

Caracterización de la zeolita natural de Palmarito de Cauto y su valoración como intercambiador iónico

Valduvina Córdova-Rodríguez
Daria Tito-Ferro
Inocente Rodríguez-Iznaga
Raquel Acosta-Chávez
Rafael Quintana-Puchol

Resumen

El propósito fue evaluar la capacidad como intercambiador iónico de la zeolita natural de Palmarito de Cauto. La caracterización de la zeolita se realizó mediante análisis químico, roentgenográfico y térmico. Se obtuvo, además, la fórmula cristaloquímica del mineral considerando el volumen de la celda unitaria y la densidad de la zeolita, que indica que la mordenita posee características que le permiten extraer Cr(III) y Cr(VI). La capacidad teórica de intercambio iónico (CCI) se comprobó en la práctica con el residual de la empresa de fibrocemento de Santiago de Cuba, cuyas concentraciones de cromo superan las normas establecidas para su vertimiento al ecosistema costero. Se concluye que la zeolita de Palmarito de Cauto puede ser empleada para remover el cromo de residuales industriales y disminuir el pH de estos.

Palabras clave: zeolita natural; mordenita; tratamiento de residuales líquidos; remoción de cromo.

Characterization and evaluation of natural zeolite from the Palmarito de Cauto for use as ionic exchanger

Abstract

The objective of the investigation was to evaluate the capacity of natural zeolite from Palmarito de Cauto as ionic exchanger. This zeolite was characterized by completing chemical, roentgenographic and thermal analyses. The crystal chemical formula of the mineral was also obtained based on volume of unit cells and density. The results indicate that the peculiarity of the modernite allows the extraction of Cr(III) and Cr(IV). The theoretical capacity for ionic exchange was demonstrated in practice using the wastes from the fibrocement plant of Santiago de Cuba. The concentration of chrome in these wastes exceeds the established standards for discharge to the ecosystem of the coast. It was concluded that the zeolite from Palmarito de Cauto can be used for removing the chrome contained in industrial wastes, which leads to a reduction in the pH of the wastes.

Keywords: natural zeolite; mordenite; liquid waste treatment; chrome removal.

1. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas naturales presentan un sinnúmero de aplicaciones gracias a sus propiedades químicas, entre las que se destacan el intercambio iónico, selectividad, adsorción, deshidratación y rehidratación. Estas propiedades dependen de la estructura de cada especie (Meier & Olson 1978 y Rodríguez-Fuentes 1987).

Las propiedades físicas de una zeolita deben considerarse de dos formas: primero, su descripción mineralógica desde el punto de vista de sus propiedades naturales, y segundo, desde el punto de vista de su desempeño físico como un producto para cualquier aplicación específica.

La caracterización de estos materiales siempre incluye, además de las mencionadas, la descripción básica de sus características mineralógicas y una evaluación al cambio con el efecto de la humedad, las cuales son consideradas para las aplicaciones comerciales (Barrer & Klinowski 1974). No obstante, su comportamiento químico se encuentra estrechamente relacionado con la fórmula cristaloquímica, que se calcula a partir del análisis químico cuantitativo de todos sus elementos constituyentes. De acuerdo con Quintana-Puchol (1996) la deducción de la fórmula cristaloquímica no solo se rige por las leyes de la estequiometría, sino también por leyes cristaloquímicas.

Los residuales industriales de la empresa de fibrocemento poseen elevada alcalinidad y valores de Cr(VI) por encima de las normas cubanas establecidas para su vertimiento al ecosistema costero. Su estudio constituye una necesidad por el beneficio que aporta a la sociedad.

El objetivo del trabajo consiste en caracterizar la zeolita beneficiada del yacimiento de Palmarito de Cauto, desde el punto de vista estructuro-químico, es decir, empleando técnicas de rayos x, análisis térmico y el cálculo de su fórmula cristaloquímica. Además, realizar la valoración de su potencialidad como intercambiador iónico en un residual industrial contaminado con cromo y muy alcalino, considerando estas propiedades estructuro-químicas obtenidas.

1.1. Fundamentación teórica

Las características estructuro-químicas de una zeolita determinada definen, en gran medida, su potencialidad como materia prima para ser utilizada en procesos físicos de separación y purificación. Estos procesos y de otro tipo son resultados de las características de selección del cribado molecular que ejercen sobre las moléculas o iones en un fluido

determinado, sea este gaseoso o líquido. Este cribado molecular depende del tamaño y forma de los canales y cavidades del mineral zeolítico y de las dimensiones de las moléculas o iones en el fluido que quieran ingresar hacia estos canales o difundirse desde ellos y cavidades de la zeolita. Por tanto, una comprensión de los procesos adsortivos o absortivos que están involucrados conlleva necesariamente el conocimiento de las estructuras porosas del mineral (García-Martínez & Pérez-Pariente 2002).

En las zeolitas la unidad estructural básica (UEB) es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente Si y Al: $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$. La combinación, la disposición de ella y la diferencia total de carga en estos tetraedros influyen en las características adsortivas y absortivas del mineral zeolítico, así como conduce a las diferentes estructuras. Debido a la posición que ocupan los cationes en la estructura de la zeolita, el diámetro efectivo del poro puede variar en dependencia del tipo de catión de compensación (Meier & Olson 1978).

La capacidad de intercambio iónico de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa dada de zeolita. Esta capacidad se relaciona directamente con la cantidad de aluminio en la red zeolítica y posee una dependencia directa con su composición química (Breck 1974). El efecto de la distribución iónica, así como la selectividad al intercambio, determinan el comportamiento de estos materiales, no obstante, no es adecuado predecirlo sin considerar los efectos secundarios relacionados con la influencia del pH, temperatura y composición de la disolución con las que se pondrían en contacto. De hecho, las cualidades de un intercambiador iónico pueden alterarse por la naturaleza y concentración de aniones, cationes concurrentes, solvente y agentes acomplejantes. Numerosas evidencias así lo justifican (Rodríguez-Iznaga; Rodríguez-Fuentes & Benítez-Aguilar 2000; Rodríguez-Iznaga et al. 2002, 2007; Iglisakis et al. 2003; apek et al. 2005) y su análisis permite tener un conocimiento integral del intercambio iónico y de las cualidades de un intercambiador zeolítico bajo diferentes condiciones experimentales. Por lo tanto, sugieren que la capacidad de intercambio de una zeolita debe ser determinada y analizada experimentalmente, por la fuerte dependencia que esta propiedad posee de diversos factores como la concentración y la naturaleza de los cationes intercambiables, así como de los efectos acomplejantes del medio, entre otros.

Aunque hay varias zeolitas topológicamente iguales, su comportamiento diferente radica en la relación Si/Al intrarreticular. Para la deducción de la

fórmula cristaloquímica de casos tan complejos como el de las zeolitas, se han brindado criterios muy valiosos y metodologías especiales de cálculo por diferentes autores (Barrer & Klinowski 1974; Smith 1997). En el caso de la mordenita, la relación Si/Al, cuando toma el valor igual a cinco, ella se encuentra en forma sódica y completamente hidratada y presenta la fórmula siguiente por celda unitaria: $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (Quintana-Puchol 1980).

Esta zeolita pertenece al grupo C5-T1 y según la clasificación de Meier & Olson (1978) pertenece al sistema ortorrómbico y su fórmula ideal es $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ con grupo espacial Cmc21 a temperatura ambiente. Su celda elemental posee los siguientes parámetros: $a=18,3$; $b=20,5$ y $c=7,5$. Su armazón tiene una densidad de 17,2 átomos T/1000Å y una relación Si/Al entre 4,5 y 5,5 (Baerlocher 2007; Wise 2013). La mordenita posee una densidad de 2,13 g/cm³, elevada estabilidad térmica y capacidad de intercambio de 2,29 meq/g (Mumpton 1960).

El empleo de zeolitas naturales en descontaminación ambiental ha mostrado expectativas prometedoras, sobre todo para la descontaminación de metales pesados presentes en residuales industriales (Cooney & Booker 1999; Iglisakis et al. 2003). Específicamente la eliminación de cromo es un tema ampliamente abordado en la literatura (Sui et al. 2008; Figueiredo et al. 2010; Yuan et al. 2010; Mabrouk et al. 2011). Kisser & Manning (2010) reportan que las zeolitas tratadas con Fe(II) remueven satisfactoriamente el Cr(VI) porque favorecen su reducción a Cr(III), no obstante, las zeolitas naturales de Túnez han probado ser potencialmente útiles en la remoción de Cr(VI) (Mabrouk et al. 2011). Se asegura que el pH posee un papel predominante en la adsorción de Cr(VI), de modo que la mayor remoción se obtiene a pH ácidos (Ajouyed et al. 2010), o cercanos a la neutralidad para la zeolita sintética NaA según es reportado por Basaldella et al. (2007). Al respecto, también concluyen que es posible remover altos valores de cromo solamente simultaneando la precipitación con la adsorción de especies polimerizadas de cromo a pH cercanos a la neutralidad.

Se conoce que el cromo se puede encontrar con más frecuencia en dos estados de oxidación, (III) y (VI), cada uno con propiedades químicas y biológicas diferentes: el Cr(III) pertenece a un oligoelemento vinculado al factor de tolerancia a la glucosa, la FDA recomienda una ingesta diaria de 120 µg/día. Por otro lado, el Cr(VI) es muy soluble y tóxico a causa de sus propiedades oxidantes y es capaz de penetrar las células provocando alteraciones potencialmente cancerígenas en el ADN. El Cr(III) es mucho

menos tóxico que el Cr(VI), pero realmente hay pocas investigaciones relacionadas con su toxicidad, muchas de los cuales se reducen a estudios epidemiológicos (CAS 1998).

Como se ha expresado, por los avances de la ciencia y la técnica el conocimiento de las potencialidades de uso de las materias y recursos minerales se ha convertido en una tarea de significativa importancia. Las propiedades físicas y químicas de las zeolitas son un reflejo condicionado de sus características químicas y estructurales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Mineral zeolítico: roca zeolítica del yacimiento de Palmarito de Cauto (Santiago de Cuba). La misma se sometió a trituración y cribado y se prepararon muestras representativas con tamaño de partícula: +1 -2 mm, la que fue purificada mediante un lavado en lecho fluidizado, con agua para eliminar fases no zeolíticas de baja densidad y en forma de polvos (Rodríguez-Fuentes et al. 2000; Rodríguez-Iznaga et al. 2002). Se descartaron fases más densas encontradas en el fondo del recipiente donde se efectuaron los lavados y con esto se eliminaron otros óxidos de hierro (Rodríguez-Iznaga et al. 2002).

Muestra de residual: residuales líquidos de la empresa de fibrocemento de Santiago de Cuba. La composición promedio del residual en el período evaluado (Córdova-Rodríguez et al. 2013) fue la siguiente:

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

Parámetro [mg/L]	Concentración (media \pm DE)
Cr _{total}	0,65 \pm 0,11
Cr(VI)	0,63 \pm 0,11
Cr(III)	0,02 \pm 0,01
K(I)	433,05 \pm 6,06
Na(I)	390,55 \pm 6,80
Mg(II)	0,08 \pm 0,01
Ca(II)	632,65 \pm 26,40
Hg(II)	(0,12 \pm 0,01) $\times 10^{-3}$
pH	12,06 \pm 0,07

2.2. Métodos

2.2.1. Caracterización de la zeolita natural

- A una muestra de zeolita natural se le realizó el análisis de fases por difracción de rayos X con difractómetro Phillips X Pert, radiación CuK_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$); monocromador de grafito y velocidad angular del goniómetro horizontal de $0,2^\circ/\text{min}$.
- El análisis térmico a la zeolita se le realizó con un derivatógrafo tipo MON OD 102 (Sistema Paulick-Paulick-Erdey). Registro simultáneo de ATD, TG y TGD. Para el ATD, el intervalo de temperatura es de 30 hasta $1\ 000^\circ\text{C}$, velocidad de calentamiento del horno $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmósfera de trabajo: aire estático, crisol de platino como porta-muestra, diámetro 12,5 mm, capacidad de pesaje de 200 hasta $1\ 000 \text{ mg}$, termopar de Pt-Pt/Rh (10 %), sustancia inerte Al_2O_3 calentada a $1\ 200^\circ\text{C}$. La sensibilidad de la curva TG es de 200 mg.
- Para conocer la composición química de la zeolita se procesó esta por el método de arcillas. Análisis completo (NEIB 2833-12:1985). A partir de la solución obtenida se procedió de la siguiente forma:
 - Las determinaciones de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, MgO, y TiO_2 se realizaron por espectrofotometría de emisión con el espectrofotómetro de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (EEA-ICP) JY-124, Jobin Yvon.
 - Para el K_2O y Na_2O se utilizó la espectrofotometría de absorción atómica, con un espectrofotómetro SOLAR 929 UNICAM en modo de emisión de llama.
 - El contenido de FeO se determinó por el método volumétrico de óxido ferroso (NEIB 1982).

2.2.2. Tratamiento del licor residual con la zeolita natural

A cada muestra de residual se le determinó la concentración inicial de sus componentes. Se puso en contacto 20 mL del mismo con 10 g de la zeolita en un recipiente tapado adecuado con agitación suave durante 1, 5, 24 y 72 h en zaranda de movimiento horizontal. Al final de cada tiempo, la mezcla se filtró y se determinaron a las soluciones las concentraciones de cromo, calcio, sodio y potasio.

El proceso de remoción de cromo del residual se valoró al determinar las concentraciones de Cr(VI), Cr(III) y Cr(total) 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 espectrofotómetro SOLAR 929 UNICAM en modo de emisión de llama; las de calcio y cromo total, por espectrofotometría de emisión con el espectrofotómetro 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 1998).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis por DRX de la zeolita natural

En el patrón de difracción (Figura 1) se muestran las reflexiones más importantes del mineral zeolítico del yacimiento Palmarito con una granulometría de < 0,005 mm.

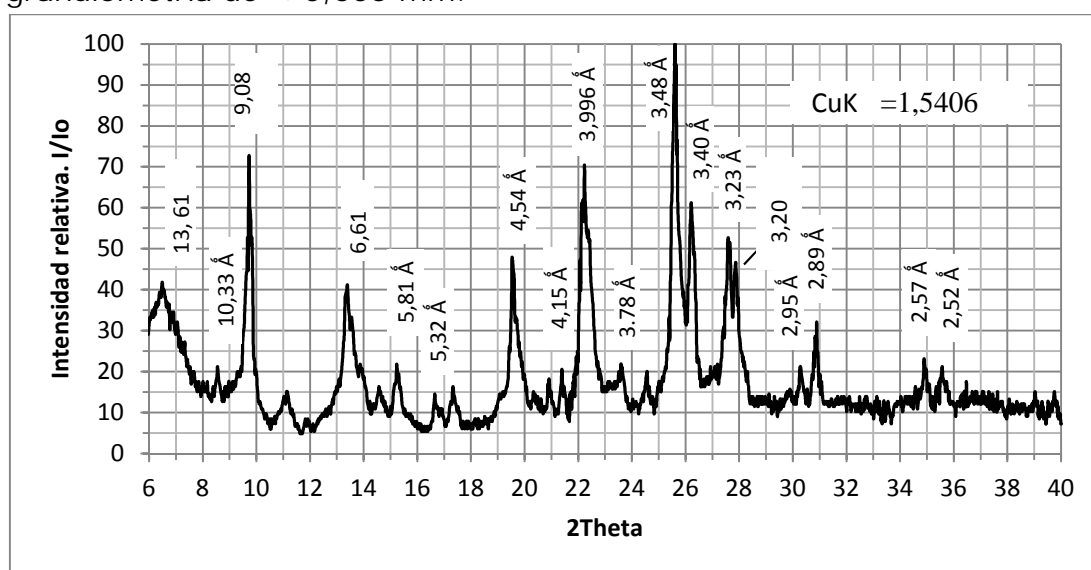


Figura 1. Roentgenograma de una muestra del yacimiento Palmarito de Cauto.

Los valores de los parámetros del patrón de difracción de rayos X obtenido para la muestra (Tabla 2) indican que se asemeja en más del 90 % a los valores de las distancias interplanares y las intensidades relativas reportadas por Joint Committee Standards (JCPDS) en la tarjeta No. 29-1257 (1980), que la clasifica de mordenita ortorrómbica.

Tabla 2. Parámetros del patrón de difracción de rayos X

No	d(Å)	2Theta	I _r	hkl
1	13,60	6,494	18	110
2	10,30	8,578	5	020
3	9,06	9,755	100	200
4	6,59	13,425	14	111
5	6,40	13,826	17	130
6	6,07	14,581	4	021
7	5,80	15,264	18	310
8	4,88	18,164	3	131
9	4,60	19,280	2	311
10	4,53	19,581	30	400
11	4,46	19,891	2	240
12	4,15	21,394	8	420
13	4,00	22,206	70	150
14	3,84	23,144	7	241
15	3,77	23,580	4	002
16	3,63	24,503	3	421
17	3,57	24,921	4	510
18	3,53	25,208	2	022
19	3,48	25,577	45	202
20	3,42	26,033	11	060
21	3,39	26,268	35	350
22	3,29	27,081	3	222
23	3,22	27,681	40	511

A partir de los valores expuestos en la Tabla 2 se determinaron los parámetros de la red ortorrómbica por el método de Cohen, cuyo cálculo

se realizó por los mínimos cuadrados. Para realizar esta determinación se utilizó la metodología propuesta por Quintana-Puchol (1996) para lo que se utilizaron las ecuaciones siguientes:

$$A_0 + B_0 + C_0 + D = \text{sen}^2 \tag{1}$$

$$A_0 + B_0 + C_0 + D = \text{sen}^2 \tag{2}$$

$$A_0 + B_0 + C_0 + D = \text{sen}^2 \tag{3}$$

$$A_0 + B_0 + C_0 + D = \text{sen}^2 \tag{4}$$

Donde: el significado de cada uno de los parámetros de las ecuaciones y sus correspondientes valores se expone en la Tabla 3.

Tabla 3. Significado y valores de los parámetros de las ecuaciones (1) ... (4)

SIGNIFICADO			
$A_0 = \frac{2}{a_0^2}$	$B_0 = \frac{2}{b_0^2}$	$C_0 = \frac{2}{c_0^2}$	$D = 10 \cdot \text{sen}^2$
$= h^2$	$= k^2$	$= l^2$	$= \text{ángulo de Bragg}$
(hkl): índices de Miller			
VALORES			
$2 = 164$	$2 = 176$	$2 = 17$	
$\cdot = 1624$	$\cdot = 24$	$\cdot = 22,817$	
$\cdot = 126$	$\cdot = 86,76$	$\cdot \text{sen}^2 = 10,6125$	
$\cdot = 88,601$	$\cdot \text{sen}^2 = 2,328$	$2 = 61,4883$	
$\cdot \text{sen}^2 = 2,368$		$\cdot \text{sen}^2 = 1,65$	

La solución de los valores de los parámetros de la red (a_0 , b_0 y c_0) se realizó por cálculo matricial y se refleja en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores de los parámetros de la red

$a_0 = 18,111 \text{ \AA}$	$b_0 = 20,451 \text{ \AA}$	$c_0 = 7,522 \text{ \AA}$
$= 90^\circ$	$= 90^\circ$	$= 90^\circ$
$V_c = 2786,06 \text{ \AA}^3$	$D_p = 2,091 \text{ g/cm}^3$	$D_{DRX} = 2,08 \text{ g/cm}^3$

La densidad del polvo de la zeolita (D_p) se determinó por vía picnométrica, la cual fue corroborada por difracción de rayos X (D_{DRX}) con el uso de la fórmula (5).

$$D_{DRX} = A \cdot M / (N_A \cdot V_c) \tag{5}$$

Donde A es el número de átomos-celda (8), M es la masa molar de la zeolita (3 527,45 g/mol), N_A es número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ g/mol) y V_c es el volumen de la celda unitaria de la zeolita ($2\ 786,06 \text{ \AA}^3$).

El volumen de la celda unidad (V_c) se calculó por la fórmula (6):

$$V_c = a_o \cdot b_o \cdot c_o \quad (6)$$

3.2. Caracterización química de la zeolita natural

La caracterización química de la muestra aparece en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición química promedio de la muestra seleccionada del yacimiento Palmarito de Cauto

Óxidos	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	CaO	MgO
m-%	61,93	2,33	13,42	2,53	1,22	1,92	4,93	1,14

El valor de la relación molar Si/Al (4,61) está muy próximo al correspondiente a la mordenita reportada por Coutin & Brito (1975), en el intervalo esperado para este mineral y característico para las zeolitas con un elevado contenido de sílice (Wise 2013). Los datos obtenidos (Tabla 5) indican que la muestra analizada es de tipo cálcica y se aprecian algunas diferencias con los de otros autores (Céspedes et al. 2011; Rizo & Galán 1990; Orozco & Rizo 1998). La no homogeneidad del yacimiento, así como el método de beneficio empleado, pueden ser las causas de tales diferencias.

A partir de la composición química de la muestra empleada en los experimentos se dedujo la fórmula cristaloquímica, para lo cual se expone el procedimiento a continuación:

El número de oxígenos (Z_o) que debe estar presente en la celda mixta se determina sobre la base de considerar la fórmula cristaloquímica propuesta por JCPDS en la tarjeta No 29-1257 (1980) mediante la fórmula:

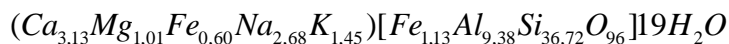
$$Z_o = V_c \cdot D_p \cdot N_A \cdot S / \quad (7)$$

Donde: S constituye la suma de todos los átomos de oxígeno de los "óxidos" hipotéticos que intervienen en la fórmula cristaloquímica a partir del análisis químico y es la suma del porcentual del análisis químico ponderado de los óxidos que participan en la fórmula cristaloquímica ($\frac{\quad}{100} \%$), V_c en cm^3 y N_A es número de Avogadro (los demás parámetros fueron definidos anteriormente). Se tomaron algunos valores de la Tabla 4.

$$Z_o = \frac{2786,06 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \times 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 2,091 \text{ g} / \text{cm}^3 \times 3,4259 \text{ átomos}}{100 \text{ g}}$$

$$Z_o = 120,208 \text{ átomos} / \text{mol}$$

A partir del ajuste de los restantes parámetros se propuso para el mineral mordenita del yacimiento Palmarito la fórmula cristaloquímica siguiente:



La misma es un indicador para estimar la capacidad de intercambio catiónico que presenta este mineral y también para conocer su potencial adsorbtivo. Este se determinó según la fórmula 8:

$$C_I = \frac{Nat[Al\ III, Fe\ III]}{N_A * D_p * V_C} \quad (8)$$

Donde N_{at} es el número de átomos en el anión complejo de la zeolita que ha sustituido parcialmente al Si(IV).

Los cálculos arrojan que el valor teórico de la capacidad de intercambio iónico de la zeolita es 0,002281 mol/g que equivale a 2,28 meq/g. Este resultado es adecuado si se considera que el mineral posee un 100 % de pureza respecto a la mordenita, pero según lo reportado por Céspedes y colaboradores (2011) sobre su composición física, es necesario ajustarlo considerando que la mordenita y la clinoptilolita son las fases mayoritarias en el mineral con un 75 % y 15 %, respectivamente. Por lo tanto, la capacidad de intercambio iónico ajustada a estos datos ha resultado tener un valor igual a 2,05 meq/g.

3.3. Caracterización térmica de la zeolita natural

La caracterización térmica de una porción de polvo de zeolita ($m_i=353,35$ mg) se muestra en el termograma que se expone en la Figura 2, donde se registran las curvas térmica diferencial (ATD), termogravimétrica (TG) y de temperatura (T). La curva TG registra una disminución total de masa de 50 mg que representa 13,55 % de la muestra inicial. No obstante, el proceso de disminución de masa se puede clasificar en tres etapas, como se reporta en la Tabla 6.

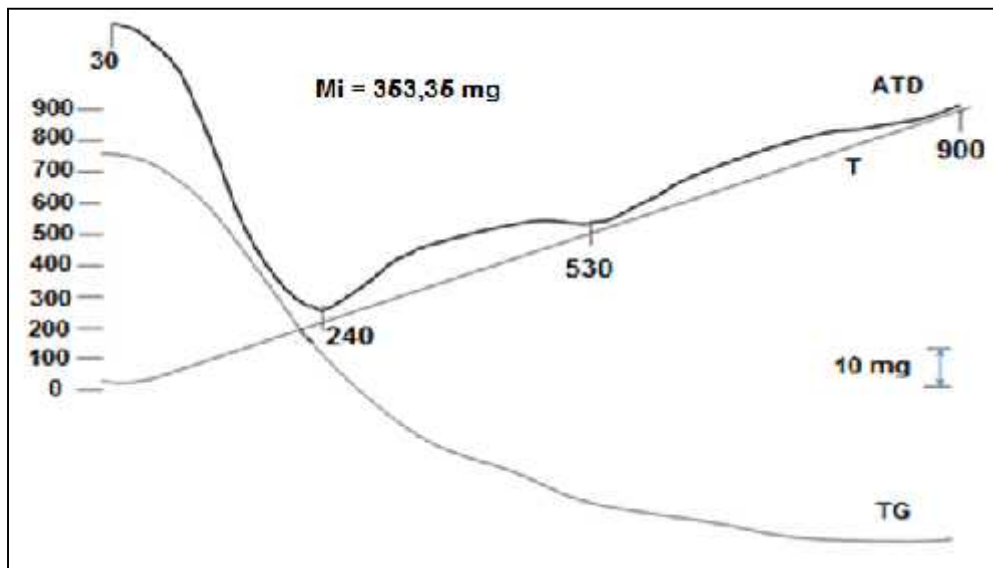


Figura 2. Registro del termograma de la zeolita del yacimiento de Palmarito de Cauto.

Tabla 6. Disminución de masa de la zeolita con respecto a la masa inicial

Curvas	Temperaturas de los efectos térmicos			
ATD	110 °C	240 °C	530 °C	850 °C
TG	8,42 mg	32,11	7,37 mg	---
	2,38 %	9,09 %	2,08 %	---

Los efectos endotérmicos registrados en la curva ATD a los valores aproximados de temperatura que se indican en la Figura 2 y Tabla 6 corresponden a: salida del agua adsorbtiva de la muestra (110 °C) y los correspondientes a 240 °C y 530 °C, se deben a la pérdida de dos tipos de agua de la red, que están asociados a la existencia de diferentes fuerzas de enlace dentro del andamiaje reticular, en diferentes cavidades estructurales de la zeolita, donde la influencia de la carga del tetraedro de aluminio interreticular es notable.

3.4. Comportamiento como intercambiador iónico del mineral

De acuerdo a la capacidad de intercambio iónico (CII) calculada para la mordenita (2,05 meq/g) se realizan experimentos para evaluar su comportamiento en un medio fuertemente alcalino como el del residual estudiado.

La concentración de Cr(VI) en forma de cromato (CrO_4^{2-}) al final del tiempo de estudio es 0,4655 mg/L, lo que equivale a $0,54 \times 10^{-3}$ meq de Cr(VI)/g de zeolita (Tabla 7). La concentración de Cr(III), probablemente en forma de hexacuocromo (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ retenida a las 72 h, es de 0,0295 mg/L, que equivale a $0,34 \times 10^{-4}$ meq de Cr(III)/g de zeolita.

Según la composición química de la zeolita estudiada (Tabla 5), su contenido de FeO es 0,0122 g por cada gramo de zeolita, lo que equivale a un contenido de Fe(II) de 0,324 meq/g de zeolita. Dado que la relación de trabajo fue 1 g:20 mL, entonces si se tienen esos miliequivalentes de Fe(II) por gramo de zeolita que se ponen en contacto con 20 mL de residual, en 1L la cantidad de Fe(II) que habrá será 16,2 meq/L.

Tabla 7. Variación de la concentración de cromo en el residual \pm DE

Especies iónicas	Concentración inicial (mg/L)	Concentración a las 72h (mg/L)	Concentración retenida (mg/L)
Cr (VI)	0,62 \pm 0,11	0,16 \pm 0,11	0,47 \pm 0,11
Cr(III)	0,03 \pm 0,01	0,00	0,03 \pm 0,01
Cr(total)	0,65 \pm 0,11	0,15 \pm 0,11	0,50 \pm 0,11

El contenido de Fe(II) en el mineral estudiado puede justificar fácilmente la posibilidad de reducción de Cr(VI) a Cr(III) que se produce. De hecho, la cantidad de ambas especies removidas resultan muy inferior a la cantidad de Fe(II) que esta posee, y que puede ser la responsable de la reducción del Cr(VI) y, por tanto, de la disminución de su concentración al final del tiempo de tratamiento (72 h).

Si asumimos que el Cr(VI) se reduce a Cr(III), por motivo de lo cual disminuye su concentración en el residual al final del tiempo de contacto (72 h), entonces esa cantidad de cromo removida equivale solamente a $0,027 \pm 0,06$ meq/L.

La cantidad de cromo que se reduce es muy inferior al contenido de Fe(II) en la zeolita. Hay cien veces más miliequivalentes de Fe(II) disponible en la zeolita que de cromo removido por litro de residual tratado.

Tampoco se puede afirmar que haya solamente intercambio iónico entre la zeolita y estas especies iónicas. Existe la posibilidad de un proceso de absorción del Cr(III) dentro de los canales de la estructura de la zeolita. Debido a sus volúmenes, los canales se saturan muy rápidamente y es por ello que los valores de retención son ínfimos. Además, es factible un proceso de adsorción y/o reducción del Cr(VI) sobre la zeolita. Este último hecho ha sido abordado previamente para explicar la disminución del contenido de este contaminante en licores residuales tratados con la zeolita natural de este mismo yacimiento (Córdova-Rodríguez et al. 2013). Los autores sugieren que puede ocurrir un proceso de reducción del Cr(VI) a Cr(III) por el Fe(II), que, además de estar presente en

forma de magnetita (Tito-Ferro et al. 2011), se encuentra en otras fases o formas, ocupando posiciones catiónicas. Este punto de vista es abordado con frecuencia para facilitar la remoción de Cr(VI) en zeolitas, arcillas y otras matrices en los cuales el Fe(II) está presente (Sui et al. 2008; Yuan et al. 2010; Ajouyed et al. 2010; Kiser y Manning 2010).

Paralelamente es posible que el líquido residual, con un pH muy alcalino (12), ataque parcialmente la estructura de la zeolita y con ello se puedan abrir nuevos conductos hacia los canales de la estructura. Realmente la zeolita estudiada posee potencialidades para la remoción de cromo presente en residuales líquidos.

Es obvio el intercambio iónico de la mordenita de Palmarito de Cauto con los cationes presentes en el residual objeto de estudio (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), lo cual se muestra en la Tabla 8. Para ello se determinó la concentración de estos cationes a las muestras de residual ensayadas para el cromo, a 1, 5, 24 y 72 h, de modo que permitiera conocer su comportamiento en las condiciones del estudio.

Tabla 8. Variación de las concentraciones de sodio, potasio y calcio en el residual estudiado \pm DE

Concentración (mg/L)	Tamaño de partícula +1 -2 mm		
	c(K^+)	c(Na^+)	c(Ca^{2+})
Inicial	414,0 \pm 6,06	428,0 \pm 6,80	525,28 \pm 26,40
A la hora	230,0 \pm 6,06	525,0 \pm 6,80	454,72 \pm 26,40
A las 5 h	85,0 \pm 6,06	520,0 \pm 6,80	305,76 \pm 26,40
A las 72 h	43,0 \pm 6,06	553,0 \pm 6,80	225,0 \pm 26,40
retenida	371,0 \pm 6,06	--	300,28 \pm 26,40

Según puede observarse en la Tabla 8, la variación de las concentraciones de sodio y potasio durante la primera hora está gobernada por el intercambio iónico. Esto está justificado por las magnitudes de los miliequivalentes de potasio retenidos (0,09 meq K^+ /g de zeolita) y los de sodio expulsados al residual (0,08 meq Na^+ /g de zeolita), que es comprensible si se considera la relación de sus radios iónicos evaluada en una mordenita sintética por Wolf, Georgi & Pilchowski en 1978.

Puede notarse que para el potasio la mayor retención se produjo a las 72 h, lo que equivale a 0,1903 meq/g; del mismo modo, la retención del Ca^{2+} fue de 0,300 meq/g. Para este último es muy probable que tal hecho se deba al carácter altamente alcalino ($\text{pH} = 12$) del residual estudiado, en cuyo caso, la zeolita por tener características anfóteras, tenderá a absorber estos iones, y como consecuencia, resultará una disminución del pH. Las variaciones del pH de disoluciones y residuales alcalinos puestos en contacto con zeolitas naturales es un hecho abordado en la literatura (Rabilero-Bouza 1996; Rivera, Rodríguez-Fuentes & Altsshuler 2000; Córdova-Rodríguez 2004; Rabilero-Bouza et al. 2005 y Córdova-Rodríguez et al. 2013).

El comportamiento del calcio en su tendencia a disminuir, es difícilmente explicable por intercambio iónico solamente. Este hecho puede estar asociado a la interacción de la zeolita con el medio fuertemente alcalino del residual, que se manifiesta por un descenso significativo del pH del mismo. La variación temporal de los iones Ca^{2+} es posible explicarla, además, a partir de los reportes de Rivera, Rodríguez-Fuentes & Altsshuler (2000) que obtuvieron evidencias de las características anfóteras de la clinoptilolita natural del yacimiento de Tasajeras, en un estudio sobre su comportamiento en disoluciones acuosas. Del mismo modo, Rabilero-Bouza (1996) describió por primera vez en Cuba, la llamada reacción puzolánica que tiene lugar entre zeolitas naturales y disoluciones que contienen elevadas concentraciones de hidróxido de calcio. Esta reacción provoca la disminución del pH como resultado de la formación de compuestos insolubles y asegura que la misma transcurre fundamentalmente bajo régimen difusivo (Córdova-Rodríguez 2004 y Rabilero-Bouza et al. 2005).

Se pudo comprobar que el residual disminuye sus valores de pH, lo cual es el resultado de su interacción con la zeolita. Además, disminuye la concentración del cromo presente hasta valores aceptables, según lo normado para el vertimiento de aguas residuales al ecosistema. Ambos hechos demuestran que la zeolita objeto de estudio se puede emplear en la descontaminación de residuales con cromo y muy alcalinos.

4. CONCLUSIONES

Los resultados del análisis térmico de la zeolita natural de Palmarito de Cauto en Santiago de Cuba concuerdan con los reportados para este tipo de mineral, así como los parámetros obtenidos por la caracterización roentgenográfica y estructural, arrojan que estos coinciden

aceptablemente con los datos expuestos en la tarjeta No. 29-1257 reportada por JCPDS.

A partir del análisis químico y de los datos cristalográficos de la celda unitaria realizados se determinó la fórmula cristaloquímica de la zeolita del yacimiento Palmarito de Cauto en Santiago de Cuba, la que se tomó como base para el cálculo de su capacidad de intercambio iónico teórica, que se corresponde aceptablemente con la de las estructuras reportadas en la literatura.

Se evidenció la capacidad de intercambio iónico de la mordenita objeto de estudio a través de la remoción de los iones cromo, sodio, potasio y calcio, presentes en el residual de la empresa de fibrocemento de Santiago de Cuba, demostrándose que la zeolita estudiada posee potencialidades para la remoción del cromo existente en residuales líquidos.

Las especies de cromo en el residual disminuyen de forma apreciable, lo cual se atribuye a procesos de reducción provocados por la presencia de Fe(II) en este mineral. Además deben retenerse en la zeolita por procesos de absorción y adsorción, mientras que los restantes cationes contenidos en el mismo se intercambian con los de la zeolita.

5. REFERENCIAS

- AJOUYED, O.; HUREL, C.; AMMARI, M.; BEN, L. & MARMIER, N. 2010: Sorption of Cr (VI) on natural iron and aluminum (oxy) hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials* 174(1-3): 616-622.
- APHA. 1998: Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th Edition Ed. APHA. Washington D.C. USA, 1 193 p.
- BAERLOCHER, CH.; MCCUSTER, L. B. & OLSON, D. H. 2007: Atlas of Zeolite Framework Types. 6th revised edition. Elsevier, Amsterdam.
- BARRER, R. M. & KLINOWSKI, J. 1974: Ion exchange in mordenite. *J.Chem.Soc* 70(1): 2 362-2 367.
- BASALDELLA, E.; VÁZQUEZ, P.; IUCOLANO, F. & CAPUTO, D. 2007: Chromium removal from water using LTA zeolites: Effect of pH. *Journal of Colloid and Interface Science* 313(2): 574-578.
- BRECK, D. W. 1974: Zeolite Molecular Sieves. Wiley, New York, 529 p.
- APEK, L.; KREIBICH, V.; D DE EK, J.; GRYGAR, T.; WICHTERLOVÁ, B.; SOBALIK, Z.; MARTENS, J. A.; BROSEUS, R. & TOKAROVÁ, V. 2005: Analysis of Fe species in zeolites by UV-Vis-NIR, IR spectra and voltammetry. Effect of preparation, Fe loading and zeolite type. *Microporous and Mesoporous Materials* 80(1-3): 279-289.
- CAS: Toxicological review of trivalent chromium. 1998: (CAS No. 16065-83-1) U.S. Environmental Protection Agency. Washington D.C.

- COONEY, E. L. & BOOKER, N. A. 1999: Ammonia Removal from wastewater using natural Australian zeolite. I. Characterization of the zeolite. *Separation Science and Technology* 34(12): 2 307-2 327.
- CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V. 2004: Reacciones sólido-solución de puzolanas. En: V Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química. Memorias. La Habana, Cuba. ISSN 0258-5595.
- CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; TITO-FERRO, D & ACOSTA-CHÁVEZ, R. 2013: Zeolita natural de Palmarito de Cauto para el tratamiento de licores residuales de industrias de fibrocemento. *Minería & Geología* 29(1):42-59.
- 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(1-2): 22-27.
- GARCÍA-MARTÍNEZ, J. & PÉREZ-PARIENTE, J. 2002: Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. Editorial Universidad de Alicante, España, 210 p.
- IGLESAKIS, V. J.; ZORPAS, A. A.; LOIZIDOU, M. D. & GRIGOROPOULOU, H. P. 2003: Simultaneous removal of metals Cu^{2+} , Fe^{3+} and Cr^{3+} with anions SO_4^{2-} and HPO_4^{2-} using clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 61(1-3): 167-171.
- JCPDS. 1980: Mineral powder diffraction File. International Center for Diffraction Data. Pennsylvania, U.S.A., p. 661.
- KISER, J. & MANNING, B. 2010: Reduction and immobilization of chromium (VI) by iron (II)-treated faujasite. *Journal of Hazardous Materials* 174(1-3): 167-174.
- 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(3): 1 024-1 031.
- MEIER, W. M. & OLSON, D. H. 1978: Atlas of Zeolite Structure Type. Structure Commission of the International Zeolite Association, Polycrystal Book Service, Pyttsburg, 784 p.
- NEIB: 1982. Norma Empresarial de la Industria Básica: Determinación volumétrica de óxido ferroso.
- NEIB 2833-12:1985. Norma Empresarial de la Industria Básica: Arcillas. Análisis Químico Completo.
- MUMPTON, F.A. 1960: Clinoptilolite Redefined. *The American Mineralogist* 45(3-4): 351-369.
- OROZCO, G. & RIZO, R. 1998: Depósitos de zeolitas naturales de Cuba. *Acta Geológica Hispana* 33(1-4): 335-349.
- QUINTANA-PUCHOL, R. 1980: Untersuchungen zur Phaseanalyse der nichtkarbonatischen Teile von Mergeln sowie Kaolinen der Region Cienfuegos in Mittelkuba. Tesis doctoral. Sektion Geologische Wissenschaften, RDA. p. 38.
- QUINTANA-PUCHOL, R. 1996: Principios de difracción de rayos X, térmico y espectroscopia mossbauer. Editorial EMPES, La Habana, p. 125-135.

- QUINTANA-PUCHOL, R. & NARANJO-DÍAZ, P. 2001: Formulación de la reacción hidrotermal básica de rocas zeolitizadas del yacimiento de Tasajera por medio de fórmulas cristaloquímicas. *Minería y Geología* 18(3-4): 43-47.
- RABILERO-BOUZA, A. 1996: Contribución al empleo de puzolanas naturales en la producción de cementos y otros aglomerantes. Tesis doctoral. Universidad de Oriente. 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, 23-25 noviembre. ISBN 959-247-021-9.
- RIVERA, A.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G. & ALTSSHULER, E. 2000: Time evolution of a natural clinoptilolite in aqueous medium: conductivity in pH experiments. *Microporous and Mesoporous Materials* 40(1-3): 173-179.
- RIZO, B. R. & GALÁN, A. Z. 1990: Informe sobre los resultados de los trabajos de orientación detallada escala 1:2000 del yacimiento de Palmarito de Cauto en la provincia Santiago de Cuba según cálculo de reserva de enero de 1990. Reporte interno. Empresa Geominera Oriente. Santiago de Cuba.
- RODRÍGUEZ-FUENTES, G. 1987: Propiedades físico-químicas y aplicaciones industriales de la clinoptilolite natural. Tesis doctoral. CENIC. Cuba.
- RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; TORRES, J.C.; MORA, E. & VEGA, N. 2000: Solicitud de patente cubana No. 2000-0221.
- RODRIGUEZ-IZNAGA, I.; RODRIGUEZ-FUENTES, G. & BENITEZ-AGUILAR, A. 2000: The role of carbonate ions in the ion-exchange $Ni^{2+}=2NH_4^+$ in natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 41(1-3): 129-136.
- RODRIGUEZ-IZNAGA, I.; GOMEZ, A.; RODRIGUEZ-FUENTES, G.; BENÍTEZ-AGUILAR, A. & SERRANO-BALLAN, J. 2002: Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni^{2+} and NH_4^+ ions under hydrothermal and high ammonia concentration. *Microporous and Mesoporous Materials* 53(1-3): 71-80.
- RODRIGUEZ-IZNAGA, I.; PETRANOVSKII, V.; RODRIGUEZ-FUENTES, G.; MENDOZA, C. & BENITEZ-AGUILAR, A. 2007: Exchange and reduction of Cu^{2+} ions in clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 316(2): 877-886.
- SMITH, J. V. 1997: *Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures: Tetrahedral Frameworks of Zeolites, Clathrates a Related Materials*. Springer-Verlag, New York, 453 p.
- 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(1): 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(2-3): 821-829.

WISE, W. S. 2013. Handbook of Natural Zeolites. C. Colella Ed. De Frede Editore, Napoli.

WOLF F., GEORGI, K. & PILCHOWSKI, K. 1978: Ion exchange of monovalent cations on synthetic mordenite. I. Equilibrium and thermodynamics of the potassium ion/sodium ion, hydrogen ion/sodium ion and hydrogen ion/potassium ion exchanges. Zeitschrift für Physikalische Chemie. 259: 717-726.

Valdivina Córdova-Rodríguez val@fiq.uo.edu.cu

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

Daria Tito-Ferro daria@cnea.uo.edu.cu

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

Inocente Rodríguez-Iznaga inocente@imre.oc.uh.cu

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

Raquel Acosta-Chávez raquel@cnt.uo.edu.cu

Lic. Química. Dra. en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, Cuba.

Rafael Quintana-Puchol rquin@uclv.edu.cu

Lic. Química. Dr. en Ciencias Químicas. Centro de Investigación de Soldadura. Universidad Central de Las Villas, Villa Clara, Cuba.