

Ciencia Ergo Sum

Revista científica multidisciplinaria de la
Universidad Autónoma del Estado de México

ergo_sum@coatepec.uaemex.mx

ISSN 1405-0269

MÉXICO

2000

Thelma B. Pavón / Eduardo Campos / Ma. Teresa Olguín

REMOCIÓN DE NÍQUEL, CADMIO Y ZINC DEL AGUA, UTILIZANDO CLINOPTILOLITA HEULANDITA

Ciencia Ergo Sum, noviembre, volumen 7, número tres

Universidad Autónoma del Estado de México

Toluca, México

pp. 251-258.



Red de Revistas Científicas de América Latina y El Caribe
Ciencias Sociales y Humanidades
<http://redalyc.uaemex.mx>

Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita

THELMA B. PAVÓN SILVA,* EDUARDO CAMPOS,* MARÍA TERESA OLGUÍN GUTIÉRREZ**

Recepción: 26 de enero de 1999

Aceptación: 17 de mayo del 2000

The Removal of Nickel, Cadmium, and Zinc from Water Utilizing Clinoptilolite and Heulandite

Abstract. *The process which involves ionic exchange was applied with the use of a Mexican zeolitic mineral (Taxco-Guerrero) to remove Zn, Cd, and Ni from an aqueous solutions. Mineral zeolitic samples in their sodium form were put in contact with $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ and $Ni(NO_3)_2$ solutions of 0.01 N for 8 days. After the process of ionic exchange, the metallic elements were determined by Electron Microscopy (EDAX). In previous work, the mineral composition was indentified as a mixture of clinoptilolite and heulandite of the Mexican zeolitic material.*

Palabras clave: zeolita, clinoptilolita, metales pesados

Introducción

Los metales pesados que están presentes en aguas de desecho tienen su origen principalmente en la tierra; sin embargo, las cantidades de estos metales en un efluente dependen de una combinación de diversos factores como: la localización geográfica de plantas de tratamiento de aguas de desecho, el tipo de sistemas de alcantarillado utilizado y la presencia o ausencia de descargas domésticas e industriales. Existen elementos que influenciarán la aparición de cualquier metal en aguas, los cuales incluyen:

propiedades químicas, abundancia, disponibilidad de minerales, entre otras; no obstante, éstos pueden modificarse de acuerdo con las condiciones ambientales existentes como: temperatura, pH, salinidad, etcétera. Vidales *et al.*, (1978) reportan que algunos metales, como mercurio y cobre, incrementan su toxicidad al aumentar la salinidad y la temperatura.

El origen de los metales que se encuentran en el ambiente se divide en dos categorías principales: antropogénico y natural. Los metales encontrados en las aguas de desecho pueden provenir de la siguientes fuentes: 1) aguas residuales domésticas, 2) aguas residuales industriales, 3) efluentes agotados o de escurrimiento de procesos industriales, 4) de la atmósfera y 5) de la litósfera.

Las descargas domésticas e industriales probablemente son las dos fuentes más importantes de origen antropogénico. Los metales pesados poseen una enorme variedad de aplicaciones industriales, de las cuales dependerá su presencia

* Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón y Paseo Tollocan s/n, Toluca, Estado de México. Tel. (7) 217 51 09.

** Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Km 35.5 Carretera México-Toluca, Salazar, Estado de México. Correo electrónico: mog@nuclear.inin.mx

Los autores agradecen el apoyo del Conacyt, Proyecto 26769-e y de la UAEM proyecto 1276/98; al M. en C. Jesús de la Torre por los análisis de las muestras mediante microscopía electrónica.

en aguas de desecho. Esto se ha demostrado por estudios revisados ampliamente por Patterson (1985).

Las principales fuentes de generación del cadmio son la galvanoplastia e industria de recubrimientos metálicos, aproximadamente el 33% del total de Cd en el mundo es utilizado en estas áreas. Un estudio realizado en México, que abarca la zona metropolitana de la ciudad de México (Martínez *et al.*, 1995), reporta concentraciones de cadmio en este tipo de industria de 82,000 mg Cd/L en procesos de galvanoplastia, y de 48-240 mg Cd/L en las tinas de enjuague. Un uso menos común son pigmentos para pintura, así como manufactura de baterías y plásticos. Otros usos incluyen aleaciones, soldaduras, fungicidas y productos químicos para fotografía y procesos de estampado (Lester, 1987).

El cobre es muy utilizado en la electrónica y galvanoplastia, bronceado u otras aleaciones. En galvanoplastia se utiliza con dos variantes: una aplica baño ácido que contiene altas concentraciones de cobre en los enjuagues (107-535 mg Cu/L), y la otra es una combinación de cobre y cianuro de tal manera que se tienen concentraciones de 2.8-14 mg Cu/L y 58-290 mg CN/L en los enjuagues. También se usa como fungicida y en fertilizantes.

La principal aplicación del plomo se da en baterías, pigmentos y soldadura. El níquel, al igual que el zinc, se utiliza en aleaciones de galvanoplastia donde se reportan concentraciones de 33,800 mg Zn/L como concentración en los baños de proceso, y en los enjuagues de 70-350 mg Zn/L, aunque el zinc también se aplica en pinturas, plásticos, productos farmacéuticos y cosméticos. La industria de generación de energía, que utiliza carbón a partir de combustibles fósiles y de petróleo, produce desechos que pueden contener cromo, vanadio y zinc.

En acabados metálicos, la descarga de soluciones en las plantas de producción de oro es conocida como «purga ácida» y contienen concentraciones altas de cianuro de hierro. Sin embargo, las concentraciones de cobre y zinc en los efluentes no tratados presentan valores más altos. Al utilizar técnicas de intercambio iónico para tratar el efluente, se descargan al drenaje cantidades <0.5 mg Cu /L y <0.2 mg Zn /L (PRC Environmental Management, Inc., 1989).

Dentro de los tratamientos sugeridos para remover y estabilizar metales pesados de aguas de desecho, están reportados la neutralización y precipitación química, adsorción por carbón activado, ósmosis inversa, técnicas de flotación de espuma, evaporación, cementación, intercambio iónico, recuperación electrolítica de metales, etcétera. De todas estas técnicas la neutralización y el intercambio iónico son las más utilizadas por su bajo costo (Higgins, 1989).

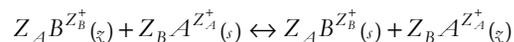
En la neutralización generalmente se utiliza hidróxido de calcio, pero es importante tomar en cuenta algunas desventajas como la generación de grandes volúmenes de lodos y, por consiguiente, el alto costo para su disposición final, además la falta de eliminación del contenido de metales en alto porcentaje y, por ende, el incumplimiento satisfactorio de las normas establecidas (Zamzow y Schultze, 1993).

El intercambio iónico, a diferencia de la neutralización, lleva a cabo la reducción de volumen concentrando los contaminantes, lo que implica menores costos para su disposición final.

Vidales *et al.*, (1978) reportan que existen sitios perjudicados por metales, los cuales principalmente son cuerpos de agua de la República Mexicana, que se encuentran cercanos a zonas industriales como Pajaritos en Minatitlán, Río Pánuco, Río Bravo, CIVAC, Lerma-Toluca, La Laguna, etcétera. Por ello, el presente trabajo se enfoca al estudio de remoción de metales en cuerpos de agua, ya que los metales de procedencia antropogénica, al no tener ningún tratamiento, contaminan acuíferos y pozos.

I. Generalidades en el proceso de intercambio iónico

El proceso de intercambio iónico en las zeolitas está representado por la siguiente ecuación (Breck, 1974):



en donde Z_A y Z_B son las cargas de los cationes A y B , y los sufijos ξ y η se refieren a la zeolita o a la solución, respectivamente.

El comportamiento del intercambio iónico en las zeolitas depende de:

- la naturaleza de las especies catiónicas, el tamaño del catión tanto hidratado como deshidratado y la carga del catión;
- la temperatura;
- la concentración de las especies catiónicas en solución;
- las especies aniónicas asociadas con el catión en solución;
- el solvente; y
- las características de los materiales.

1. Zeolitas naturales

El término zeolita fue designado por Cronstedt en 1756, su significado es «la piedra que hierva», ya que son minerales que al calentarse liberan vapor de agua. Prácticamente cien años después, Dufrénoy publicó una lista de 17 zeolitas, y Dana (en 1914) registró 19 zeolitas, y dos

más que fueron descritas posteriormente. Actualmente se conocen alrededor de 34 tipos de zeolitas naturales (Gottari y Galli, 1985).

Las propiedades y usos de las zeolitas han sido exploradas en muchas disciplinas científicas: química orgánica, química inorgánica, fisico-química, química de los coloides, bioquímica, mineralogía, geología, química superficial, cristalografía, etcétera. Asimismo, existe una amplia variedad de aplicaciones dentro de las cuales se encuentran: reacciones de catálisis de hidrocarburos, secado de refrigerantes, separación de componentes de aire, recuperación de iones radiactivos, entre otros. En la tabla 1 se enlistan algunos reportes de las zeolitas como adsorbentes, y en la tabla 2 se muestran algunas aplicaciones de la zeolita en tratamiento de efluentes líquidos (Dyer, 1984).

Las cinco zeolitas más comunes en depósitos sedimentarios son: analcime, clinoptilolita, heulandita, laumontita y phillipsita. Otros depósitos existentes, de tamaño y pureza suficientes para ser de valor comercial, incluyen chabazita, erionita, ferrierita, modernita natrolita y wairakita; algunas características de estos minerales se enlistan en la tabla 2. Los depósitos se encuentran en Estados Unidos, Japón, Italia, Inglaterra, Cuba, Bulgaria, Yugoslavia, Corea, México y Alemania (*ibid.*).

El primer experimento sobre separación de una mezcla utilizando zeolita hidratada fue desarrollado por Barrer, en 1945. Él clasificó en tres grupos a la zeolita basándose en la habilidad de ésta para adsorber o excluir los diferentes tamaños de especies moleculares, clasificación que define aproximadamente la dimensión entre canales.

Todos estos materiales tienen un área superficial interna disponible debida a los canales o poros en los cuales se introducen uniformemente por todo el volumen de sólido. La superficie externa de las partículas adsorbentes contribuyen solamente entre una pequeña cantidad del área superficial total disponible.

Las zeolitas cristalinas son aluminosilicatos hidratados del grupo 1 y 2 de elementos, en particular de sodio, potasio, estroncio, magnesio y bario. Estructuralmente se basan en redes extendidas de AlO_4 y SiO_4 , en tres dimensiones de eslabones tetraédricos, cada uno de ellos comparte todos los oxígenos.

El esqueleto contiene canales y espacios vacíos interconectados, los cuales son ocupados por el catión y moléculas de agua, algunos cationes son bastante móviles y se pueden intercambiar por otros. En muchas zeolitas el agua intracristalina se remueve continuamente y de manera reversible, en otras zeolitas minerales y sintéticas el catión intercambiado o la deshidratación produce cambios estruc-

TABLA 1

APLICACIÓN DE ZEOLITAS NATURALES COMO ADSORBENTES		
APLICACION	REA	TIPO DE ZEOLITA
REMOCION DE SO_2	RESIDUO DE GAS INDUSTRIAL	CLINOPTILOLITA
REMOCION DE CO_2	GAS NATURAL Y DE SUELOS	CHABAZITA/ERIONITA
SEPARACION DE GAS	CH_4, N_2	CLINOPTILOLITA
REMOCION DE CH_4	GAS DE MINA	CLINOPTILOLITA
REMOCION DE METAL	REFINACION DE METAL	CLINOPTILOLITA
PURIFICACION DE GAS	HIDRÓGENO	MORDENITA
PRODUCCION DE O_2	OLORES SECUNDARIOS	MORDENITA
	CRIANZA DE PECES	MORDENITA/CLINOPTILOLITA
PRODUCCION DE N_2	GAS ATMOSFÉRICO INERTE	MORDENITA
CONTENEDOR DE OLORES	REFRIGERADORES	MORDENITA/CLINOPTILOLITA

FUENTE: DYER, 1984.

TABLA 2

APLICACIÓN DE CLINOPTILOLITA EN TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS	
USO	REMOCION DE ESPECIES O TRATAMIENTO
RESIDUOS DE JABONES Y DETERGENTES	NH_4^+
AGUAS DE CALDERAS	Fe^{3+}
CONDENSADORES DE PRODUCTOS DE CARBONATO DE SODIO	NH_4^+ Y ACEITES
ESTACION GENERADORA DE AGUA CALIENTE	NH_4^+
TRATAMIENTO DE AGUA POTABLE	30,000 M^3/D PLANTA PILOTO, NH_4^+
RECUPERACION DE NUTRIENTES DE AGUAS DE DESECHO	240 M^3/D DE PLANTA
DESECHOS TEXTILES	CAPROLACTAMA Y LUBRICANTES
AGUAS DE DESECHO	ACEITES
PRODUCCION DE ORGANOCOLORADOS Y LIMPIEZA	TRICLOROETILENO
METALES NO FERROSOS	ZN

FUENTE: DYER, 1984.

ture. Los cationes amonio o alquil amonio se incorporan en zeolitas sintéticas; asimismo, los cationes de aluminio se pueden sustituir por iones galio, silicio, germanio o fósforo, teniendo una modificación en la fórmula estructural.

La zeolita natural comúnmente utilizada en procesos de intercambio iónico se conoce como clinoptilolita—cuyo nombre fue propuesto por Schaller (1932)—, mineral que había sido considerado como pitlotita (mordenita) por Pirsson (Gottardi y Galli, 1985). La introducción de este nuevo nombre se justifica por la forma de cristalización del mineral, el cual daba evidencia en contraste con la configuración de

TABLA 3

CARACTERÍSTICAS DE ALGUNAS ZEOLITAS SEDIMENTARIAS

NOMBRE	RELACION SI/AL	CATIONES	MOLÉCULAS DE AGUA POR TOMO DE ALUMINIO
FERRIERITA	4.0-7.0	K	2.4-4.5
CLINOPTILOLITA	4.0-5.1	Na, K, Ca	3.0-3.5
MORDENITA	4.3-5.3	Na, K	3.2-3.5
HEULANDITA	2.9-4.0	Ca, Na	2.5-3.5
ERIONITA	2.9-3.7	Na, K	3.0-3.4
CHABAZITA	1.7-3.8	Ca, Na	2.7-4.1
PHILLIPSITA	1.3-3.4	K, Na, Ca	1.7-3.3
ANALCIMA	1.7-2.9	Na	1.0-1.3
LAUMONITITA	2.0	Ca	2.0
WAIKAKITA	2.0	Ca	1.0
NATROLITA	1.5	Na	1.0

FUENTE: TOWNSEND, 1984.

TABLA 4

COMPOSICIÓN ELEMENTAL DEL MINERAL ZEOLÍTICO CLINOPTILOLITA-HEULANDITA, PROVENIENTE DEL ESTADO DE GUERRERO

COMPONENTES	PORCENTAJE (%)
SiO ₂	66.2
Al ₂ O ₃	9.7
Fe ₂ O ₃	1.5
MgO	4.5
CaO	2.9
Na ₂ O	0.5
K ₂ O	3.7
H ₂ O	11.0

FUENTE: GARCÍA-SOSA ET AL., 1999.

la mordenita. Hey y Bannister (1933) enfatizaron la estricta similitud de la clinoptilolita con la heulandita. Mason y Sand (1960) y Mumpton (1960), en la misma edición de una revista, propusieron dos redefiniciones para la clinoptilolita. Después, los primeros autores llegaron a la conclusión que la clinoptilolita es una zeolita del grupo de la heulandita con $(Na + K) > Ca$, y Mumpton (1960) concluyó que la zeolita del grupo de la heulandita se puede llamar clinoptilolita si la estructura cristalina resiste a 450 °C, de otro modo es heulandita (Mason y Sand, 1960). La presencia estructural adicional de sílice en la clinoptilolita, comparada con la heulandita, aparenta ser la responsable del incremento en la estabilidad (Mumpton, 1960). Actualmente los autores pueden

adoptar cualquiera de las propuestas ya que su factibilidad se ha confirmado con técnicas y estudios recientes (Gottari y Galli, 1985).

El agua ocupa el volumen intracristalino aproximadamente en un 50% del volumen del cristal; una zeolita estable que no sufre un cambio apreciable al deshidratarse elimina agua, y los espacios libres quedan disponibles para ocuparse por otras especies moleculares. La capacidad de adsorción de la zeolita está siempre relacionada por el espacio libre o volumen vacío, y queda determinado por la cantidad de agua cuando se hidrata completamente.

2. Zeolitas en México

En años recientes se han estudiado geológicamente varias zonas que contienen roca sedimentaria de polvo volcánico, esto ha sido en el valle de Oaxaca, cuya área montañosa está ubicada alrededor del valle hacia el norte, noroeste, oeste, suroeste y sur. Cerca de Etna, a altitudes de 1,482 a 1,545 msnm, existe una formación de rocas verdes; un análisis realizado a estos minerales (De Pablo-Galán, 1986) dio como resultado la composición de varios tipos de zeolitas, entre ellos, mordenita, clinoptilolita y heulandita. La clinoptilolita se describe como un mineral del tipo Na-K-Ca, estable a 500 °C con una menor reducción de intersticios y ensanchamientos de los principales picos de difracción.

De Pablo-Galán (1979) reporta que la zeolita natural tipo clinoptilolita se encuentra con mayor abundancia a altitudes que van desde 1,500 hasta 1,540 msnm. Estudios recientes, dados a conocer en el Primer Congreso Mexicano de Zeolitas (1999), reportan yacimientos en diferentes estados del territorio como son Guerrero, Puebla y Sonora.

II. Metodología

a) Acondicionamiento de la zeolita

El mineral que se empleó en el presente trabajo provino del yacimiento de Taxco, Guerrero, y se compró a la empresa LUMOGRAL.

El mineral se molió en un mortero de ágata y se tamizó para utilizar el grano de tamaño de malla 12. El mineral se lavó para eliminar los polvos, se secó a temperatura ambiente y se sometió a un acondicionamiento con NaCl 2M durante tres días, cambiando la solución de la sal cada 24 horas.

García-Sosa *et al.* (1998) caracterizaron previamente el mineral, utilizando la técnica de difracción de rayos X, espectroscopía de absorción infrarroja y microscopía electrónica. También determinaron la composición elemental del material zeolítico, a partir de técnicas convencionales y

microanálisis elemental (EDAX).

b) Pruebas en lote

Muestras de 150 mg del mineral zeolítico previamente acondicionado con NaCl se pusieron en contacto con 15 ml de soluciones 0.01N de Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, respectivamente; el valor del pH de las soluciones fue de 5 a 6. El tiempo de contacto entre las fases fue de 5 minutos hasta 8 días, manteniendo las mezclas en agitación constante (equipo Lab-line Instruments, Inc.).

c) Cuantificación de Na, Ni, Cd y Zn

La cuantificación de los metales de interés se llevó a cabo directamente en las muestras de zeolitas, por medio de microscopía electrónica, colocando cada muestra del mineral en un porta objetos e introduciéndolo en una cámara de vacío, de un microscopio electrónico de barrido marca PHILIPS XL30, el cual cuenta con una sonda DX 4. Cada uno de los análisis se realizó por duplicado.

Se eligió, el análisis de las muestras de zeolitas por microscopía electrónica debido a que no se requería de una digestión previa de los minerales zeolíticos (como para espectroscopía de absorción atómica) y a que, simultáneamente, se cuantificarían la mayoría de los elementos que conformaban la muestra.

Las muestras de zeolitas que se analizaron fueron las de 24 horas y ocho días, porque se consideró 24 horas como el tiempo suficiente para que la zeolita intercambiara la máxima cantidad de especies metálicas (bajo las condiciones experimentales del presente estudio) y 8 días para determinar si en este tiempo no existía una desorción de la especie metálica previamente intercambiada o se incrementaba la cantidad intercambiada de las especies metálicas por gramo de mineral zeolítico.

III. Resultados y discusión

En la tabla 4 se muestra la composición química de la zeolita utilizada en la presente investigación. La relación de silicio/aluminio que posee esta zeolita es de 3.5, lo que significa que este mineral tiene una mayor cantidad de sitios de intercambio iónico comparada con zeolitas de otros países, la cual está entre 5 y 6. Después del acondicionamiento con NaCl, los iones de Fe, Mg, Ca y K pueden ser sustituidos por el Na, para que posteriormente se dé el intercambio con los cationes de interés (Zn, Cd y Ni).

Una vez acondicionado el mineral zeolítico con NaCl se obtuvo un incremento de 5.8 veces la cantidad de sodio, comparado con el contenido de dicho elemento en el mineral sin acondicionar (tabla 5).

Las figuras 1 a la 5 muestran los microanálisis elementales

TABLA 5

CONTENIDO DE SODIO Y CALCIO EN EL MINERAL ZEOLÍTICO DEL ESTADO DE GUERRERO, DETERMINADO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

MINERAL	Na (%)	Ca (%)
NATURAL	0.154 ± 0.024	0.812 ± 0.012
S DICO	0.906 ± 0.024	0.455 ± 0.035

FIGURA 1. MICROANÁLISIS DE UNA MUESTRA DE MINERAL ZEOLÍTICO

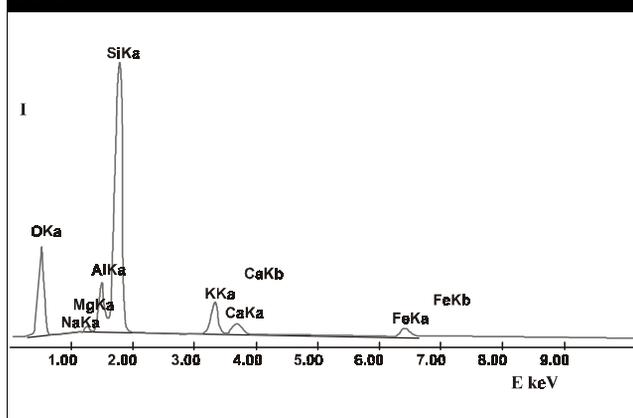
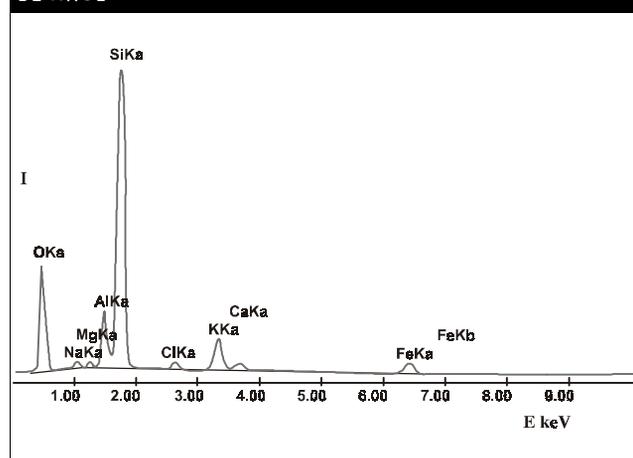


FIGURA 2. MICROANÁLISIS DE UNA MUESTRA DE MATERIAL ZEOLÍTICO QUE ESTUVO EN CONTACTO CON UNA SOLUCIÓN DE NaCl



del mineral zeolítico (clinoptilolita-heulandita) antes y después de estar en contacto con la solución de NaCl y las soluciones de las sales de los metales en estudio (Zn, Cd y Ni).

En la figura 2 se aprecia claramente la disminución de la concentración de calcio y el aumento del sodio, comparada

TABLA 6

MICROANÁLISIS (EDAX) DE LAS MUESTRAS DE CLINOPTILOLITA HEULANDITA EN CONTACTO CON METAL DURANTE 24 HORAS Y 8 DÍAS

I N	ZEOLITA	ZEOLITA S DICA	ZEOLITA ZN 24 H	ZEOLITA ZN 8 D'AS	ZEOLITA Cd 24 H	ZEOLITA Cd 8 D'AS	ZEOLITA Ni 24 H	ZEOLITA Ni 8 D'AS
	MEQ/G	MEQ/G	MEQ/G	MEQ/G	MEQ/G	MEQ/G	MEQ/G	MEQ/G
Na ¹⁺	0.154	0.906	0.654	0.535	0.430	0.322	0.141	0.124
	±0.024	±0.024	±0.011	±0.120	±0.161	±0.095	±0.037	±0.015
Mg ²⁺	1.098	1.128	1.000	0.839	0.776	1.000	0.794	0.728
	±0.062	±0.058	±0.020	±0.082	±0.082	±0.119	±0.069	±0.045
K ¹⁺	1.320	1.160	1.227	1.212	1.337	1.317	1.190	1.271
	±0.014	±0.002	±0.060	±0.010	±0.055	±0.015	±0.012	±0.046
Ca ²⁺	0.812	0.455	0.452	0.490	0.482	0.457	0.297	0.330
	±0.012	±0.035	±0.052	±0.005	±0.027	±0.002	±0.017	±0.035
Fe ³⁺	1.380	0.357	1.529	1.348	1.287	1.287	1.641	0.157
	±0.059	±0.046	±0.153	±0.037	±0.056	±0.003	±0.002	±0.003
Zn ²⁺			0.357	0.489				
			±0.046	±0.018				
Ni ²⁺							0.133	0.111
							±0.230	±0.039
Cd ²⁺					0.156	0.295		
					±0.021	±0.021		

ZEOLITA: CLINOPTILOLITA-HEULANDITA SIN ACONDICIONAR (REFERENCIA).

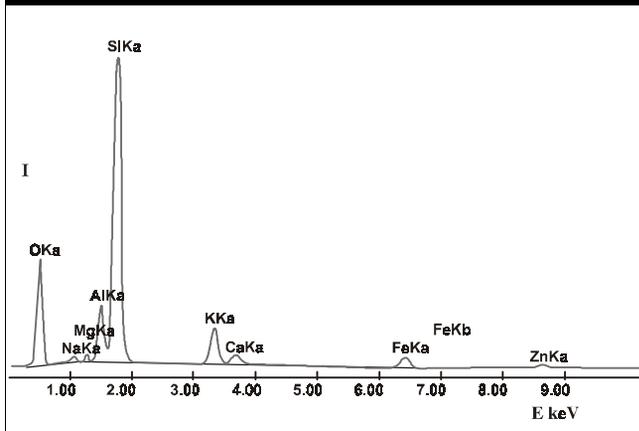
ZEOLITA S DICA: CLINOPTILOLITA-HEULANDITA ACONDICIONADA CON NaCl (REFERENCIA).

ZEOLITA ZN: CLINOPTILOLITA-HEULANDITA INTERCAMBIADA CON ZINC, A DOS TIEMPOS DE CONTACTO (24 HORAS Y 8 D'AS).

ZEOLITA Cd: CLINOPTILOLITA-HEULANDITA INTERCAMBIADA CON CADMIO, A DOS TIEMPOS DE CONTACTO (24 HORAS Y 8 D'AS).

ZEOLITA Ni: CLINOPTILOLITA-HEULANDITA INTERCAMBIADA CON N'QUEL, A DOS TIEMPOS DE CONTACTO (24 HORAS Y 8 D'AS).

FIGURA 3. MICROANÁLISIS DE UNA MUESTRA DE MATERIAL ZEOLÍTICO QUE ESTUVO EN CONTACTO DURANTE OCHO DÍAS CON UNA SOLUCIÓN 0.01N DE Zn(NO₃)₂



con las concentraciones de ambos metales en el mineral zeolítico sin acondicionar (figura 1), con la solución de NaCl. Cuando este mineral se pone en contacto con las soluciones de las sales de Zn, Cd o Ni (figuras 3, 4 y 5, respectivamen-

te) se aprecia la disminución de la concentración de Na y la presencia de los diferentes metales en el mineral.

De los resultados del microanálisis de las muestras de zeolitas que estuvieron en contacto con las soluciones de Zn, Cd o Ni durante 24 horas, se observa que para el caso del Zn se han intercambiado 0.357 meq/g de mineral zeolítico, para el Cd se tienen 0.156 meq/g y para el Ni 0.141 meq/g. Se aprecia, en los tres casos, la disminución del contenido de sodio en forma considerable. A las 48 horas se obtuvieron resultados similares.

A los 8 días de estar en contacto la zeolita con las diferentes soluciones en estudio, se encontró que el mineral zeolítico retuvo mayor cantidad de Zn y Cd, en niveles de 37% y 93%, respectivamente, comparado con la cantidad de meq/g obtenidos a las 24 horas. Para el caso del Ni no se aprecian estos cambios.

El hierro es un elemento que se encuentra en la zeolita formando parte de la estructura cristalina o como un mineral acompañante (Tsitsishvili *et al.*, 1992). De acuerdo con los datos obtenidos de la composición elemental de la zeolita antes y después de haber entrado en contacto con las

soluciones de Zn, Cd o Ni durante 24 horas y 8 días, así como en el mineral sódico, se aprecia que el Fe (tabla 6) varía en ciertos casos de manera considerable, esto puede deberse a:

a) que por ser el análisis puntual, la distribución del Fe en el mineral sea heterogénea o,

b) que existan iones como el Na^+ y el Ni^{2+} , que bajo las condiciones de intercambio establecidas en el presente trabajo, logren desplazar al Fe^{3+} de los sitios de intercambio.

También se encontró una ligera disminución de Mg, K y Ca después del proceso de intercambio con los diferentes iones metálicos de interés, lo que indica que, aunque no de manera importante, también pueden ser desplazados de los sitios de intercambio de la zeolita.

Conclusiones

El porcentaje de sodio después del acondicionamiento del mineral zeolítico es 5.8 veces mayor con respecto al material sin acondicionar.

La cantidad de meq de Zn o Cd por gramo de mineral zeolítico varía considerablemente de las 24 horas a los 8 días de estar en contacto el mineral con las soluciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

La cantidad de meq de Ni por gramo de mineral zeolítico no varía de las 24 a los 8 días de estar en contacto el mineral con la solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

El Mg^{2+} , el K^+ y el Ca^{2+} no participan de manera significativa en el proceso de intercambio iónico, es el Na^+ el que predominantemente interviene en dicho proceso, es decir: $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ y $\text{Na}^+/\text{Ni}^{2+}$; esto significa que los iones Na^+ que se encuentra en los sitios de intercambio de la estructura del material zeolítico serán reemplazados por el Zn^{2+} , Cd^{2+} o Ni^{2+} .

Finalmente el orden selectividad que presenta la zeolita, para los iones metálicos estudiados, está de acuerdo con: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

FIGURA 4. MICROANÁLISIS DE UNA MUESTRA DE MATERIAL ZEOLÍTICO QUE ESTUVO EN CONTACTO DURANTE OCHO DÍAS CON UNA SOLUCIÓN 0.01N DE $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

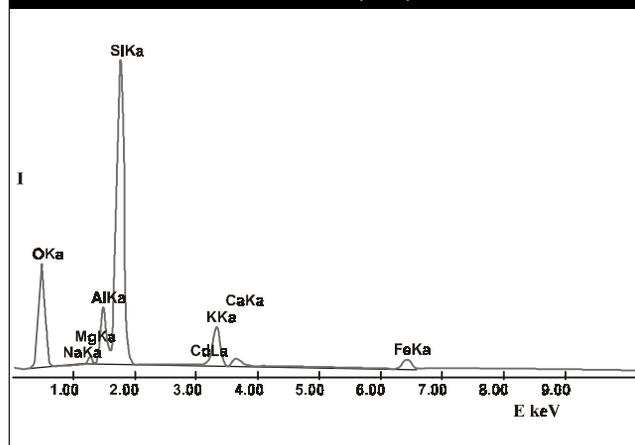
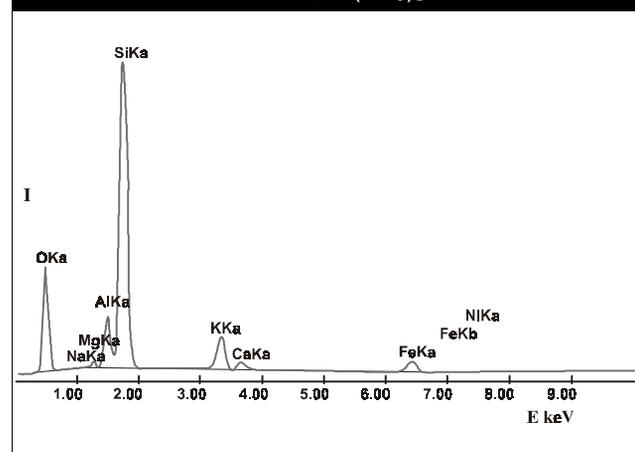


FIGURA 5. MICROANÁLISIS DE UNA MUESTRA DE MINERAL ZEOLÍTICO QUE ESTUVO EN CONTACTO DURANTE OCHO DÍAS CON UNA SOLUCIÓN 0.01N DE $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$



BIBLIOGRAFÍA

Breck, W. D. (1974). *Zeolite Molecular Sieve: Structure Chemistry and Use*. Wiley Interscience Publication. pp. 1-134.

Memoria (1999). *Primer Congreso Mexicano de Zeolitas*. Oaxaca, México. 15-18 de noviembre.

Dyer, A. (1984). "Zeolites Estructure Composition and catalisis" en *Chemistry and Industry*. April.

De Pablo Galán _____(1979). *The Clay Deposits of Mexico: In Proceeding of the International Clay Conference*. Editorial M.M. Mortland and V. C. Farmer. pp. 475-486.

_____ (1986). "Geochemical Trensds in the Alteration of Miocene Vitric Tuffs to Economic Zeolite Deposits, Oaxaca Mexico" en

- Applied Geochemistry*. Vol. 1. pp. 273-285.
- García-Sosa, I.; Díaz-Nava, C.; Rivera-Garza, M.; Moreno-Gutiérrez, B; Y. y Olguín, M. T. (1998). "Caracterización y preparación de clinoptilolita intercambiada con plata", en *Informe Técnico CB02598*, ININ, México.
- Gottari y Galli (1985). *Natural Zeolites*. Springer Verlag, New York Heidelberg, Berlin, Tokyo. pp. 1-34 y 256-300.
- Hey, M. H. and Bannister F. A. (1933). "Studies on the zeolites Part. IV", *Miner Mag*. Vol. 23. pp. 305-308.
- Higgins, T. E. (1989). *Hazardous Waste Minimization Handbook*. Lewis Publishers Inc. pp. 1-7 y 75-79.
- Lester, N. J. (1987). "Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes". Vol. 1 Soueces, Analysis and Legislation. CRC. Press, Inc. pp. 31-59.
- Martínez, J.; Silva, A. y Orta, T. (1995). *Estudio de efluentes de residuos peligrosos para recuperación*. (INE) Sedesol, Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Mason, B. y Sand (1960). "Clinoptilolite from Patagonia. The Relationship Between Clinoptilolite and Heulandite", en *The American Mineralogist*. Vol 45. March-April, pp. 341-350.
- Mumpton, F. (1960). "Clinoptilolite Redefined", en *The American Mineralogist*. Vol 45. March-April, pp. 351-369.
- Patterson, W. J. (1985). *Industrial Wastewater Treatment Technology*, Second edition. Butterworth-Heinemann. pp. 37-40, 91-100, 217-220.
- Shaller, W. T. (1932). "The Mordenite-Ptilolite Group; Clinoptilolite, A new Species", *The American Mineralogist*. 17: 128-134.
- Townsend, R. P. (1984). "Ion Exchange in Zeolites, Basic Principles" en *Chemistry and Industry*. April. pp. 249-251.
- Tsitsishvili, G. V.; Andronikashvili, T. G.; Kirov, G. N. y Filizova, L. D. (1992). *Natural Zeolites*. Ellis Horwood Limited.
- Vidales, A.; Elias López, B.; Orta T. y González, F. (1978). *Impacto de metales pesados y plaguicidas en el recurso hidráulico*. Instituto de Ingeniería, UNAM. pp. 110-125; 226-242.
- Zamzow, J. U. y Schultze, L. (1993). "Treatment of Acid Mine Drainage Using Natural Zeolites for Presentation at Zeolite" en *4th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*. Boise Idaho. Jun. pp. 20 - 28.