

ESTUDIO PRELIMINAR DE UNA CHABAZITA EN LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO-CROMO

Preliminary study of a chabazite in the removal of methylene blue-chromium

EPISTEMUS

ISSN: 2007-8196 (electrónico)

ISSN: 2007-4530 (impresa)

Juana Alvarado Ibarra¹
Elizabeth Olmos Alba²
Silvia Elena Burruel Ibarra³
Ramón Alfonso Moreno Corral⁴

Recibido: 22/12/2020

Aceptado: 06/04/2021

Publicado: 25/05/2021

DOI: <https://doi.org/10.36790/epistemus.v14i28.120>

Autor de Correspondencia:
Dra. Juana alvarado ibarra
Correo: juana.alvarado@unison.mx

Resumen

Se usó una zeolita tipo chabazita en su forma natural (ZN) e intercambiada con KOH (ZT) para remover azul de metileno (AM) y cromo (Cr) en agua. Los materiales se caracterizaron por las técnicas de MEB-EDX y FT-IR. El proceso de remoción se realizó en pruebas batch, en un periodo de 1 a 5 h, utilizando una solución preparada a una concentración de 15 ppm de AM y 250 ppm de Cr. Para el análisis de remoción del AM se usó espectroscopia UV-vis, encontrándose que ZT tuvo una eficiencia de remoción del 95%, mientras que ZN del 90%. En cuanto al Cr se tuvo un máximo de adsorción de 20% en masa, la ZN lo presentó en la primera hora y la ZT a las 2 h. Se concluye que la chabazita del yacimiento de Divisaderos, Sonora, tanto en su forma natural como intercambiada, tiene potencial para usarse en el tratamiento de mezclas acuosas contaminadas con azul de metileno-cromo.

Palabras clave: zeolita, agua residual, azul de metileno-cromo.

Abstract

A chabazite type zeolite was used in its natural form (ZN) and exchanged with KOH (ZT) to remove methylene blue (MB) and chromium (Cr) in water. The materials were characterized by SEM-EDX and FT-IR techniques. The removal process was carried out in batch tests, in a period of 1 to 5 h, using a solution prepared at concentration of 15 ppm of MB and 250 ppm of Cr. For the MB removal analysis, UV-Vis spectroscopy was used, finding that ZT had a removal efficiency of 95%, while ZN of 90%. As for Cr, there was a maximum adsorption of 20% by mass, the ZN presented it in the first hour and the ZT at 2 h. It is concluded that the chabazite from the Divisaderos, Sonora deposit, both in its natural and exchanged form, has the potential to be used in the treatment of aqueous mixtures contaminated with methylene blue-chromium.

Keywords: zeolite, wastewater, methylene blue, chromium.

¹ Dra. Juana Alvarado Ibarra. Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, México, Correo: juana.alvarado@unison.mx

² Pasante de Ingeniería Química Elizabeth Olmos Alba. Tecnológico de Estudios Superiores San Felipe del Progreso, Estado de México, México, Correo: elize_1703@hotmail.com

³ Dra. Silvia Elena Burruel Ibarra. Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, México, Correo: silvia.burruel@unison.mx

⁴ Dr. Ramón Alfonso Moreno Corral. Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, México, Correo: ramonalfonso.moreno@unison.mx

INTRODUCCIÓN

La problemática de la contaminación del agua ha afectado de diversas formas la calidad de vida de la sociedad, impactando directamente en los sistemas naturales. Una de las principales fuentes de contaminación son las descargas de aguas residuales procedentes de los efluentes de industrias como la textil, la de curtimbres, la farmacéutica y la de pinturas, que traen consigo colorantes y metales pesados que se consideran peligrosos, ya que se ha encontrado en diversos estudios que, en el caso de los colorantes, promueven la reducción de oxígeno en el agua, lo que provoca anoxia en los peces y plantas [1]. En específico, el azul de metileno, también conocido como cloruro de tetrametilitionina, es un colorante heterocíclico aromático (figura 1) de color azul oscuro, soluble en agua, con gran capacidad para aceptar o donar iones de hidrógeno, por lo que posee propiedades redox, es de carácter inodoro y tiene alta estabilidad en el aire, además de ser identificado como un compuesto tóxico agudo [2].

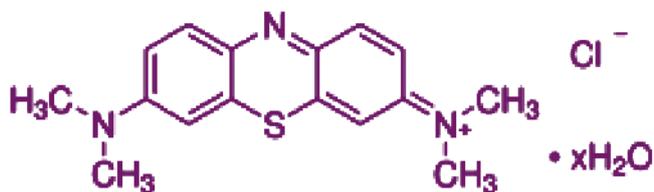


Figura 1. Molécula de azul de metileno.

Es sabido que los metales pesados son altamente tóxicos y su problemática radica en que no existen demasiados organismos vivos que presenten rutas de metabolización, ni tampoco se presenta fácil la degradación en el medio natural, debido a la limitada capacidad de los sistemas [3]. El cromo es uno de los metales tóxicos más peligrosos y se libera a través de efluentes de las industrias de fotografía, cuero, cerámica y vidrio, pigmentos, tintes, fungicidas y producción de aleaciones de Cr [4]. Aunque se sabe que el ion de cromo trivalente no es altamente

tóxico, es sabido que éste puede ser oxidado a su forma hexavalente bajo ciertas condiciones, lo cual representa un gran riesgo, por lo que las especies de cromo trivalente también requieren de estrategias para su tratamiento. La resiliencia de los metales pesados y el alto aporte de éstos por las actividades antrópicas hacen que se busquen tratamientos alternativos que no produzcan productos secundarios, de bajo costo, fácil de implementar y que no provoquen alteraciones en los ecosistemas [5].

Una de las técnicas de tratamiento más prometedoras y de bajo costo, es el uso de adsorbentes naturales como las zeolitas, cuya fórmula general se define como: $M_{x/n}Al_xSi_yO_{2(x+y)} \cdot wH_2O$ [6], son minerales compuestos por tetraedros formados por un catión de silicio o aluminio y cuatro átomos de oxígeno (figura 2), que posee propiedades de intercambio iónico, una de las propiedades más útiles que determina su capacidad para eliminar metales pesados del agua [7]. En México existen yacimientos de zeolitas con relativa abundancia, en Sonora se cuenta con chabazita, que es una de las 41 zeolitas naturales que esta moderadamente intemperizada, con la pureza y disponibilidad para considerarse fuente natural explotable [8].

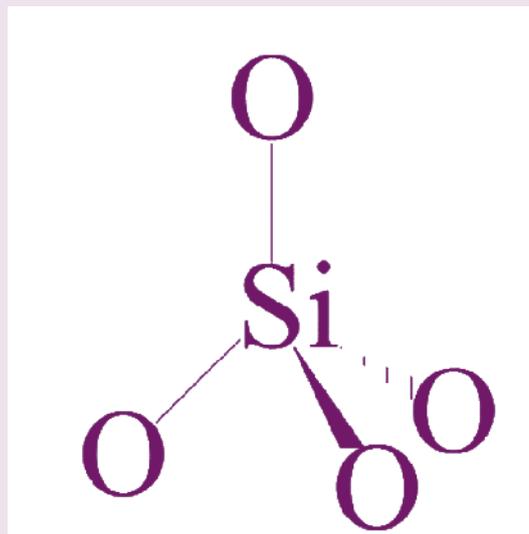


Figura 2. Estructura de una zeolita natural, formada por unidades tetraédricas de SiO_4 o AlO_4 .

Debido a que el tratamiento de aguas residuales que contengan de forma simultánea colorantes y metales pesados, usando zeolitas como adsorbentes ha sido escasamente estudiada, es que este estudio, con enfoque en la remediación ambiental, se basó en las características que tienen las zeolitas naturales para remover contaminantes, teniendo como objetivo principal, determinar la eficiencia de remoción de Cr (III) y del colorante AM de soluciones acuosas utilizando una chabazita natural, mismo que puede ser de gran importancia para la región que presente contaminación por colorantes y metales pesados.





MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Los materiales utilizados fueron: zeolita natural (ZN) tipo chabazita ($\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}]\text{H}_2\text{O}$), obtenida del yacimiento ubicado en el municipio de Divisaderos, Sonora, México en las coordenadas geográficas $29^\circ 41' 18.9''$ norte y $109^\circ 31' 53.1''$ oeste (figura 3). Hidróxido de sodio (KOH, Sigma Aldrich), azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, Sigma Aldrich), y cloruro de cromo (III) (CrCl_3 , Sigma Aldrich). Todos los reactivos fueron grado analítico sin purificación previa.



Figura 3 Ubicación del yacimiento de chabazita, coordenadas geográficas $29^\circ 41' 18.9''$ Norte y $109^\circ 31' 53.1''$ Oeste

Preparación de las zeolitas

La zeolita natural obtenida del yacimiento se trituroó y se pulverizó en un mortero de ágata, posteriormente se tamizó con una malla 100, hasta tener un tamaño de partícula de 150 μm . Posteriormente, la zeolita se lavó con agua destilada durante dos repeticiones y finalmente se secó por 2 h a una temperatura de 110°C y se almacenó en un desecador, siendo identificada como ZN.

Para la preparación de la zeolita intercambiada (ZT), se pesaron 6 gr de ZN y se colocaron en 50 mL de una solución de KOH 0.3 M, bajo agitación continua durante 3.5 h a 25°C . Después, se llevó a cabo la separación de la mezcla, utilizando el método de filtración por gravedad, usando papel filtro Whatman número 42. Posteriormente, el polvo obtenido fue lavado por triplicado con agua destilada y finalmente se realizó el secado de la muestra en aire a 100°C durante 1 h.

Caracterización de las muestras

La superficie morfológica de los polvos de zeolita obtenidos (ZN y ZT) fue analizada usando un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5410LV, Tokyo, Japan) equipado con un sistema INCA y un detector de microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDS, Oxford Instrument, UK) operado con un voltaje de aceleración de 20kV. Las muestras fueron recubiertas con una capa de oro (≈ 20 nm) para evitar la acumulación de carga durante el bombardeo de electrones. El análisis elemental de las muestras se realizó por EDS.

Se investigó la identidad química de los materiales obtenidos, por espectroscopia de infrarrojo (Espectrómetro ATR-FTIR Perkin-Elmer 1600) y pastillas de KBr. Cada muestra se escaneó a una resolución de 2 cm^{-1} en un intervalo de barrido de 400 - 4000 cm^{-1} . Los resultados fueron expresados en gráficos de transmitancia versus número de onda (cm^{-1}).

Las mediciones de absorbancia (Abs) de las muestras (ZN y ZT) fueron realizadas con un espectrofotómetro UV-Vis (Agilent Technologies 8453 series instrument) en un intervalo de 190 - 900 nm y se utilizaron celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.



Evaluación de las propiedades de remoción

El agua sintética se realizó a partir de CrCl_3 y $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, teniendo una solución en concentración de 250 ppm de Cr y 15 ppm de azul de metileno.

Para las pruebas de remoción, se pusieron en matraces Erlenmayer de 50 mL las muestras de ZN y ZT en relación de 1gr/30 mL. Las muestras fueron colocadas en un baño de agua de agitación recíproca (Marca Thermo Scientific modelo 25), a una temperatura de 25°C y agitación constante (100 rpm), por periodos de tiempo de 1 a 5 h, obteniendo diez muestras diferentes, identificadas como ZN1–ZN5 y ZT1-ZT5 (Tabla 1). Al término del tiempo de reacción, las soluciones se separaron del adsorbente por el método de filtración por gravedad y se secó la fase sólida a 100°C durante 6 h. La concentración residual del metal se analizó por EDS.

Para determinar la concentración residual del colorante, las soluciones se analizaron mediante colorimetría, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis marca Agilent 8453 a una longitud de onda de 610 nm. Previamente se realizó la curva de calibración de AM, se prepararon disoluciones de 0.5, 1, 2, 5, 10, 12 y 15 ppm en agua. En el ajuste de los datos experimentales se obtuvo un valor de $r^2 > 0.97$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los materiales

En la tabla 1 se presenta el análisis elemental por EDS, éste indica que hay una pequeña variación en la relación Si/Al. La composición elemental indicó también la presencia de O, C, Mg, Fe, Na y Ca. Así mismo, el análisis de la adsorción de Cr (III), mostró que se logró la remoción de Cr y que el tiempo de contacto entre el adsorbente y la solución (Cr-AM) fue significativo, dependiendo del tipo de adsorbente (ZN o ZT). Se puede observar que usando ZN el mayor porcentaje de cromo adsorbido fue con 1 h de reacción (ZN1), para ZT fue a las 2 h (ZT2). La razón de remoción de metal fue más alta en las primeras etapas debido al mayor número de vacantes en la superficie adsorbente, con el tiempo, el número de sitios de adsorción se redujo por la ocupación de los iones metálicos, lo que provoca un aumento de la fuerza repulsiva entre los iones Cr adsorbidos con la misma carga [9]. Los elementos químicos reportados, así como los resultados obtenidos para la relación Si/Al se encuentran entre los valores reportados en trabajos previos para la composición de una zeolita natural del tipo chabazita [10].

Tabla 1. Parámetros experimentales y análisis elemental por EDS

Muestras	Cantidades	Tiempo (h) de reacción con AM-Cr	Análisis elemental por EDS								
			Si/Al	Cr	O	Mn	Na	Mg	K	Ca	Fe
ZN	1 g zeolita/30 mL de solución AM-Cr	0	3.5	0	53.9	0.21	0.5	1.8	1.5	0.8	5.8
ZN1		1	3.8	20	24.7		0.3		0.1	0.3	0.2
ZN2		2	3.7	17	29.6		0.4	0.3	0.3	0.5	0.3
ZN3		3	3.9	17	34.3		0.3	0.3	0.4	0.6	
ZN4		4	4.1	11	13.8					0.1	
ZN5		5	4.5	10	50.3				0.6	0.2	0.5
ZT		0	4.1	0	35.2	0.32	0.4	1.8	2.9	0.8	4.4
ZT1		1	4.1	0	40.5			0.4	2.5	0.5	
ZT2		2	3.8	20	21.9			0.3	1.2	0.5	0.2
ZT3		3	3.9	17	29.2			0.3	1.1	0.4	0.2
ZT4	4	3.7	17	33.4			0.4	0.7	0.5		
ZT5	5	2	0	49.8			0.4	0.5	0.2	0.8	



El estudio de SEM se realiza para tener evidencia respecto a la presencia del cromo adsorbido durante los experimentos. En las figuras 4a y 4b se muestran ZN y ZT antes de la remoción, la zeolita presenta cristales irregulares y la morfología se ve afectada por el tratamiento con KOH, donde se observan pequeños agregados en la superficie y un aumento en la señal de K después del intercambio con KOH. La figura 4c y 4d muestra las imágenes después de la adsorción y reacción con la solución de AM-Cr, en los espectros de EDX se muestran cambios en la intensidad, asociada a los elementos presentes y confirma la presencia de cromo en las muestras.

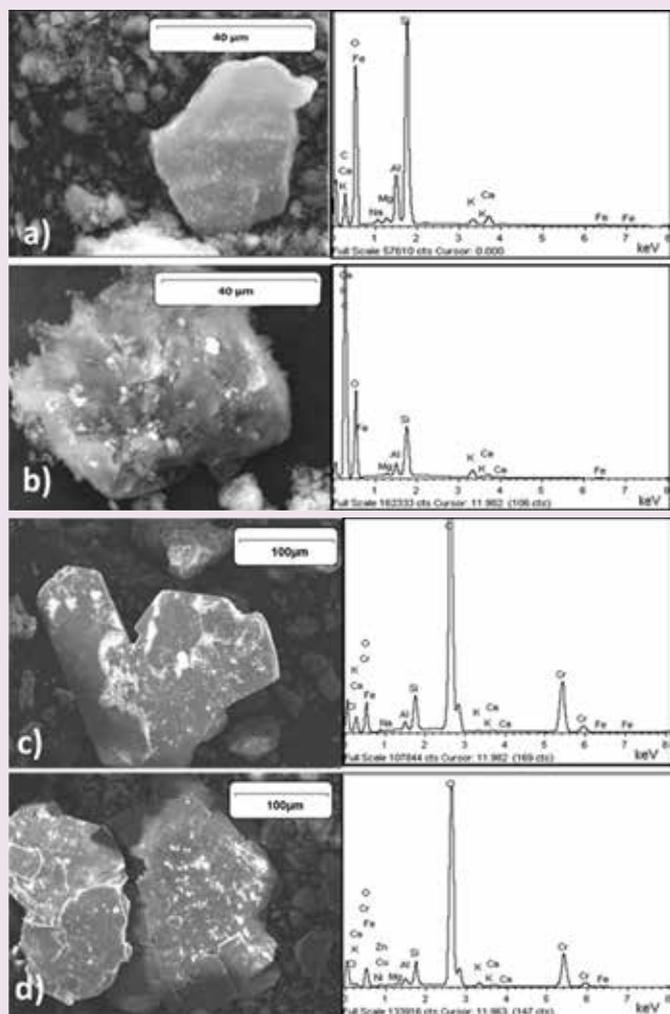


Figura 4. micrografías a 1500X de las muestras ZN y ZT antes de la remoción (a,b); y a 350X después de la reacción con AM-Cr (c,d). Análisis elemental por EDS respectivamente

En la figura 5 se presenta el espectro FT-IR de las muestras ZN1 y ZT2 que resultaron óptimas para la remoción bajo las condiciones de estudio. Las señales principales de las zeolitas se encuentran en el intervalo de 4000 – 900 cm^{-1} . Se pueden observar las siguientes

bandas: entre 1100 a 950 cm^{-1} pertenece a la especie Si-O-Al. Aproximadamente a 1000 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes a las vibraciones asimétricas del estiramiento del enlace T-O (T= Si o Al). La banda entre 3750 hasta 3450 cm^{-1} es atribuida a Si-OH y grupos hidroxilo. Las bandas en la región 3400-3600 cm^{-1} están asociadas a vibraciones O-H de agua en interacción por H enlazante con un átomo de oxígeno. La banda a 3689 cm^{-1} correspondería a agua coordinada con las cargas que compensan iones alcalinos. La presencia de agua no disociada es confirmada por la detección de una banda débil a 1600 cm^{-1} , la cual es característica de vibraciones para agua (HOH). El agua siempre se detectará sobre la superficie de esta zeolita, aunque presente una extensión muy pequeña. La banda en aproximadamente 1600 cm^{-1} muestra que no se ha llevado a cabo una deshidratación completa, datos similares a los reportados por [11].

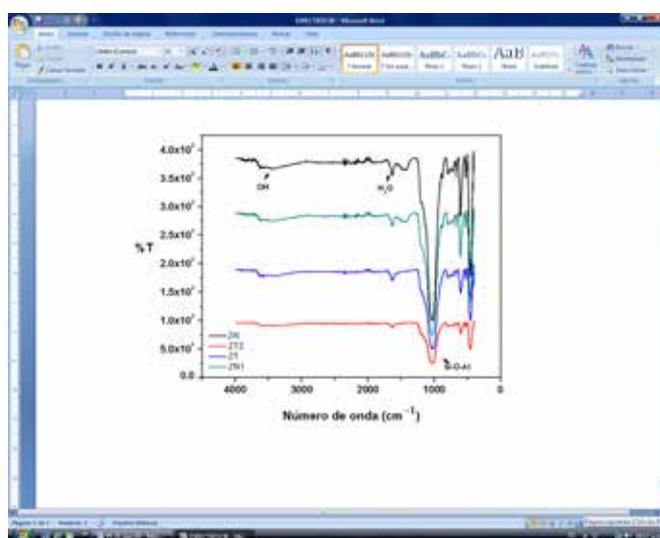


Figura 5. Imagen IR de la chabazita natural y tratada con KOH

Evaluación de la capacidad de remoción

Para determinar la concentración de AM no adsorbido después del tiempo de contacto, se usó la curva de calibración realizada con anterioridad. Los datos de absorbancia obtenidos a diferentes tiempos de contacto entre el adsorbente y la mezcla AM-Cr, usando diferentes λ , se encuentran resumidos en la tabla 2. Se evaluó la decoloración del AM de la mezcla AM-Cr en función del tiempo, en la figura 6 se muestran los datos que se obtuvieron de graficar los datos de la tabla 2 a 610 nm y la razón de decoloración del AM en presencia de los dos tipos de zeolita utilizadas. Se observa que para la ZT, la razón de decoloración va disminuyendo con el tiempo de reacción, siendo óptima la decoloración con 1 h de contacto; en cambio, se necesita más tiempo de contacto para el caso de ZN para obtener un mayor porcentaje de eliminación del colorante. La rápida adsorción del AM en la zeolita intercambiada, en comparación con la natural, ocurrió debido al mayor potencial de superficie de la ZT en

comparación con la ZN. El grado de adsorción estaría influenciado por el desarrollo de una carga dependiente del pH en los bordes, debido a las reacciones ácido-base de los grupos de la superficie, proporcionando sitios de afinidad para la adsorción de AM; con el tratamiento de KOH, la zeolita se carga con grupos funcionales hidroxilos (OH⁻) en la superficie, aumentando la adsorción del AM [12]. Por los valores máximos de remoción se tiene que ZT presenta una eficiencia de 95% a las 4 h, mientras que ZN a las 5 h presenta una eficiencia de remoción de 90%. En la tabla 3 se presentan los valores residuales de cromo y color y su comparación con la normatividad mexicana.

Tabla 2. Absorbancia (ABS) en función del tiempo de contacto con AM-Cr

Tiempo de reacción (h)	246 nm- ABS		292 nm- ABS		610 nm- ABS		665 nm- ABS	
	ZT	ZN	ZT	ZN	ZT	ZN	ZT	ZN
5	0.4219	0.4961	0.3522	0.3285	0.2246	0.0588	0.2154	0.0468
4	0.1360	0.8107	0.0876	0.5393	0.0173	0.0926	0.0147	0.0713
3	0.1860	1.1025	0.1306	0.7509	0.0443	0.1404	0.0399	0.1087
2	0.1497	1.0900	0.0557	0.7504	0.0482	0.1467	0.0046	0.1191
1	0.0945	3.3642	0.0558	2.4479	0.0083	0.5531	0.0066	0.4312

Tabla 3. Valores de AM y Cr emitidos al final de este estudio y su comparación con la normatividad mexicana aplicable

Especie/ Norma	PROY-NOM-001- SEMARNAT-1996 [13]		NOM-002- SEMARNAT-1996 [14]		PROY-NOM-127-SSA1-2017 [15]	Máximo emitido en este estudio	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo		ZN	ZT
Cr	0.5 mg/L	1.5 mg/L	0.5 mg/L	1.0 mg/L	0.05 mg/L	25 ppm	12.5 ppm
Color	Pureza del 15%		Sin dato	Sin dato	15 UC	0.8 ppm	0.6 ppm

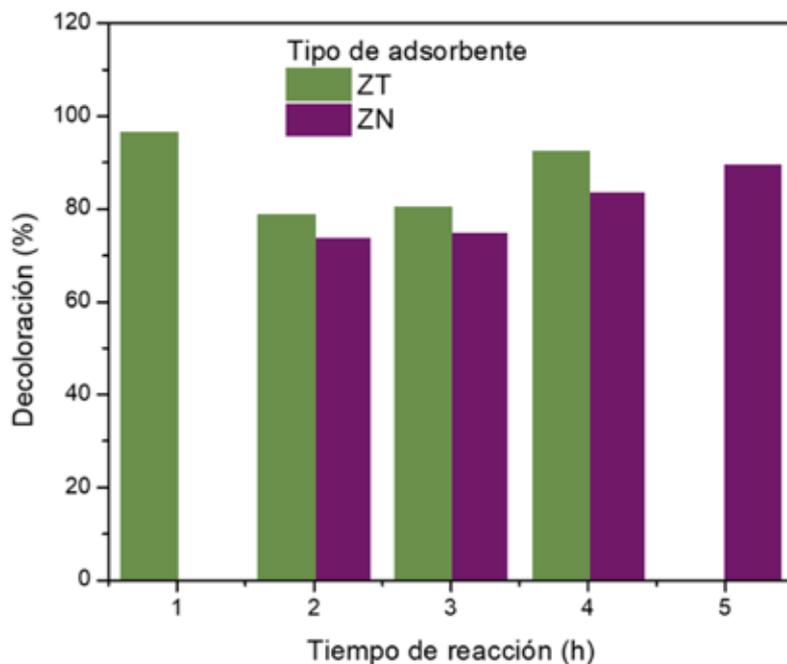


Figura 6. Efecto del tipo de zeolita utilizada sobre la capacidad de remoción del AM en la mezcla AM-Cr (C_o AM = 15 ppm- C_o Cr = 250 ppm) a 610 nm





CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación sobre la adsorción del colorante catiónico AM y el metal pesado Cr sobre una zeolita natural en disolución acuosa, permite concluir que la chabazita tiene potencial para el tratamiento de agua contaminada con mezcla azul de metileno-cromo, presentando una eficiencia de más de 90% de remoción de AM. La chabazita presentó un máximo de adsorción de Cr de 20% en masa, tanto para ZN como para ZT. La chabazita en su forma natural presenta vetillas donde se exhibe una mayor concentración de Mg, al ser encontrado como el catión más abundante y al Mn como el principal catión de intercambio. La zeolita natural del yacimiento de Divisaderos, Sonora, México, cuya fase fundamental es la Chabazita, es considerada como un adsorbente natural de bajo costo, fácil acceso y, según los resultados obtenidos en este estudio preliminar, puede proponerse como un material confiable y un buen candidato como adsorbente eficaz para la eliminación de Cr (III) y AM de soluciones acuosas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Adriano, Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, 2 ed., New York: Springer-Verlag, 2001.
- [2] G. Castellar, E. Angulo, A. Zambrano y D. Charris, «Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado.» U.D.C.A Actualidad y Divulgación Científica, vol. 16, nº 1, pp. 263-271, 2013.
- [3] V.V. Ranade y V. M. Bhandari, Industrial wastewater treatment, recycling and reuse., United Kingdom: Butterworth-Heinemann publications, 2014.
- [4] V. Petranovskii y A. Pestyako, «Use of natural mordenite to remove chromium (III) and to neutralize pH of alkaline waste waters.» Journal of Environmental Science and Health, vol. 51, nº 5, pp. 425-433, 2016.
- [5] G. Blázquez, M. Calero, F. Hernáinz, G. Tenorio y M. A. Martín-Lara, «Batch and continuous packed column studies of chromium (III) biosorption by olive stone,» Environmental Progress and Sustainable Energy, vol. 30, nº 4, pp. 576-585, 2011.
- [6] P. Bosch y I. Schifter, La zeolita, una piedra que hierve, México: Fondo de Cultura Económica, 2010.
- [7] V. J. Inglezaki y A. A. Zorpas, Handbook of Natural Zeolites, Bentham Science Publishers, 2012.
- [8] Y. A. Pérez, «Caracterización instrumental de chabazita del depósito "La palma" (Divisaderos, Son., Méx.) y su estudio comparativo después de ser dopada con nanopartículas de Eu en conjunto con zeolita A4.» Tesis. Universidad de Sonora, Hermosillo, 2018.
- [9] J. Sahand, J. Mohammad, P. Sudabeh, J. Nematollah, D. Reza y A. Hamideh, «Adsorption of Cr(VI) by natural clinoptilolite zeolite from aqueous solutions: isotherms and kinetics,» Polish Journal of Chemical Technology, vol. 19, nº 3, pp. 106-114, 2017.
- [10] J. Alvarado, M. Sotelo, D. Meza, M. Maubert y F. Paz, «Evaluación de la potencialidad de una chabazita natural mexicana en la remoción de plomo en agua,» Internacional de Contaminación Ambiental, vol. 29, nº 2, pp. 201-210, 2013.
- [11] L. Manrique, N. C. Bonilla, R. Chica, J. H. Otálora y M. Salamanca, «Estudio preliminar de la capacidad de remoción de iones inorgánicos de una zeolita sintética tipo faujasita,» Facultad de Ciencias Básicas, vol. 11, nº 2, pp. 114-123, 2015.
- [12] Z. Ioannou, C. Karasavvidis, A. Dimirkou y V. Antoniadis, «Adsorption of methylene blue and methyl red dyes from aqueous solutions onto modified zeolites,» Water Science and Technology, vol. 67, nº 5, pp. 1129-1136, 2013.
- [13] PROY-NOM-001-SEMARNAT-1996. enero 2018. [En línea]. Available: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5510140&fecha=05/01/2018.
- [14] NOM-002-SEMARNAT-1996. 03 junio 1998. [En línea]. Available: <http://sigajalisco.gob.mx/Assets/documentos/normatividad/nom002semarnat1996.htm>.
- [15] PROY-NOM-127-SSA1-2017. 6 diciembre 2019. [En línea]. Available: http://www.dof.gob.mx/normasOficiales/8040/salud11_C/salud11_C.html.