



## *Síntesis de zeolitas a partir de jales de cobre para la remoción de metales y amonio presentes en agua*

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA, INVESTIGADORA DEL INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM.

**Introducción.** México es uno de los principales productores de cobre. Por ejemplo, en 2010 se produjeron 19,481 ton (INEGI, 2010). Sin embargo, esta actividad industrial genera una cantidad considerable de jales (75,000 ton/día), los cuales constituyen una amenaza para el medio ambiente ya que son una fuente de contaminación por metales pesados. A pesar de la cantidad de metales pesados que pudieran contener, los jales están constituidos en su mayoría por aluminosilicatos los cuales pueden ser empleados para sintetizar zeolitas. A su vez, las zeolitas pudieran utilizarse para la remoción de metales pesados presentes en agua. Por lo anterior, se plantea el siguiente:

**Objetivo.** Sintetizar zeolitas a partir de jales mineros para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados. Con base en la información reportada en esos estudios se planteó la metodología de este trabajo que se presenta a continuación.

**Metodología.** La primera parte del estudio experimental fue la caracterización de la muestra de jal de cobre, para lo cual se determinó del contenido de óxidos (Fluorescencia de rayos X), las fases mineralógicas (Difracción de rayos X) y el contenido de metales (Espectroscopía de Absorción Atómica). Esta caracterización permitió estimar el potencial de aprovechamiento de los jales en la síntesis de zeolitas. De acuerdo a la caracterización, se implementó el proceso de síntesis que consistió en dos etapas: a) fusión de jal/NaOH y b) cristalización en medio hidrotermal. Las pruebas se realizaron siguiendo un diseño experimental de tipo central compuesto con tres variables experimentales: temperatura de síntesis, tiempo de síntesis y relación sólido/líquido; y un factor de respuesta, la capacidad de intercambio catiónico. Una vez determinadas las condiciones óptimas para sintetizar zeolitas, se procedieron a evaluar a éstas para la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  presentes en agua, en diferentes concentraciones. Las pruebas de remoción de metales se realizaron en sistema discontinuo (batch) donde se evaluó la cinética de remoción y el equilibrio. Los resultados experimentales se evaluaron con los modelos cinéticos de pseudo segundo orden y con los modelos de isotermas de Langmuir y de Freundlich.

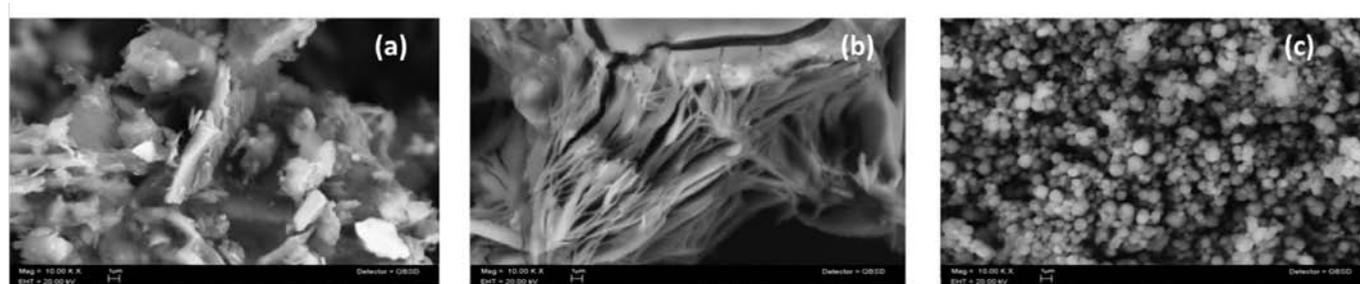


Figura 1. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido de la secuencia de formación de zeolitas, a) Jal de cobre; b) Fusión de la mezcla Jal-NaOH y c) Zeolita P.

**Resultados.** La caracterización permitió establecer que los jales de cobre contienen 63-69% de  $\text{SiO}_2$  y 18-19% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , principalmente en forma de cuarzo (52.5%), hidroxisilicato de potasio, magnesio, aluminio y silicio (20%) e illita (9%). De acuerdo a la cantidad de cuarzo, se optó por implementar la etapa de fusión (cantidad de jal-NaOH, 1g -1.0243 g; temperatura de fusión  $900^\circ\text{C}$ , tiempo de fusión, 2 horas), previa a la cristalización de las zeolitas en medio hidrotermal. Se logró obtener hasta un 94% de zeolita P (Figura 1)

mediante las siguientes condiciones de síntesis: temperatura de síntesis, 60° C; tiempo de síntesis, 66 h y relación sólido/líquido, 0.18 g/mL.

La zeolita P obtenida bajo las condiciones anteriormente mencionadas presentó una capacidad de intercambio catiónico de hasta 4.48 meq/g. Si se compara este valor con la capacidad de intercambio catiónico de la clinoptilolita, la zeolita natural más abundante en México, la zeolita P sintetizada en este estudio presentó hasta el doble de la capacidad de intercambio catiónico de ésta zeolita natural. Para evaluar a la zeolita P, en cuanto a su capacidad para remover  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , se realizaron pruebas en reactor discontinuo. A continuación se presentan los parámetros cinéticos obtenidos mediante el modelo de pseudo segundo orden y los parámetros al equilibrio obtenidos con los modelos de Langmuir y de Freundlich.

Tabla 1. Parámetros del modelo de pseudo segundo orden y de Langmuir y de Freundlich para la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  con la zeolita P sintetizada con jales de cobre.

Metal	Modelo cinético			Modelo de isoterma					
	Pseudo segundo orden			Langmuir			Freundlich		
	$k_2$ (g/mg min)	$q_e$ (meq/g)	$R^2$	$Q_L$	$b'$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
$\text{Cd}^{2+}$	0.007	0.816	0.998	33.89	- 16.3 8	0.905	- 2.92	76.70	0.265
$\text{Pb}^{2+}$	0.254	0.495	1	36.76	- 2.17	0.459	- 1.56	104.5 8	0.334
$\text{Cu}^{2+}$	0.0027	0.863	0.976	161.2 9	0.00 7	0.926	1.97	6.22	0.986
$\text{Fe}^{2+}$	0.0008	1.493	0.987	91.74	0.04 5	0.993	8.89	44.87	0.927

$k_2$ : constante de pseudo segundo orden;  $q_e$ : capacidad de adsorción al equilibrio;  $Q_L$ : capacidad de adsorción en la monocapa al equilibrio;  $b'$ : constante de Langmuir;  $n$  y  $K_F$ : constantes de Freundlich.

El proceso de remoción de los metales evaluados mediante la utilización de la zeolita P fue descrito, para los cuatro cationes, mediante el modelo cinético de pseudo segundo orden ( $R^2 > 0.97$ ). Este modelo, para el caso específico de zeolitas, asume que la velocidad de intercambio iónico ocurre sobre la superficie y es la etapa limitante de la cinética de remoción. La cinética es de orden dos respecto al número de sitios disponibles para la adsorción o para el intercambio iónico. En cuanto a los modelos de isotermas, el modelo de Langmuir fue el que describió mejor los datos de remoción para el caso de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . Para el caso de  $\text{Pb}^{2+}$ , ni el modelo de Freundlich describió de manera adecuada el proceso de remoción. En este último caso, se observó en las gráficas correspondientes (no presentadas) que se está llevando a cabo una desorción debido a la pérdida de la cristalinidad de la zeolita P (Moirou *et al.*, 2000). Por lo anterior, la zeolita P sintetizada con jales de cobre presentó la siguiente selectividad hacia los cationes evaluados:  $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ . Ya que el agua residual generada en el mismo complejo minero (Drenaje Ácido de Minas, DAM), contiene una cantidad considerable de Fe, de hasta 1380 mg/L (Ríos *et al.*, 2008) y de hasta 178 mg/L de  $\text{Cu}^{2+}$  (Dinelli *et al.*, 2001), se podría utilizar la zeolita P para remover primeramente el  $\text{Fe}^{2+}$  presente en el DAM, para posteriormente recuperar el  $\text{Cu}^{2+}$ . De ésta manera se podría reutilizar el agua en el mismo complejo minero y se podría recuperar una cantidad considerable de  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Conclusiones.** Mediante la implementación de dos etapas en el proceso de síntesis de zeolitas, a) fusión jal-NaOH y, b) cristalización en medio hidrotermal, se logró realizar la síntesis de zeolita P utilizando jales de cobre. Esta zeolita sintetizada fue evaluada para remover  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , presentando la siguiente selectividad:  $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ . La zeolita P podría utilizarse en el mismo complejo minero para recuperar Cu e incorporarlo al proceso de refinamiento del mismo. Por otra parte, el DAM libre de estos principales cationes, se podría reutilizar en el proceso de extracción primaria de cobre sin afectar el rendimiento del mismo. El proceso de síntesis de zeolitas con estos residuos se encuentra en proceso de registro de una patente (Proceso de fusión-hidrotermal alcalino para la síntesis de zeolita P a partir de jales mineros, No. De expediente ante IMPI: MX/a/2010/005636, Fecha de registro: 21 de mayo de 2010).

#### BIBLIOGRAFÍA.

- Dinelli, E. Lucchini, F. Fabbri, M. Cortecchi G. (2001). *J. Geochem. Explora.* (74) 141-152.  
 INEGI, 2010. Instituto <[www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/espanol/prensa/comunicados/minbol.asp](http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/espanol/prensa/comunicados/minbol.asp)> (consulta 9. September. 2010).  
 Moirou, A. Vaxevanidou, A. Chrirdis, G. E. Paspaliaris, I. (2000). *The Clay Minerals Society.* (48). 563-571.  
 Ríos, C. A. Williams, C.D. Roberts, C.L. (2007). *J. Hazardous Materials.* (156) 23-35.