

Zeolita natural tipo clinoptilolita acondicionada con hierro

Garay-Rodríguez Maritza¹, Sampedro-Duran Javier¹, Rangel-Contreras Verónica¹, Mugica-Álvarez Violeta², Torres-Rodríguez Miguel²

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: gam@uam.azc.mx

Recibido:

19/julio/2019

Aceptado:

17octubre/2019

Palabras clave:

Zeolita natural,
clinoptilolita, hierro

Keywords:

Natural zeolite,
clinoptilolite, iron

RESUMEN

En el suelo de la República Mexicana se encuentra una gran variedad de materiales zeolíticos, los cuales se consideran materiales locales de fácil adquisición y económicos que se han usado en un sinnúmero de aplicaciones, dadas las propiedades que tienen este tipo de materiales cristalinos. En el presente trabajo se presenta el acondicionamiento de dos zeolitas naturales mexicanas, tipo clinoptilolita de dos estados de la República Mexicana: Oaxaca y Guanajuato. Las zeolitas se acondicionaron con hierro por el método de precipitación-impregnación a partir de una solución de nitrato de hierro. Las zeolitas se caracterizaron por los métodos de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Químico Elemental (SEM/EDS), Espectroscopía Raman y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), y estos resultados mostraron que el acondicionamiento con hierro fue bueno para ambas zeolitas naturales. Dichos materiales se pretenden usar en un futuro, como adsorbentes de especies contaminantes en agua.

ABSTRACT

On the floor of the Mexican Republic there is a great variety of zeolitic materials, which are considered easy-to-buy and cheap local materials that have been used in countless applications, given the properties of this type of crystalline materials. This paper presents the conditioning of a natural Mexican zeolite (clinoptilolite type) from two states of the Mexican Republic: Oaxaca and Guanajuato. The zeolite was conditioned with iron by the precipitation-impregnation method from an iron nitrate solution. The zeolites were characterized by the methods of X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Elemental Chemical Analysis (SEM/EDS), Raman Spectroscopy and Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR) and these results showed that iron conditioning was good for both natural zeolites. These materials are intended to be used in the future, as adsorbents of water-polluting species.

Introducción

Las zeolitas son minerales compuestos por aluminio y silicio principalmente, su estructura cristalina está basada en una red tridimensional con SiO₄ en forma tetraédrica, compartiendo sus cuatro oxígenos con los tetraedros adyacentes. Sus propiedades más importantes son: alta superficie por su estructura porosa debida al diámetro tan pequeño de sus poros (del orden de Å) y su alta capacidad de intercambiar cationes situados en sus poros, estas características proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas. En especial, las zeolitas naturales son aluminosilicatos de Na, K y Ca entre otros, con más de 40 especies diferentes, entre las cuales destacan la clinoptilolita, chabasita, filipsita y mordenita que son las más utilizadas por sus propiedades (Olguín 2007).

En México existen grandes yacimientos de zeolitas naturales en su mayoría del tipo clinoptilolita, debido a que el 50% del territorio nacional está formado por secuencias volcánicas del tipo plioceno, las cuales afloran extensivamente en estados del noroccidente (Sonora, Sinaloa, Chihuahua, Durango) y occidente de México (Jalisco y Nayarit), en México central (Zacatecas, Guanajuato, San Luis Potosí, Querétaro, Hidalgo) y sur de México (Guerrero, Oaxaca) (Ortiz 2001).

Por otra parte, el hierro se produce como Fe (II) y Fe (III) en diversas formas minerales, incluidos los óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos. La mayoría de los minerales de óxido de hierro, como la goetita (α -FeOOH), la hematita (α -Fe₂O₃) y la magnetita (Fe₃O₄) son termodinámicamente estables en los sistemas naturales, mientras que otros pueden designarse solo como intermedios, como la ferrihidrita (Fe₅HO₈·4H₂O), maghemita (γ -Fe₂O₃). Dado que estos minerales de óxido de hierro son abundantes en la naturaleza, se consideran una alternativa de bajo costo para el tratamiento de agua contaminada con especies químicas.

Sobre la base del proceso de remediación química, las tecnologías basadas en hierro se pueden dividir en dos grupos superpuestos; el primero es cuando el hierro actúa como adsorbente, coprecipitante, o agente inmovilizante y el segundo, cuando el hierro se comporta como un reductor (los contaminantes en un estado oxidante inferior o se usa como donante de electrones), el problema es su baja área superficial específica (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Pero si se combinan las propiedades de una zeolita natural, con alta superficie específica, con especies del óxido de hierro, fase activa, se podría contar con un material con propiedades mejoradas promoviendo un efecto sinérgico entre ambos materiales que puede ser usado como material adsorbente o como catalizador para,

por ejemplo, el tratamiento de aguas residuales contaminadas con especies químicas. Es por eso que en este trabajo se presenta la preparación de un material compuesto por una zeolita natural y especies de óxido de hierro por el método de precipitación-impregnación.

Metodología

Síntesis

Las zeolitas naturales correspondientes a dos estados de la República Mexicana, una de Oaxaca (ZCC) y la otra de San Luis Potosí (ZCS), se molieron y tamizaron en un tamizador mecánico de la marca Palmer con una malla No. 16 (mesh 14) (norma ASTM-E-11-09), posteriormente se lavaron con agua desionizada hasta la obtención de agua transparente, para asegurar la eliminación de impurezas y material soluble presente, después pasaron a una etapa de secado a 100°C durante 24 h, en una estufa de vacío. Las zeolitas se pre-trataron por intercambio iónico con una solución preparada con NaCl (99.95 %) a una concentración 2 M, en una relación de 80 g de zeolita natural con 800 mL de solución, se mantuvo una agitación constante, en un rotavapor a temperatura ambiente por un tiempo de 24 h, para la obtención de zeolitas en forma sódica (ZCC-Na y ZCS-Na), finalmente se lavaron varias veces para eliminar los iones cloruro presentes (verificados mediante el ensayo con AgNO₃) y luego se secaron en la estufa a 100°C durante 24 h. Las zeolitas sódicas, se acondicionaron con nitrato de hierro (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Sigma-Aldrich ≥98%) por el método de precipitación-impregnación, usando hidróxido de amonio (NH₄OH, EM Science) como agente precipitante. Para la impregnación fue necesario solo mojar la zeolita sin inundarla, por lo que para el acondicionamiento de 12 g de zeolita se pesaron 12 g de solución de hierro 0.5 M y se le adicionaron 20 gotas de NH₄OH diluido (1:1) con agua desionizada, la solución se colocó en un ultrasonido hasta disolver el precipitado formado. La solución se colocó por goteo sobre la zeolita y nuevamente se sometió a vibraciones de ultrasonido (15 min), para asegurar una buena impregnación de la solución de hierro en la zeolita. Finalmente, se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h, seguido de un secado a 100°C por 24 h, para eliminar el exceso de solución de hierro en la superficie de la zeolita, se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado fuera transparente y nuevamente se secó a 100°C por 24 h.

Caracterización

Los materiales se caracterizaron por las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Químico Elemental (SEM/EDS), Espectroscopía Raman y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).

Resultados y discusión

Difracción de Rayos X

En la figura 1, se muestra la imagen de la identificación de la muestras ZCC y ZCS ambas con Fe, las fases cristalinas que se han logrado identificar en los materiales naturales destacan la heulandita, seguida de la clinoptilolita cálcica, y en mucho menor proporción se ha identificado cuarzo, anortita la cual es un aluminosilicato de calcio, microclina que es un tectosilicato perteneciente al grupo de los feldespatos, annita que es un filosilicato en la familia de las micas, cristobalita la cual es un polimorfo del cuarzo, lo que significa que es un óxido de silicio (García y Velázquez, 2005).

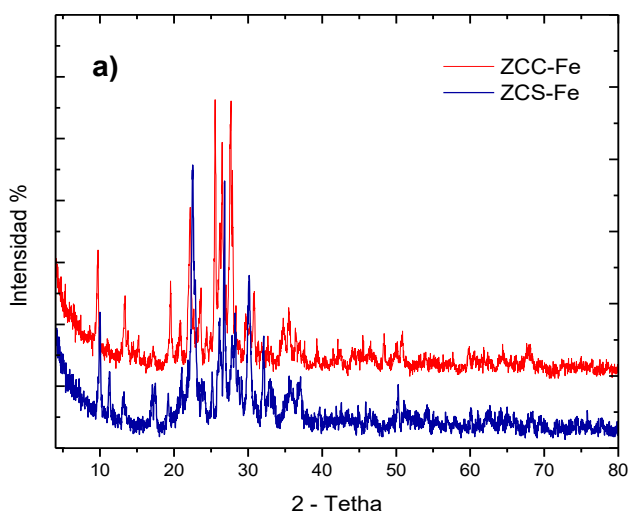
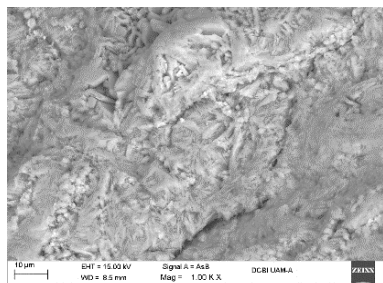


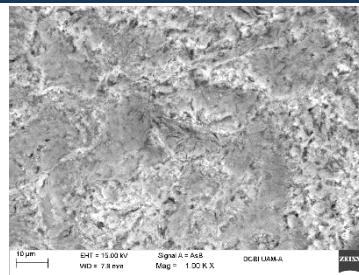
Figura 1. XRD de las muestras ZCC-Fe y ZCS-Fe.

Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 2a, se presenta el análisis SEM con detector de electrones retrodispersados para ambas zeolitas. En la figura 1a, la micrografía de la zeolita ZCC y se observan cristales con morfologías irregulares con caras planas, bordes lisos y de tamaños heterogéneos, propios de una zeolita natural y, en la figura 2b, se presenta la micrografía de la zeolita ZCS-Fe con recubrimiento con Fe (zona más brillante) de forma homogénea.



(a)

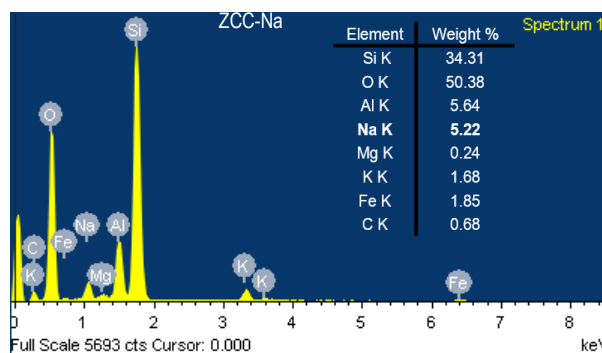


(b)

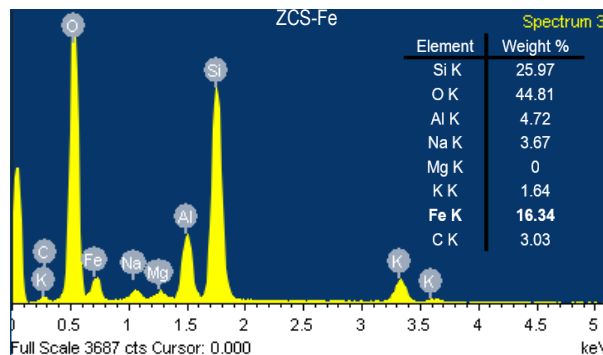
Figura 2. Micrografías por SEM (a) ZCC-Na, (b) ZCS-Fe.

Análisis elemental

El análisis elemental nos da la composición de la zeolita natural y de la zeolita acondicionada con hierro, y en la figura 3, se presentan los porcentajes en peso de cada una de ellas, junto con su espectro.



(a)



(b)

Figura 3. Análisis elemental por SEM/EDS (a) ZCC-Na, (b) ZCS-Fe.

Espectroscopia Raman

Como se puede observar en la figura 3, el espectro Raman de la muestra y el patrón son muy semejantes, esto corrobora la información obtenida anteriormente en el análisis XRD del tipo de zeolita con el que está trabajando,

en el espectro se observan que los picos ubicados en 127, 142, 260, 326, 405, 479, 619 y 798 cm^{-1} pertenecen a la clinoptilolita, mientras que los picos cercanos a 195 cm^{-1} y 460 cm^{-1} son atribuidos al cuarzo y el pico en torno a 509 cm^{-1} se atribuye a un mineral del grupo de los feldespatos llamado microclina.

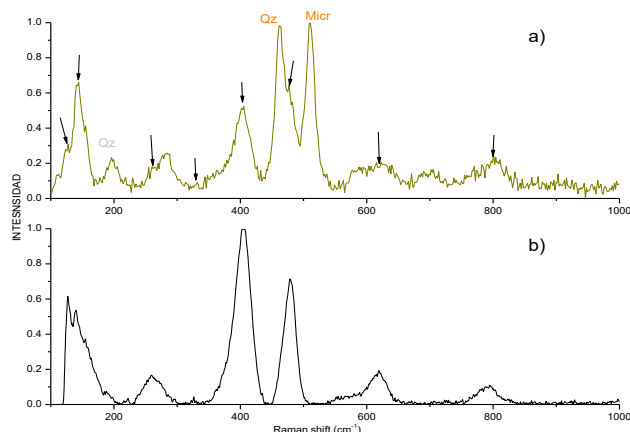


Figura 4. Espectro Raman: a) Muestra ZCC; b) Patrón para la Clinoptilolita.

Espectroscopia de Infrarrojo

En la figura 5, se presentan los espectros de FTIR y se observa que las muestras están ligeramente hidratadas por la presencia de las bandas que aparecen alrededor de 3600, 3400 y 1630 cm^{-1} (grupo OH). Las bandas que aparecen alrededor de 1050, 790 y 450 cm^{-1} corresponden a bandas características de la estructura zeolítica, a 1012 cm^{-1} corresponde a una vibración interna del modo de estiramiento del tetraedro TO_4 , y las bandas a 796 y 469 cm^{-1} corresponden a la vibración externa del modo de estiramiento del enlace O-T-O (Díaz-Nava, et al., 2002; Mozgawa, et al., 2011). Esto corrobora que la estructura de la zeolita no se modifica con el tratamiento de acondicionamiento llevado a cabo.

En la región 780-520 cm^{-1} se observa que existen bandas que son relacionadas con la interacción del metal hierro en la estructura de las zeolitas (Sun, et al., 2011; Galván-Ruiz y Velázquez-Castillo, 2011; Caraguay, 2017), con lo cual se demuestra que si se tienen un material con propiedades mejoradas promoviendo un efecto sinérgico entre ambos materiales, la zeolita natural, con alta superficie específica, y especies del óxido de hierro, fase activa, y dicho material con propiedades mejoradas puede ser usado como material adsorbente, para remover especies químicas de agua contaminada, dado que la hematita (Fe_2O_3) es la especie de hierro que proponen como un buen adsorbente (Jeong et al., 2007) y que podría ser útil y efectivo para sistemas de tratamiento de agua domésticos o comerciales a pequeña escala.

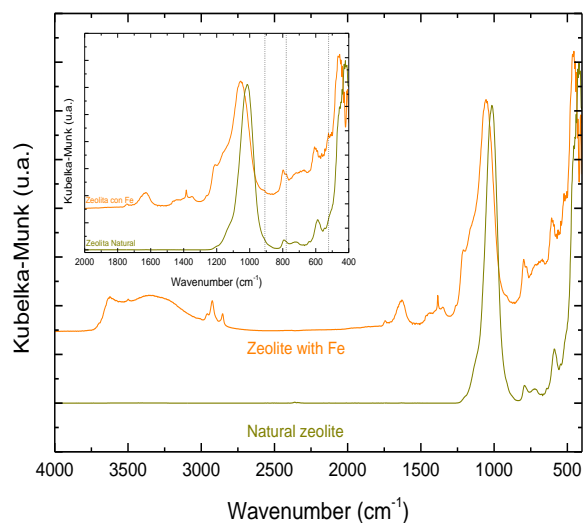


Figura 5. Espectro FTIR: a) Muestra ZCC; b) ZCS-Fe.

Conclusiones

Los resultados de XRD, RAMAN y FTIR, primeramente, permitieron corroborar que las zeolitas naturales empleadas en este estudio están constituidas principalmente por la fase cristalina tipo clinoptilolita, y por otra parte, el SEM/EDS y FTIR han demostrado que los métodos de acondicionamiento de las zeolitas naturales permitieron generar un material con un alto contenido de óxido de hierro, que como ya se mencionó, dicha especie bien dispersada puede ser usado como material adsorbente y con propiedades ideales para la eliminación de especies químicas del agua contaminada. Esta investigación muestra la preparación de una zeolita natural acondicionada con Fe con propiedades de adsorbente y/o catalíticas y de bajo costo.

Agradecimientos

Garay, Sampedro y Rangel agradecen a Conacyt por la beca de posgrado y los autores.

Referencias

- García D. M. y Velásquez M. C. (2004). Zeolitas de Oaxaca: Características Mineralógicas y Morfológicas. Oaxaca.
- Caraguay, D. E. (2017). Evaluation of Phosphate and Ammonium Removal and Valorization from Urban Waste Waters by Impregnated Metal Hydrated Oxides Inorganic Natural Zeolites. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.
- Díaz-Nava C., Olgún M. T., & Solache-Ríos M. (2002). Water Defluoridation by Mexican Heulandite-Clinoptilolite. *Separation Science and Technology*, 37(13), 3109-3128.

Galván-Ruiz M., & Velázquez-Castillo R. (2011). Cal, un antiguo material como una renovada opción para la construcción. *Ingeniería Investigación y Tecnología* Vol. XII, Núm. 1, 93-102.

Jeong Y., Fan M. Singh S., Chuang C. L., Saha B. y Leeuwen J. H. (2007) *Chem. Eng. Processing Process Intensification*, 1030 1039.

Mozgawa W., Król M., & Bajda, T. (2011). IR spectra in the studies of anion sorption on natural sorbents. *Journal of Molecular Structure* 993, 109-114.

Olguín Ma. T. (2007). Zeolitas características y propiedades. *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*, Depto. de Química, A. P., México

Ortiz L. E. (2001). Criterios y especificaciones concernientes a la exploración y valoración de minerales en la República Mexicana. *Dirección de Recursos Minerales. Gerencia de Recursos humanos*. México

Smedley P. L y Kinniburgh D. G. (2002). *Applied Geochemistry*, 517 568.

Sun Y., Fang Q., Dong J., Cheng X., & Xu J. (2011). Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination* 277, 121-127.