

Zeolita natural de Palmarito de Cauto para el tratamiento de licores residuales de industrias de fibrocemento

Valduvina Córdova-Rodríguez
Inocente Rodríguez-Iznaga
Daria Tito-Ferro
Raquel M. Acosta-Chávez

Resumen

Se evaluó la posibilidad de utilización de la zeolita de Palmarito de Cauto (Santiago de Cuba) para el tratamiento del licor residual de la industria de fibrocemento. Dos clases granulométricas de zeolita (A: granos entre 1 mm y 2 mm y B: granos entre 3 mm y 5 mm) se pusieron en contacto con muestras del residual con el fin de remover de este el cromo disuelto y evaluar el efecto sobre la basicidad (pH) del licor. Se pudo constatar la capacidad de la zeolita para remover el cromo disuelto, mayoritariamente en forma de Cr (VI) (iones cromato), y en menor cantidad, como Cr (III). La remoción de Cr (VI) ocurrió a través de un proceso de adsorción y la del Cr (III) por intercambio iónico. Se obtuvo la disminución del pH del residual desde valores superiores a 12 hasta cercanos a 7 unidades. Esto permite sugerir el empleo de la zeolita de Palmarito para remover el cromo y ajustar el pH del licor residual de la industria de fibrocemento hasta valores normados para su vertimiento o reutilización industrial.

Palabras clave

Cromo; licor residual básico; mordenita; zeolita natural; neutralización.

Treatment of the fiber cement manufacturers' waste liquor using Palmarito de Cauto's natural zeolite minerals

Abstract

The investigation included the evaluation of an alternative option of using the existing zeolite minerals in Palmarito de Cauto (Santiago de Cuba) to treat liquid effluents from the fiber cement manufacturing plant. Two different particle sizes of the zeolite (A: grains between 1 and 2 mm; B: grains between 3 and 5 mm) were selected; then the zeolite was put into contact with effluent samples to remove the dissolved chrome contained in the effluent and therefore evaluate the impact on the basicity (pH) of the liquor, mostly occurring as Cr (VI) (chromate ions) and as Cr (III) in smaller quantities. The Cr (VI) and Cr (II) removal processes take place via absorption and ion exchange; respectively. The pH of the effluent was dramatically reduced from over 12 to approximately 7 units. This indicates that it is possible to use zeolite to remove chrome content and reduce the pH of the waste liquor from the fiber cement manufacturers to standard values for discharge or recycling.

Keywords

Chrome; basic waste liquor; mordenite; natural zeolite; neutralization.

1. INTRODUCCIÓN

En Cuba, la industria de fibrocemento está integrada por tres empresas. Sus residuales son de un carácter básico elevado (pH de 11 a 12 unidades) y contienen contaminantes metálicos (cromo, plomo, cobre y zinc) altamente perjudiciales para la salud, por lo que las normas cubanas establecen las cifras permisibles para su vertimiento al ecosistema (NC 521:2007).

Estos residuales resultan tóxicos debido, fundamentalmente, a su elevada alcalinidad; sin embargo, no se poseen evidencias de investigaciones que aborden el tema de la contaminación ambiental provocada por los residuales de esta industria. Son bien conocidos los daños que ocasionan a la naturaleza los residuales contaminados con especies químicas de cromo, en especial con Cr (VI), considerado cancerígeno (Téllez *et al.* 2004).

Por otro lado, existen estudios (García-Martínez & Pérez-Pariente 2002, Rodríguez-Fuentes *et al.* 2006, Sui *et al.* 2008, Silva *et al.* 2008, Karapinar 2009, Yuan *et al.* 2009,) enfocados hacia el empleo de las zeolitas sintéticas y naturales modificadas para la remoción de metales pesados, como el cromo, lo que responde a las excelentes propiedades de estos materiales, entre las que destaca su capacidad de intercambio iónico.

Se ha reportado por Ajouyed *et al.* (2010) y Kiser & Manning (2010) el uso de determinados compuestos y materiales para favorecer la remoción de Cr (VI) en zeolitas, arcillas y otras matrices. Así, se han utilizado zeolitas combinadas con hierro, en forma de compuestos divalentes y en estado elemental, con diferentes estados de división (incluyendo nanopartículas). Estos investigadores afirman que el Fe⁰ y el Fe (II) se oxidan, provocando la reducción del Cr (VI) a Cr (III), el cual puede ser removido por la zeolita mediante un proceso de intercambio iónico.

Los reportes de Kiser y Manning (2010) incluyen la remoción de Cr (VI) de aguas residuales, atendiendo a cualidades de algunas zeolitas (faujasita) que adsorben el Fe (II), con lo cual las especies de Cr (VI) se reducen a Cr (III). Ellos atestiguan que la reducción de Cr (VI) por el Fe (II) es posible, y cuando este último es adsorbido por la zeolita, se encuentra accesible para el Cr (VI) y su reacción de reducción. El Cr (III) resultante de la reducción es capaz de desplazar al Fe (II) de los sitios de intercambio en la faujasita. Se establece entonces un mecanismo cíclico entre estas dos reacciones, a partir del cual la generación de Cr (III) favorece el intercambio catiónico con el Fe (II), y como consecuencia, hay más reducción de Cr (VI).

Se ha investigado la potencialidad que poseen arcillas naturales de Túnez (Mabrouk *et al.* 2011) y de Bulgaria (Vassileva & Vaikova 2009) como materiales para remover disoluciones acuosas de Cr (VI) y de amonio, respectivamente.

Por otro lado, Figueiredo *et al.* (2010) aseguran que la adsorción de Cr (VI) depende considerablemente del pH del medio y mostraron que en fases en equilibrio, el Cr (VI) tiene elevada afinidad cuando el medio es ácido, y disminuye con el incremento del pH. Demuestran que debido a la mayor capacidad de intercambio iónico de las zeolitas sintéticas (por ejemplo, las tipo Y), estas pueden ser más eficientes para remover Cr (VI) en procesos de un solo paso y períodos largos (77,6 %), comparada con la mordenita (63-66 %). No obstante esta última mostró mejor comportamiento en procesos secuenciales ensayados, a pesar de su menor capacidad para reducir la concentración de Cr (VI).

En Cuba existen importantes reservas de zeolitas naturales, siendo uno de los principales yacimientos el de Palmarito de Cauto (Santiago de Cuba), constituido mayoritariamente por mordenita (70 % en peso), clinoptilolita y otros componentes minoritarios que no sobrepasan un 10 % (Rizo & Galán 1990).

Céspedes *et al.* (2011) reportan que la zeolita de Palmarito posee gran estabilidad térmica hasta 873 K sin que colapse su estructura. De igual modo aseguran que al ser tratada con ácidos fuertes [$c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/L}$] y bases fuertes [$c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$] tiene gran estabilidad en comparación con otras, como las del yacimiento de Tasajeras (Villa Clara, Cuba), mayoritariamente zeolita del tipo clinoptilolita. Sin embargo, los estudios sobre el uso de la zeolita de Palmarito de Cauto para el tratamiento de residuales líquidos y remoción de metales pesados son muy limitados, en comparación con las del yacimiento de Tasajeras.

Esta investigación tuvo el propósito de evaluar la zeolita de yacimiento de Palmarito de Cauto (Santiago de Cuba) para determinar su eficacia en la remoción del cromo y su efecto sobre la basicidad (pH) de los licores residuales de la industria de fibrocemento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Se experimentó con roca zeolítica del yacimiento de Palmarito de Cauto (Santiago de Cuba), cuya composición química elemental expresada en forma de óxidos es: 61,93 % SiO₂; 13,42 % Al₂O₃; 4,93 % CaO; 2,53 % Fe₂O₃; 1,14 % MgO; 1,92 % K₂O; 2,33 % Na₂O y 1,22 % FeO (Orozco & Rizo 1998).

Las muestras de zeolita natural se trituraron y cribaron, de modo que se obtuvieran dos clases de tamaño de partículas (A: entre 1 mm y 2 mm y B: entre 3 mm y 5 mm). Ambas clases se purificaron mediante un lavado con agua, empleando un proceso de cama fluidizada para eliminar fases no zeolíticas de baja densidad y en forma de polvo. Adicionalmente, y según recomiendan Rodríguez-Iznaga *et al.* (2002) y Tito-Ferro *et al.* (2011), se descartó la fracción más densa de muestra depositada en el fondo del recipiente donde se realizó el lavado, con el fin de eliminar fases densas no zeolíticas, como los óxidos de hierro. En lo adelante, las muestras de zeolita purificada serán referidas como mordenita natural (MOR).

El licor residual utilizado provino de la empresa de fibrocemento de Santiago de Cuba; su composición se muestra en la Tabla 1. Para tener garantía de la representatividad del licor residual, previamente se obtuvieron los gráficos de control (Figura 1), para 20 muestras, que recogen el comportamiento de las concentraciones de Cr (III), Cr (VI), Hg(II), Na(I), K(I), Ca(II) y Mg(II), así como del pH, a temperatura ambiente, durante tres meses consecutivos y a razón de una muestra en días no lluviosos y a la misma hora.

Tabla 1. Características del licor residual de la empresa de fibrocemento

Parámetro	Concentración (media ± DE)
Cr _{total} [mg/L]	0,65 ± 0,11
K(I) [mg/L]	433,05 ± 6,06
Na(I) [mg/L]	390,55 ± 6,80
Mg(II) [mg/L]	0,08 ± 0,01
Ca(II) [mg/L]	632,65 ± 26,40
Hg(II) [mg/L]	(0,12 ± 0,01) x 10 ⁻³
pH	12,06 ± 0,07

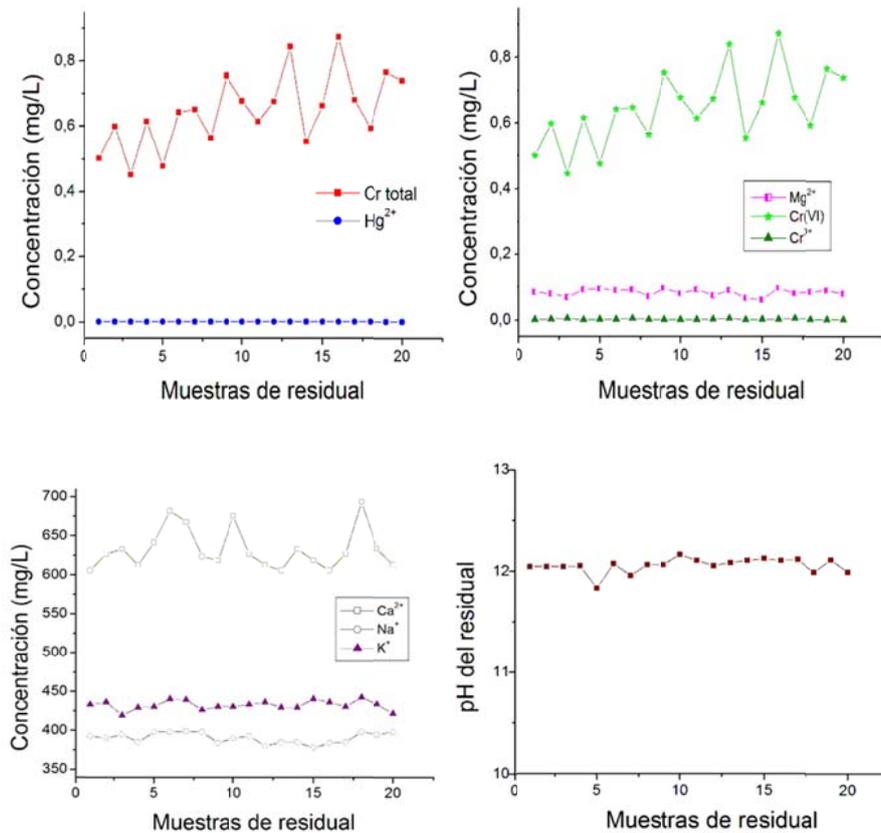


Figura 1. Comportamiento de las concentraciones de las especies metálicas y del pH en el licor residual durante el periodo de control (3 meses).

Estos gráficos de control recogen información esencial para conocer el valor promedio de cada una de las magnitudes y garantizar así la toma de muestras representativas del licor. Además, tienen un valor adicional pues constituyen una importante herramienta para el control de calidad y el proceso productivo de la industria. En lo adelante, el licor residual será LR y la zeolita natural, ZN.

En la experimentación posterior se utilizaron muestras recién tomadas para garantizar que no se modificara con el paso del tiempo la concentración de los cationes en el licor y que el valor del pH no se afectara por efecto de la carbonatación, al ponerse en contacto con el oxígeno del aire.

2.2. Métodos

2.2.1. Tratamiento del LR con la ZN

A cada muestra de LR se le determinó la concentración inicial de cada componente. En recipientes adecuados fueron puestos en contacto 20 mL de LR y 1 g de ZN y se agitó suavemente en una zaranda de movimiento horizontal. La experiencia se realizó para los tiempos de contacto siguientes: 0,25 h; 0,5 h; 1 h; 1,5 h; 2 h; 3 h; 4 h; 5 h; 6 h; 8 h; 15 h; 24 h; 35 h; 48 h; 63 h y 72 h.

Concluido el tiempo de contacto, se filtró la mezcla y se determinaron el pH y las concentraciones (finales) de las especies de cromo, calcio, sodio, potasio y magnesio. La experiencia se realizó para ambas clases de tamaño de partículas de ZN.

Para obtener más información sobre el efecto neutralizante de la zeolita, se realizó otro experimento en condiciones similares. Con la misma relación masa de zeolita/volumen de residual y con la clase de menor tamaño, se colocaron en paralelo dos recipientes con LR, uno con ZN y otro sin ella (referencia), y se agitó en una zaranda de movimiento horizontal. Se reemplazó la masa de ZN cada 5 h durante un total de 14 h (tres veces).

Para apreciar el proceso de remoción de cromo del residual se determinaron las concentraciones de Cr (VI) y Cr (III) antes de cada tratamiento (concentración inicial) y después de estos (concentración final).

Las concentraciones de sodio y potasio se determinaron por Espectrofotometría de Absorción Atómica, con un espectrómetro SOLAR 929 UNICAM en modo de Emisión de Llama; las de calcio, magnesio y cromo total, por Espectrofotometría de Emisión con el Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (EEA-ICP) JY-124, Jobin Yvon.

La determinación de Cr (VI) se realizó por el método colorimétrico de la difenilcarbazida, en un espectrofotómetro GENESIS 10S THERMO SCIENTIFIC (APHA 1998). La concentración de Cr (III) fue calculada por la diferencia entre las de cromo total y Cr (VI) en solución (APHA 1995).

Los valores de pH se determinaron con un pHmetro PACITRONIC (China). Las mediciones se realizaron sobre la muestra y dos réplicas, tomándose en cada caso el valor medio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Remoción de cromo del LR

Los resultados mostraron una disminución notable de la concentración del cromo en disolución después del tratamiento con ZN (Figura 2). Para la clase de tamaño A se obtuvieron valores de concentración cercanos a 0,1 mg/L, mientras que para la B nunca llegó a ser menor que 0,3 mg/L. Tal comportamiento obedece a que a menor tamaño de partícula se incrementa la superficie de contacto y, por ende, la interacción de la ZN con el LR, lo que favorece el proceso de remoción de cromo.

La variación en las concentraciones finales de cromo no ocurrió de forma regular y estable. Sin embargo, para la clase A se obtuvieron resultados estables y homogéneos entre las 6 h-24 h de tratamiento, no obstante a las variaciones de la concentración inicial de las especies químicas en las muestras de LR sin tratamiento.

Las variaciones de las concentraciones iniciales de cromo en el LR fueron más acentuadas a las 40 h y 65 h para la clase de partícula B (Figura 2). Se pueden observar cifras muy bajas y que no hay efecto apreciable o medible de la ZN en el LR. Este hecho se repitió en el experimento siguiente (Figura 3).

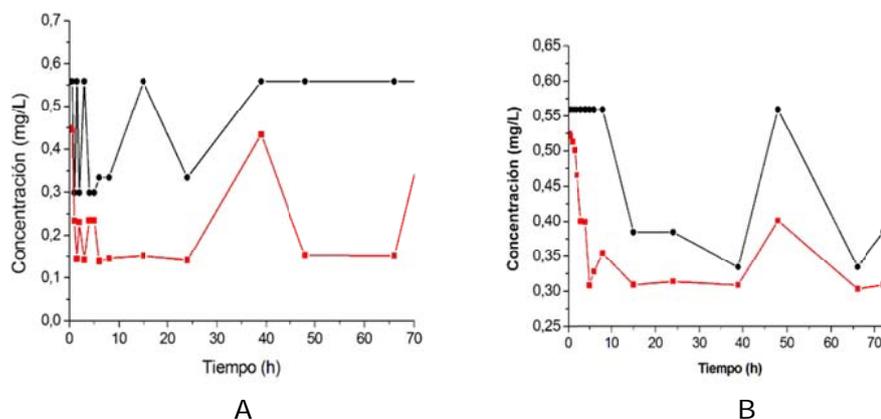


Figura 2. Concentración inicial de cromo total en el LR sin tratamiento (en negro) y tratado con la ZN (en rojo). A: granos entre 1 mm y 2 mm; B: granos entre 3 mm y 5 mm.

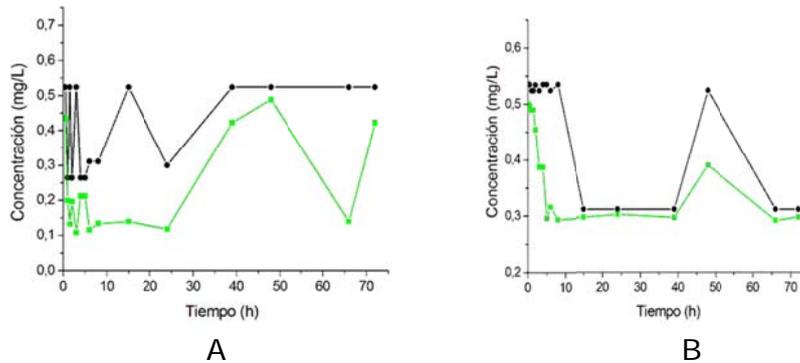


Figura 3. Concentración inicial de cromo (VI) en el LR sin tratamiento (en negro) y tratado con la ZN (en verde). A: granos entre 1 mm y 2 mm; B: granos entre 3 mm y 5 mm.

Se encontró que el cromo disuelto aparece fundamentalmente como Cr (VI), lo cual responde al carácter básico del LR, donde el Cr (VI) debe estar en forma de cromatos solubles (CrO_4^{2-}) que pueden ser de K^+ , Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , ya que estos cationes se encuentran en gran cantidad en el LR en estudio. Las concentraciones de estas especies variaron marcadamente en el residual durante el tratamiento aplicado con la ZN (Tablas 2 y 3).

Tabla 2. Concentración inicial (I) y final (F) de sodio y potasio en el residual tratado con zeolita. A y B: clases granulométricas

T (h)	Na				K			
	A		B		A		B	
	I	F	I	F	I	F	I	F
0,5	428,0	528,0	406,0	474,0	414,0	300,0	435,0	327,0
1	428,0	525,0	406,0	471,0	414,0	230,0	435,0	302,0
2	428,0	527,0	406,0	490,0	414,0	140,0	435,0	238,0
3	428,0	527,0	406,0	498,0	414,0	125,0	435,0	213,0
5	428,0	520,0	406,0	484,0	414,0	85,0	435,0	188,0
8	428,0	518,0	406,0	497,0	435,0	74,0	435,0	140,0
15	406,0	494,0	406,0	492,0	435,0	70,0	435,0	108,0
24	428,0	474,0	406,0	485,0	414,0	51,0	435,0	108,0
48	428,0	470,0	406,0	459,0	414,0	42,0	435,0	68,0
63	406,0	481,0	406,0	482,0	435,0	56,0	435,0	73,0
72	428,0	493,0	406,0	476,0	414,0	43,0	435,0	68,0

Tabla 3. Concentración inicial (I) y final (F) de calcio y magnesio en el residualtratado con zeolita. A y B: clases granulométricas

T (h)	Ca				Mg			
	A		B		A		B	
	I	F	I	F	I	F	I	F
0,5	525,28	431,20	261,36	142,56	0,017	0,182	0,022	0,131
1	525,28	454,72	261,36	221,76	0,017	0,365	0,022	0,124
2	525,28	399,84	261,36	190,08	0,017	0,500	0,022	0,200
3	525,28	439,04	261,36	198,00	0,017	0,672	0,022	0,574
5	525,28	305,76	261,36	213,84	0,017	1,240	0,022	0,124
8	525,28	227,36	261,36	221,76	0,022	3,913	0,022	1,205
15	666,40	344,96	261,36	229,68	0,022	0,178	0,022	5,555
24	666,40	364,32	261,36	233,45	0,017	5,960	0,022	0,450
48	666,40	386,48	261,36	253,44	0,017	6,360	0,022	0,228
63	666,40	352,80	261,36	247,20	0,022	0,244	0,022	0,333
72	666,40	376,32	261,36	206,96	0,017	6,984	0,022	0,368

Se infiere que la mayor remoción de Cr (VI) se alcanza con un menor tamaño de partícula (Figura 3A), lo que está en correspondencia con los resultados obtenidos y discutidos para la remoción de cromo total (Figura 2A). Dado que el Cr (VI) se encuentra en forma de cromato (CrO_4^{2-}) y que las zeolitas son intercambiadores catiónicos, la remoción de Cr (VI) debe efectuarse a través de un proceso de adsorción superficial en la ZN. La adsorción de aniones en zeolitas y su alcance en los procesos de remoción ha sido un tema abordado por Rodríguez-Iznaga *et al.* (2002), quienes estudiaron el tratamiento de Ni^{2+} _clinoptilolita con disoluciones amoniacales y demostraron que, además del intercambio entre Ni^{2+} y NH_4^+ , tiene lugar una adsorción superficial acumulativa de aniones OH^- , los cuales, al ser posteriormente liberados, producen precipitación de níquel en forma de un hidróxido poco soluble.

Tal retención de OH^- fue explicado a través de una doble capa eléctrica. En nuestro caso hemos considerado un comportamiento similar para explicar la adsorción de los aniones cromatos, es decir, los aniones cromatos deben estar retenidos formando parte de una doble capa eléctrica sobre la ZN. Atendiendo a lo reportado en la literatura (Rodríguez-Iznaga *et al.* 2002, Atkins 1992 y Newman & Brown 1987), la doble capa eléctrica está formada por dos partes: una mono-capa inmóvil de iones de igual signo, retenidos sobre la superficie zeolítica y, sobre esta, una capa móvil o difusa de iones de

signo opuesto. En nuestro caso, la mono-capa inmóvil está formada por cationes como el Na^+ , Mg^{2+} , K^+ y Ca^{2+} debido a que la carga superficial de la zeolita es negativa. La capa móvil o difusa estará formada por aniones CrO_4^{2-} y algunos de los cationes anteriores. Estos iones están retenidos por medio de fuerzas de atracción electrostáticas.

Un análisis más detallado y comparativo permite valorar que las cantidades removidas de cromo total son ligeramente superiores a las removidas de Cr (VI) (Figuras 2 y 3). Ello se explica por el hecho de que una parte del cromo es removido en forma de Cr (III), mediante un proceso de intercambio iónico de Cr^{3+} con los cationes naturales de la mordenita (Figuras 4A y 4B). Este intercambio puede estar acompañado por un proceso de precipitación de Cr (III) en forma de un hidróxido poco soluble, condicionado por el carácter básico del licor residual.

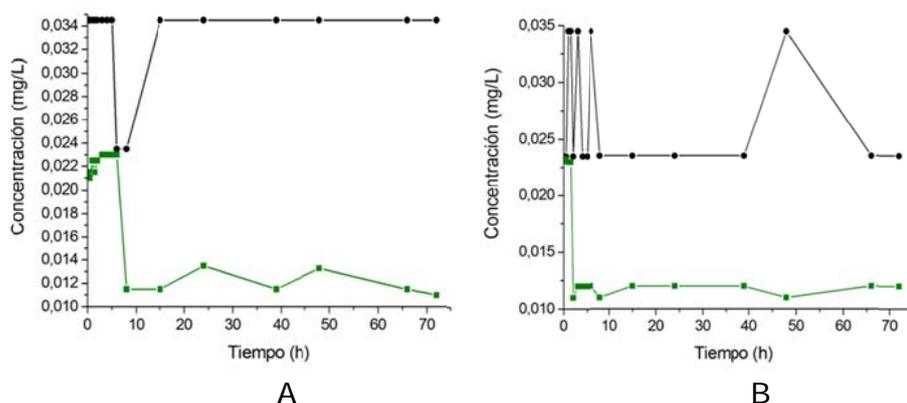


Figura 4. Concentración inicial de cromo (III) en el LR sin tratamiento (en negro) y tratado con la ZN (en verde). A: granos entre 1 mm y 2 mm; B: granos entre 3 mm y 5 mm.

El comportamiento de las concentraciones de K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en el LR tratado, muestra que las de Na^+ y Mg^{2+} se incrementan, mientras que las de K^+ y Ca^{2+} disminuyen (Tablas 2 y 3), lo que sugiere que este proceso de intercambio debe ocurrir fundamentalmente entre el Cr^{3+} y los cationes Na^+ y Mg^{2+} de la MOR, según las ecuaciones de reacción (1) y (2). Es notable que los tiempos iniciales de contacto entre el LR y la ZN ocasionen una mayor disminución de las concentraciones de cromo, llegando a cifras en norma (Tabla 4).

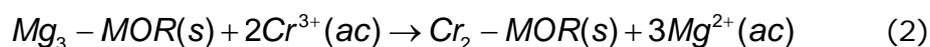
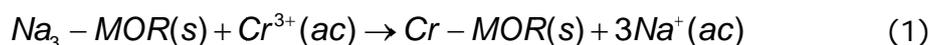
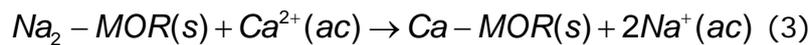


Tabla 4. Concentración de las especies de cromo en el LR a las 5h de contacto

	Clase A	Clase B
Cr total [mg/L]	0,1500/NC 5,000	0,4000/NC 5,000
Cr (VI) [mg/L]	0,1270/NC 0,5000	0,3870/NC 0,5000
Cr (III) [mg/L]	0,0230	0,0130

Dada la complejidad de la composición catiónica del LR debe esperarse que los procesos de intercambio iónico estén influidos unos con otros, lo que puede revertirse en determinados momentos. Además de que el intercambio de Cr (III) ocurra fundamentalmente con Na^+ y Mg^{2+} de la MOR (reacciones 1 y 2), estos deben experimentar un intercambio paralelo con K^+ y Ca^{2+} del LR y provocar también su retención en la MOR, según las ecuaciones de reacción (3-6), con la consecuente disminución de su concentración en el LR.



Se conoce del empleo de determinados materiales y compuestos, como los de Fe (II), para favorecer la remoción de Cr (VI) en zeolitas, arcillas y otras matrices (Sui *et al.* 2008; Karapinar 2009; Yuan *et al.* 2009). Se ha planteado que el hierro en la zeolita natural de Palmarito de Cauto, además de estar presente en forma de magnetita, debe también encontrarse en otras fases o formas, ocupando posiciones catiónicas (Tito-Ferro *et al.* 2011). La presencia de Fe (II) en esta zeolita puede propiciar la reducción del Cr (VI) a Cr (III) en el LR, con un consecuente intercambio entre el Cr^{3+} y los cationes naturales de la mordenita (Na^{2+} , Mg^{2+} , etc.), lo cual está en correspondencia con estudios reportados por otros autores (Kisser & Manning 2010; Ajouyed *et al.* 2010).

Cissoko *et al.* (2008) afirman que la presencia de ciertas cantidades de hierro, incluyendo hierro a nanoescala, en las aguas contaminadas con cromo, tiene una alta eficiencia sobre la remediación por reducción de este contaminante. Por otro lado, se ha comprobado que el pH influye en la captación de Cr (III), de modo que en los estudios realizados se produce un incremento de la remoción de Cr (III) con el aumento del pH (Sui *et al.* 2008, Wu *et al.* 2008), motivado, sobre todo, por la precipitación de hidróxido de Cr (III) en la superficie del adsorbente (Wu *et al.* 2008).

3.2. Comportamiento del pH del LR durante el tratamiento

El pH desciende marcadamente cuando se realiza el tratamiento para ambas clases de tamaño de partícula (Figura 5). Al cambiar en tres ocasiones la masa de ZN, para valorar el reforzamiento de su efecto neutralizante sobre el LR (Figura 6), se obtuvieron valores cercanos que van desde 12,9 hasta 7,5 unidades, específicamente para el menor tamaño de partícula. Los resultados constituyen una base que permite proyectar el uso de la zeolita para ajustar el pH del LR hasta valores permisibles, según las normas cubanas, para el vertimiento de residuales al ecosistema costero (NC 521:2007).

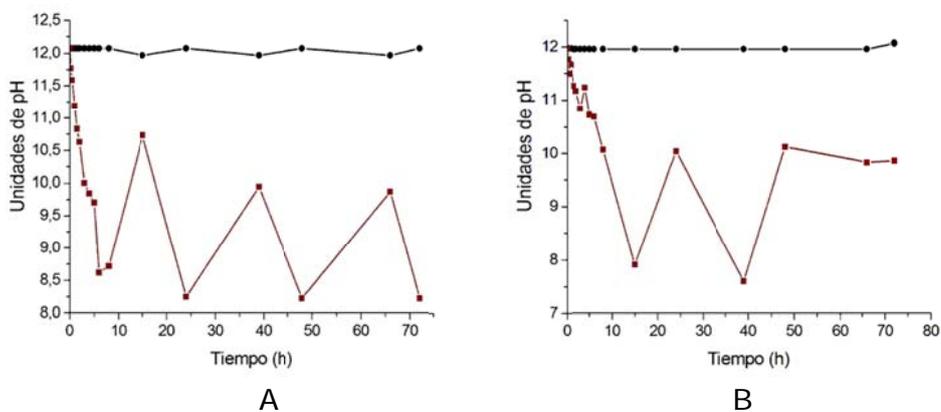


Figura 5. Valores de pH en el residual inicial (en negro) y tratado con la ZN (en carmelita). A: granos entre 1 mm y 2 mm; B: granos entre 3 mm y 5 mm.

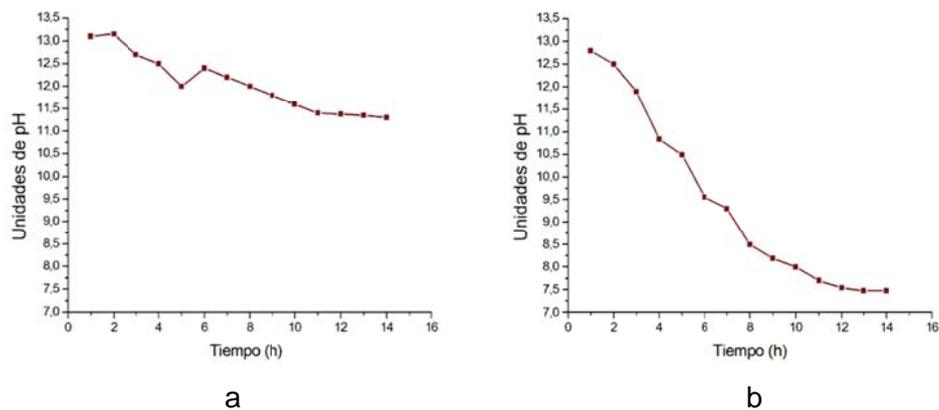
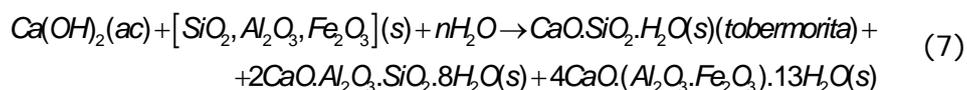


Figura 6. Comportamiento del pH en el licor residual. a: sin tratamiento; b: tratado con zeolita de la clase A.

Las variaciones del pH de disoluciones puestas en contacto con zeolitas sintéticas y naturales es un hecho abordado en la literatura. Rivera *et al.* (2000), en un estudio sobre el comportamiento de la clinoptilolita natural del yacimiento de Tasajeras en disoluciones acuosas, reportan evidencias de sus características anfóteras; ellos consideraron que, como es usual en depósitos sedimentarios, se espera la presencia de pequeñas cantidades de carbonatos, hidróxidos y vidrio volcánico, los cuales pueden disolverse lentamente en disolución e incidir sobre el pH del medio. Ambos aspectos son considerados aquí para explicar la disminución de pH del LR estudiado al ser tratado con la ZN de Palmarito de Cauto.

Otro aspecto a considerar es que tenga lugar una reacción puzolánica, similar a la descrita por Rabilero-Bouza (1996) para la zeolita y el hidróxido de calcio, con la consecuente disminución del pH. El mecanismo de esta reacción transcurre mayormente bajo régimen difusivo, en el cual los iones Ca^{2+} se difunden y adsorben en las partículas de la puzolana (zeolita) y provocan la reacción química del tipo sólido-solución (7):



El LR estudiado posee un alto contenido de Ca^{2+} (Tabla 3) y un carácter básico ($\text{pH} \cong 12$). Lo anterior sugiere que al poner en contacto la ZN con el LR se produce una reacción puzolánica, similar a lo representado en (7). Como consecuencia, disminuye la concentración de hidróxido de calcio en el residual al formarse los compuestos insolubles correspondientes, lo que equivale a una disminución del pH.

Varios estudios reportan las reacciones que experimentan las zeolitas con los hidróxidos de calcio, estroncio, magnesio y bario, en los que se confirma la ocurrencia de la reacción puzolánica con la consecuente disminución del pH (Córdova-Rodríguez *et al.* 2001; Córdova-Rodríguez & Salas-Vinent 2003; Córdova-Rodríguez 2004; Rabilero-Bouza *et al.* 2005). En todos estos casos ocurre de modo apreciable el paso de los iones sodio de la mordenita y la palygorskita a la disolución y la incorporación de los iones potasio presentes en esta última a la zeolita. El intercambio de estos iones contribuye también a la disminución del pH de las disoluciones hasta valores cercanos a 7.

Consideraciones similares a las anteriores se asumen en el presente trabajo, donde paralelamente ocurre intercambio iónico de los cationes

de compensación de la zeolita (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) con los presentes en el LR. Puede afirmarse que la disminución del pH del residual es resultado de la acción combinada del carácter anfótero de las zeolitas, la presencia en estas de fases no zeolíticas con acción neutralizante sobre el licor residual y la ocurrencia de una reacción puzolánica.

4. CONCLUSIONES

Al estudiar la potencialidad de la zeolita natural del yacimiento de Palmarito de Cauto, Cuba, para el tratamiento del licor residual de la empresa de fibrocemento de Santiago de Cuba, se evidenció que posee capacidad potencial para remover del residual el cromo disuelto, cuyas cifras van desde 0,65 mg/L, en los momentos iniciales, hasta 0,15 mg/L al final del tratamiento con la zeolita. La remoción de Cr (VI) ocurre a través de un proceso de adsorción mientras la del Cr (III), por intercambio iónico, que pudiera ir acompañado de un proceso de precipitación de cromo en forma de un hidróxido poco soluble. Dada las características de este sistema (licor residual-zeolita), el Cr (VI) del residual puede experimentar un proceso de reducción hasta Cr (III), condicionado por la presencia, en la roca zeolítica, de fases que contienen Fe (II) que poseen un carácter reductor, lo que favorece la remoción de cromo total.

El tratamiento aplicado disminuye el pH del residual desde valores superiores a 12 unidades hasta valores prácticamente neutros. Tal disminución se atribuye a la acción combinada del carácter anfótero de las zeolitas, la presencia en estas de fases no zeolíticas con acción neutralizante sobre el residual y la ocurrencia de una reacción puzolánica entre este y la zeolita.

Los resultados permiten proyectar el empleo de la zeolita del yacimiento de Palmarito de Cauto para el tratamiento de licores residuales de la industria de fibrocemento, con el fin de remover el cromo contenido en ellos y ajustar el pH hasta valores normados para su vertimiento al ecosistema o su reutilización industrial.

5. REFERENCIAS

- AJOUYED, O.; HUREL, CH.; AMMARI, M.; BEN ALLAL, L. & MARMIER N. 2010: Sorption of Cr (VI) onto natural iron and aluminum (oxy) hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials* 174: 616-622.
- APHA. 1998: *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 20th Edition Ed. APHA, Washington D.C. USA, 1 193 p.

- ATKINS, P. W. 1992: *The Elements of Physical Chemistry*. Oxford University Press, 191 p.
- CESPEDES-ORTIZ, M.; RODRIGUEZ-IZNAGA, I.; PETRANOVSKII, V.; RIZO-BEYRA, R. & AGUILERA-DOMINGUEZ, L. 2011: Zeolitas naturales de diferentes yacimientos cubanos: composición y estabilidad química y térmica. *Revista Cubana de Química* 23(1): 80-88.
- CISSOKO, N.; ZHANG, Z.; ZHANG, J. & XU, X. 2008: Removal of Cr (VI) from simulative contaminated groundwater by iron metal. *Process Safely and Environmental Protection* 87: 395-400.
- CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V.; RABILERO-BOUZA, A. & SALAS-VINENT, M. 2001: Reacciones sólido-solución de puzolanas con el hidróxido de magnesio. *Revista Cubana de Química* 13(1): 3-10.
- CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V. & SALAS-VINENT, M. 2003: Hidróxido de estroncio. Reacciones sólido solución. En: II Conferencia Internacional de Química. Memorias, Sección I. Diseño, Obtención y Desarrollo de Fármacos. Las Villas, Cuba, 3-6 junio. ISBN 959-250-080-0.
- CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V. 2004: Reacciones sólido-solución de puzolanas. En: V Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química. Memorias. La Habana, Cuba, 18-22 octubre. ISBN 959-250-080-0.
- MABROUK, E.; NEJIB, K.; ABDELGHANI, Y. & MOURAD, B. 2011: Mineralogical identification, spectroscopic characterization, and potential environmental use of natural clay materials on chromate removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 168: 1 024-1 031.
- FIGUEIREDO, H.; SILVA, B.; QUINTELAS, C.; NEVES, I. & TAVARES, T. 2010: Effect of the supporting zeolite structure on Cr biosorption: Performance of a single-step reactor and of a sequential batch reactor – A comparison study. *Chemical Engineering Journal* 163: 22-27.
- GARCÍA-MARTÍNEZ, J. & PÉREZ-PARIENTE, J. 2002: *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*. Editorial Universidad de Alicante, España, 210 p.
- KARAPINAR, N. 2009: Application of natural zeolite for phosphorous and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 170: 1 186-1 191.
- KISER, J. & MANNING, B. 2010: Reduction and immobilization of chromium (VI) by iron (II)-treated faujasite. *Journal of Hazardous Materials* 174: 167-174.
- NC 521:2007. Vertimiento de aguas residuales a la zona costera y aguas marinas. Especificaciones.
- NEWMAN, A. C. D. & BROWN, G. 1987: *Chemistry of the clays and clay minerals*. Mineralogical Society. John Wiley & Sons, 480 p.
- OROZCO, G. & RIZO, R. 1998: Depósitos de zeolitas naturales de Cuba. *Acta Geológica Hispana* 33(1-4): 335-349.

- RABILERO-BOUZA, A. 1996: *Contribución al empleo de puzolanas naturales en la producción de cementos y otros aglomerantes*. Tesis doctoral. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba. 115 p.
- RABILERO-BOUZA, A.; CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V.; CARRALERO-DÍAZ, A.; DRULLET-FURONES, Y. & RODRÍGUEZ-HEREDIA, D. 2005: Tratamiento de efluentes contaminados con una zeolita natural. En: 1ra Convención Internacional de las Geociencias y la Química aplicadas a la Construcción. Memorias. Santiago de Cuba, Cuba, 23-25 noviembre. ISBN 959-247-021-9.
- RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; ÁVILA-GARCÍA, P.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; GENER-BATISTA, M.; CONCEPCIÓN, B.; REBOLLAR-BARCELÓ, M.; BETANCOURT-BLAZA, M.; COVARRUBIAS, C.; ARRIAGA, R. & GARCÍA, R. 2006: Nuevos materiales zeolíticos para la adsorción de Cromo (III) y (VI) de residuales industriales. En: Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales. IBEROMET IX. Memorias. La Habana, Cuba, 8-15 octubre. ISBN: 959-7136-34-1.
- RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; GÓMEZ, A.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; BENÍTEZ-AGUILAR, A. & SERRANOI-BALLÁN, J. 2002: Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni^{2+} and NH_4^+ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration. *Microporous and Mesoporous Materials* 53: 71-80.
- RIVERA, A.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G. & ALTSHULER, E. 2000: Time evolution of a natural clinoptilolite in aqueous medium: conductivity in pH experiments. *Microporous and Mesoporous Materials* 40: 173-179.
- RIZO-BEYRA, R. & GALÁN, A. Z. 1990: Informe sobre los resultados de los trabajos de exploración orientativa y detallada escala 1:2000 del yacimiento Palmarito de Cauto en la provincia de Santiago de Cuba, según cálculo de reserva de enero de 1990. Empresa Geominera Oriente, Santiago de Cuba.
- SILVA, B.; FIGUEIREDO, H.; QUINTELAS, C.; NEVES, I. & TAVARES, T. 2008: Zeolites as supports for the biorecovery of hexavalent and trivalent chromium. *Microporous and Mesoporous Materials* 116: 555-560.
- SUI, Y.; WU, D.; ZHANG, D.; ZHENG, X.; HU, Z. & KONG, H. 2008: Factors affecting the sorption of trivalent chromium by zeolite synthesized from coal fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 322: 13-21.
- TÉLLEZ, M.; CARVAJAL-ROXS, M. & GAITÁN, A. 2004: Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres. *Rev. Fac. Med. Univ. Nac. Colomb.* 52(1): 50-61.
- TITO-FERRO, D.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; CONCEPCIÓN-ROSABAL, B.; CHÁVEZ-RIBAS, F.; CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V. & RIZO-BEYRA, R. 2011: El hierro en la roca zeolitizada del yacimiento de Palmarito de Cauto: separación y caracterización de fases magnéticas. *Minería y Geología* 27(1): 22-37.

- VASSILEVA, P. & VAIKOVA, D. 2009: Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 170: 948-953.
- WU, D.; SUI, Y.; HE, S.; WANG, X.; LI, CH. & KONG, H. 2008: Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 155: 415-423.
- SUI, Y.; WU, D.; DALEI, Z.; ZHENG, X.; HU, H.; & KONG, H. 2008: Factors affecting the sorption of trivalent chromium by zeolite synthesized from coal fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 322: 13-21.
- YUAN, P.; FAN, M.; YANG, D.; HE, H.; LIU, D.; YUAN, A.; ZHU, J. & CHEN, T. 2009: Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 166: 821-829.

Valdivina Córdova-Rodríguezval@fiq.uo.edu.cu

Lic. Química. Máster en Química Inorgánica. Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba.

Inocente Rodríguez-Iznagainocente@imre.oc.uh.cu

Lic. Química. Dr. en Ciencias Químicas. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Cuba.

Daria Tito-Ferrodaria@cnea.uo.edu.cu

Lic. Química. Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado (CNEA), Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba.

Raquel María Acosta-Chávezraquel@cnt.uo.edu.cu

Lic. Química. Dra. en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba. E-mail: