

## **Estudio comprensivo sobre la remoción de iones cromatos a diferente basicidad con zeolita tipo mordenita natural**

Comprehensive study on chromate ions removal at different basicity whit zeolite of natural mordenite type

Dra. C. Valduvina Córdova-Rodríguez<sup>1\*</sup> <https://orcid.org/0000-0002-6192-9898>

Dr. C. Inocente Rodríguez-Iznaga<sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0729-1096>

Dr. C. Leonel Garcell-Puyàns<sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6740-8017>

Dr.C. Vitalii Petranovskii<sup>4</sup> <https://orcid.org/000-0002-8794-0593>

MSc. Dunia Rodríguez-Heredia<sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0003-4676-7314>

<sup>1</sup>Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

<sup>2</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Cuba

<sup>3</sup>Facultad de Ingeniería Química y Agronomía, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

<sup>4</sup>Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), Universidad Nacional Autónoma de México, México

\*Autor para la correspondencia. correo electrónico: [vcordova@uo.edu.cu](mailto:vcordova@uo.edu.cu)

### **RESUMEN**

En este trabajo se presenta un estudio comprensivo sobre la remoción de iones cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) de disoluciones acuosas, para diferentes niveles de alcalinidad, con la zeolita natural tipo Mordenita del yacimiento de Palmarito de Cauto. Se determinó la densidad de carga superficial y el punto de carga cero (p.z.c.) para esta zeolita, cuyo valor indica que este ion se adsorbe en

este mineral mediante un mecanismo de adsorción específica, asociado con la formación de una doble capa eléctrica. Mediante la espectroscopia de emisión atómica, espectroscopia infrarroja (FT-IR) y Microscopía electrónica de barrido (MEB) con EDX se demostró que esta zeolita remueve cromo de estas disoluciones, lo cual ocurre independientemente de su nivel de basicidad. El mineral posee un efecto neutralizante significativo sobre las disoluciones alcalinas. Los resultados proporcionan información que amplía las potencialidades de utilidad de un recurso natural abundante, de bajo costo y gran accesibilidad.

**Palabras clave:** zeolita natural; mordenita; cromato; neutralización; adsorción específica.

## ABSTRACT

This work presents a comprehensive study on chromate ions ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) removal from aqueous solutions for different levels of alkalinity in the natural mordenite zeolite from Palmarito de Cauto deposit. The Surface charge density and zero charge point (p.z.c.) values of the zeolite were determined, which lead to outline that these ions are adsorbed on this mineral in a specifically form and it was associated with the formation of an electric layer double. Through atomic emission spectroscopy, infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (MEB) with EDX was showed that this zeolite removes chromium from the aqueous solutions of chromate ions and it occurs independently of its basicity level. The mineral has a significant neutralizing effect on alkaline solutions. The results provide information that expands the useful potential of an abundant natural resource, with low cost and great accessibility.

**Keywords:** natural zeolite; mordenite; chromate; neutralization; specific adsorption.

Recibido: 18/5/2020

Aprobado: 18/9/2020

## Introducción

Los metales pesados expulsados al medio ambiente se han incrementado como resultado de actividades industriales y el desarrollo tecnológico, lo cual constituye una importante amenaza para el medio ambiente y la salud pública a causa de su toxicidad, su capacidad de acumularse en la cadena alimentaria, así como su elevada persistencia en la naturaleza. La presencia de

metales pesados, entre ellos la del Cr (VI) en el medio ambiente, es alarmante por su extrema toxicidad y propiedades bioacumulativas, incluso, en concentraciones relativamente bajas.<sup>(1)</sup> Este contaminante es muy peligroso por ser, además, citotóxico y carcinógeno.

En los últimos años, se ha mostrado una creciente preocupación acerca de los efectos nocivos del Cr (VI), investigándose varios procedimientos para la remoción de este metal pesado presente en residuales industriales.<sup>(1-6)</sup> Dentro de esa amplia gama de trabajos realizados, resalta el de Mohan y Pittman <sup>(1)</sup>, donde se revisan más de 300 artículos sobre el impacto del cromo en diferentes ecosistemas, y se reporta una amplia variedad de adsorbentes, entre los que se mencionan las zeolitas, las cuales resultan más económicas, en comparación, por ejemplo, con los carbones activados para la eliminación de este metal pesado de aguas contaminadas y se asegura que emplear adsorbentes naturales abundantes, es una alternativa económica.

Una de las características de las zeolitas es su pequeña superficie externa en contraste con su enorme superficie interna, lo cual limita la adhesión de especies voluminosas. Como promedio, su área superficial específica es mayor de 300 m<sup>2</sup>/g y la mayor parte de esta área es interna, con un volumen interno vacío por encima de 0,1 cm<sup>3</sup>/g.<sup>(2)</sup> Para incrementar su superficie externa sería necesario modificar la zeolita.

Las modificaciones más comunes en estas estructuras son, entre otros, el intercambio iónico y la desaluminación por tratamientos ácidos. Estos tratamientos afectan la mayor parte de sus estructuras. Sin embargo, las modificaciones por tratamientos alcalinos han sido muy poco documentadas. Por ejemplo, Suzuki y Okuhara <sup>(7)</sup> afirman que el tratamiento con NaOH de la zeolita MFI (sintética), facilita la extracción de silicio, poco aluminio y la formación de mesoporos mayores de 18 Å. Los autores revelaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX) que los microcristalitos no fueron afectados por el tratamiento, pero la fase amorfa presente en el límite de los cristalitos se disolvió.

Otros autores <sup>(8)</sup> aseguran que la zeolita de Palmarito de Cauto, formada mayoritariamente por mordenita, es estable frente a tratamientos con NaOH de hasta 5 mol/L durante 4 h. Los patrones de DRX de las muestras tratadas no indicaron distinciones apreciables en la forma e intensidad de las señales respecto a las de partida, lo que pone de manifiesto la estabilidad elevada de la zeolita en este medio. En correspondencia con lo anterior, las variaciones de los valores la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después del tratamiento son bajas, indicando que no son significativas las pérdidas de aluminio de la red cristalina zeolítica con la severidad del tratamiento. Estos resultados ponen de manifiesto que la estructura de la zeolita de Palmarito de Cauto posee elevada estabilidad y permite su empleo como intercambiador iónico para la remoción de cationes.

Otro estudio <sup>(2)</sup> realizado con la zeolita NaY y disolución de NaOH de concentración 2 mol/L, indicó que la morfología de las muestras cambió al comparar las micrografías de la zeolita de partida, con las tratadas con NaOH. Se observó una disminución de todos los parámetros texturales para ambas muestras estudiadas. Estos resultados indicaron que el tratamiento alcalino no afectó completamente la estructura, sino solamente la superficie externa, al bloquear parcial y aparentemente el acceso a algunos poros. Se considera que el daño sobre la

estructura de la superficie y sobre el acceso a los poros esté en dependencia de las condiciones del tratamiento con NaOH.<sup>(7)</sup>

Por otra parte, la adsorción iónica o polar es un proceso en el que los iones son retenidos en la superficie de un material sólido. La adsorción es una práctica relativamente nueva para remover iones metálicos como los de cromo, y es una herramienta útil para controlar la contaminación que estos ocasionan.<sup>(6)</sup> En general, la naturaleza de los iones solubles y adsorbidos y de los grupos que dan carga superficial a las partículas, dependen de la composición química y mineralógica de la fase sólida e iónica del medio dispersante, lo cual puede dar lugar a la adsorción específica selectiva de ciertos iones sobre la superficie (adsorción polar). El punto de carga cero de un adsorbente sólido, se ha definido como el pH para el cual la densidad de carga superficial ( $\sigma_0$ ) es cero. El pH en este punto ( $pH_{p.z.c.}$ ) es la variable que dirige la deprotonación de los grupos funcionales superficiales anfóteros, y se considera que, por debajo de este punto, se forma una superficie positiva que favorece la adsorción de los iones  $CrO_4^{2-}$ .<sup>(19)</sup> Sin embargo, con el incremento del pH, más grupos  $OH^-$  compiten con el  $CrO_4^{2-}$  por los sitios activos, en consecuencia, la cantidad de especies de cromo adsorbida disminuirá.<sup>(3,9)</sup>

Cuba posee un gran número de yacimientos zeolíticos. Los más conocidos son los de Tasajeras, San Andrés y Palmarito de Cauto, donde los tipos de zeolitas presentes son la clinoptilolita y la mordenita. El yacimiento de Tasajeras ha sido el más estudiado y objeto de las principales aplicaciones, donde la zeolita tipo clinoptilolita es la fase predominante.<sup>(10)</sup> Cuando se comparan, es mucho menor la información disponible sobre las propiedades fisicoquímicas, aplicaciones y otras cualidades de las zeolitas de los otros yacimientos. El yacimiento de Palmarito de Cauto, ubicado en la provincia de Santiago de Cuba, es el principal representante de la zeolita tipo mordenita. Sin embargo, la limitada información existente sobre sus propiedades no propicia la explotación de este yacimiento de forma tal que permita el desarrollo de variadas aplicaciones, entre las que se considera el tratamiento de residuales líquidos contaminantes, que es una de las principales aplicaciones de las zeolitas. Se ha reportado que este mineral es potencialmente útil para el tratamiento de los residuales de fibrocemento, que son alcalinos y contienen cromo <sup>(11,12)</sup>; demostrándose también, que remueve Cr (III) y neutraliza las disoluciones. La caracterización de las fases magnéticas del mineral indicó que posee hierro <sup>(13,14)</sup>, y debido a sus particularidades como intercambiador iónico <sup>(15)</sup>, puede ser útil en la descontaminación de licores residuales con características similares a los de la industria de fibrocemento.<sup>(16)</sup>

Por consiguiente, en el presente trabajo se evalúa la capacidad de remoción de iones cromato ( $CrO_4^{2-}$ ) y neutralizante de la zeolita natural del yacimiento de Palmarito de Cauto (ZN) en disoluciones sintéticas, utilizando tratamientos con columnas de adsorción de lecho fijo y caracterizaciones por técnicas de espectroscopía de emisión atómica, espectroscopia infrarroja en transformadas de Fourier y microscopía electrónica de barrido.

## Materiales y métodos

### Muestra de zeolita natural

La muestra de zeolita natural del yacimiento de Palmarito de Cauto (ZN) utilizada en el estudio, es comercializada por la empresa Geominera Oriente. La molienda y beneficio se realizó para obtener muestras con clase de tamaño de partículas +0,09 - 0,315 mm. Estas muestras se sometieron a estudios por espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y energía dispersiva de rayos-x (EDX).

### Determinación de la densidad de carga superficial de la zeolita y su punto de carga cero

Se determinó la densidad de carga superficial ( $\sigma_0$ ) y el valor del punto de carga cero (p.z.c.) de la zeolita natural (ZN), utilizando un procedimiento de valoración rápida para obtener las curvas de  $\sigma_0$ , en función del pH.<sup>(9)</sup> Se prepararon dos suspensiones de la ZN a una concentración de 300 g/L, con un electrolito indiferente ( $\text{KNO}_3$  0,1 y 0,001 mol/L) y una tercera suspensión, de igual concentración de sólido, la menor concentración del electrolito indiferente y una disolución de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  de 0,1 mol/L. En los ensayos se utilizó una zaranda vibratoria para la homogenización de la suspensión después de cada adición. En primer lugar, se adicionó disolución de  $\text{HNO}_3$  para disminuir el pH hasta un valor de 3 unidades, y después, añadir volúmenes pequeños de disolución de  $\text{KOH}$  (0,2 mol/L) para aumentarlo hasta 9,4. El p.z.c. es el valor del pH para el cual  $\sigma_0$  es igual a cero. Para comprobarlo, se graficó  $\sigma_0$  vs pH, calculándose los valores de  $\sigma_0$  por la siguiente ecuación:

$$\sigma_0 = B * \Delta b \text{ (C/m}^2\text{);}$$

donde

$$B = \frac{F}{s * c} \text{ (CL/m}^2 \times \text{mol)} \text{ y } \Delta b = \frac{([H^+] - [OH^-])}{V_{total}} \text{ (mol/L)}$$

En las cuales, F es la constante de Faraday, 96500 C x mol<sup>-1</sup>, s es la superficie específica de las partículas (m<sup>2</sup>/g); c es la concentración de sólidos en suspensión (g/L); [H<sup>+</sup>] y [OH<sup>-</sup>] la concentración en moles x L<sup>-1</sup> de los iones determinantes de la carga superficial, de acuerdo al volumen y concentración del ácido y la base consumidos; y V<sub>total</sub> el volumen total de la suspensión, incluyendo los volúmenes de ácido y base añadidos.

### Remoción de cromo (VI)

Se prepararon disoluciones de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (1,87; 2,76 y 4,69 mg/L) para diferentes valores de pH (6,4; 8,5 y 12,3) y con agua bidestilada (pH = 5,9). Se empleó disolución de hidróxido de sodio

0.1 mol/L para ajustar el pH, de forma muy cuidadosa y con agitación. Las disoluciones se colocaron en recipientes tapados durante 24 horas, finalmente se midió el pH para comprobar que su valor permanecía prácticamente constante. No se observó ningún precipitado en las disoluciones preparadas.

Muestras de zeolita natural (ZN) con tamaño de partícula +0,09 – 0,315 mm se trataron con las disoluciones de  $K_2CrO_4$  para 16 tiempos: 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 15; 24; 39; 48; 63; 72 h. Todos los tratamientos se llevaron a cabo a temperatura ambiente en recipientes tapados, relación sólido/líquido de 1g de zeolita por 20 mL de disolución (1g/20 mL) y agitación a 100 sacudidas por minuto. La composición elemental de las muestras líquidas se realizó sobre la muestra y una réplica, tomando el valor medio de las mediciones realizadas.<sup>(11,12)</sup>

### **Técnicas analíticas**

La composición elemental de las muestras fue obtenida por Espectrofotometría de Emisión con Plasma Inductivamente Acoplado usando un espectrómetro modelo Spectro Arcos (alemán). Las concentraciones de  $Na^+$  y  $K^+$  se determinaron por Espectrofotometría de Absorción atómica, modelo contraAA 300 Analytik Jena AG (alemán). La determinación de Cr (VI) se realizó por el método colorimétrico de la difenilcarbazida a una longitud de onda de 540 nm y una curva de calibración preparada a partir de una disolución de  $K_2CrO_4$  en un espectrofotómetro GENESIS 10S THERMO SCIENTIFIC (APHA 2012, alemán). Los valores de pH se determinaron con un pHmetro PACITRONIC (China). Las mediciones se realizaron sobre la muestra y una réplica, tomando en cada caso el valor medio. La espectroscopía infrarroja se usó en su variante transmitancia, con la técnica de prensado en disco de KBr con 1% de inclusión de las muestras sólidas en un Espectrómetro infrarrojo FT-IR (FOURIER BRUKER, modelo TENSOR 27, 2013 (alemán), en el intervalo de 4000 a 500  $cm^{-1}$ . La MEB se realizó en un JEOL JSM-7001F con espectrómetro de rayos X Oxford X-Max (USA). Esta técnica en zeolitas se ha utilizado, acoplando diferentes detectores para obtener mayor información de la muestra y la presencia de fases en su superficie.<sup>(17)</sup>

## **Resultados y discusión**

### **Remoción de cromato en medio alcalino con la zeolita natural**

La remoción de iones cromato  $[Cr(VI)]$  en medio alcalino, para diferentes concentraciones iniciales de cromo y pH (tabla 1) está acompañada por la elución a la disolución de los cationes de compensación de la zeolita, mayoritariamente iones  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$  y ciertas cantidades de  $Fe^{3+}$  (tabla 2, 3 y 4). La remoción de iones cromatos  $[Cr(VI)]$  se efectúa a través de un proceso de adsorción superficial en la zeolita natural, dada la naturaleza aniónica del ion cromato ( $CrO_4^{2-}$ ) y la carga negativa superficial de la estructura de la mordenita. La adsorción se explica sobre la base del modelo de una doble capa eléctrica donde se asume que los aniones cromatos están retenidos como parte de una doble capa eléctrica sobre la zeolita. 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 ésta una capa móvil o difusa de iones de signo opuesto. En este caso, la mono-capa inmóvil está formada por cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  debido a que la carga superficial de la zeolita es negativa. En la capa móvil o difusa deben estar presentes los aniones  $\text{CrO}_4^{2-}$  y algunos otros iones, incluyendo los cationes mencionados. De esta manera, los aniones cromato quedan retenidos mediante fuerzas de atracción electrostáticas.

**Tabla 1** - Variación de la concentración de Cr (VI) en disolución

	c(CrVI) = 1,87 mg/L			c(CrVI) = 2,76 mg/L			c(CrVI) = 4,89 mg/L		
Tiempo (h)	pH 6,4	pH 8,5	pH 12,3	pH 6,4	pH 8,5	pH 12,3	pH 6,4	pH 8,5	pH 12,3
1	1,82	1,86	1,86	2,67	2,70	2,70	4,60	4,50	4,67
15	1,11	1,26	1,26	1,55	1,54	1,48	2,52	2,20	2,23
48	0,82	0,86	0,86	0,68	0,68	0,85	0,72	0,82	1,17
72	0,73	0,64	0,66	0,68	0,66	0,73	0,70	0,68	0,76

Mabrouk y col. <sup>(18)</sup> reportaron estudios sobre los procesos de adsorción de Cr (VI) en arcillas naturales de Túnez, formadas mayormente por montmorillonita y contenidos importantes de zeolita. Agregan que la adsorción sobre la superficie del mineral puede reducirse o incrementarse con el pH inicial debido a las interacciones que pueden tener lugar entre los iones metálicos y los grupos funcionales de la superficie del mineral. La remoción de Cr (VI) con zeolitas modificadas alcanza cifras elevadas porque en algunos casos se incrementa la superficie específica del adsorbente con elevadas temperaturas, se modifican los canales zeolíticos por polimerización <sup>(15)</sup> o se varían las características de la zeolita con sustancias magnéticas para preparar un compuesto de mucha capacidad para remover Cr (VI).<sup>(6)</sup>

**Tabla 2** - Variación de la concentración de algunos iones, disolución de Cr (VI) de 1,87 mg/L

	pH 6,4				pH 8,5				pH 12,3			
Tiempo(h)	c(Na)	c(Ca)	c(Fe)	c(K)	c(Na)	c(Ca)	c(Fe)	c(K)	c(Na)	c(Ca)	c(Fe)	c(K)
1	9,49	4,73	1,48	0,82	0,50	5,39	1,78	0,82	252,49	1,52	1,25	1,11
15	11,49	4,75	26,44	0,80	0,50	6,72	13,79	0,62	250,43	1,22	14,17	0,31
48	12,29	12,93	24,67	0,22	0,54	8,15	16,83	0,31	274,79	1,38	12,08	0,30
72	14,35	22,19	26,64	0,10	0,62	16,79	16,82	0,22	357,50	1,35	17,00	0,20

**Tabla 3** - Variación de la concentración de algunos iones, disolución de Cr (VI) de 2,76 mg/L

	pH 6,4				pH 8,5				pH 12,3			
Tiempo(h)	c(Na)	c(Ca)	c(Fe)	c(K)	c(Na)	c(Ca)	c(Fe)	c(K)	c(Na)	c(Ca)	c(Fe)	c(K)
1	9,77	2,71	1,18	1,0	7,51	2,51	1,67	1,11	264,87	2,12	1,22	1,0
15	13,11	10,56	24,41	0,2	9,47	13,47	15,24	0,22	266,69	0,72	15,11	0,34
48	14,35	15,63	24,73	0,01	9,49	14,49	15,35	0,22	360,15	0,23	16,92	0,22
72	16,25	15,69	26,12	0,01	19,50	14,50	17,24	0,20	360,00	0,22	17,26	0,21

**Tabla 4** - Variación de la concentración de algunos iones, disolución de Cr (VI) de 4,69 mg/L

	pH 6,4				pH 8,5				pH 12,3			
Tiempo(h)	c(Na)	c(Ca)	c(Fe)	c(K)	c(Na)	c(Ca)	c(Fe)	c(K)	c(Na)	c(Ca)	c(Fe)	c(K)
1	9,33	5,10	1,34	1,0	14,59	5,19	1,31	1,0	172,21	1,93	1,23	1,0
15	9,33	13,65	22,98	0,2	18,93	10,51	16,02	0,1	178,77	1,19	16,00	0,5
48	14,35	13,79	22,66	0,1	18,83	10,80	16,12	0,1	278,23	1,17	16,21	0,1
72	18,92	14,30	23,90	0,1	18,83	11,50	16,49	0,1	341,00	1,18	16,24	0,1

A pesar de la eficiencia que se alcanza con los referidos métodos, debe considerarse que su preparación resulta costosa, por lo que debe evaluarse la relación costo-beneficio para obtener resultados que sean de aplicación inmediata. El mineral estudiado posee capacidad potencial para remover de modo significativo el cromo disuelto en medio alcalino, remoción que es independiente del pH estudiado y va acompañada de la neutralización de la disolución (tabla 5).

**Tabla 5** - Variación del pH en las disoluciones de cromo tratadas con la zeolita natural

Tiempo(h)	c(CrVI) = 1,87 mg/L			c(CrVI) = 2,76 mg/L			c(CrVI) = 4,89 mg/L		
	pH 6,4	pH 8,5	pH 12,3	pH 6,4	pH 8,5	pH 12,3	pH 6,4	pH 8,5	pH 12,3
1	7,2	7,9	10,8	6,8	8,1	11,3	6,6	8,2	11,5
15	7,6	7,6	8,9	7,2	7,7	9,0	6,8	7,9	9,5
48	7,8	7,5	8,6	7,2	7,8	8,6	7,3	7,8	9,1
72	7,9	7,7	8,5	7,2	7,9	8,0	7,9	7,9	8,8

El efecto neutralizante de las zeolitas es un hecho reportado <sup>(11,12)</sup>, y atribuido a evidencias de sus características y composición. Se explica que, como es usual en depósitos sedimentarios, las fases no zeolíticas (carbonatos, oxi-hidróxidos y vidrio volcánico) presentes, pueden disolverse lentamente en diferentes medios acuosos e incidir sobre su pH.

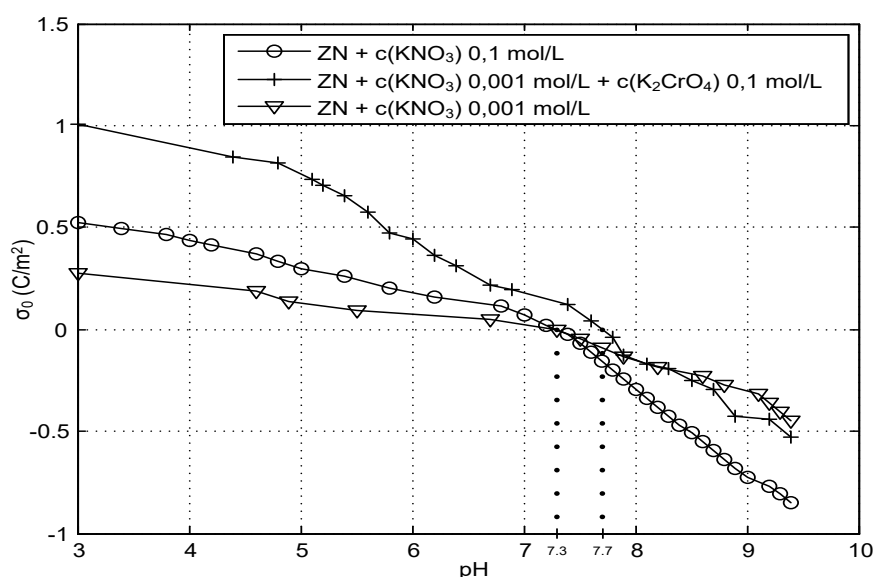
En el caso actual, el efecto neutralizante sobre las disoluciones (ver tabla 5) puede explicarse por la unión de diversos factores: la presencia de fases no zeolíticas con acción neutralizante sobre las disoluciones, protones de grupos-OH superficiales de las zeolitas, la formación de una doble capa eléctrica con aniones OH<sup>-</sup> y la ocurrencia de una reacción puzolánica.<sup>(11)</sup> En todos los argumentos citados, hay un consumo de iones OH<sup>-</sup> y, como resultado, desciende el pH del medio. Los resultados demuestran que la zeolita natural estudiada, tiene capacidad para neutralizar disoluciones alcalinas, lo cual resulta de interés para el tratamiento de residuales industriales con naturaleza básica.

Las tablas 2-4 están mostrando que existe un monto importante de hierro en las disoluciones resultantes de estos tratamientos. Este hierro proviene del mineral zeolítico, donde está presente tanto Fe(II) como Fe(III) <sup>(12,13)</sup> que es lixiviado por la acción de las disoluciones alcalinas. En el caso del Fe(II) podemos esperar su acción como agente reductor, produciendo la reducción de los iones cromato (Cr(VI)) hasta Cr(III). Una vez formado el Cr(III) puede experimentar tanto un intercambio con los cationes de la mordenita, como la precipitación en forma de oxihidróxido poco soluble. En ambos casos se favorece la remoción total de cromo.

### **Determinación de la densidad de carga superficial ( $\sigma_0$ ) y el punto de carga cero (p.z.c) de la zeolita**

En la figura1 se presentan las curvas obtenidas de densidad de carga superficial,  $\sigma_0$ , en función del pH para las muestras preparadas, donde aparecen los valores del p.z.c. de la ZN, para  $\sigma_0 = 0$ . Se observa que el mineral zeolítico, presenta una superficie cargada positivamente, para valores de pH inferiores al del p.z.c., y cargas negativas para valores por encima de este.





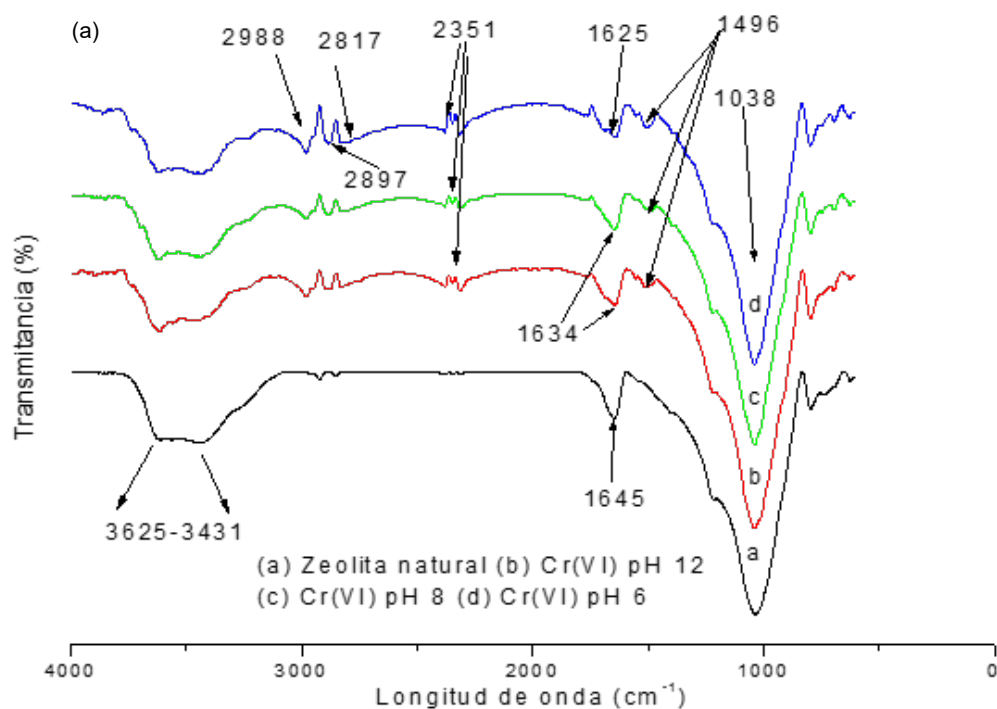
**Fig. 1** - Curva de carga superficial vs pH de las suspensiones preparadas con el electrolito indiferente  $\text{KNO}_3$  y con  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

Los valores de  $\text{pH}_{\text{p.z.c.}}$  de las muestras preparadas sólo con el electrolito indiferente, coinciden para un mismo  $\text{pH}_{\text{p.z.c.}} = 7,3$  lo cual es un índice de que los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{NO}_3^-$ , utilizados para proporcionar la fuerza iónica del medio, no son adsorbidos específicamente por la ZN, y, por tanto, ninguno de ellos son iones determinantes del potencial en este sistema. Sin embargo, se observa que al adicionar la disolución que contiene  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , el  $\text{pH}_{\text{p.z.c.}}$  se desplaza ligeramente hacia un valor de pH más alcalino ( $\text{pH}_{\text{p.z.c.}} = 7,7$ ). Según la regla de Paneth-Fajans <sup>(19)</sup>, el desplazamiento del  $\text{pH}_{\text{p.z.c.}}$  indica que el ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  se adsorbe específicamente en la ZN, por ser determinante del potencial en este sistema. El resultado confirma que el  $\text{CrO}_4^{2-}$  puede ser removido por la ZN mediante un mecanismo de adsorción específica, en disoluciones alcalinas contaminadas con cromo, lo cual en conjunto con la distribución de carga superficial y los valores de su  $\text{pH}_{\text{p.z.c.}}$ , constituyen aspectos no reportados con anterioridad para los minerales zeolíticos cubanos.

## Espectroscopía FTIR

La región del IR medio evaluada (figura 2a), se observan distorsiones en el mineral sometido a tratamiento, respecto al natural. Específicamente, entre  $618\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  atribuidas al contenido de cationes en los canales, como resultado del intercambio iónico realizado (figura 2b), pero no significa deterioro de la estructura zeolítica.<sup>(4)</sup> Por otra parte, estas distorsiones (figura 2b), se relacionan con vibraciones de alargamiento simétrico vinculadas, principalmente, a conexiones externas entre tetraedros, las cuales son sensibles a la topología del enrejado y a la variación de cationes de compensación en los canales zeolíticos, dado el intercambio iónico que tiene lugar (tablas 2-4). La resolución de las bandas entre  $3000\text{ - }2000\text{ cm}^{-1}$  (figura 2a) se asocia a la

presencia de cromato de cationes de compensación de la zeolita [ej.  $\text{MgCrO}_4$  ( $2351\text{ cm}^{-1}$ )], lo que es frecuente en procesos de adsorción de cromo hexavalente con otras zeolitas.<sup>(6)</sup>



(b)

**Fig. 2-** (a) Espectro FT-IR de la ZN natural y tratada con disolución de  $\text{CrO}_4^{2-}$  [Cr (VI)] de 4,69 mg/L a diferentes valores de pH. (b) Imagen ampliada de una porción de (a).

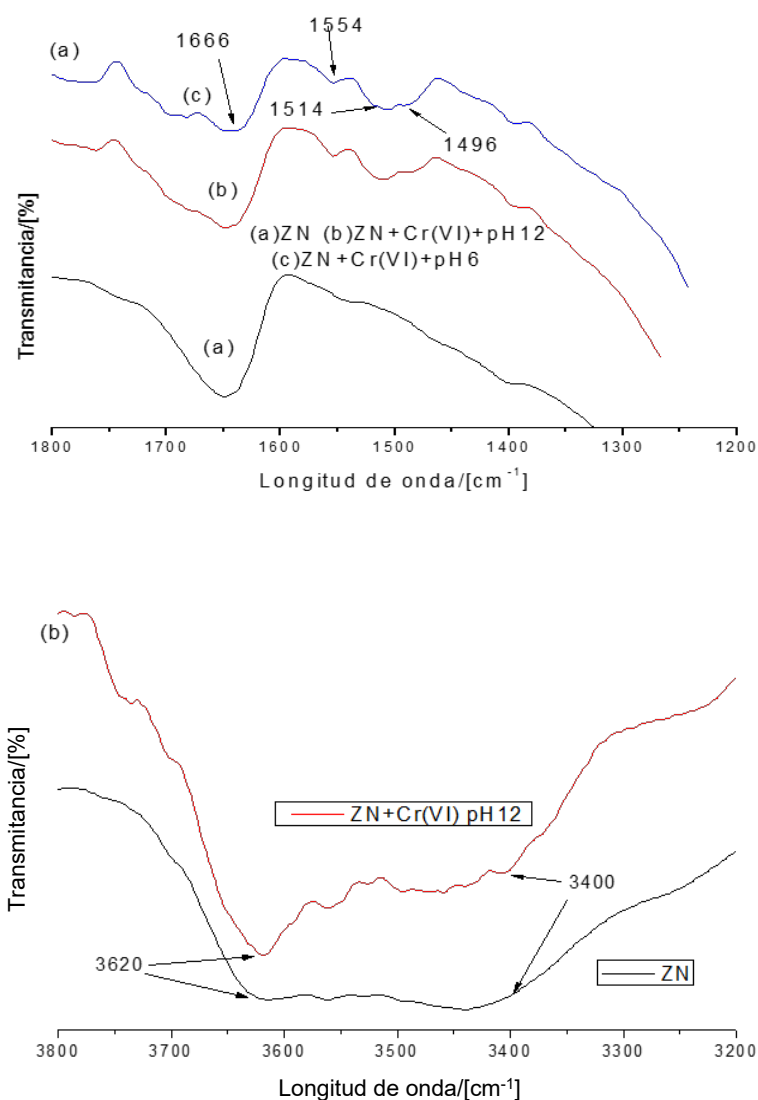
Las distorsiones a  $1666\text{ cm}^{-1}$  (figura 3a) y el incremento de intensidad a  $3620\text{ cm}^{-1}$  (figura 3b) asociadas a iones cromato y grupos hidroxilos superficiales, respectivamente, evidencian la

adsorción específica de  $\text{CrO}_4^{2-}$  sobre la superficie del mineral y su acción neutralizante sobre el medio acuoso, debido a la formación de una doble capa eléctrica sobre su superficie.<sup>(20)</sup> El contacto de la zeolita natural con el medio fuertemente alcalino, provoca reacciones que afectan su superficie, haciéndola más porosa, lo que facilita, conjuntamente con otros factores, que se forme una doble capa eléctrica con aniones  $\text{OH}^-$  y la adsorción superficial de los iones  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

A  $1038\text{ cm}^{-1}$  se producen las vibraciones internas de los tetraedros  $\text{TO}_4$ , insensibles a las variaciones en la estructura del enrejado (figura 2a). También están presentes las bandas ( $618\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ) de las vibraciones de alargamiento simétrico relacionadas principalmente a las conexiones externas entre tetraedros, las cuales son sensibles a la topología del enrejado y a la presencia de otras especies iónicas.<sup>(5)</sup> En esta última región se observan distorsiones (figura 2b) que se atribuyen a la variación del contenido de cationes de compensación en los canales zeolíticos. Ello se debe al intercambio iónico que tiene lugar (tablas 2-4), durante el cual se incrementan en la disolución los contenidos de calcio y sodio y disminuyen los contenidos de iones potasio en todos los experimentos realizados. A partir del análisis anterior se infiere que, con el tratamiento aplicado no se aprecian cambios de significación que indiquen pérdidas de cristalinidad para esta zeolita.

Hay dos tipos de bandas características relacionadas con las moléculas de agua adsorbidas en este material. Las bandas en el intervalo de  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  (figura 3a) resultan de las vibraciones de doblaje  $[\text{H-O-H}]$  del agua, mientras aquellas en el intervalo de  $3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  (figura 2a), corresponden a las vibraciones de alargamiento de los hidroxilos superficiales  $[\text{O-H}]$  e ilustra, que la zeolita hidratada se asocia con iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  en los canales y cajas de su estructura<sup>(5)</sup>, sobre todo con el  $\text{K}^+$  porque su concentración disminuye en la disolución (tabla 2).

Se observan distorsiones que se centran en la banda a  $1666\text{ cm}^{-1}$  (figura 3a) pudiéndose apreciar un incremento que es asociado a grupos oxidrilos superficiales<sup>(20)</sup> hecho que se corresponde con lo discutido previamente acerca de la formación de una doble capa eléctrica sobre la superficie del mineral y que reafirma su acción neutralizante sobre el medio de reacción. Se observa igualmente una deformación e incremento de intensidad a  $3620\text{ cm}^{-1}$  (figura 3b) característica de la presencia de grupos hidroxilos<sup>(20)</sup>, constituyendo evidencia de la presencia de dichos grupos como un resultado de su remoción de las disoluciones.



**Fig. 3** - Espectros FT-IR de la ZN tratada con disolución de  $\text{CrO}_4^{2-}$  [Cr (VI)] de 4,69 mg/L a diferentes valores de pH

La resolución de las bandas (figura 2a) en el intervalo de frecuencias entre 3000 - 2000  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a las vibraciones de alargamiento ocasionadas por la presencia de los cromato formados con los cationes de compensación de la zeolita [ $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (2988  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $\text{MgCrO}_4$  (2351  $\text{cm}^{-1}$ )]. Las bandas asociadas a los cromato, a pesar del incremento experimentado en la longitud de onda de absorción, lo que es frecuente en procesos análogos <sup>(6)</sup>, no es posible asignarlas con exactitud, pero el marcado reforzamiento que se aprecia en la región es un indicio claro de su presencia.

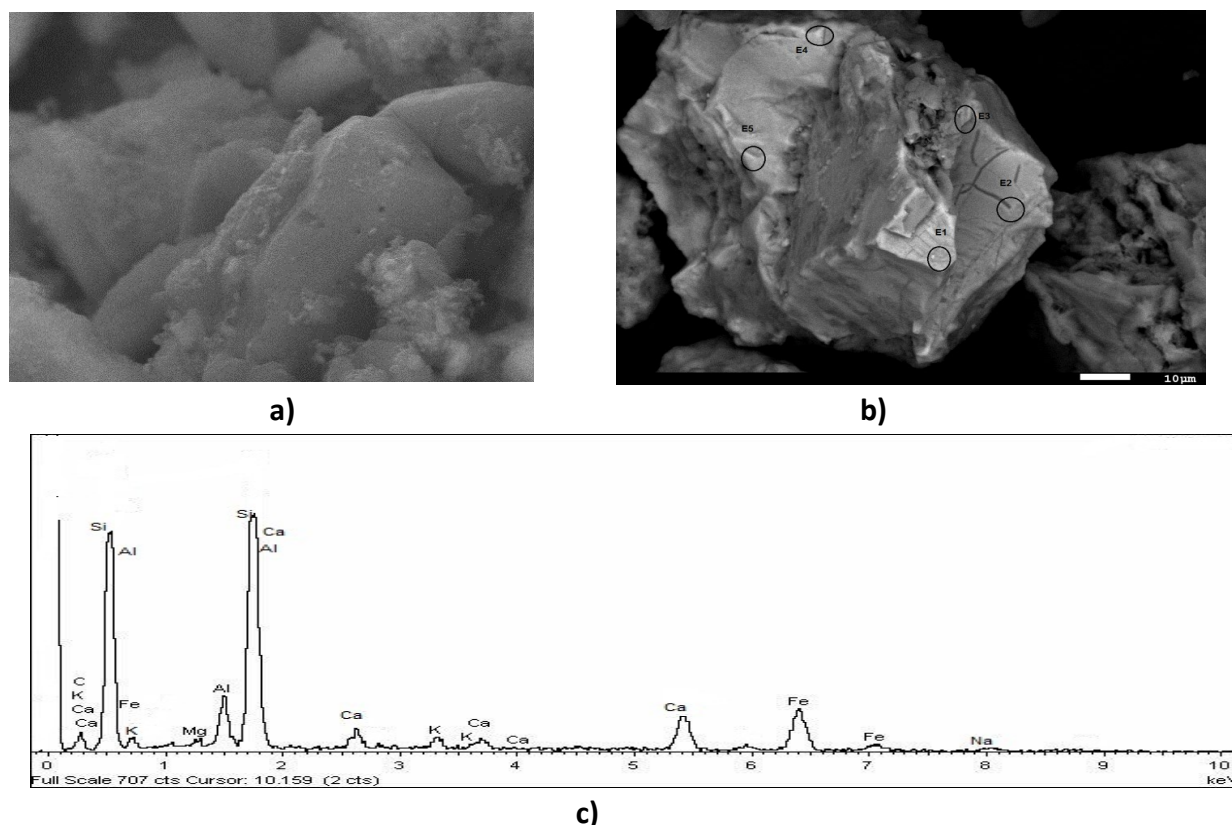
El intervalo comprendido entre 3625 - 3431  $\text{cm}^{-1}$  se distorsiona por la presencia de hidroxilos superficiales como ya se indicó (figura 2a), a pesar de ello no es posible descartar la existencia

de los cromato adsorbidos en ella y que no se logren desentrañar adecuadamente por la anchura de la banda que se forma. Para esa región se reportan <sup>(6)</sup> bandas correspondientes a los  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  ( $3170\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{MgCrO}_4$  ( $3260\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{BaCrO}_4$  ( $3450\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3$  ( $3520$  y  $3460\text{ cm}^{-1}$ ), que pueden estar solapadas en la dilatada banda que se forma.

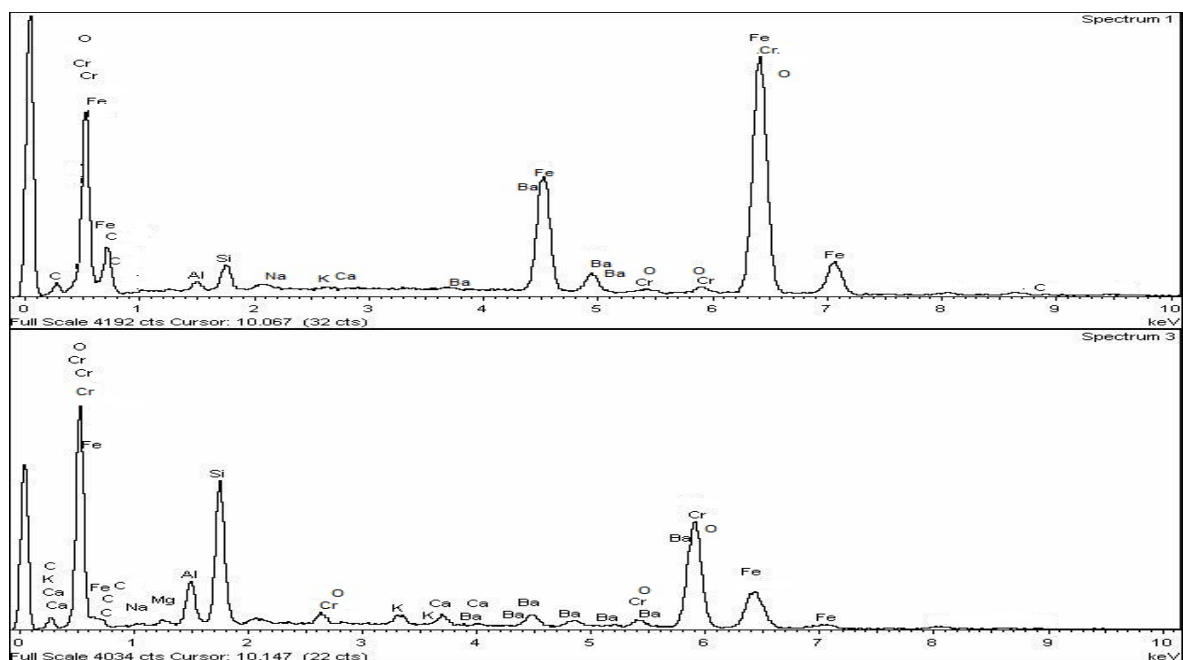
Los resultados obtenidos pueden ser explicados por la formación de una doble capa eléctrica sobre la superficie del mineral en la que intervienen los aniones cromato y  $\text{OH}^-$  como fue argumentado anteriormente. Tales resultados confirman la presencia del cromo en la zeolita natural como resultado de las experiencias conducidas y constituyen una importante evidencia de la potencialidad del mineral para remover especies de Cr (VI) en medios similares.

### Microscopía electrónica de barrido

Un estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplado con Espectroscopía de Energía Dispersada de Rayos-X (EDX) (figura 4 y figura 5) se realizó para tener evidencias respecto a la presencia del cromo adsorbido durante los experimentos. Las micrografías revelan las superficies de las muestras de la zeolita natural de partida (figura 4a) y la zeolita natural tratada (figura 4b). Se entiende por zeolita natural tratada, aquella que se puso en contacto con la disolución de mayor concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $4,69\text{ mg/L}$ ) y de mayor valor de pH ( $12,3$ ).



**Fig. 4** - Micrografías de la zeolita natural “x 20μm” (a) y la zeolita tratada “x 10μm” (b) con disolución de  $\text{c}(\text{CrO}_4^{2-}) = 0,465\text{ mg/L}$  y pH 12,3; así como el EDX (c) de la zeolita natural



**Fig. 5** - Espectro de EDX para estudiar la composición química de la muestra en varios puntos indicados en la figura 4b

Las zonas señaladas con los círculos, en la figura 4b, indican los sitios donde se realizaron los análisis por EDX para evidenciar la presencia de cromo. El contacto de la zeolita natural con las disoluciones de cromato en un medio alcalino, produce cambios en la superficie y en la composición de este mineral. Lo anterior se manifiesta en la figura 5 con cambios en la intensidad asociada a los elementos presentes, y confirma la presencia de cromo y de otros elementos, no observados en la figura 4c, antes del tratamiento con  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Se considera que la presencia del cromo en las muestras, se debe a iones  $\text{CrO}_4^{2-}$  adsorbidos en la superficie de la zeolita, en concordancia con el análisis por FT-IR, donde la resolución de las bandas entre  $3000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ , se atribuye a  $\text{MgCrO}_4$  ( $2351 \text{ cm}^{-1}$ ) y otros cromatos indicados.

## Conclusiones

Se demostró que la zeolita natural del yacimiento de Palmarito de Cauto, cuya fase fundamental es la mordenita, remueve especies de cromo hexavalente de disoluciones acuosas alcalinas en un amplio intervalo de pH y concentración de este elemento. Esto ocurre por adsorción específica o polar sobre su superficie externa, mediante una doble capa eléctrica, confirmado por el valor de su punto de carga cero (p.z.c) determinado experimentalmente.

Se evidenció la presencia de los iones cromato e hidroxilo en las muestras de zeolita tratadas con las disoluciones, mediante los estudios por MEB (EDX) y los espectros FT-IR, que mostraron un aumento en la intensidad de las bandas a  $1666 \text{ cm}^{-1}$  y  $3620 \text{ cm}^{-1}$ , asociadas a estas especies

químicas. Se estableció que este material zeolítico posee un importante efecto neutralizante sobre las disoluciones alcalinas, que fue asociado a la acción combinada de varios factores, tales como la presencia de fases no zeolíticas con acción neutralizante sobre estas disoluciones, protones de grupos-OH superficiales de la zeolita, la formación de una doble capa eléctrica con aniones OH<sup>-</sup> y la ocurrencia de una reacción puzolánica.

## Referencias bibliográficas

1. MOHAN, D., PITTMAN, CH. U., "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water", *Journal of hazardous Materials*. 2006, **137**, 762-811. ISSN: 0304-3894.
2. FIGUEIREDO, H., SILVA, B., QUINTELAS, C., PEREIRA, M., NEVES, I.C. and TAVARES, T., "Biosorption of hexavalent chromium base on modified NaY zeolites obtained alkali-treatment", *Environ. Eng. Manag. J.* 2010, **9** (3), 305-311. ISSN: 1582-9596.
3. ROSALES-LANDEROS, C., BARRERA-DÍAZ, C.E., BILYEU, B., VARELA-GUERRERO, V., UREÑA-NÚÑEZ, F., "A Review on Cr (VI) Adsorption Using Inorganic Materials", *American Journal of Analytical Chemistry*. 2013, **4**, 8-16. ISSN: 21568251.
4. HOMMAID, O.; HAMDO, J.Y., "Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite", *International Journal of Chem Tech Research CODEN (USA): IJCRGG*. 2014, **6** (7), 3753-3761. ISSN: 0974-4290
5. SHYAA, A.A., HASAN, O.A., ABBAS, A.M., "Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium (VI) from aqueous solution", *J. Saudi Chem. Soc.* 2015, **19**, 101-107. ISSN: 2212-4640.
6. MTHOMBENI, N.H., ONYANGO, M.S., AOYI, O., "Adsorption of hexavalent chromium onto natural zeolite-polymer composite", *J. Taiwan Inst. Chem.Eng.* 2015, **000**, 1-10. ISSN: 1876-1070.
7. SUZUKI, T. & OKUHARA, T.: "Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution", *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001, **43**, 83-89. ISSN: 1387-1811.
8. CÉSPEDÉZ-ORTIZ, M., RODRÍGUEZ-IZNAGA, I., PETRANOVSKII, V., RIZO-BEYRA, R. y AGUILERA-DOMÍNGUEZ, L. "Zeolitas naturales de diferentes yacimientos cubanos: composición y estabilidad química y térmica", *Rev. Cub. Quím.* 2011, **XXIII** (1) 80-88. ISSN: 2224-542.
9. GARCELL, L., MORALES, M.P., ANDRES-VERGÉS, M., TARTAJ, P., SERNA, C.J., "Interfacial and reological characteristics of maghemite aqueous suspensions". *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998, **205**, 470-475. ISSN: 2224-5421.
10. RIVERA, A., FARÍAS, T., DE MÉRNOVAL, L.C., CASTRO, A.G., MADEIRA, Y.H., CONTRERAS, L.J., PÉREZ, A.M. "Acid natural clinoptilolite structural properties against adsorption/separation of n-paraffins", *J. Colloids Interface Sci.* 2011, **360**, 220-226. ISSN: 1095-7103, 0021-9797.
11. CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; TITO-FERRO, D.; ACOSTA-CHÁVEZ, R., "Zeolita natural de Palmarito de Cauto para el tratamiento de licores residuales de industrias de fibrocemento", *Rev. Minería y Geología*. 2013, **29** (1), 42-59. ISSN: 0258-8959.
12. CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; ACOSTA-CHÁVEZ, R.; CHÁVEZ-RIVAS, F.; PETRANOVSKII, V. PESTRYAKOV, A., "Use of natural mordenite to remove chromium (III) and to neutralize pH of alkaline waste waters", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*

*Toxic/Hazardous Substance & Environmental Engineering*. 2016, **51** (5), 425-433. ISSN: 1093-4529, 1532-4117.

13. TITO-FERRO, D.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; CONCEPCIÓN-ROSABAL, B.; CHÁVEZ-RIVAS, F.; BERLIER, G; PENTON-MADRIGAL, A.; PETRANOVSKII, V.; CASTILLÓN-BARRAZA, F. "Iron exchanged natural mordenite: UV-Vis diffuse reflectance and Mössbauer spectroscopy characterization". *International Journal of Nanotechnology*. 2016, **13**, (1,2,3), 112-125. ISSN: 1741-8151 ONLINE.

14. TITO-FERRO, D.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; CONCEPCIÓN-ROSABAL, B.; CHÁVEZ-RIVAS, F.; CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V.; RIZO-BEYRA, R., "El hierro en la roca zeolitizada del yacimiento de Palmarito de Cauto: separación y caracterización de fases magnéticas", *Rev. Minería y Geología*. 2011, **27** (1), 22-37. ISSN: 1993 8012.

15. CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; TITO-FERRO, D.; ACOSTA-CHÁVEZ, R.; QUINTANA-PUCHOL, R, "Caracterización de la zeolita natural de Palmarito de Cauto y su valoración como intercambiador iónico", *Rev. Minería y Geología*. 2014, **30** (4), 1-20. ISSN: 1993 8012.

16. CÓRDOVA-RODRÍGUEZ, V.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; PETRANOVSKII, V.; CHÁVEZ-RIVAS, F. "Mordenita natural en el tratamiento de disoluciones alcalinas con cromo hexavalente". *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias*. 2015, **6** (12), 1464-1469. ISSN: 2007-512X.

17. BALAMURUGAN, D., UDAYASOORIYAN, C., VINOTH-KUMAR, K., JAYABALAKRISHMAN, R.M., NATESAN, R., "Removal of hexavalent Chromium [Cr (VI)] from Spiked Soil Using Na Y (Nano Sodium) Zeolite Supported Zero Valent Iron Nanoparticles". *Environment and Ecology Research*. 2014, **2** (8), 291-300. ISSN: 2331-6268.

18. MABROUK, E., NEJIB, K., ABDELGHANI, Y., MOURAD, B., "Mineralogical identification, spectroscopic characterization, and potential environmental use of natural clay materials on chromate removal from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*. 2011, **168**, 1024-1031. ISSN: 1385-8947.

19. Shaw D. J., "Introducción a la química de superficies y coloides", 2da. Ed. Madrid: Editorial Alhambra, 276 páginas, 1977. ISBN: 84-205-0193-X.

20. RODRÍGUEZ-IZNAGA, I., GÓMEZ, A., RODRÍGUEZ-FUENTES, G., ENÍTEZ-AGUILAR, A. and SERRANO-BALLÁN, J., "Natural clinoptilolita as an exchange of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration". *Micropor. Mesopor. Mater.* 2002, **53**, 71 - 80. ISSN: 1387-1811.

### **Conflicto de interés**

Los autores expresan que no hay conflictos de intereses en el manuscrito presentado.

### **Contribución de los autores**

Valdovina Córdova-Rodríguez, Inocente Rodríguez-Iznaga y Leonel Garcell Puyáns diseñaron y acometieron los estudios, con una participación activa en la discusión de los resultados y la revisión y aprobación de la versión final del trabajo.



Vitalii Petranovskii y Dunia Rodríguez-Heredia aportaron en la discusión de los resultados y revisión del trabajo escrito.