

Caracterización físico-química y mineralógica de zeolitas naturales comerciales del Ecuador

Physical-chemical and mineralogical characterization of commercial natural zeolite of Ecuador

Flavio López¹, Cristhian Feijoo²

¹ *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Central del Ecuador, De las Malvas E15-142 y De los Perales, Quito-Ecuador. lopezvelecela.flavio@yahoo.com*

² *Dirección de Servicios Especializados, Instituto de Investigación Geológico y Energético, De las Malvas E15-142 y De los Perales, Quito-Ecuador. cristhian.feijoo@geoenergia.gob.ec*

ISSN: 2661-6998

Fecha de recepción: 31-10-2018

Fecha de aceptación: 22-10-2019

Resumen

Las zeolitas naturales constituyen uno de los recursos geológicos de gran interés a nivel industrial, por sus propiedades de sorción física y química. En Ecuador existen algunos yacimientos de estos materiales, que han sido explotados y se les está dando un uso importante en agricultura. En este estudio, se caracterizaron cuatro zeolitas naturales comercializadas en el país. Se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CIC), potencial de neutralización (PN), análisis semicuantitativo por difracción de rayos X (DRX) y análisis óxido-elemental por fluorescencia de rayos X (FRX). Las zeolitas estudiadas presentan CIC del 123 al 198 cmolc Kg⁻¹, siendo la muestra Zeomagic la que presentó la mayor capacidad de intercambio. En todos los casos, el constituyente mineral principal es la mordenita, la cual otorga las propiedades de intercambio catiónico a las zeolitas.

Palabras clave: capacidad de intercambio catiónico, heulandita, mordenita, potencial de neutralización, zeolitas.

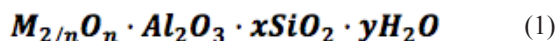
Abstract

At the industrial level, natural zeolites are one of the geological resources of great interest, due to their physical and chemical sorption properties. In Ecuador, some deposits of these materials have been used in agriculture. In this research, four natural zeolites marketed in the country were characterized. The cation exchange capacity (CEC), neutralization potential (NP), semi-quantitative analysis by X-ray diffraction and oxide-elemental analysis by X-ray fluorescence (FRX) were determined. The results of zeolites studied were CEC from 123 to 198 cmolc Kg⁻¹, so the Zeomagic sample has the highest exchange capacity. In all cases, the principal mineral constituent is mordenite, which gives the properties of cation exchange to zeolites.

Keyword: cationic exchange capacity, heulandite, mordenite, neutralization potential, zeolites.

1. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos que se forman por una red tridimensional de silicio (Si) y aluminio (Al) vinculados entre sí mediante oxígenos y pueden ser representadas por la siguiente fórmula empírica (1):



donde, “n” corresponde al estado de oxidación del catión, y los coeficientes “x” e “y” son iguales o mayores que dos y uno, respectivamente [1]. Debido a la distribución espacial (estructura cristalina), las zeolitas presentan porosidades y actividad superficial, propiedades que han sido utilizadas para la captura de gases de efecto invernadero y en la remoción de colorantes como azul de metileno, violeta de metilo y rodamina [2]. Asimismo, las zeolitas presentan alta capacidad de adsorción del radical amonio ($[NH_4]^+$), por lo que han sido usadas en la recuperación de suelos como fertilizante de liberación lenta [3].

En la revisión realizada por Liu y Lal (2012) se detallan las características de las zeolitas para incrementar el pH debido a su capacidad de neutralización, existe intercambio de protones en solución (H^+) con el ion calcio (Ca^{2+}) de las zeolitas y también por sus altas capacidades de intercambio catiónico (CIC). De igual forma detalla las mejoras en la densidad del suelo y en la capacidad del mismo para retener el agua. Se menciona también el uso de zeolitas modificadas como fertilizantes para la agricultura [4].

Los cationes presentes en la estructura de las zeolitas son bastante móviles y pueden intercambiarse. Esta capacidad de intercambio catiónico (CIC) en las zeolitas se produce cuando los iones metálicos de Na^+ , K^+ , Ca^{+2} y Mg^{+2} son reemplazados por otras especies cargadas como $[NH_4]^+$, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Hg^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} Cr^{+3} que se presentan en solución y las convierte en materiales capaces de reducir la contaminación generada por drenajes ácidos de mina y líquidos contaminados [1, 5, 6, 7, 8].

Se ha demostrado que la adición de zeolitas a suelos contaminados produce cambios significativos en la especiación de los metales, reduce la movilidad y la captación de contaminantes por las plantas, disminuyendo considerablemente la fito-toxicidad por elementos potencialmente tóxicos (EPT) y permitiendo el re-establecimiento de la capa vegetal [9, 10].

En las provincias del Ecuador: Guayas, Manabí y Azuay, se ha identificado sectores con presencia de material zeolítico y que está siendo comercializado para uso agrícola y en la eliminación de amoniaco de piscinas en camaroneras [11]. No obstante, se requiere la caracterización de estos materiales para determinar posibles aplicaciones alternativas. Con esta visión, el presente trabajo presta interés en la caracterización físico-química y mineralógica de cuatro zeolitas naturales de uso comercial, de las cuales se determinaron las características principales como la capacidad de intercambio catiónico y el potencial de neutralización.

2. METODOLOGÍA

2.1. Muestras de Zeolitas

Los materiales de estudio fueron proporcionados por cuatro diferentes proveedores de este material: La Polvosa (ZP), Zeo-Agro (ZN), Terkim (ZT) y Zeomagic (ZM), las tres primeras de la provincia del Guayas y la restante del Azuay. Se proporcionaron sacos de 50 kg de material listo para la venta, los mismos que fueron cuarteados para obtener muestras representativas de 500 g de cada uno.

2.2. Caracterización de los Materiales de Estudio

- Densidad aparente (dap) y densidad real (dr) (método del picnómetro).
- Porosidad, como relación entre la densidad aparente y densidad real [13]:

$$\% \text{ Porosidad} = \left(1 - \frac{dap}{dr}\right) * 100 \quad (2)$$

- Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) por el método del cloruro de bario ($BaCl_2$) como se describe en Juárez et al. [12].
- Potencial de neutralización (PN). Se determinó por retro-titulación potenciométrica, usando una solución valorada de hidróxido de sodio ($NaOH$), del exceso de ácido clorhídrico (HCl) en solución acuosa que reaccionó con los carbonatos presentes en la muestra. Se siguió la metodología presentada en López-Velecela [13].

2.3. Prueba Térmica más Difracción de Rayos X (DRX)

La prueba térmica se la realizó a temperaturas de 120, 200 y 400 °C. Se sometieron a calentamiento por 2 h de 10 g de material contenidos en cápsulas de porcelana previamente taradas. Los análisis por DRX de las muestras resultantes se realizaron a velocidades de 0,5° 2 θ por minuto en un intervalo de 5 a 50° 2 θ usando un difractorómetro BRUCKER d8 ADVANCE.

2.4. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Se reportó de manera porcentual la concentración de los elementos Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, P, S, Ti y Mn en forma de óxidos y adicionalmente el valor de pérdidas por calcinación (PPC). La cuantificación se realizó en un equipo BRUKER s8 TIGER.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- 3.1. Caracterización de las Zeolitas
 - 3.1.1. Parámetros físico-químicos de las zeolitas

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los análisis realizados a las zeolitas. Se puede observar que las características de todas las zeolitas presentan similitud. Sin embargo, la muestra ZM presenta los mayores valores de CIC y PN.

Tabla 1: Resultado de análisis físico-químico de las zeolitas

		CE	Densidad aparente	Densidad real	CIC	PN	Porosidad
Zeolita	pH	$\mu\text{S}/\text{cm}$	g/cm^3	g/cm^3	cmolc/Kg	mol/Kg	%
ZP	8,8	66	1,7	2,3	123	0,17	25
ZN	9,3	116	1,6	2,3	136	0,49	31
ZT	8,2	29	1,7	2,2	124	0,42	26
ZM	8,8	104	1,5	2,2	198	0,61	33

Una zeolita con PN elevado (0,4-1,08 mol/Kg) se requiere para ser aplicada y contrarrestar la generación de ácido por parte de los relaves durante su envejecimiento, así como también, una incrementada CIC ayudaría a retener los EPT que se liberan con la oxidación de los sulfuros. Morante [14] proporciona datos de CIC en muestras de zeolitas de la provincia del Guayas y Azuay en un intervalo de 6,1 a 97 cmolc/Kg lo que indica que las muestras del presente estudio presentan mayores capacidades de intercambio.

Los valores de densidad real y aparente fueron usados para calcular la porosidad porcentual del material. La porosidad de los suelos ideal para el crecimiento de vegetación se sugiere del 50% como mínimo [15]. Puede observarse que el porcentaje de porosidad de las zeolitas se encuentra por debajo del valor indicado. No obstante, las zeolitas ZN y ZM poseen los valores más altos de este parámetro, lo que permitiría un mejor ingreso de aire y agua en estas dos muestras de zeolita.

3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

La mordenita se presenta como el componente zeolítico dominante, cuya estructura cristalina se presenta en la Fig. 1. La estructura de la mordenita se conforma de cadenas de cinco anillos grandes entrelazados de tal manera que dan lugar a la formación de doce anillos pequeños que rodean al anillo grande, esta característica es responsable de la alta estabilidad térmica de esta zeolita [16].

La existencia de clinoptilolita (Clin) y heulandita (Heu) fue reportada, debido a sus isoestructuras, no se pueden distinguirlas sino en ensayos por incremento de la temperatura [17]. En los tratamientos térmicos realizados, las cuatro zeolitas mostraron el mismo comportamiento y en la Fig. 2 se presentan los difractogramas de la muestra ZM. Puede apreciarse la pérdida de los picos en los sitios indicados como Clin y Heu a 400 °C indicando la presencia de heulandita en mayor cantidad que la clinoptilolita. La heulandita a temperaturas mayores que 130 °C, pierde su estructura cristalina; en cambio, la clinoptilolita es resistente a temperaturas debajo de 700 °C, es por eso que a 400 °C, puede ser reconocida esta zeolita y diferenciada de la heulandita [14].

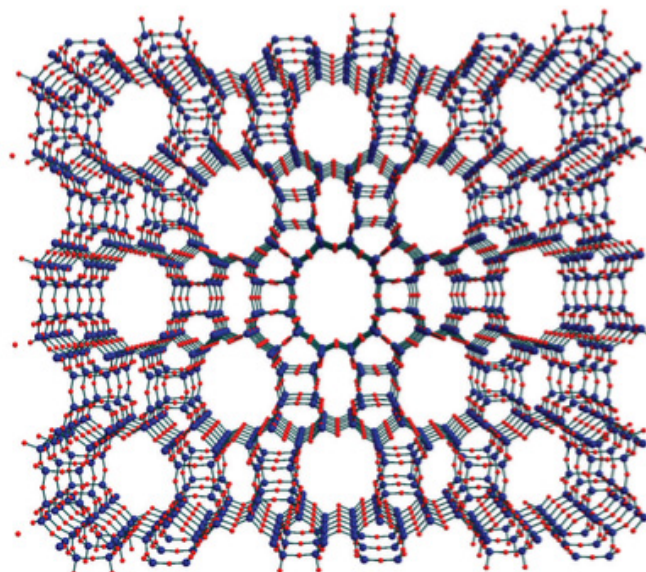


Figura 1: Estructura cristalográfica de la mordenita [16]

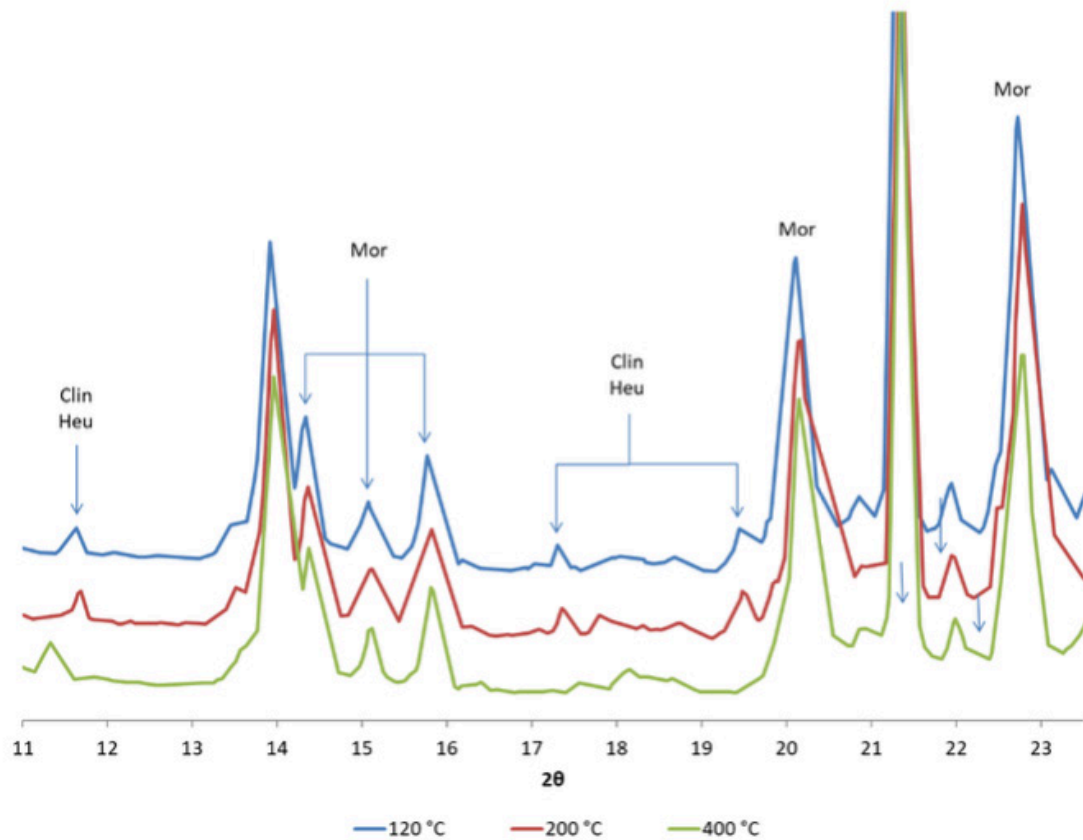


Figura 2: Difractogramas a varias temperaturas de la muestra Zeomagic (ZM). Se puede observar el comportamiento con el incremento de la temperatura de la Clinoptilolita (Clin), Heulandita (Heu) y Mordenita (Mor).

3.1.3. Fluorescencia de rayos X

Por cristalografía se ha determinado que una de las diferencias entre la clinoptilolita y la heulandita es el contenido de aluminio en sus estructuras cristalinas lo que tiene un efecto importante en la capacidad de intercambio de las zeolitas [14, 18].

Este análisis permitió conocer la composición química de elementos mayoritarios en las zeolitas expresados como óxidos (porcentaje). La Fig. 3 permite observar el comparativo de las mencionadas concentraciones para cada una de las zeolitas de estudio.

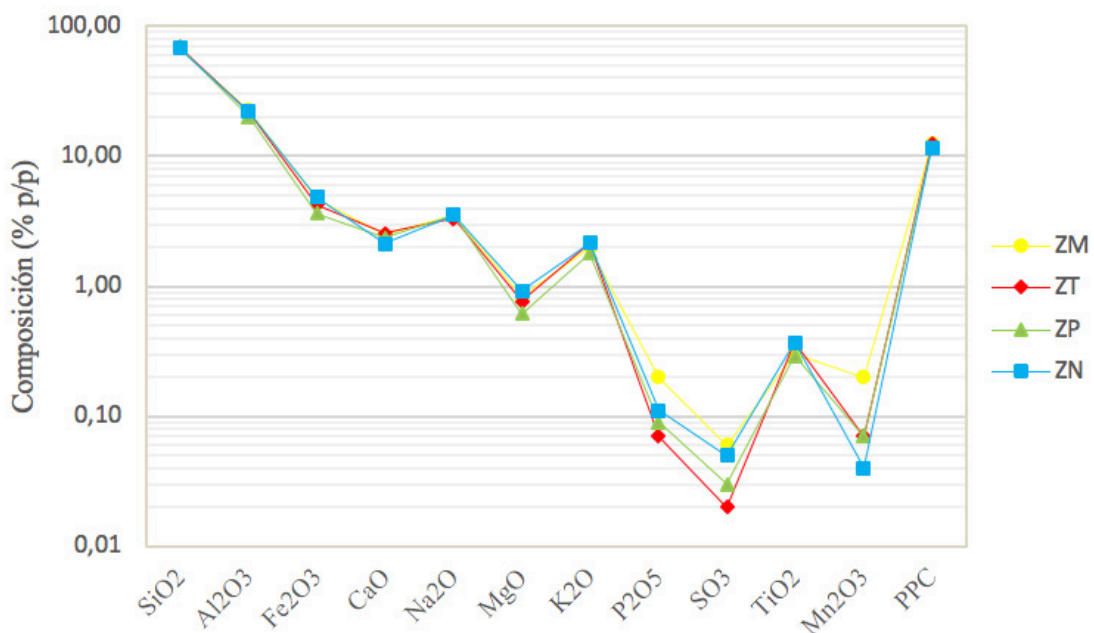


Figura 3: Concentración porcentual de óxidos de elementos cuantificados por FRX

Es notoria la similitud de contenido de la mayoría de óxidos, a pesar de ello, pueden observarse diferencias principalmente en las concentraciones de P₂O₅, SO₃ y Mn₂O₃, siendo la muestra ZM la que mayor contenido tiene de estos tres óxidos. Los óxidos de Na, K, Ca y Mg son importantes porque se encuentran en sitios de fácil intercambio catiónico con los EPT [19], sin embargo, las muestras mostraron contenido elevado de CaO y MgO.

A partir de las concentraciones de óxidos mayoritarios en las zeolitas determinadas por FRX, se pudieron deducir sus respectivas fórmulas químicas considerando al O72 como el número de oxígenos presentes en la celda unitaria.

La Tabla 2 muestra los resultados de la determinación de la fórmula química de la zeolita ZM a partir de los datos de FRX presentados en la Figura 3. Algunas de las consideraciones que se tomaron fueron: el porcentaje de las pérdidas por calcinación se estiman que corresponden al agua de hidratación y el porcentaje de oxígeno de la estructura se toma del 100 % menos la sumatoria de los otros elementos y menos el porcentaje de agua.

Para el cálculo de los subíndices de los elementos (A_i) se utilizan las ecuaciones (3) y (4):

$$FD = \frac{\% O}{M_O} \quad (3)$$

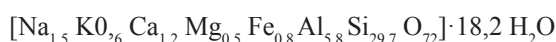
$$A_i = \frac{\% E_A \cdot 72}{M_A \cdot FD} \quad (4)$$

Donde, FD es un factor de división; % O es el porcentaje de oxígeno; A_i es el subíndice de los elementos; % EA es el porcentaje de los elementos; MA es el masa atómica de los elementos.

Tabla 2: Determinación de la fórmula química de la muestra ZM

Relación Si/Al	5,3
Pérdidas por calcinación (% H₂O)	12,38
Σ Elementos (%)	43,98
% Oxígeno (% O)	43,64
Factor de división = 43,64/16	2,73
Si = (31,65/28)*72/2,73	29,7
Al = (5,95/26,98)*72/2,73	5,8
Fe = (1,64/55,85)*72/2,73	0,8
Ca = (1,79/40,08)*72/2,73	1,2
Na = (1,30/22,99)*72/2,73	1,5
Mg = (0,50/24,31)*72/2,73	0,5
K = (0,83/39,09)*72/2,73	0,6
P = (0,04/30,97)*72/2,73	~0,0
S = (0,02/32,07)*72/2,73	~0,0
Ti = (0,18/47,87)*72/2,73	0,1
Mn = (0,07/54,94)*72/2,73	~0,0
H₂O = (12,38/18)*72/2,73	18,2

Fórmula química calculada:



El resumen de las fórmulas químicas calculadas es presentado en la Tabla 3. Asimismo, se muestran algunas fórmulas de zeolitas naturales más conocidas.

Se puede observar de la Tabla 3, que las fórmulas calculadas de las zeolitas muestran similitud con las teóricas de la mordenita y las clinoptilolitas sódica y cálcica para Al y Si. La cantidad de moléculas de agua y de los elementos Na, K y Ca no corresponden a ninguna de las zeolitas teóricas posiblemente debido a las mezclas mineralógicas que se evidenciaron por DRX. Sin embargo, se encontró que la mordenita es la zeolita que predomina en todas las muestras y, por análisis térmico, que la heulandita está por sobre la cantidad de clinoptilolita.

Tabla 3: Fórmulas calculadas de las zeolitas de estudio

Zeolita	Fórmula
ZP	[Na 1,5 K 0,5 Ca 1,1 Mg 0,4 Fe 0,6 Al 5,2 Si 30,4 O 72] · 16,9 H ₂ O
ZN	[Na 1,5 K 0,6 Ca 1,0 Mg 0,6 Fe 0,8 Al 5,7 Si 29,9 O 72] · 16,9 H ₂ O
ZT	[Na 1,4 K 0,6 Ca 1,2 Mg 0,5 Fe 0,7 Al 5,6 Si 30,0 O 72] · 18,1 H ₂ O
ZM	[Na 1,5 K 0,6 Ca 1,2 Mg 0,5 Fe 0,8 Al 5,8 Si 29,7 O 72] · 18,2 H ₂ O
Mordenita	[Ca 3,0 Al 6,0 Si 30,0 O 72] · 21,0 H ₂ O
Clinoptilolita Na	[Na 6,0 Ca 3,0 Al 6,0 Si 30,0 O 72] · 20,0 H ₂ O
Clinoptilolita Ca	[Ca 6,0 Al 6,0 Si 30,0 O 72] · 20,0 H ₂ O
Heulandita Na	[Na 6,0 Ca 4,0 Al 9,0 Si 27,0 O 72] · 24,0 H ₂ O
Heulandita Ca	[Na 1,0 Ca 3,0 Al 9,0 Si 27,0 O 72] · 24,0 H ₂ O

En la Tabla 3 se puede observar que la cantidad de Al en las heulanditas (9 átomos por molécula) es mayor que el de la clinoptilolita y mordenita (6 átomos por molécula para cada una de ellas), lo que logra determinar que las zeolitas naturales estudiadas tienen en su composición mayor cantidad de estructuras clinoptilolíticas y mordeníticas.

Morante [14] proporciona una manera teórica de calcular la capacidad de intercambio teórica con base a las fórmulas químicas de las zeolitas siguiendo (5).

$$CIT = \frac{1 \times 10^5 e_{Al}}{M_z} \quad (5)$$

Donde CIT es la capacidad de intercambio teórica; e_{Al} es el número de átomos de Al de la fórmula de la zeolita; M_z es la masa molecular de la zeolita (g/mol) y el factor de conversión 1×10^5 para presentar el resultado en cmolc/kg.

Los resultados de este cálculo indican que las heulanditas tienen mayor CIT que las otras dos especies de zeolitas. Por lo tanto, teóricamente es conveniente que en las muestras exista mayor cantidad de heulandita que de clinoptilolita ya que esto incrementa la capacidad de retener cationes en sus superficies. Los resultados de los cálculos de CIT se presentan en la Tabla 4. Si se comparan las CIT con las CIC de las zeolitas naturales, se encontró que estas últimas presentan capacidades de intercambio inferior (<200 cmolc/Kg) a las zeolitas presentadas en la Tabla 4.

Tabla 4: Capacidad de intercambio teórico de las zeolitas presentes en las muestras

	eAl	Mz	CIT
Zeolita	eq/mol	g/mol	cmolc/Kg
Mordenita	6	2654,9	226
Clinoptilolita Na	6	2654,6	226
Clinoptilolita Ca	6	2636,9	228
Heulandita Na	9	2963,8	304
Heulandita Ca	9	2768,7	325

Con las características antes mencionadas, se puede determinar que las zeolitas estudiadas pueden ser aplicadas principalmente en la agricultura, cuando son adicionadas en los abonos para mejorar la retención de nitrógeno y con esto mejorar el crecimiento de las plantas [20]. Otras aplicaciones estarían destinadas en procesos de catálisis como la desodorización, intercambio catiónico y tamiz molecular [21].

4. CONCLUSIONES

Los ensayos realizados en las zeolitas determinaron que las cuatro muestras se tratan de mordenitas, como zeolita secundaria está la heulandita. Asimismo, la complejidad de la constitución mineralógica de las muestras determina que las zeolitas naturales tienen una variedad de propiedades físico-químicas y catalíticas que deberían ser investigadas.

La presencia de heulandita se determinó por el ensayo de calcinación a 400 °C de las muestras y seguido de un ensayo DRX, donde esta zeolita se descompone a esa temperatura y pone en evidencia la presencia de clinoptilolita, la cual es resistente a la calcinación.

Las capacidades de intercambio catiónico de las zeolitas naturales y el potencial de neutralización estudiados alcanzaron los 198 cmolc/Kg y 0,61 mol/Kg, respectivamente; valores que presentan un gran interés en el tratamiento de pasivos metalúrgicos, considerando que estos materiales se presentan disponibles para su explotación y comercialización.

5. AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a las empresas La Polvosa, Zeo-Agro, Terkim y Zeomagic, por medio del Ing. Julio César Romero, por proporcionar las zeolitas usadas en el presente estudio. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio Químico del Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero y Metalúrgico, actual Instituto de Investigación Geológico y Energético, quienes también nos proporcionaron el espacio, tiempo, equipos y reactivos para realizar diversos experimentos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. Luxton. "What is the chemical formula for zeolite". 2018. [En línea]. Disponible: <https://sciencing.com/chemical-formula-zeolite-5766264.html> [Acceso: Mar. 2019].
- [2] S. Wang, H. Li, L. Xu, "Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater". J. Colloid. Interf. Sci. vol. 295, pp. 71-78, 2006.
- [3] A. Englert, J. Rubio, "Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite". Int. J. Miner. Process. vol. 75, pp. 21-29, 2005.
- [4] R. Liu, R. Lal, "Nanoenhanced materials for reclamation of mine lands and other degraded soils: A review". J. Nanotechnol., pp. 1-18. May., 2012.
- [5] R. Leyva. "Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales". Rev. Int. Contam. Ambient. vol. 17, no. 3, pp. 129-136, May., 2001.
- [6] S. Wang, Y. Peng, "Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment". Chem. Eng. J. vol. 156, pp. 11-24. Oct., 2010.
- [7] R. Leyva, M. Berber, J. Mendoza, A. Aragón, "Intercambio iónico de Pb(II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico". Rev. Soc. Quím. Méx. vol. 48, pp. 130-136, May., 2004.

[8] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, "The removal of heavy metal cations by natural zeolites". *J. Colloid. Interf. Sci.* vol. 280, pp. 300-314, Sep., 2004.

[9] W. Shi, H. Shao, H. li, M. Shao, S. Du, "Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite". *J. Hazard. Mater.* vol. 170, pp. 1-6. May., 2009.

[10] P. Misaelides, "Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review". *Micropor. Mesopor. Mat.* vol. 144, pp. 15-18. Mar., 2011.

[11] Infoagro. "Zeolitas naturales". 2018. [En línea]. Disponible: https://www.engormix.com/MA-agricultura/productos/zeolita-natural_pr31294.htm [Acceso: Jun. 2018].

[12] Juárez, M.; Franco, M.; Jaens, T; Ascencio, V. "Manual de Prácticas de Laboratorio de Química Ambiental II. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología". Instituto Politécnico Nacional. México, Distrito Federal. 2009.

[13] F. López-Veleceta, "Bioaccesibilidad del arsénico, cadmio, cobre, plomo y zinc en jales mineros y suelos contaminados por residuos minero-metalúrgicos". Universidad Nacional Autónoma de México. México, Distrito Federal. 2013.

[14] F. Morante. "Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones". Madrid. 2004.

[15] Funprover. "Fundación produce Veracruz". 2008. [En línea]. Disponible: <http://www.funprover.org/formatos/manual-Tomate/Propiedades%20Fisica%20del%20Suelo.pdf> [Acceso: Jun. 2018].

[16] S. Diaby, "Behavioural change according to the Si/Al ratio of successive Na-Mordenites observed through their dielectric relaxation during water vapour adsorption process," *J. Mater.* pp. 1-10, 2016.

[17] F. Esenli, I. Kumbasar, "X-ray diffraction intensity ratios I(111)/I(311) of natural heulandites and clinoptilolites". *Clay. Miner.* vol. 46, no. 6, pp. 679-686, 1998.

[18] A. Dziejzicka, B. Sulikowski, M, Ruggiero, "Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite". *Catal. Today.* vol. 259, pp. 50-58. Abr., 2015.

[19] T. Armbruster, "Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. *Stud. Surf. Sci. Catal.*" vol. 135, pp. 13-27. 2001.

[20] E. Polat, M. Karaca, H. Demir, Onus, N. "Use of natural zeolite (Clinoptilolite) in agriculture. *J. Fruit Ornament. Plant Res.* vol. 12, pp. 183-189. 2004.

[21] N. Eroglu, M. Emekci, C. Athanassiou, "Applications of natural zeolites on agriculture and food production". *J. Sci. Food. Agr.* vol. 97, no. 11, pp. 3487-3499. 2017.