

Caracterización y acondicionamiento de zeolitas mexicanas con calcio para ser usados como materiales adsorbentes

Sampedro Duran Javier, Gutiérrez Arsaluz Mirella*, Mugica Álvarez Violeta, Torres Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: gam@correo.azc.uam.mx

Recibido:

21/junio/2017

Aceptado:

1/septiembre/2017

Palabras clave

Zeolita natural,
Acondicionamiento,
Adsorbentes

Keywords

Natural zeolite,
Conditioning, Adsorbents

RESUMEN

En este trabajo se presenta la caracterización de zeolitas naturales mexicanas y su acondicionamiento con calcio para el proceso de adsorción usando cinco zeolitas naturales recolectadas en yacimientos de diferentes municipios del estado de Oaxaca, México. Los resultados de caracterización mostraron que las zeolitas tienen estructura tipo clinoptilolita y están presentes diferentes cationes en su estructura, las cuales fueron lavadas para eliminar impurezas e intercambiadas con solución de sodio 2 M y una de ellas se seleccionó para ser acondicionada con solución de calcio, para esta zeolita los resultados de caracterización por SEM/EDS, XRD y FTIR mostraron que la estructura tras el acondicionamiento no se modificó y que el contenido de calcio se vio incrementado.

ABSTRACT

This work presents the characterization of Mexican natural zeolites and their conditioning with calcium for the adsorption process using five natural zeolites collected from different municipalities in the state of Oaxaca, Mexico. The characterization results showed that the zeolites have clinoptilolite type structure and different cations are present in their structure, which were washed to remove impurities and exchanged with 2 M sodium solution and one of them was selected to be conditioned with calcium solution, for this zeolite the characterization results by SEM / EDS, XRD and FTIR showed that the structure after the conditioning was not modified and that the calcium content was increased.

Introducción

En México en los años setenta se descubrió el primer depósito de zeolita (clinoptilolita) en el estado de Oaxaca (Mupton, 1973), posteriormente se encontraron importantes reservas de estos materiales en diferentes estados como Sonora, Puebla y San Luis Potosí. Actualmente la Sociedad Mexicana de Mineralogía A.C. reporta yacimientos de zeolitas en 18 estados de la Republica en los cuales se pueden encontrar hasta 17 especies minerales zeolíticas, destacando cuatro especies; Clinoptilolita, Mordenita, Erionita y Chabasita (Ostroumov *et al.*, 2017).

Estos materiales son de fácil acceso, por lo que han sido utilizados en diferentes sectores y actividades. En el estado de Oaxaca se han construido distintos tipos templos y viviendas con bloques de rocas de zeolitas, en la región son conocidas como piedra de cantera. Otras aplicaciones son las que están relacionadas con actividades agrícolas y ganaderas o en la industria donde son utilizadas como catalizadores o como adsorbentes a través filtros moleculares (Vaca-Mier *et al.*, 2001; Wang y Peng, 2010; Zhang *et al.*, 2011; Rasuli *et al.*, 2014).

Distintas propiedades físicas y químicas otorgan a las zeolitas características únicas que pueden ser aprovechadas. En el proceso de adsorción, las propiedades del intercambio catiónico de las zeolitas son atributos deseables ya que nos permite realizar una modificación en su área superficial sobre las especies iónicas presentes, con la finalidad de obtener un material modificado que puede ser usado como un adsorbente selectivo (García y Pérez, 2002; Yang, 2003). En este trabajo se presenta el estudio de la caracterización y la modificación con iones calcio y manganeso de zeolitas provenientes del estado de Oaxaca.

Metodología

Obtención de las zeolitas naturales

Las zeolitas se obtuvieron de los parajes conocidos como "Las crucecitas", "El crucero" y "Peña del Tambor", en la tabla 1 se muestran los municipios donde fueron recolectadas en la región de Valles Centrales del estado de Oaxaca y la clasificación para su identificación (Cano y Arredondo, 2004). Las muestras se obtuvieron en forma de piedra, se trituraron y se tamizaron con una malla No. 40 (mesh 35), se sometieron a un lavado con abundante agua desionizada para eliminar material soluble e impurezas. Posteriormente se secaron a 100 °C durante 24h.

Con el fin de contar con un material adsorbente óptimo, las zeolitas denominadas en este trabajo como: ZN B y ZN C (se eligieron por su composición), se sometieron a un intercambio iónico con una solución de NaCl 2M en una relación de 100g de zeolita por 1000 mL de solución, con agitación durante 24h en un rotavapor a temperatura ambiente. Las zeolitas intercambiadas se lavaron con abundante agua desionizada para eliminar los iones cloro y finalmente se secaron a 100°C durante 24 h.

Tabla 1. Localización de los sitios y características físicas de las zeolitas naturales.

Nombre Zeolita	Distrito	Municipio	Paraje	Color
	Etla	Reyes Etla	El crucero	Verde
	Etla	Reyes	Peña del Tambor	Verde oscuro
	Etla	Magdalena, Apasco	Las crucecitas	Blanca
	Etla	Magdalena, Apasco	Las crucecitas	Azul
	Etla	Magdalena, Apasco	Las crucecitas	Verde

Se eligió la zeolita ZN B sódica para acondicionarla con solución de cloruro de calcio anhidro en una concentración de 2M, se colocaron en agitación 10 g de zeolita sódica con 100 mL de CaCl₂ en el rotavapor durante 12 h, a temperatura ambiente, una vez transcurrido el tiempo se decantó el agua y se secó a 100 °C durante 24 h.

Caracterización de las zeolitas

Los materiales de la tabla 1 y las modificadas con sodio (ZN B y ZN C) y calcio (ZN B) se han caracterizado por diferentes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractor Philip, modelo X'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP, marca Carl Zeiss. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, Análisis químico elemental (SEM/EDS) en un microscopio supra 55VP, marca Carl Zeiss, Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un analizador marca Bel Japan.

Resultados y discusión

Caracterización de las zeolitas naturales

Las muestras de zeolita natural descritas en la tabla 1, una vez tamizadas y lavadas se caracterizaron por XRD y FTIR para corroborar la fase cristalina y poder identificar el tipo de zeolita y por SEM/EDS para ver su morfología y su composición elemental.

La figura 1, presenta los resultados de XRD de las cinco zeolitas, y se observa que de acuerdo con Mansouri, *et al*, (2013), las cinco muestras son cristalinas y la fase zeolítica predominante es la tipo clinoptilolita cuyos principales ángulos de difracción son: 11.2, 12.9, 15.6, 20.2, 26, 31, 33.1, 35.6 y 37.5°, siendo el de 26° en el ángulo 2-theta el de mayor intensidad correspondiente al plano (400), (JCPDS, 2000).

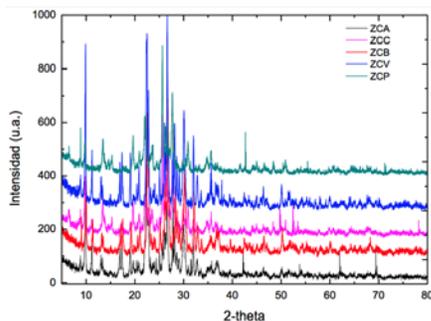


Figura 1. Difractogramas de XRD de las zeolitas naturales reportadas en la tabla 1.

La figura 2, presenta los resultados de FTIR y se observa que las muestras están ligeramente hidratadas por las bandas que aparecen en torno a 3600 y 1630 cm^{-1} (OH group). Las bandas que aparecen a 1050, 790 y 450 cm^{-1} corresponden a bandas características de la estructura zeolítica, a 1067 cm^{-1} corresponde a una vibración interna del modo stretching del tetraedro TO_4 , y las bandas a 796 y 469 cm^{-1} corresponden a la vibración externa del modo stretching del enlace O-T-O.

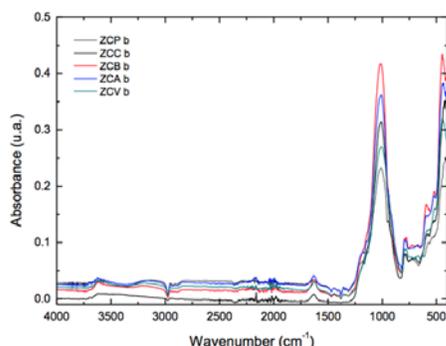


Figura 2. Espectros de FTIR de las zeolitas naturales.

En la figura 3, se presentan los resultados de SEM, en todos los casos se observan cristales con morfologías irregulares y de tamaños heterogéneos, en la tabla 2, se presentan los resultados del análisis elemental por SEM/EDS, en los que podemos distinguir la composición, en la zona de análisis, para cada una de las zeolitas naturales y la composición encontrada en las zeolitas ZN B, ZN C y ZN P se corresponde con la reportada para otras zeolitas naturales tipo clinoptilolita en donde la presencia de los cationes Na, Ca y K siempre están presentes y la relación Si/Al oscila entre $4 \leq \text{Si/Al} < 6.2$.

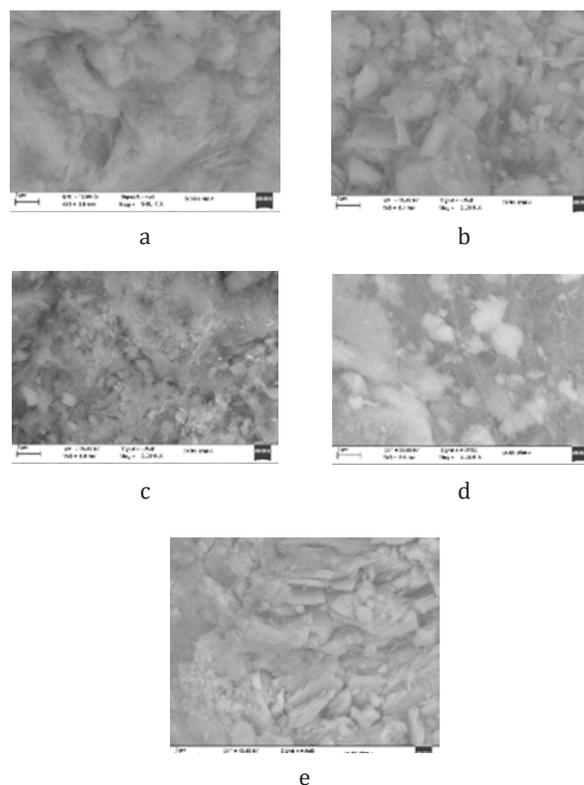


Figura 3. Micrografías de SEM de las zeolitas a) ZN A, b) ZN B, c) ZN C, d) ZN P, e) ZN V

Dada la composición de las zeolitas ZN B fue modificada por intercambio iónico con solución de Na y posteriormente fue modificada con calcio.

La figura 4, presenta los resultados de XRD de la zeolita modificada con sodio y posteriormente con calcio y se comprueba que la estructura de la zeolita no se ve modificada tras la modificación con iones sodio y calcio.

La figura 5, presenta los resultados de FTIR de la zeolita modificada con iones Na y Ca, y se comprueba que la estructura interna de la zeolita no se ve modificada tras el acondicionamiento.

Tabla 2. Composición elemental por análisis SEM/EDS de las zeolitas naturales.

Elemento	ZN a	ZN B	ZN C	ZN P	ZN V
C	2.98	2.59	1.80	8.54	6.93
O	54.91	49.68	55.66	52.22	31.10
Na	0.74	0.24	1.54	0.89	0.0
Mg	0.58	0.40	0.46	0.20	0.78
Al	30.43	5.26	5.94	5.80	3.49
Si	1.85	35.94	29.18	26.90	26.85
K	1.02	3.04	3.97	2.75	2.07
Ca	0.0	1.59	0.0	1.53	1.89
Fe	1.71	1.25	1.44	1.19	6.89
Si/Al	0.06	6.83	4.91	4.63	7.69

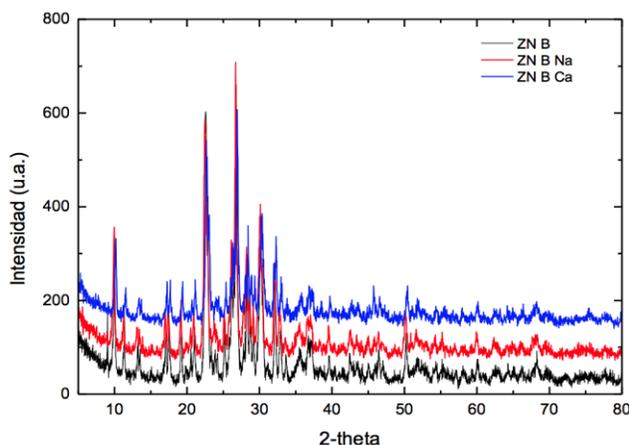


Figura 4. Difractogramas de XRD de las zeolitas naturales modificadas con iones sodio y calcio.

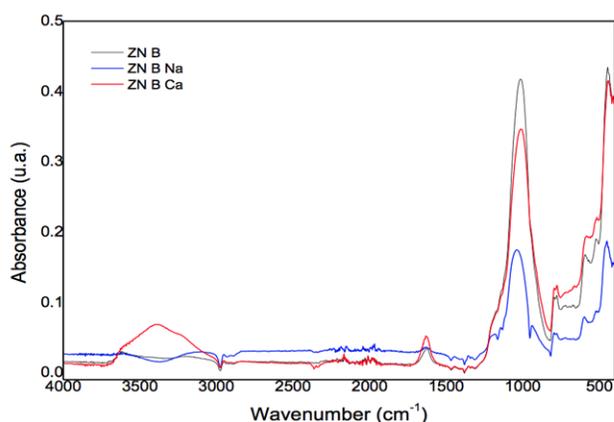


Figura 5. Espectros de FTIR de la zeolita natural modificada con iones sodio y calcio.

La figura 6 presenta los resultados de análisis SEM/EDS de zeolita ZN B modificada con iones sodio y calcio y se observa que se incrementó 5 veces la concentración de sodio y 3 veces la concentración de Ca.

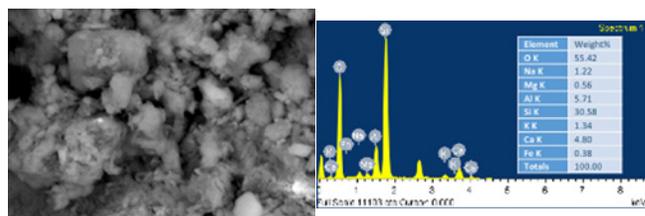


Figura 6. Micrografía y análisis de SEM/EDS de la zeolita ZN B modificada con iones sodio y calcio.

Conclusiones

Los resultados de caracterización de XRD, FTIR y SEM/EDS mostraron que los materiales naturales recolectados son materiales cristalinos con estructura zeolítica tipo clinoptilolita y que la zeolita ZN B presenta una relación Si/Al de 6.83. Estos resultados también mostraron que las diferentes etapas de acondicionamiento no modifican la estructura cristalina de la zeolita. Tras el acondicionamiento con iones sodio y calcio se encontró una concentración cinco veces mayor en sodio y tres veces mayor en calcio con respecto a la zeolita natural, lo que lo provee de propiedades óptimas como material adsorbente o como intercambiador iónico.

Agradecimientos

Sampedro y Garay Rodríguez agradecen la beca Conacyt y los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

Referencias

Cano G. M. A., Arredondo C. V. (2004). Zeolitas de Oaxaca: características mineralógicas y morfológicas. INIFAP. CIRPAS. Campo Experimental Valles Centrales de Oaxaca. Publicación Técnica No. 1. Oaxaca. 63p.

García M. J., Pérez P. J. (2002). Química Estructural de Materiales Zeolíticos. En J. García Martínez, & J. Pérez Pariente, Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones (págs. 14-15). San Vicente del Raspeig: Universidad de Alicante.

JCPDS files card Nos. 025-1349 (2000).

Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi H. A., Atabi F., Shahraki B. K. (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite -clinoptilolite- as a sorbent. *Environm. Protection Eng.*, 39: 139-152.

Mupton F. A. (1973). First Reported Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks of Mexico. *American Mineralogist*, 58: 287-290.

Ostroumov F. M., Ortiz H. L. E., Corona C. P. (2017). Zeolitas de México: diversidad mineralógica y aplicaciones. Sociedad Mexicana de Mineralogía A.C.: <http://www.geocities.ws/smexmineralogia/zeolitas.hm>

Rasuli L., Mehdi E. M., Hossein M. A. (2014). Eliminación de fluoruro de soluciones acuosas mediante zeolita natural modificada con un tensioactivo catiónico. *Fresenius Environmental Bulletin*, Volume 23 – No 2.

Vaca M. M., López C. R., Gehr R., Jiménez C. B. E., J. A. P. J. (2001). Heavy Metal Removal With Mexican Clinoptilolite: Multi-Component Ionic Exchange. *Wat. Res.* Vol. 35, No. 2, 373–378.

Wanga S., Peng Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156: 11–24.

Yang, R. T. (2003). Zeolitas and Molecular Sieves. En R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications* Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 157-187.

Zhang, Z., Tan, Y., & Zhong, M. (2011). Desflourination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite. *Desalination* 276, 246–252.