

ESTUDIO SOBRE LA INCORPORACIÓN Y RETENCIÓN DE PLOMO EN ZEOLITA NATURAL

* ABRAHAM MENDOZA CÓRDOVA, JOAQUÍN FLORES VALENZUELA
MARIO FLORES ACOSTA, JESÚS R. VIDAL SOLANO, FRANCISCO A. PAZ MORENO

RESUMEN

Las zeolitas son un grupo de minerales que corresponden a la clase de los silicatos (tectosilicatos), entre las diversas utilidades que tienen estos minerales está la resolución de problemas ambientales, particularmente en la eliminación de contaminantes, entre estos se encuentran los metales pesados, los cuales están presentes en los suelos de zonas industriales, en el agua potable, en los afluentes de aguas procedentes de la industria y de la actividad minera, o bien procedentes de mantos acuíferos. Su utilidad se debe en parte por tener una gran capacidad de intercambio iónico, así como también por tener una estructura con cavidades de dimensiones nanométricas, eso le da la capacidad de incorporar elementos ajenos al mineral dentro de dichas cavidades. En el presente trabajo se ha experimentado con Pb incorporándolo en zeolitas (chabazita) como acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) con el fin de conocer, por una parte, la capacidad del mineral para alojar dicho metal después de activarla, y por otra parte, conocer la capacidad de retención del metal después de un proceso reversible a la incorporación de Pb (activación).

M. C. ABRAHAM MENDOZA CÓRDOVA
Departamento de Geología,
Universidad de Sonora
Correo: mendozacordova@ciencias.uson.mx
M. C. JOAQUÍN FLORES VALENZUELA
Centro de Investigación en Física,
Universidad de Sonora
Correo: flvajo_85@hotmail.com
DR. MARIO FLORES ACOSTA
Centro de Investigación en Física,

Universidad de Sonora
Correo: mflores@cifus.uson.mx
DR. JESÚS R. VIDAL SOLANO
Departamento de Geología,
Universidad de Sonora
Correo: jrvidal@ciencias.uson.mx
DR. FRANCISCO A. PAZ MORENO
Departamento de Geología,
Universidad de Sonora
Correo: fpaz@ciencias.uson.mx

*Autor para correspondencia: Abraham Mendoza Cordova
Correo electrónico: mendozacordova@ciencias.uson.mx
Recibido: 12 de marzo de 2013
Aceptado: 04 de abril de 2014
ISSN: 2007-4530

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son un conjunto de minerales de tipo aluminosilicato hidratado que pueden contar con metales alcalinos y alcalinotérreos en algunos de los sitios de su estructura cristalina. El nombre de este grupo de minerales deriva del griego "zein" y "lithos" que significa piedra que hierve, dado que cuando estos minerales se calientan a altas temperaturas se hinchan y desprenden burbujas. Su origen puede derivarse de múltiples materiales, siendo algunos precursores los vidrios volcánicos, los minerales aluminosilicados e incluso otras zeolitas.

Se conocen aproximadamente 800 tipos de zeolitas [1]. Las cuales pueden clasificarse en 119 tipos de estructura de zeolita diferentes, sin embargo, solo una cuarta parte corresponden a zeolitas naturales [2]. En México los principales yacimientos se encuentran en los estados de: Oaxaca, San Luis Potosí, Puebla, Guanajuato y Sonora. Particularmente en Sonora los yacimientos de mayor importancia son: La Palma (chabazita-clinoptilolita) en el municipio de Divisaderos, San Pedro (heulandita) en el municipio de Ures, y San Bernardino (herionita) en el municipio de Agua Prieta; la figura 1 muestra la localización de dichos yacimientos en Sonora [3].

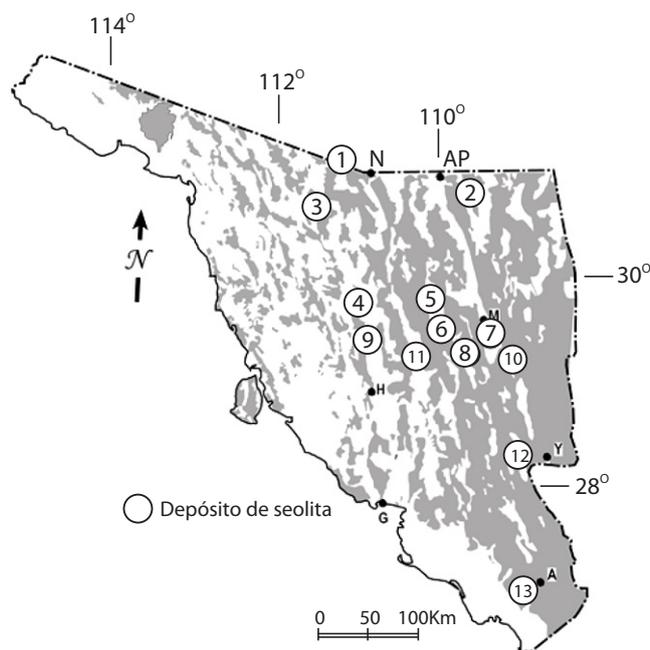


Figura 1. Yacimientos de zeolitas en Sonora (Cochemé et al. [3]).

EXPLICACIÓN

1. Nogales; 2. Agua Prieta; 3. Tubutama; 4. Magdalena; 5. Tetuachi; 6. Mazocahui; 7. Huásabas; 8. Rancho Las Palmas, Divisaderos; 9. El Cajón, Rayón; 10. El Sauz, Nácori Chico; 11. San Pedro, Ures; 12. Tepoca; 13. Los Mezcales, Álamos. N. Nogales; AP. Agua Prieta; M. Moctezuma; A. Álamos; Y. Yécora; H. Hermosillo.

Las zeolitas se descubrieron en 1756 y para 1970, solamente en Londres, se habían registrado 200 patentes y publicado 750 artículos en revistas especializadas. En el periodo comprendido entre 1985 y 1988, estas cifras se elevaron a 700 patentes registradas y 2,000 artículos publicados, en ambos casos, el dato es por año [4]. Las aplicaciones de las zeolitas son reconocidas en casi todas las áreas del conocimiento. Por ejemplo, para mejorar la actividad de los detergentes, se emplearon, solamente en Estados Unidos, 325 millones de libras en el año de 1980 [5]. Las zeolitas están siendo empleadas actualmente en la separación de hidrocarburos a gran escala [6], con el fin de mejorar las propiedades de materiales de construcción [7]. En el área de la salud se aprovecha, por ejemplo, en recubrimientos antibacterianos de mobiliario de hospitales [8] así como en pastas dentales [9], sólo por mencionar dos casos. Por supuesto, una de las aplicaciones ampliamente prometedoras es en la ingeniería de nuevos materiales.

En este trabajo se reporta el proceso de activación múltiple para la zeolita de tipo natural. Las muestras tratadas fueron obtenidas mediante un método de reacción química en solución. Los resultados del estudio realizado indican que se logró la reducción de los iones intercambiables que la zeolita posee de forma natural. Una vez despojada la zeolita de los iones intercambiables, se le incorporó plomo bajo dos condiciones: a) Con molaridad variable y temperatura constante y b) Con molaridad constante y tratamiento térmico. En ambos casos la zeolita fue sometida a un proceso de activación con la finalidad de reconocer su capacidad de retención de plomo. Los resultados de los experimentos realizados demuestran que la zeolita es más eficiente para retener el plomo cuando ha sido sometida a un tratamiento térmico.

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparación de muestras

La preparación de la muestra consiste en moler la zeolita hasta obtener partículas del orden de micras. Posteriormente se hidrató la zeolita natural utilizando una proporción de 25 ml de agua desionizada por cada 10 gramos de muestra durante 4 horas. La primera media hora de hidratación fue con agitación magnética, mientras que el resto del tiempo se dejó en reposo. Posteriormente se sustrajo la parte suspendida por ser la fracción de muestra de menor tamaño y se filtró el resto. Después se colocó en el horno a una temperatura de 250°C por un período de cuatro horas. De esa manera la muestra quedó en condiciones de ser activada.

Activación de la zeolita

La activación de la zeolita tiene la función de liberar los espacios dentro de sus cavidades al intercambiar los cationes (Na, Ca, K y Mg) que posee de forma natural por otros de menor tamaño [10]. El proceso de activación consistió en hidratar la zeolita durante 20 min con



agitación magnética, utilizando una placa térmica, seguida de un reposo de 12 h. Enseguida se colocó a reflujo en una solución de NH_4Cl al 0.5M durante 25 minutos con agitación magnética. Entonces la muestra se filtró, se lavó con agua desionizada, se recogió y se colocó en el horno a una temperatura de 125 °C por 4 horas. Mediante este proceso ocurrió un intercambio iónico entre los cationes (Na, Ca, K, Mg) de la zeolita con el ion NH_4^+ . Por medio de un tratamiento térmico, se descompuso el ion NH_4^+ en $\text{NH}_3 + \text{H}^+$. El NH_3 es un gas que se evapora para dar lugar a la zeolita con H^+ y así producir el intercambio de los cationes por el H^+ . Este proceso de activación se repite hasta tres veces para poder despojar al máximo a la zeolita de sus iones intercambiables. Los resultados de los análisis de la zeolita original y sus respectivas activaciones se presentan en la tabla 1 y se ilustran en la figura 2. Los análisis químicos fueron obtenidos con un Microscopio Electrónico de Barrido, marca: Phillips modelo XL-30 ESEM, del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I. P. N., unidad Querétaro.

Tabla 1. Análisis químico de la muestra original proveniente del yacimiento y de la muestra posterior a la pérdida de los cationes intercambiables Mg, K, Ca, y Na en cada una de las tres activaciones.

MUESTRA	Pb	Na	Mg	K	Ca	Al	Si	Fe
10- YACIMIENTO		1.64	1.94	1.86	2.67	9.54	32.13	1.69
11- ACTIVACIÓN 1		0.59	1.69	1.77	2.07	9.74	33.75	1.51
12- ACTIVACIÓN 2		0.38	1.48	1.45	1.34	10.22	34.91	2.07
13- ACTIVACIÓN 3		0.54	1.63	1.42	0.9	10.49	36.01	1.59

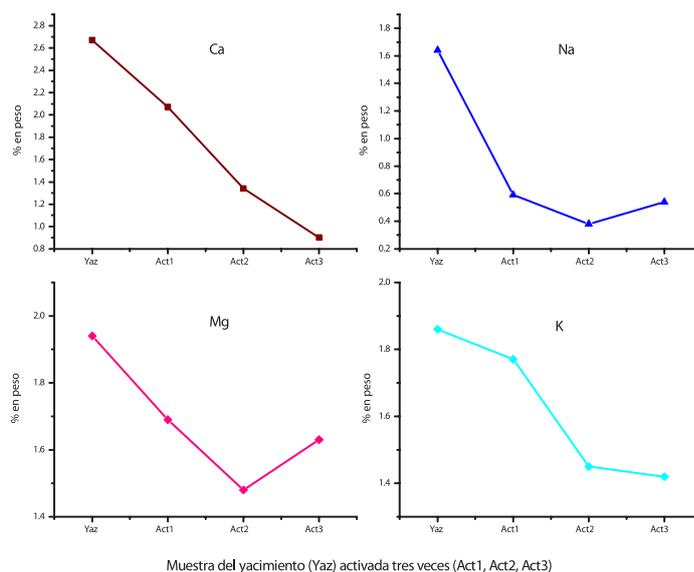


Figura 2. Comportamiento en la pérdida de los cationes intercambiables Mg, K, Ca, y Na, de la muestra del yacimiento (Yaz) y en la pérdida después de cada una de las tres activaciones (Act1, Act2 y Act3).

Intercambio del ion Pb con molaridad variable

Una vez que se obtuvo el sistema zeolita- H^+ después de tres procesos de activación, se llevó a cabo el intercambio iónico entre el H^+ y el Pb^{2+} . Esto se favorece gracias a la propiedad natural de las zeolitas de intercambiar cationes por otros de igual o diferente tamaño y carga (1), se prepararon cinco soluciones de acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en diferentes concentraciones molares (0.001 M, 0.03 M, 0.077M, 0.1M y 0.2M).

Para conseguir cada una de las muestras con sus respectivas proporciones de plomo, se llevó a cabo el siguiente proceso: Se hidrataron en 25 ml de agua desionizada, se separaron cinco muestras de zeolita de 15 gramos cada una previamente activada en tres ocasiones, y tanto la muestra de zeolita como el acetato de plomo, se sometieron por separado en baño maría. Una vez alcanzada una temperatura uniforme de 50 °C, se mezclaron, sin medir la temperatura, por un tiempo de reacción de 25 minutos. Enseguida se hizo un filtrado; se lavó la muestra con agua desionizada; se realizó un segundo filtrado; se recogió la muestra y finalmente se puso a secar a temperatura ambiente para después pasar a ser analizadas. Los resultados del dopaje de la zeolita con molaridad variable se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de los análisis químicos de las muestras dopadas y activadas con molaridad variable y sin tratamiento térmico.

MUESTRA	Pb	Na	Mg	K	Ca	Al	Si	Fe
14 - 0.001 MOLAR		0.73	1.52	1.56	1.21	10.3	35.67	1.47
15 - 0.03 MOLAR	7.05		1.25	1.15	0.87	9.77	32.08	1.63
15 - ACTIVADA	6.38		1.37	1.38		11.41	39.63	5.94
16 - 0.77 MOLAR	11.59		1.27	1.03	0.66	9.30	30.92	1.71
16 - ACTIVADA	9.13		1.47	0.82		9.78	32.63	2.04
17 - 0.1 MOLAR	12.61		1.74	1.06	0.76	9.28	30.29	1.88
17 - ACTIVADA	9.87		1.26	0.85		9.65	32.77	1.54
18 - 0.2 MOLAR	15.46		1.59	1.12	0.58	9.10	29.47	1.76
18 - ACTIVADA	12.11		1.54	0.76		9.3	31.25	1.72

Activación de la zeolita dopada con Pb

Después de que la zeolita fue sometida a un intercambio iónico con el plomo, se expuso a un proceso de activación. Con dicho proceso se buscó liberar el ion Pb^{2+} que fue incorporado dentro de las cavidades de la zeolita. A partir de la liberación iónica se determinaría la estabilidad de dicho elemento durante el proceso de activación. El proceso de liberación iónica de Pb^{2+} consistió en hidratar la zeolita- Pb^{2+} durante 20 min a reflujo en una solución de NH_4Cl al 0.5M durante 25 min con agitación magnética en condiciones de reflujo. Posteriormente la muestra se filtró utilizando el equipo de recuperación de muestra (filtrado), se lavó con agua desionizada, se realizó un segundo filtrado, se recogió la muestra y se puso a secar a temperatura ambiente para ser analizada. La tabla 2 presenta los resultados de las muestras activadas mientras que la figura 3 ilustra la capacidad de la zeolita de atrapar plomo de forma estable, así como la potencial pérdida de una fracción pequeña por medio del proceso de activación, muy probablemente el correspondiente a plomo iónico.



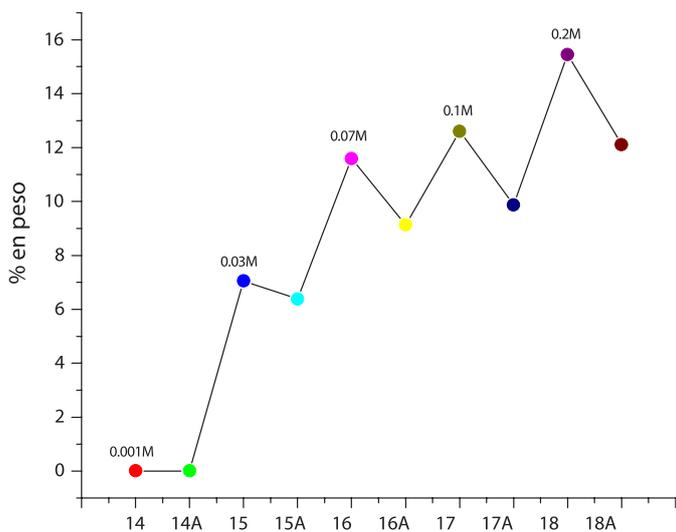


Figura 3. Cinco muestras dopadas con distinta molaridad que son parcialmente despojadas del plomo por medio del proceso de activación.

Intercambio del ion Pb con molaridad constante y tratamiento térmico

El proceso del intercambio iónico del plomo es el mismo tanto para molaridad variable como para molaridad constante. Para este caso de intercambio con molaridad constante fue de 0.1M en cinco muestras. El proceso de activación es igual para ambos casos. La diferencia radica en el tratamiento térmico al que se someten las muestras, el cual tiene como finalidad formar

aglomerados de partículas dentro de sus cavidades y así tener mayor espacio dentro de la red cristalina de la zeolita para que pueda incorporarse mayor cantidad de plomo en un siguiente dopaje. El tratamiento térmico consiste en someter la muestra a una temperatura de 100 °C por un tiempo de 10 min, seguido por otro período de 10 min a 200 °C, y finalmente por un período de 4 h a una temperatura de 350 °C.

El experimento se realizó con cinco muestras consistentes en 15 g de zeolita previamente activada. Dicho experimento comenzó con una muestra que es dopada con plomo, de la cual se tomó la mitad para ser analizada y a partir de ella determinar la cantidad de plomo que ha sido incorporado por intercambio iónico. Mientras tanto, la otra mitad fue sometida a un tratamiento térmico. Después de éste, la muestra fue activada con el fin de reconocer la estabilidad del plomo que ha sido incorporado, lo cual se determina mediante su respectivo análisis químico. Este proceso se repite dos veces en la segunda muestra y así sucesivamente hasta cinco veces en la quinta muestra (Tabla 3). En esta última se muestra que por cada dopaje hay un tratamiento térmico. Al final, se indican las muestras que representan cada una sus respectivos procesos acumulados y que son activadas y analizadas. Los resultados de los análisis químicos de las muestras procesadas se pueden ver en la tabla 4.

En la figura 4 se observa el comportamiento de la captación y la liberación del plomo por activación de la zeolita una vez que ha pasado por el proceso de dopaje con molaridad constante y tratamiento térmico. El comportamiento en general muestra un patrón excepto en la activación de la muestra 21, donde se nota una mayor pérdida.

Tabla 3. Esquema de la experimentación con muestras de zeolita previamente activadas, dopadas con molaridad constante y activada después del tratamiento térmico.

PROCESOS DE DOPAJE A 0.1M Y TRATAMIENTO TÉRMICO A 350 °C						
MUESTRAS ACTIVADAS Y DOPADAS CON TRATAMIENTO	UN PROCESO	DOS PROCESOS	TRES PROCESOS	CUATRO PROCESOS	CINCO PROCESOS	MUESTRAS ACTIVADAS DESPUÉS DEL PROCESO
M19	X	→				M19A
M20		X	→			M20A
M21			X	→		M21A
M22				X	→	M22A
M23					X	M23A

Tabla 4. Resultados de los análisis químicos de las muestras dopadas con molaridad constante y activadas después del tratamiento térmico.

MUESTRA	Pb	Na	Mg	K	Ca	Al	Si	Fe
19 - 0.1 MOLAR	12.73		1.19	1.04	0.69	8.94	30.12	1.91
19 - ACTIVADA	11.17		1.57	0.85		9.79	31.98	1.79
20 - 0.1 MOLAR	18.93		1.05	0.98	0.65	8.40	28.26	1.75
20 - ACTIVADA	18.76		1.20	0.38		8.88	28.96	1.67
21 - 0.1 MOLAR	21.61		1.66	0.84		8.47	26.93	1.69
21 - ACTIVADA	17.23		1.55	0.52		8.45	27.53	1.20
22 - 0.1 MOLAR	24.80		1.22	0.82		7.74	26.01	1.86
22 - ACTIVADA	22.97		1.52	0.49		8.21	26.45	1.72
23 - 0.1 MOLAR	27.59		1.57	0.64	0.33	7.98	25.41	1.49
23 - ACTIVADA	25.97		0.91			7.55	25.85	1.10

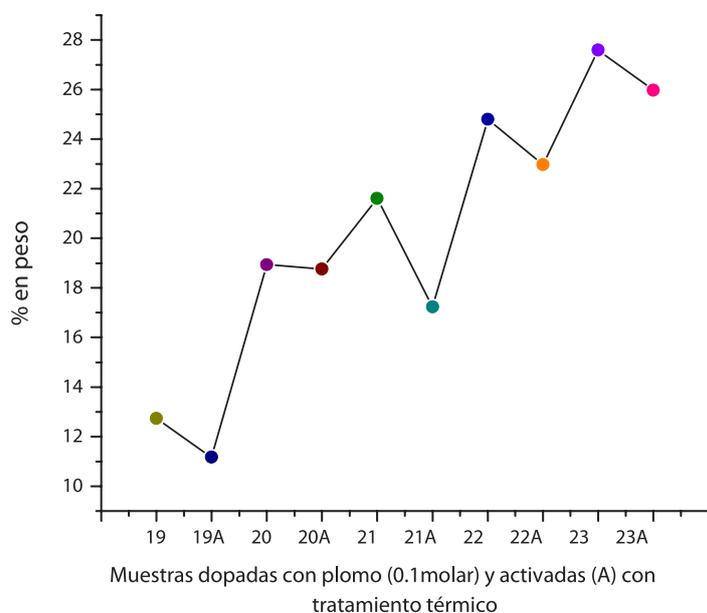


Figura 4. Comportamiento de las zeolitas dopadas con molaridad constante y tratamiento térmico despojadas del plomo por medio del proceso de activación.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con la ayuda de la técnica de Difracción de Rayos X se logró apreciar una gradual saturación de plomo en la zeolita. En los difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico y molaridad variable de la figura 5, se puede ver cómo es que al aumentar la concentración de plomo, la intensidad de ciertos picos disminuyen y aumentan cuando la cantidad de plomo disminuye al ser activada la muestra. En el caso de las muestras con tratamiento térmico y molaridad constante de la figura 6, es muy evidente que en el ángulo 2θ correspondiente a 10 grados (franja sombreada), los picos decrecen cuando se agrega plomo y crecen cuando la muestra es activada. Sin embargo llega un punto de saturación en el que la activación no puede desalojar el plomo acumulado y los picos desaparecen totalmente (AM23A). Se interpreta que en los picos de más bajo ángulo son los planos donde más se manifiesta la presencia de elementos extraños como el plomo, ya que los ángulos



pequeños indican distancias interplanares mayores y por lo tanto es donde encuentran mayor espacio para alojarse. Esto indica que la intensidad de los picos, es inversamente proporcional al grado de saturación dado que al saturarse el espacio que hay entre los planos, no permiten pasar radiación para ser difractada, lo cual se revela como picos en el difractograma.

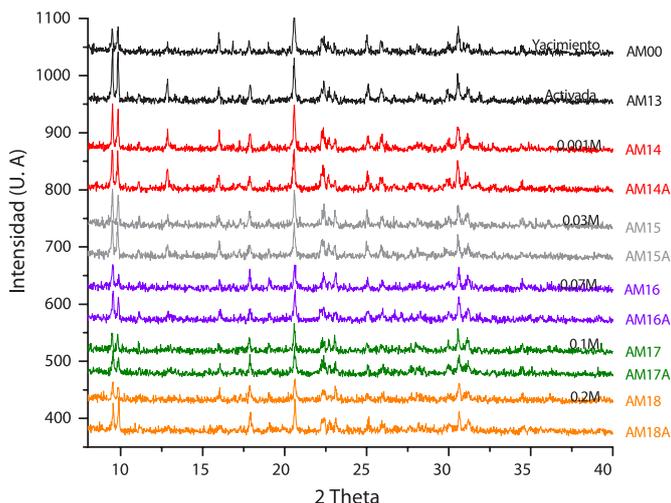


Figura 5. Difractogramas de muestras sin tratamiento térmico y molaridad variable.

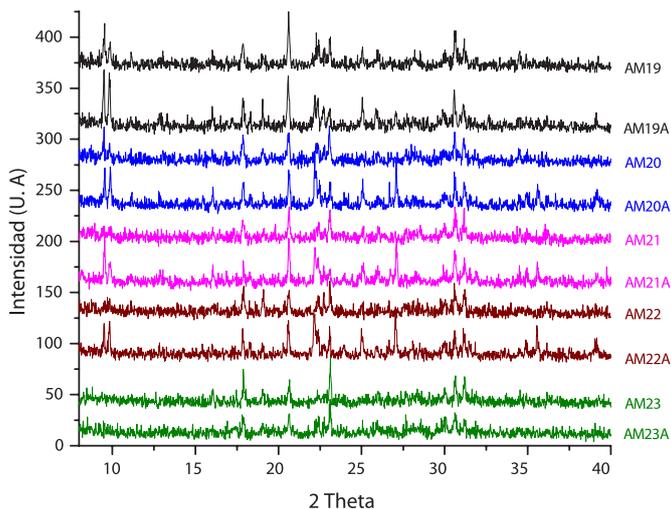


Figura 6. Difractogramas de muestras con tratamiento térmico y molaridad constante.

CONCLUSIONES

Como ha sido señalado en un principio, la zeolita posee propiedades físicas y químicas que la hacen útil como filtro molecular en las distintas áreas de la industria. Sin embargo, en el presente trabajo se demuestra que dichas propiedades pueden mejorar mediante el proceso de activación, especialmente el proceso con tratamiento térmico.

Los análisis químicos en las muestras tratadas revelan que la zeolita es capaz de atrapar plomo en aproximadamente un 27% (en peso) y que el porcentaje de plomo retenido en las zeolitas después de la activación, sin tratamiento térmico, es de 81% en promedio, mientras que en la zeolita con tratamiento térmico es de 90.6 %. La presencia del plomo en la zeolita se revela físicamente a través de la técnica DRX. Los difractogramas indican la obstrucción por dopaje de las cavidades interplanares ya que la reducción de la intensidad de picos y posterior extinción, son una señal de que se ha impedido el tránsito de radiación la cual es difractada manifestándose en forma de picos.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.). Molecular Sieves-Science and Technology, Vol. 1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, p. 35.
- 2) W. M. Mejer. Atlas of zeolite, Structure Types, 4th revised edition, Elsevier 1996.
- 3) J.J. Cochemé, A.C. Lassauvagerie, J. González-Sandoval, E- Pérez-Segura, P. Munch. Characterization and potential economic interest of authigenic zeolites in continental sediments from NW Mexico. *Mineralium Deposita*, Vol. 31 (6), 1996, pp. 482-491.
- 4) M. E. Davis. Zeolite and Molecular Sieves: Not Just Ordinary Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30, 1675-1683.
- 5) P. L. Layman. Detergents Shift Focus of Zeolite Market. *Chem. Eng. News* 1982, 10
- 6) C.B. Ching and D. M. Ruthven. Sorption and Diffusion of some Amino Acid in KX Zeolite Crystals. *Chem. Eng. J.*, 1989, 40, B1-B5.
- 7) F. Barffuson Domínguez. *Zeolita natural como componente en materiales de construcción*. Tesis de posgrado. Maestría en Metalurgia Extractiva, Depto. de Ing. Quím. UNISON. 120 p. 2004.
- 8) K. R. Bright, C. P. Yerba and P. A. Rusin. Rapid reduction of *Staphylococcus aureus* populations on stainless steel surfaces by zeolite ceramic coatings containing silver and zinc ions. *Journal of Hospital Infection* (2002) 52: 307-309.
- 9) K. Kawahara, K. Tsuruda, M. Morishita, M. Uchida. Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions. *Dental Materials* 16 (2000) 452.
- 10) J.F. Román-Zamorano, M. Flores-Acosta, H. Arizpe-Chávez, F.F. Castellón-Barraza, M.H. Farías y R. Ramirez-Bon, R. Structure and properties of lead and lead sulfide nanoparticles in natural zeolite. *Journal of Materials Science* 44 (2009) 4781-4788. ISSN: 0022-2461.

