel *et al.*, 1994; Pavón, 1995). Los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 3, donde se presentan los resultados promedio obtenidos de la prueba batch para los dos intervalos de temperatura. En esta puede observarse que existe una mayor eficiencia de remoción a la temperatura de 35°C. Sin embargo, esto no es representativo de todos los cationes, ya que en el caso del plomo el efecto por temperatura no es considerable, sobre todo en las concentraciones bajas, por ejemplo a 0.03N a temperatura ambiente se tiene una eficiencia del 99.1% y a 35°C es de 99.4%. Por otra parte en el caso del cadmio a 0.2N este efecto es más evidente, ya que a temperatura ambiente se tiene una remoción del 28.3% y a 35°C de 58.3%. La secuencia de selectividad que tiene la clinoptilolita para estos cationes es del siguiente orden: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$

TABLA .1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ZEOLITA NATURAL TIPO CLINOPTILOLITA ACONDICIONADA Y SIN ACONDICIONAR

COMPOSICIÓN	ZEOLITA NATURAL SIN ACONDICIONAR	ZEOLITA NATURAL ACONDICIONADA CON NaCl
SiO ₂	64.92	64.04
TiO ₂	00.00	00.00
Al ₂ O ₃	12.95	12.93
Fe ₂ O ₃	1.31	1.31
FeO	0.39	0.39
MnO	0.00	0.00
MgO	0.48	0.32
CaO	2.04	1.37
Na ₂ O	2.50	4.05
K ₂ O	2.25	2.15
P ₂ O ₅	0.00	0.00
SO ₃	0.00	0.00
CO ₂	0.00	0.00
H ₂ O ⁺	8.02	8.46
H ₂ O ⁻	3.79	4.56
TOTAL	99.65	99.58

TABLA 2. CAPACIDAD MÁXIMA DE INTERCAMBIO CATIONICO (CEC).

CATION	Cd	Pb	Cu	Fe	Ni	Zn
CEC (meq/g)	2.184	1.785	1.31	0.87	0.657	0.217

TABLA 3. EFICIENCIAS DE REMOCIÓN DE CATIONES EN PRUEBAS LOTE A 24 HORAS A TEMPERATURA AMBIENTE (17-23°C) Y 35°C

Conc. (N)	Temperatura ambiente (17-23°C)						Temperatura Controlada 35°C					
	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
0.01	39.4	82.8	97.1	42.8	99.7	82.2	81.2	88.5	95.7	54.1	99.5	90.5
0.03	33.8	72.9	89.6	28.2	99.1	74.5	78.8	78.5	79.2	42.0	99.4	84.7
0.05	33.6	61.7	N.D	N.D	97.0	74.5	78.2	76.2	N.D	N.D	97.2	79.9
0.2	28.3	44.2	35.7	28.3	72.1	62.9	58.3	56.2	51.8	40.2	82.8	64.0
0.4	24.8	21.2	30.3	25.5	N.D	47.8	51.7	45.1	33.9	37.4	N.D	50.0
0.6	23.3	21.5	14.7	14.5	44.2	5.7	28.0	44.3	31.4	35.6	51.5	21.4

0.8	22.6	12.3	15.56	11.77	31.9	2.0	31.7	23.1	28.5	27.8	51.3	13.3
1.0	N.D	N.D	13.09	7.01	N.D	1.17	N.D	N.D	22.3	32.7	N.D	10.1

N.D: No Detectable

Estudios en columnas

Se determinó el punto de ruptura para los cationes Pb, Cd, Fe, Ni, Zn y Cu obteniendo a este punto la cantidad de catión removida por gramo de clinoptilolita, tanto a temperatura ambiente como a temperatura de 35°C. En la tabla 5 se presenta la cantidad de catión removida por gramo de clinoptilolita a este punto de acuerdo a los tres regímenes de flujo manejados. Para Pb y Ni se mantiene la cantidad de metal retenida en la zeolita independientemente del flujo. Sin embargo, en los otros cationes no se sigue este comportamiento, por ejemplo en el caso del Cu a temperatura de 35°C tenemos 22.56 mgCu/g clinoptilolita a 2BV/h, para 4BV/h baja a 15.47 mgCu/g clinoptilolita y para 8BV/h el resultado es de 9.33 mgCu/g clinoptilolita, efecto que se atribuye al tiempo de contacto de la solución con el mineral, ya que al aumentar la velocidad de flujo el tiempo de contacto disminuye reflejándose este efecto en los resultados. Esto demuestra la preferencia y selectividad del cobre con clinoptilolita.

TABLA 5. PUNTOS DE RUPTURA PARA LOS CATIONES (Pb, Cd, Ni, Zn, Fe Y Cu) CON ZEOLITA-CLINOPTILOLITA

Flujo	Temperatura	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
2BV/ h	ambiente	30.46	17.15	4.55	2.36	75.5	3.01
	35°C	30.46	22.56	4.55	2.9	75.5	3.77
4BV/ h	ambiente	23.7	12.47	2.80	2.37	56.5	1.5
	35°C	35.08	15.47	3.36	2.37	63.9	1.5
8BV/ h	ambiente	4.74	6.25	2.24	1.20	83.5	1.5
	35°C	4.74	9.33	2.24	2.37	68.0	1.5

Las pruebas de regeneración realizadas a estas columnas demuestran que a la media hora de operación se presenta una mayor concentración en el efluente de los cationes a temperatura de 35°C y después de dos horas de operación se alcanza un equilibrio a ambas temperaturas, teniendo una concentración prácticamente de cero a las seis horas de trabajo, como se puede apreciar en la Figura 1.

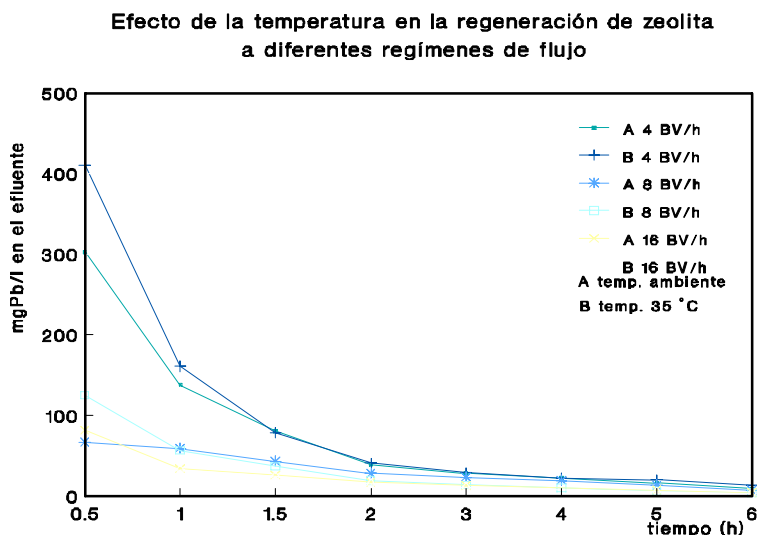


FIGURA 1. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REGENERACIÓN DE LA ZEOLITA.

En las mezclas binarias y terciaria en el caso de la mezcla de Pb y Cd se tiene una alta remoción para el plomo no así para el Cd que paulatinamente se deja de absorber por la clinoptilolita. En el caso de la mezcla de Cd y Fe no existe preferencia por ninguno de ellos, sin embargo, con respecto a la mezcla anterior el cadmio presenta mejor eficiencia de remoción, esto se puede observar en la tabla 6, donde se presentan los mg de catión intercambiados por gramo de clinoptilolita al punto de ruptura, así como el porcentaje de remoción que existe a las temperaturas empleadas. Para la mezcla terciaria se puede ver que de los tres cationes el que se remueve con mayor facilidad es el plomo, con relación a los otros dos cationes presentes (Figura 2). Las concentraciones iniciales (Co) alimentadas de las mezclas de cationes que sirvieron para determinar el punto de ruptura en esta prueba fueron las siguientes: plomo de 1700 mg/l, cadmio 1400 mg/l y hierro con 100 mg/l. Por otro lado, en esta prueba con mezclas, el efecto de la temperatura se manifiesta de manera diferente que para cada catión en particular, tal es el caso del cadmio quién muestra un mayor porcentaje con respecto a la diferencia que existe a las dos temperaturas trabajadas.

TABLA 6. PUNTOS DE RUPTURA PARA LAS MEZCLAS BINARIA (Pb, Cd; Cd, Fe) Y TERCIARIA (Pb, Cd y Fe) DE CATIONES A DOS INTERVALOS DE TEMPERATURA

Condición	A (mg/g clinoptilolita)		B (mg/g clinoptilolita)		C (mg/g clinoptilolita)		
	plomo	cadmio	cadmio	hierro	plomo	cadmio	hierro
Temperatura 35°C	36.52	5.68	7.53	0.761	32.48	1.5	0.32
Temperatura ambiente	32.46	2.84	4.7	0.507	28.8	0.5	0.27
% Eficiencia	11.1	50.0	37.5	3.3	11.3	66.6	15.6

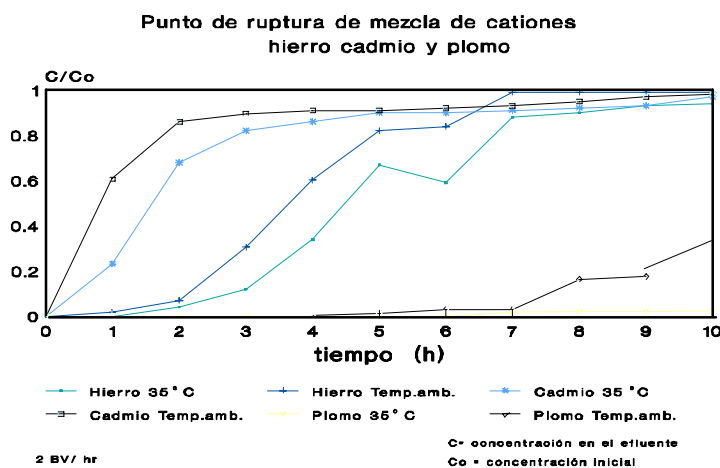


FIGURA 2. PUNTO DE RUPTURA DE CATIONES EN MEZCLAS BINARIAS Y TERCIARIAS

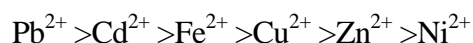
CONCLUSIÓN

Con base en los resultados obtenidos durante esta investigación se pueden deducir las siguientes conclusiones:

Es recomendable la utilización de zeolita-clinoptilolita en el tratamiento de agua potable debido a la alta capacidad de intercambio para los metales pesados plomo, cadmio, cobre, zinc, hierro y níquel.

A temperatura 35°C existe una mayor eficiencia de remoción en cationes como cadmio y níquel, sin embargo, en el caso del plomo no es importante este efecto.

La selectividad depende de las condiciones de trabajo concentración y temperatura, teniendo para pruebas en lote a la mayor concentración trabajada el siguiente orden de selectividad.



Es factible la regeneración del mineral a 4 BV/h, debido a que se tienen buenas eficiencias de regeneración a las seis horas en pruebas en continuo con NaCl 4 M.

La zeolita mineral tipo clinoptilolita presenta altas eficiencias de remoción de plomo en aguas que contienen concentraciones importantes de otros metales como hierro y cadmio.

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo de investigación fue financiado por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA IN-502094).

BIBLIOGRAFIA

- Alfaro de la Torre M. y Tessier A. (1993). Adsorción de Arsénico, Cobre y Plomo sobre los componentes de sedimentos acuáticos oxidados naturales. Aplicabilidad en Modelos de Adsorción. Memorias del IX Congreso Nacional AIDIS (1993). pp. 11-31 a 11-37
- APHA-AWWA-WPFC. (1992) Standards methods for examination of water and wastewater. 17th edition American Public Health Association, Washington D. C. pp. 3-13 a 3-50
- Blanchard G. Maunaye M. and Martin G. (1984). Removal of Heavy Metals from waters by means of natural zeolites. Water Reserch Vol 18 No. 12 pp. 1501 - 1507.
- Breck W. D. (1974). Zeolite Molecular Sieve: Structure Chemistry and Use. Wiley-Interscience Publication. pp. 1 a 134.
- Chávez A., Ilangovan K., Briones R., De Pablo-Galan y Noyola A. (1994). Remoción de Metales Pesados y Nitrógeno Amoniacal con Zeolita Natural, pp. 111-69 a 111-173.
- De Pablo-Galan. (1986). Geochemical trends in the alteration of Miocene Vitric tuffs to economic zeolite deposits, Oaxaca, México. Applied Geochemistry. Vol.1 pp 273 - 285.
- E.P.A. Report. (1977). Manual of Treatment Technics for Meeting in Interim Primary Drinking Water Regulation. E.P.A. Cincinnati. OH.
- Lester N. J. Editor (1987). Heavy metals in Wastewater and sludge Treatment Processes Vol.1 Sources, Analysis and Legislation. CRC Press, Inc. pp. 31 a 59.
- Milán Z., Briones R., e Ilangovan K. (1994). Optimización del proceso de remoción de nitrógeno amoniacal con clinoptilolita. Informe del Instituto de Ingeniería UNAM, 45 pp. Octubre.
- Montiel P., Briones R., e Ilangovan K. (1994) Evaluación de la capacidad de la selectividad de intercambio iónico en el tratamiento de hierro y manganeso en agua utilizando zeolita natural. Presentado en el XXIV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y ambiental Ingeniería Ambiental para el Desarrollo sustentable". Octubre-Noviembre. Buenos Aires Argentina.
- Pavón T., (1995). Influencia de la temperatura en la remoción de metales pesados por el proceso de intercambio iónico utilizando Clinoptilolita-Zeolita. Tesis de maestría., UNAM. México.
- PCR. Environmental Management, Inc. (1989). Hazardous Waste Reduction in the Metal Finishing Industry Noyes Data Corporation.
- Wilson J.A. and Clabaugh S.E., (1970). A new miocene formation and a description of volcanic rocks, Northern Valley of Oaxaca. In Libro Guía de la Excursión México Oaxaca (eds L.R. Segura and R. Rodríguez). pp 120-128. Sociedad Geológica de México.