

## UTILIZACIÓN DE UNA ZEOLITA NATURAL EN LA SORCIÓN DE IONES COBRE

**P. Tapia<sup>(1)</sup>, O. Pavez<sup>(2)</sup>, M. Santander<sup>(2)</sup>, C. Aguilar<sup>(3)</sup>, D. Guzmán<sup>(2)</sup>, H. Miranda<sup>(1)</sup>**

(1) Departamento de Metalurgia, Facultad de ingeniería, Universidad de Atacama

(2) Departamento de Metalurgia, Facultad de ingeniería, Universidad de Atacama y Centro Regional de Investigación y Desarrollo Sustentable de Atacama (CRIDESAT), CHILE.

(3) Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Austral de Chile, CHILE.

E-mail (P. Tapia): patricia.tapia@uda.cl

### RESUMEN

*En este trabajo se estudió la utilización de zeolita natural en la remoción de iones cobre desde soluciones artificiales. La zeolita utilizada presentó una composición química de 64% SiO<sub>2</sub>, 12,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,9% Na<sub>2</sub>O, 2,3% K<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en cantidades inferiores a 1,5%. Se realizaron pruebas batch y pruebas continuas utilizando tres columnas empaquetadas conectadas en serie. Las pruebas batch mostraron que la remoción de cobre mejoraba con la disminución de la granulometría de la zeolita, alcanzándose remociones sobre el 98 % para tamaños menores a la malla 200, sin embargo para evitar el arrastre de partículas finas, las pruebas en columnas se realizaron con mineral de tamaño comprendido entre -30 y +50 mallas ASTM. Los resultados de los ensayos en columna, los cuales se realizaron utilizando un flujo volumétrico de 0,04 L/min (concentración de cobre 20,2 mg/L), indicaron que la zeolita era capaz de captar iones cobre con una eficiencia de remoción cercana al 99% durante los primeros 60 min. Los tiempos de ruptura y saturación se alcanzaron a las 4,2 y 34,6 h respectivamente. En cuanto a la reutilización de la zeolita, se determinó que su capacidad de captación de iones cobre es completamente regenerada mediante la aplicación de una solución de NaCl (100 g/L).*

### Tópico 1: Metalurgia Extractiva

**Palabras clave:** Zeolita, Sorción, Iones cobre

### 1. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos, que presentan una estructura cristalina formada por una combinación tridimensional de tetraedros, en los cuales, cuatro átomos de oxígeno rodean a un átomo de silicio o de aluminio. Debido a que el aluminio presenta una carga positiva menos que el silicio, la estructura tiene una carga negativa neta por cada aluminio, la cual es balanceada por un catión intercambiable [1]. La estructura microporosa que presenta la zeolita, hace que estos minerales tengan una superficie interna muy grande en relación a su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intercrystalino y el medio que lo rodea, la cual es limitada por el diámetro de los poros de la zeolita. En las aplicaciones de las zeolitas naturales se aprovechan algunas de las propiedades químicas que presentan estos minerales, destacándose, el intercambio iónico y la adsorción.

El uso de zeolitas en la remoción de diferentes iones, ha sido exitosa [2, 3, 4]. En la literatura se reporta la utilización de zeolitas en el tratamiento de aguas y residuos que contienen cobre y otros iones. Estupiñán et al. [5] emplearon zeolita natural conteniendo clinoptilolita para remover cobre y

níquel desde aguas residuales de una industria de galvanotécnica. Estos autores indicaron que el uso de zeolita en el tratamiento de estos residuos era muy efectivo y de bajo costo. Kurama y Kaya [3] utilizando zeolita natural tipo clinoptilolita de Brigadic (Turquía) en la remoción por intercambio iónico de  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  y  $Hg^{+2}$  desde aguas residuales, encontraron que la eficiencia de la zeolita en el tratamiento de esta agua, varía de la siguiente forma:  $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Hg^{+2}$ , además, verificaron que el pretratamiento de la zeolita con NaCl mejora su capacidad de intercambio catiónico. Estudios realizados por Olin y Bricka [2] empleando diferentes sorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados y flujos de agua, mostraron que los mejores resultados eran obtenidos con zeolita natural, la cual fue seleccionada para remover Pb, Cr, Cd, Cu y Zn. Zeolita natural tipo clinoptilolita de Brasil fue aplicada por Rupp [4] para remover varios iones inorgánicos, encontrando que la selectividad en la remoción disminuía de acuerdo al siguiente esquema:  $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Cu^{+2} > Ni^{+2} > Cr^{+3}$ . Panoyotova [6] estudió la habilidad de zeolita natural en la remoción de  $Cu^{+2}$  desde aguas residuales, encontrando que se mejoraba la remoción de los iones de cobre al modificar la zeolita mediante tratamiento con NaCl,  $CH_3COONa$  y NaOH. Recientemente se han publicado trabajos muy promisorios para la remoción de cobre con zeolita [7,8,9]. Cagin et al. [7] estudiaron la aplicación de zeolita natural, principalmente clinoptilolita, obtenida en un depósito de Anatolia Occidental, en la remoción de cobre y níquel desde soluciones acuosas. Pergher et al. [8] evaluaron la eficiencia de la zeolita NaX en la remoción del  $Cu^{2+}$  desde soluciones acuosas, concluyendo que es posible el uso de zeolita NaX para la remoción del metal y que el tamaño de partícula juega un rol importante en el proceso de adsorción, encontrando que las partículas de tamaño pequeño de zeolita NaX presentan la mayor capacidad de adsorción en pH = 4,5. Cabrera et al. [9] emplearon material natural de Cuba conteniendo zeolita para la remoción de varios iones metálicos, tales como  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ , con el propósito de evaluar su uso potencial como un adsorbente de bajo costo. Estos autores encontraron que la selectividad de estos metales seguía el siguiente orden:  $Cu^{2+} >> Zn^{2+} > Ni^{2+}$ . Han et al. [10,11] reportan la remoción de iones cobre utilizando zeolitas cubierta en la superficie con óxido de manganeso [10] y con óxido de hierro [11].

En el presente trabajo se estudió a escala de laboratorio y en columnas empaquetadas, la remoción de iones de cobre empleando una zeolita natural de 75% de pureza que estaba compuesta de clinoptilolita, heulandita y mordenita.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Muestra de zeolita

Se utilizó una muestra de zeolita natural proveniente de la Región del Maule, Chile, la cual contenía un 75% de material zeolítico. Muestras de zeolita de 200 g y de tamaño comprendido entre -100 y +200 mallas ASTM se emplearon para la determinación de la composición química y mineralógica de la muestra. Los análisis químicos se realizaron mediante absorción atómica obteniéndose los siguientes resultados: 64%  $SiO_2$ , 12,5%  $Al_2O_3$ , 1,9%  $Na_2O$ , 2,3%  $K_2O$  y menos de 1,5% de  $Fe_2O_3$ . La caracterización mineralógica de la muestra se efectuó a través de difracción de rayos X en un difractómetro SIEMENS D5000, encontrándose la presencia de las siguientes especies mineralógicas: clinoptilolita,  $(Na,K,Ca)_2^{-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \times 12H_2O$ ; heulandita,  $(Na,Ca)_2^{-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \times 12H_2O$ ; mordenita,  $(Na,K_2,Ca)_2^{-3}Al_2Si_{10}O_{24} \times 7H_2O$ . El análisis granulométrico de la muestra de zeolita se presenta en la tabla 1.

**Tabla 1.** Análisis granulométrico de la muestra de zeolita.

Malla ASTM	Abertura (micrones)	Peso retenido (g)	% Retenido parcial	% Retenido acumulado	% Pasante Acumulado
12	1700	3,60	0,03	0,03	99,97
30	600	9411,60	86,48	86,51	13,49
50	300	994,00	9,13	95,65	4,35
100	150	220,30	2,02	97,67	2,33
200	75	253,30	2,33	100,00	0

El peso específico del material determinado mediante el método del picnómetro fue de 2,11 g/cm<sup>3</sup>, mientras que, el porcentaje de humedad natural de la muestra de zeolita fue de 10,7%.

## 2.2. Soluciones de cobre

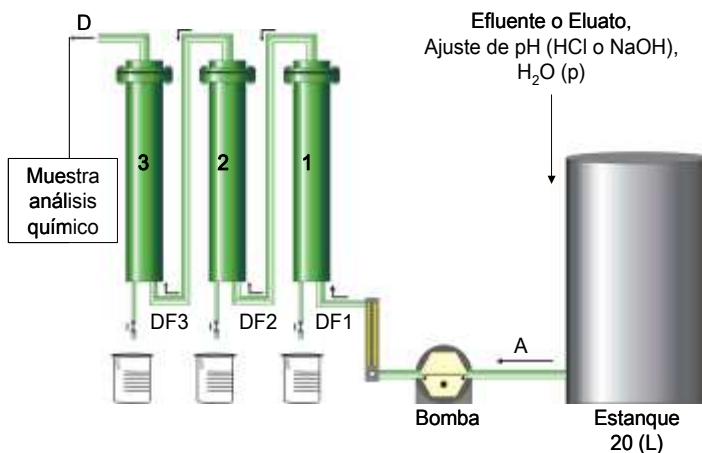
Se prepararon soluciones artificiales de cobre con el reactivo CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O de 99% de pureza (Fluka). El reactivo fue disuelto en 300 mL de agua desmineralizada, mediante agitación en un agitador magnético marca Thermoline Modelo Nova. Posteriormente se prepararon soluciones de cobre para cada prueba, ajustándose el pH de la solución con NaOH y HCl, ambos de pureza analítica.

## 2.3. Pruebas batch

Se colocaron 4 gramos de zeolita en 200 mL de solución sintética de cobre, la cual presentaba una concentración inicial del orden de 20 mg/L. La solución fue agitada durante un tiempo determinado aplicando una velocidad de agitación de 400 rpm. Posteriormente, la solución fue filtrada en un papel Watman N°2 y se analizó químicamente por cobre.

## 2.4. Pruebas en columnas empaquetadas

Tres columnas de acrílico transparente de 50 mm de diámetro y 29 cm de largo conectadas en serie (figura 1), se cargaron con 1000 g de zeolita y se hizo pasar un flujo volumétrico de solución de cobre de concentración conocida (18 a 20 mg/L). Una vez estabilizado el flujo de la solución, se tomaron muestras en las descargas de cada una de las columnas en forma simultánea, de acuerdo a los tiempos programados. Las soluciones recolectadas en las columnas, se filtraron en papel Watman N°2 y se analizaron químicamente por cobre. Por otra parte, para evitar el arrastre de partículas finas en las columnas empaquetadas, las pruebas fueron realizadas con material de tamaño comprendido entre -30 y +50 mallas ASTM.



**Figura 1.** Sistema de columnas empaquetadas.

## 2.5. Determinación del perfil de saturación de la zeolita con cobre

La experiencia se desarrolló en las columnas empaquetadas cargadas con 1000 gramos de zeolita. Las columnas se alimentaron con una solución de cobre de 19,67 mg/L y el lecho se fue saturando a medida que aumentaba el volumen de la solución alimentada. Las muestras para análisis químico fueron tomadas en el flujo final de descarga de las columnas empaquetadas, en los siguientes tiempos: 10, 20, 30, 40, 50, 60 minutos y 2, 3, 4, 6, 9, 11, 13, 26, 39 y 51 horas.

## 2.6. Ciclos de remoción y elución

Los ciclos estudiados consistían de tres etapas de remoción y la respectiva elución. Las columnas se cargaron con 1000 g de zeolita de granulometría  $-30 +50$  mallas ASTM. A continuación se conectó el sistema de columnas y se hizo fluir un flujo constante de 0,04 L/min de solución de cobre de 20 mg/L a pH 5. Posteriormente, el sistema se ajustó durante 10 minutos y se procedió a tomar muestras de solución final de cobre a la salida de las columnas, en tiempos de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180 y 240 minutos. Las muestras recolectadas fueron analizadas por cobre. Se realizaron tres ciclos de remoción y elución. En el primer ciclo se utilizó zeolita no regenerada, mientras que en el segundo y tercer ciclo se empleó zeolita regenerada una vez y dos veces respectivamente, con NaCl. Los ensayos de elución, los cuales fueron realizados con el propósito de regenerar la zeolita y recuperar el cobre obtenido en la etapa de remoción, se efectuaron en las mismas columnas cargadas con zeolita, haciéndose circular una solución de NaCl al 10% y regulando el pH a 5 con HCl. Iniciada la regeneración de la zeolita se tomaron muestras de solución a la salida de las columnas en diferentes tiempos y se analizaron por cobre.

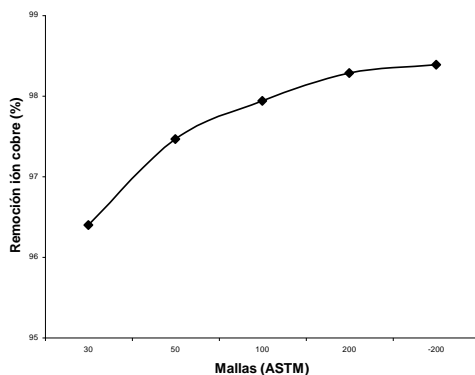
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Pruebas batch

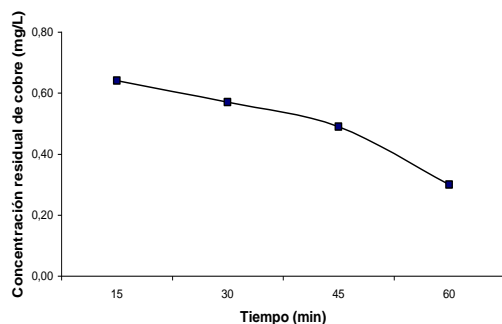
Pruebas batch preliminares mostraron que la remoción de cobre aumentaba al incrementarse el pH, alcanzándose los mejores resultados en el rango de pH 5,0 – 5,4.

En la figura 2 se muestran los resultados de la remoción de cobre en función del tamaño de partícula de la zeolita, a pH 5 y con una concentración inicial de cobre de 20 mg/L. Se observa que a medida que disminuye el tamaño de la zeolita la remoción de cobre se incrementa muy levemente, así, la remoción de cobre aumenta de 96,4 a 98,4% al variar la granulometría de la zeolita de +30 a –200 mallas ASTM, respectivamente.

El efecto del tiempo de contacto de la solución de cobre con la zeolita sobre la concentración residual de cobre en pH 5,1 y empleando mineral de tamaño  $-30 +50$  mallas ASTM, se muestra en la figura 3. Se observa que a medida que aumenta el tiempo de contacto hay una disminución de la concentración de cobre, alcanzándose valores de 0,64 y 0,30 mg/L a los 15 y 60 minutos de contacto, respectivamente.



**Figura 2.** Remoción de cobre en función del tamaño de las partículas de zeolita..



**Figura 3.** Concentración residual de cobre en función del tiempo de contacto.

### 3.2. Pruebas en Columnas Empaquetadas

La remoción de cobre en función del tiempo de contacto de la solución en las columnas, trabajando en pH 5 con diferentes flujos de solución, se presenta en la figura 4. Se aprecia que la remoción de cobre disminuye al aumentar el tiempo de contacto y a medida que se incrementa el flujo de la solución de cobre. Así, utilizando un flujo de 0,04 L/min se alcanzan remociones de cobre de 99,5% en todos los tiempos aplicados, también se obtienen buenos resultados con un flujo volumétrico de 0,12 L/min, alcanzándose a los 10 y 60 minutos remociones de cobre del orden de 99,5% y 86,4%, respectivamente. Sin embargo, al trabajar con un flujo de 1,51 L/min las remociones de cobre obtenidas son del orden de 24,3% (10 min) y de 14,6% (60 min). Han et al. [10] trabajando con zeolita cubierta con óxido de manganeso señalaron que al incrementar el flujo de solución en la columna la capacidad de captación de los iones Cu (II) y Pb (II) disminuía y la eficiencia de remoción de estos iones también bajaba. Por otra parte, a menores flujos de efluente la sorción de los iones Cu (II) y Pb (II) aumentaba produciéndose una mayor remoción de los iones en el lecho fijo de la columna.

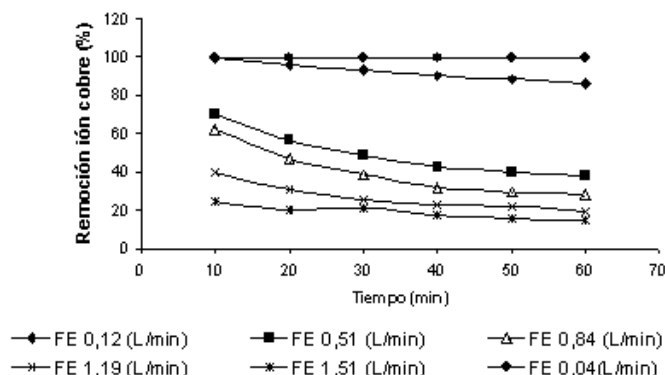


Figura 4. Remoción de cobre en función del tiempo de contacto para diferentes flujos de solución.

En la figura 5 se presenta el efecto del tiempo de contacto de la solución con la zeolita aplicando un flujo de solución de cobre de 0,04 L/min en pH 5,3. Se observa que desde los 10 minutos hasta los 120 minutos la remoción se mantiene en valores superiores a 99,9%, sin embargo, hay una disminución en la remoción de cobre para 98,5% y 84,4% a los 180 y 240 minutos de contacto, respectivamente.

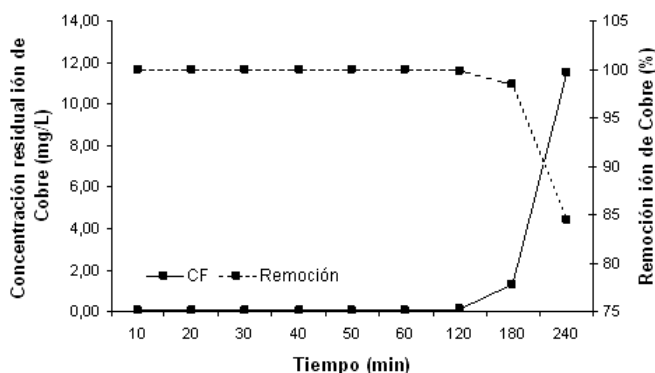


Figura 5. Efecto del tiempo de contacto.

En la figura 6 se muestra el perfil de saturación de la zeolita en función del volumen de solución de cobre tratado, aplicando un flujo de 0,04 L/min en pH 5,4. Se observa que el punto de saturación ( $P_s$ ), donde la zeolita no puede captar más iones de cobre, se alcanza cuando se tratan 83 L de solución. En la misma figura, se aprecia que el punto de quiebre ( $P_0$ ), aquel en el cual la zeolita disminuye su capacidad de remoción de iones cobre en forma notoria, se obtiene al tratar un volumen de solución del orden de 5 L.

En la tabla 2 se muestran los resultados de la remoción de cobre para tres ciclos de remoción y elusión, la concentración inicial de cobre para el primer y segundo ciclo fue de 20,20 mg/L mientras que en el tercer ciclo fue de 18,24 mg/L. Se observa que al utilizar zeolita del primer ciclo (no regenerada) la remoción de cobre a los 10 minutos de tratamiento alcanza un valor de 99,99%, sin embargo, a los 240 minutos (10 L de solución tratados) la remoción cae notoriamente para 84,42%. Por otra parte, con la zeolita del segundo ciclo (regenerada 1 vez con NaCl al 10%) se obtiene una remoción de 99,78% y de 99,11% a los 10 y 240 minutos, respectivamente. Finalmente, la tabla muestra que al emplear zeolita regenerada 2 veces (tercer ciclo) se alcanza a los 10 minutos una remoción de cobre de 99,38% y a los 240 minutos de tratamiento una extracción de 98,34%. Se observa que la zeolita puede ser regenerada exitosamente con NaCl al 10% mejorando la remoción

de iones cobre al ser modificada (segundo y tercer ciclo), si se le compara con la zeolita no modificada (primer ciclo). De acuerdo a los resultados obtenidos de desorción y regeneración usando solución de NaCl, se podría señalar que el intercambio iónico sería un mecanismo importante en la desorción de Cu (II) desde zeolita, lo cual estaría de acuerdo con lo reportado en la literatura [10, 11, 12]. La regeneración del material adsorbente es de importancia crucial desde el punto de vista económico [12]. En los estudios realizados por Han et al. [11] utilizando columna de zeolita cubierta con óxido de hierro, concluyeron que los iones cobre eran fácilmente desorbidos usando una solución de 1 mol/L HCl y la zeolita podía ser reutilizada eficientemente para la remoción de Cu (II) desde soluciones acuosas. Por otra parte, utilizando solución de HNO<sub>3</sub>, iones de cobre y de plomo fueron desorbidos fácilmente desde zeolita cubierta superficialmente con óxido de manganeso [10].

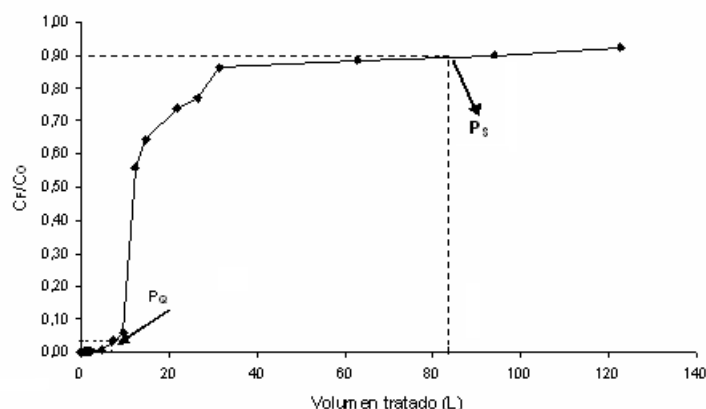


Figura 6. Perfil de saturación de la zeolita en función del volumen tratado.

Tabla 2. Remoción de cobre en los tres ciclos de remoción y elución.

Tiempo (min)	Volumen tratado (L)	Remoción primer ciclo (%)	Remoción segundo ciclo (%)	Remoción tercer ciclo (%)
10	0,80	99,99	99,78	99,38
20	1,20	99,98	99,76	99,36
30	1,60	99,97	99,74	99,33
40	2,00	99,96	99,73	99,31
50	2,40	99,94	99,71	99,28
60	2,80	99,93	99,69	99,25
120	5,20	99,82	99,56	99,04
180	7,60	98,47	99,38	98,74
240	10,00	84,42	99,11	98,31

#### 4. CONCLUSIONES

La zeolita natural proveniente de la Región del Maule, Chile, compuesta mineralógicamente por las especies clinoptilolita, heulandita, mordenita; presentó excelentes resultados al ser utilizada en la remoción de iones cobre desde soluciones.

Las pruebas batch iniciales realizadas en este trabajo, mostraron que al disminuir la granulometría de la zeolita se mejora la extracción de iones cobre desde la solución. Sin embargo, los experimentos realizados posteriormente en columnas empaquetadas, debieron realizarse con material de tamaño comprendido entre -30 y +50 mallas ASTM, ya que este rango granulométrico

presentó las mejores condiciones de operación en las columnas, evitándose, de esta forma, el arrastre de partículas finas producido por el flujo de solución.

Al trabajar en columnas empaquetadas con diferentes flujos volumétricos de solución, se obtuvieron remociones de cobre del orden del 99,5% al aplicar flujos de 0,04 y 0,12 L/min. Por otra parte, cuando se incrementaron los flujos de solución a través de estas columnas y los tiempos de contacto de la solución con la zeolita, la extracción de cobre disminuyó.

El punto de saturación de la zeolita se alcanzó en 34,6 horas consiguiéndose tratar del orden de los 83 L de solución, mientras que el punto de quiebre ocurrió a las 4,2 h cuyo volumen de solución tratada fue cercano a los 5 L.

Finalmente, debe señalarse que la zeolita después de ser utilizada puede ser regenerada y, por lo tanto, puede ser nuevamente empleada en la remoción de iones cobre. La regeneración de zeolita se efectuó aplicándole una solución de NaCl, liberándola, de esta forma, de los iones cobre sorbidos. Después de este tratamiento la zeolita pudo ser reutilizada nuevamente, mejorando su capacidad de captación de iones cobre.

## REFERENCIAS

1. H. Zamzow, B. Eichbaum, K. Sandgren and D. Shanks, "Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites"; Separation Science and Technology, Vol. 25 (1990), p. 1555-1569.
2. T. Olin and R. Bricka, "Zeolite : A single-use sorbent for the treatment of metals-contaminated water and waste streams"; Mining Engineering, nov. (1998), p. 61-67.
3. H. Kurama and M. Kaya, "Removal of heavy metals from wastewater with Bigadic (Turkiye) clinoptilolite"; The Minerals, Metals & Materials Society (1995), p. 113-125.
4. M. Rupp, "Utilização de zeolitas no tratamento de efluentes inorgânicos". Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (1996), 239.
5. A. Estupiñan, D. Sarmiento y A. Belalcázar de Galvis, "Remoción de cobre y níquel por intercambio iónico con una zeolita natural"; Revista Colombiana de Química, Vol. 27 (1998), N°1, p. 1-13.
6. M. Panayotova, "Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite"; Waste Management, Vol. 21, N° 7 (2001), p. 671-676.
7. V. Cagin, N. Morali, and I. Imamoglu, "Use of natural mineral for the removal of copper and nickel from aqueous solutions to reduce heavy metal content of precipitation sludges"; Journal of Residuals Science & Technology, Vol. 4, N° 1 (2007), p. 45-54.
8. S. Pergher, M. Caovilla, C. Detoni and N. Machado, "Removal of copper (II) from aqueous solution on nax zeolite. Effect of particle size"; Química Nova, Vol. 28, N° 3(2005) , p. 397-401.
9. C. Cabrera, C. Gabaldon and P. Marzal, "Sorption characteristics of heavy metal ions by natural zeolite"; Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 80, N° 4 (2005), p. 477-481.
10. R. Han, W. Zou, H. Li, Y. Li and J. Shi, "Copper (II) and lead (II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite"; J. Hazard. Mater. Vol. 137 (2006), p. 934-942.
11. R. Han, L. Zou, X. Zhao, Y. Xu, F. Xu, Y. Li and Y. Wang, "Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column"; Chemical Engineering Journal, Vol. 149, N° 1-3 (2009), p. 123-131.
12. R. Han, J. Zhang, W. Zou, H. Xiao, J. Shi and H. Liu, "Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column"; J. Hazard. Mater., Vol. 133 (2006), p. 262-268.