



Conference Paper

Zeolitas Naturales: Una Alternativa para la Remediación Ambiental

Licda. Yahaira Espinosa, Jorge Olmos, and Cecilio Hernández B.

Universidad Tecnológica de Panamá, Panamá

Abstract

A brief abstract of the research work not more than 200 words in length should be typed here. Must include a statement of relevance, the main objective, the scope of work to be presented, and most significant findings. Do not include figures, tables or illustrations in this section. The conference will accept papers in English, Portuguese and Spanish. If the papers is written in a language different than English, a translation of the abstract and the keywords must be included after the abstract.

Keywords: Natural zeolites, heavy metals, contamination, remediation, adsorption.

Resumen

Heavy metal contamination represents a serious environmental problem that requires the imperative need to apply efficient, low-cost and accessible technologies for its solution. Natural zeolites could represent a viable option for this purpose. However, it is essential to develop research to explain the adsorption phenomena related to this type of mineral, in order to optimize and ensure its sustainable and efficient use. For this reason, it is necessary to characterize the properties of the natural zeolites found in our country, and to develop investigations tending to explain the kinetics of adsorption of heavy metals to zeolites and their application in decontamination tasks. This work presents an introductory vision to the zeolites, their properties, and the evaluation of their potential as a remediation technique for contamination by metals in the aqueous medium.

Palabras claves: Zeolitas naturales, metales pesados, contaminación, remediación, adsorción.

Corresponding Author:

Cecilio Hernández B.

cecilio.hernandez@utp.ac.pa

Received: 15 November 2017

Accepted: 5 January 2018

Published: 4 February 2018

Publishing services provided
by Knowledge E

© Licda. Yahaira Espinosa
et al. This article is distributed
under the terms of the
[Creative Commons Attribution
License](#), which permits
unrestricted use and
redistribution provided that
the original author and source
are credited.

Selection and Peer-review
under the responsibility of the
ESTEC Conference Committee.

OPEN ACCESS

1. Introducción

Las zeolitas naturales son minerales aluminosilicatos cuya estructura cristalina presenta abundancia de microporos ocupados por especies catiónicas y moléculas de agua. La composición catiónica de estos aluminosilicatos tipo "tectosilicatos" consiste en iones de aluminio (Al^{3+}) dispuestos dentro de una red compuesta predominantemente de silicio. El desequilibrio de cargas resultante de la sustitución de átomos de aluminio por átomos de silicio requiere cerca un catión para preservar la neutralidad eléctrica, por lo que el contenido del catión está directamente relacionado con el contenido de aluminio. En la naturaleza, los cationes son típicamente elementos alcalinos y alcalinotérreos, tales como Na^{+1} , Ca^{+2} , Mg^{+2} e iones metálicos (Gakujutsu, 1992; Erdem, et al., 2004; Xu, et al., 2007; Hristov, et al., 2012).

La estructura de las zeolitas naturales es notablemente abierta, en comparación con otros tecto-silicatos como el feldespato y el cuarzo. La estructura cristalina de una zeolita tiene jaulas y túneles que débilmente pueden alojar moléculas de agua. Sin embargo, estos canales y jaulas sí son adecuados para adsorber moléculas más pequeñas que estos canales y/o túneles, por lo cual se conocen las zeolitas como "tamices moleculares".

Sería apropiado decir que las propiedades fundamentales de una zeolita son su capacidad de intercambio iónico, su actividad catalítica y la adsorción. Además, tiene otras propiedades extensivas de la roca zeolítica (Gutiérrez, et al., 2006), y presenta intercambio iónico reversible y deshidratación reversible. Estas propiedades hacen posible que las zeolitas puedan ser postuladas como agentes para la remoción de contaminantes metálicos, principalmente porque la estructura de la zeolita causa que la misma tenga una superficie cargada negativamente, apta para la adsorción de metales alcalinotérreos. Esto se ve favorecido dado que su estructura consta de tres armazones dimensionales de SiO_4 y AlO_4 que están vinculados mutuamente compartiendo los átomos de oxígeno. La sustitución de silicio tetravalente por aluminio trivalente en la estructura del mineral crea una carga negativa neta que es compensado por la presencia de cationes (usualmente Ca^{2+} , Na^+ y K^+) que se encuentran en las cavidades. Estos cationes son intercambiables con otros cationes, incluyendo metales pesados. Además, el armazón de la zeolita incluye cavidades ocupadas por grandes iones y moléculas de agua capaces de moverse, permitiendo el intercambio de iones.

2. ANTECEDENTES

Las zeolitas naturales son encontradas en diferentes configuraciones geológicas en muchos lugares del mundo. Resulta frecuente encontrarlas en el fondo de lagos alcalinos y salinos formados esencialmente a través de la alteración de un sistema cerrado de la ceniza volcánica; como secuencias sedimentarias verticales formadas mediante la alteración del sistema abierto y/o (burial diagénesis) de la ceniza volcánica; en rocas volcánicas o sedimentarias; o en sedimentos de aguas profundas. La mayoría de los depósitos de mineral zeolita se derivan de las tobas, y la hidratación del vidrio volcánico, el cual se considera a menudo la etapa preliminar de zeolitización. Las zeolitas naturales, en general, se extraen en forma de rocas sólidas y quebradizas (Iijima, 1980).

En países como Estados Unidos, Japón, Italia, Bulgaria, Cuba, Yugoslavia, Alemania, Corea y México se han encontrados toneladas de zeolitas naturales en las minas, las cuales han sido identificadas y se encuentran puras y con una gran disponibilidad por considerarse fuente natural explotable (Alvarado et al., 2013).

Las Zeolitas han sido estudiadas y utilizadas desde la década de los años 50. Inicialmente, su uso se restringía al uso de zeolitas naturales, pero posteriormente los investigadores han diseñado zeolitas sintéticas que emulan las propiedades de las naturales y optimizan el proceso de intercambio iónico.

Considerando la abundancia de la zeolita, su uso puede constituir una opción segura y rentable para ser utilizada en diversos procesos de remediación tales como la eliminación de metales pesados disueltos en medios acuosos, eliminación del amonio en aguas residuales, trampas para elementos radioactivos en efluentes líquidos de instalaciones nucleares, eliminación de componentes de nitrógeno en la sangre de enfermos de riñón, reducción de la dureza en aguas, como sustituto de los fosfatos en detergentes, y en procesos de refinación de petróleo y gas, minería, y productos de papel. (Erdem, et al. 2004, Wingenfelder, et al. 2005, Alvarado et al., 2013).

3. VALORACIÓN DE LA EFICACIA DE LAS ZEOLITAS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS

La evaluación de la eficacia de las zeolitas como remediador de contaminación por metales pesados requiere de la ejecución de diversas etapas experimentales. La estrategia experimental seguida por nuestro grupo de investigación tomó como punto de partida la ubicación de yacimientos de zeolita en la provincia de Chiriquí, su preparación previa, la caracterización de sus propiedades morfológicas y estructurales,

y el diseño de los ensayos para determinar la dinámica y eficiencia de los procesos de remoción de metales utilizando este material en diversas condiciones.

3.1. Caracterización del material de zeolita

La preparación previa de la zeolita obtenida consiste en su secado superficial al ambiente, seguido de un proceso de molido en una quebradora de muelas hasta obtener material de tamaño inferior a 1 cm. Este material es posteriormente introducido en un pulverizador de discos de cerámico de alta resistencia, hasta la obtención de partículas de un tamaño inferior a 1 mm. Este material denominado como Zeolita Natural sin procesar (ZNSP).

La ZNSP requiere procesos de activación para ser sometida a los ensayos posteriores. Esta activación consiste en un tratamiento térmico y otro con ácido clorhídrico (HCl). Estas fracciones se denominarán respectivamente: Zeolita Natural Activada térmicamente (ZNAT) y Zeolita Natural activada en medio ácido (ZNAA). Además se prepara una muestra adicional de la ZNAT activada con HCl, identificada como ZNATA, para evaluar el efectos conjuntos de ambos tratamietos.

En siguiente etapa, se evalúan las características químicas del material obtenido: su composición química, es decir los niveles de silicio, aluminio, hierro, calcio, magnesio, sodio, potasio, carbonatos, humedad, agua estructural, pH, sales disueltas, cloruros, sulfatos, utilizando diversas técnicas especializadas como espectroscopía de absorción atómica, espectrofotometría de absorción UV-Visible, y de manera opcional se contempla utilizar la fluorescencia de rayos X (Alvarado et al., 2013, Hu et al., 2014, Mahmood and Salish, 2015). En adición, se determinará la presencia de las diversas fases y estructuras mineralógicas y químicas, el grado de cristalinidad, tipo de geometría en las direcciones de difracción del sistema cristalino, con la ayuda de técnicas como Difracción de Rayos X (Gakujutsu, 1992, Gómez, 2001, Corona, et al., 2009, Hu et al., 2014, Hernández, et al., 2015, Chiappim, et al., 2016, Juma, et al., 2016).

La evaluación de la estructura de las muestras de zeolitas se complementará con el uso de técnicas como la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), la cual permite explorar los grupos funcionales o químicos presentes, así como con técnicas de microscopía óptica y petrografía, las cuales nos permiten confirmar las fases mineralógicas presentes (Owino, et al., 2015), así como por Microscopía de Electrónica de Barrido (MEB) con el fin de determinar la forma y tamaños de los poros, morfología de los cristales y fases presentes en la superficie de la zeolita e incluso la composición química elemental local, con ayuda de la técnica de dispersión de energía de rayos

X, EDX (Corona, et al., 2009, Hernández, 2015, Ortega et al., 2015, Espejel-Ayala et al., 2015, Villaquirán-Caiced, et al., 2016, Juma, et al., 2016).

Ensayos como la granulometría, superficie específica, porosidad y densidad (Goñi, et al., 2010, Georgiev, et al., 2013), y ensayos como capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), estabilidad de la zeolita en medio acuoso y ácidos, así como la estabilidad térmica (Corona, et al., 2009, Villaquirán-Caiced, et al., 2016)

serán utilizados para la caracterización de las propiedades físicas de las zeolitas.

3.2. Diseño del Sistema de Evaluación de Adsorción de los Metales a través de Zeolitas

El proceso de eficiencia de la adsorción de especies químicas haciendo uso de Zeolitas depende de diversos factores como el pH, la fuerza iónica, la conductividad, la concentración inicial de los cationes y aniones, la masa de la zeolita empleada, el tamaño de partícula de la zeolita, la velocidad de adsorción. Algunas de estas variables serán optimizadas para que el tratamiento de la zeolita que resulte ser más eficiente, es decir ya sea para la ZNSP, ZNAT, ZNAA o la ZNATA (Mahmood and Salish, 2015).

Se seleccionó la metodología de ensayo de Recipientes para Ensayos de Lote (REL) para la determinación de la eficiencia de adsorción de metales de las muestras de zeolitas a través de las Isotermas de adsorción, que permiten evaluar la máxima capacidad de adsorción de metales o especies por parte de la zeolita (Corona, et al., 2009). Se hará uso de los modelos de Langmuir y Freundlich, que cuentan con un mayor nivel de utilidad, para establecer la distribución del equilibrio de adsorción. Igualmente, como las mediciones de adsorción se efectúan en el tiempo, se puede evaluar el proceso de adsorción desde el punto de vista cinético, haciendo uso de modelos como los de Lagergen de pseudo-primer orden y pseudo segundo orden.

4. Conclusión

La zeolita natural es un material viable para ser utilizado en diversas actividades de remediación ambiental. Nuestro grupo de investigación ha diseñado e implementado una estrategia experimental para estudiar y evaluar la eficacia de este material para la remediación de la contaminación de metales pesados en medio acuoso cuyos resultados esperan contribuir al desarrollo e implementación de estas técnicas de descontaminación en nuestro país.

5. Agradecimiento

Los autores agradecen a la Secretaria Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT), quienes han auspiciado esta publicación a través del proyecto IDDS15-225 "Uso de Zeolitas Naturales como Alternativa para Depurar Efluentes Residuales Contaminados".

Referencias

- [1] Alvarado Ibarra, J., Sotelo Lerma, M., Meza Figueroa, D., Maubert Franco, M. y Paz Moreno, F.A. (2013). "Evaluación de la Potencialidad de una Chabasita Natural Mexicana en la Remoción de Plomo en Agua". *Rev. Int. Contam. Ambient* vol.29 No.2.
- [2] Chiappim, W., Testoni, G.E, Moraes, R.S., Pessoa, R.S., Sag, J.C., F.D. Origo, Vieira, L., Maciel, H.S. (2016). "Structural, Morphological, and Optical Properties of TiO₂ Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition on Fluorine Doped Tin Oxide Conductive Glass". *Elsevier, Vacuum* 123, pp. 91-102.
- [3] Corona, O. L., Hernández, M.A., Rojas, F., Portillo, R., Lara, V.H., Carlos, F.M. (2009). "Propiedades de Adsorción en Zeolitas con Anillos de 8 Miembros I. Microporosidad y Superficie Externa". *Revista Materia*, Vol.14 N° 3, pp.918-931.
- [4] Erdem, E, Karapinar, N, Donat, R. (2004). "The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites". *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, pp. 309-314.
- [5] Espejel-Ayala, F., Solís - López, M., Schouwenaars, R, Ramírez-Zamora, R.M. (2015). "Síntesis de Zeolita P Utilizando Jales de Cobre". *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 14, No. 1, pp. 205-212.
- [6] Gakujutsu Shinkokai, N. (1992). "Proceedings of the International Symposium for Mineral Property and Utilization of Natural Zeolites". *Development of New Utilization of Minerals*, Japan Society for the Promotion of Science. Japan.
- [7] Georgiev, D., Bogdanov, B., Markovska, I, Hristov, Y. (2013). "A Study on the Synthesis and Structure of Zeolite Nax". *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 48, 2, pp.168-173.
- [8] Gómez Martín, J. M. (2001). "Tesis Síntesis, Caracterización y Aplicaciones Catalíticas De Zeolitas Básicas". España.
- [9] Goñi, S., Peña, R., Guerrero, A. (2008). "Síntesis Hidrotermal de Zeolita a Partir de Ceniza Volante Tipo F: Influencia de la Temperatura". *Materiales de Construcción* Vol. 60, 298, pp. 51-60.

- [10] Gutiérrez, O., Scull, I., Oramas A. (2006). "Zeolita Natural para la reducción de la dureza del agua. Revista Cubana de Ciencia Agrícola, Tomo 40, No. 2.
- [11] Hernández, M. A., Pestryakovb, A., Portillo, R., Salgado, M. A., Rojas, F., Rubio, E., Ruiz, S., Petranovskiig; V. (2015). "CO₂ Sequestration by Natural Zeolite for Greenhouse Effect Control". Elsevier, Procedia Chemistry 15, pp. 33 – 41.
- [12] Hristov, P., Yoleva, A., Djambazov, St., Chukovska, I., Dimitrov D. (2012). "Preparation and Characterization of Porous Ceramic Membranes for Micro-Filtration from Natural Zeolite". Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 47, 4, pp. 476-480.
- [13] Hu, Z., Tan, K., Lustig, W. P., Wang, H., Zhao, Y., Zheng, Ch., Banerjee, D., Emge, T. J., Chabal, Y. J., Li, J. (2014). "Effective Sensing of RDX via Instant and Selective Detection of Ketone Vapors". The Royal Society of Chemistry.
- [14] Iijima, A. (1980). "Geology of Natural Zeolites and Zeolitic Rocks". Pure & Appl. Chem, Vol. 52, pp. 2115 – 2130.
- [15] Juma, A., Oja Acika, I., Oluwabia, A.T., Merea, A., Miklic, V., Danilsonc, M., Krunks, M. (2016). "Zirconium Doped TiO₂ Thin Films Deposited by Chemical Spraypyrolysis". Applied Surface Science 387, pp. 539-545.
- [16] Mahmood Ibrahim¹, M., Salih Sayyadi, A. (2015). "Application of Natural and Modified Zeolites in Removing Heavy Metal Cations from Aqueous Media: an Overview of Including Parameters Affecting the Process". International Journal of Geology, Agriculture and Environmental Sciences Volume No 3.
- [17] Ortega, K., Angel Hernandezb, M., Portillo, R., Ayala, E., Romerob, O., Rojas; F., Rubio, E., Pestryakovf, A., Petranovskiig, V. (2015). "Adsorption of Ar and N₂ on Dealuminated Mordenite Tuffs". Elsevier. Procedia Chemistry 15, pp. 65 -71.
- [18] Owino Juma, A., Oja Acik, I., Mikli, V., Mere, A., Krunks, M. (2015). "Effect of Solution Composition on Anatase to Rutile Transformation of Sprayed TiO₂ Thin Films". Elsevier. Thin Solid Films 594, pp. 287-292.
- [19] Villaquirán-Caicedo, M. A., Gordillo-Suárez, M., Mejía-De Gutiérrez; R., Constanza-Gallego, N. (2016). "Producción de Zeolitas de Baja Sílice a Partir de Caolín Colombiano". Ingeniería Investigación y Tecnología, Vol 17, No 1, pp. 109-118.
- [20] Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., Schulin, R. (2005). "Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites". Environ. Sci. Technol., 39, pp. 4606-4613.
- [21] Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., Chen, J. (2007). "Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure". John Wiley & Sons Pte Ltd.



Authorization and Disclaimer

Authors authorize ESTEC to publish the paper in the conference proceedings. Neither ESTEC nor the editors are responsible either for the content or for the implications of what is expressed in the paper.