

## Zeolita natural modificada con surfactante catiónico para la remoción de aniones en aguas residuales



### Natural modified zeolite with cationic surfactant for the removal of anions in wastewater

CU-ID: 2144/v13e07

✉ Maylín Laurel Gómez\*, Martha Velázquez Garrido, ✉ Claudia Regalon Ramos

**RESUMEN:** Las zeolitas se conocen por su amplia utilización en la remoción de elementos contaminantes de aguas residuales industriales. Dicho proceso ocurre por la interacción de los cationes presentes en el agua residual con las superficies externas e internas de la zeolita, a través del mecanismo de intercambio catiónico. Sin embargo esto no permite la eliminación de aniones, debido a que la zeolita presenta carga superficial externa negativa, por tal motivo el objetivo del presente trabajo consiste en la modificación de la carga externa superficial de la zeolita, con un surfactante catiónico, para su aplicación en la remoción de aniones presentes en aguas residuales. Se realizaron pruebas de modificación de la zeolita Tasajeras utilizando cloruro de benzalconio y el producto zeolita-surfactante obtenido, se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (MEB). Se trató un residual proveniente de una fábrica de producción de fósforo, con contenido de cromo total superior al establecido por la norma cubana NC 27:2012, utilizando tanto zeolita natural como modificada con surfactante, con el propósito de establecer una comparación. Los resultados indicaron que la zeolita modificada con surfactante, logra la remoción del anión cromato, obteniéndose concentraciones de cromo total en el residual, inferiores a los límites máximos permisibles por la norma. Cuando se trató el residual con la zeolita natural, no se obtuvieron resultados positivos.

**Palabras clave:** Zeolita, surfactante catiónico, agua residual.

**ABSTRACT:** Zeolites are known for their wide use in the removal of pollutants from industrial wastewater. This process occurs by the interaction of the cations present in the wastewater with the external and internal surfaces of the zeolite, through the cation exchange mechanism. However, this does not allow the elimination of anions, because the zeolite has a negative external surface charge, for this reason the objective of this work is to modify the external surface charge of the zeolite, with a cationic surfactant, for its application in the removal of anions present in wastewater. Tasajeras zeolite modification tests were performed using benzalkonium chloride and the zeolite-surfactant product obtained was characterized by scanning electron microscopy (SEM). A residual from a phosphorus production factory was treated, with a total chromium content higher than that established by Cuban standard NC 27: 2012, using both natural and surfactant-modified zeolite, in order to establish a comparison. The results indicated that the surfactant-modified zeolite achieves the removal of the chromate anion, obtaining concentrations of total chromium in the residual, lower than the maximum permissible limits by the standard. When the residual was treated with the natural zeolite, no positive results were obtained.

**Keywords:** Zeolite, cationic surfactant, wastewater.

---

Recibido: 19/05/2021

Aprobado en su forma original: 11/05/2021

Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIIMM), La Habana, Cuba

\*Correos electrónicos: [maylin@cipimm.minem.cu](mailto:maylin@cipimm.minem.cu), [martav@cipimm.minem.cu](mailto:martav@cipimm.minem.cu),  
[claudia@cipimm.minem.cu](mailto:claudia@cipimm.minem.cu)

## INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son minerales aluminosilicatos con estructura cristalina formada por cavidades ocupadas por cationes, son ampliamente utilizadas para el tratamiento de aguas y residuales líquidos. Presentan una estructura porosa y una alta capacidad de intercambio catiónico total que le confieren sus propiedades como adsorbente e intercambiador de cationes, lo que las hace apta para el tratamiento de residuales contaminantes. Dicho proceso ocurre por la interacción de los cationes presentes en el agua residual con las superficies externas e internas de la zeolita, a través del mecanismo de intercambio catiónico. Sin embargo esto no permite la eliminación de aniones, debido a que la zeolita presenta carga superficial externa negativa. Se ha estudiado que la carga superficial externa de la zeolita se puede modificar a partir del tratamiento de la zeolita natural con un surfactante catiónico.

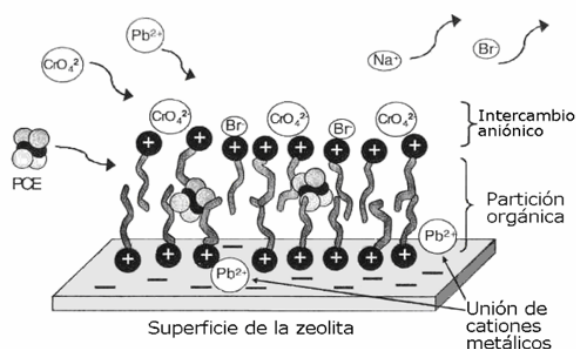
[Bowman et al.](#) han reportado la obtención de organo-zeolitas, mediante la modificación de zeolitas naturales (CLI) con surfactantes del tipo hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). Los materiales obtenidos presentan una capacidad de intercambio aniónica importante, por la formación de un complejo zeolita-surfactante en la superficie externa de los cristales zeolíticos. Estos materiales se han ensayado con éxito en la eliminación de los complejos aniónicos cromatos, selenatos y sulfatos. También han sido reportados en la eliminación de compuestos orgánicos como aromáticos y cloroformos ([Rodríguez-Fuentes and Rodríguez Iznaga, s.a](#)).

Estos surfactantes catiónicos, o sales cuaternarias de amonio, se intercambian cuantitativamente con los cationes inorgánicos de las superficies externas de las zeolitas, pero son demasiado grandes para penetrar en la estructura interna del mineral. Debido a esto, los sitios internos de intercambio de las zeolitas, permanecen potencialmente disponibles para cationes inorgánicos más pequeños. El intercambio superficial de los surfactantes catiónicos altera la química de la superficie externa de la zeolita, ya que ésta incrementa su cantidad de carbono orgánico, adquiere una carga

positiva y presenta propiedades de intercambio aniónico, así como afinidad por compuestos orgánicos no polares ([Bowman et al., 2000](#)).

El intercambio entre el surfactante y la zeolita se realiza solamente en la superficie externa del mineral; por lo tanto, la capacidad externa de intercambio catiónico de la zeolita (CEIC) determina la capacidad de intercambio de la zeolita por el surfactante ([Sullivan et al., 1998](#)).

Un modelo general de sorción de surfactantes catiónicos en una superficie sólida se explica mediante la formación de una monocapa o hemicela en la interfase sólido-líquido vía enlace iónico, en concentraciones de surfactante igual o por debajo de su concentración crítica de micela (CMC). A concentraciones más altas de la solución, las moléculas de surfactante se pueden sorber por interacciones con la cadena alquílica, formando una bicapa o micela, ([Sullivan et al., 1998](#); [Haggerty y Bowman, 1994](#)).



PCE: percloroetileno.

**Figura 1.** Formación de una bicapa debido a la sorción de un surfactante catiónico sobre la superficie de una zeolita y mecanismos de retención de cationes, oxianiones y compuestos orgánicos ([Bowman et al., 2000](#))

Para el desarrollo de la investigación se utilizó el surfactante catiónico cloruro de benzalconio, para realizar la modificación estructural de la zeolita natural procedente del yacimiento Tasajeras.

El objetivo del presente trabajo es realizar la modificación de la carga externa superficial de la zeolita con un surfactante catiónico, y como resultado, se obtiene un producto de alto valor agregado a partir de las zeolitas naturales, aplicable en la remoción de aniones de residuales líquidos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materias primas

En el desarrollo de la investigación se utilizó la zeolita natural del yacimiento Tasajeras con un tamaño de granos de - 0.5 mm. El surfactante catiónico seleccionado fue el cloruro de benzalconio para tratar una muestra del residual obtenido de la UEB productora de fósforos 201 de Pinar del Río.

### Métodos

La caracterización de las muestras sólidas de zeolita natural y zeolita-surfactante se realizó por las técnicas analíticas de ATD y MEB respectivamente.

### Obtención de la zeolita-surfactante

Para el proceso de modificación química, la muestra de zeolita - 0.5 mm se lavó con agua destilada hasta eliminar todo el material fino, luego se secó por oreo y se puso en contacto con la solución de surfactante, con agitación durante un tiempo determinado, para facilitar el mecanismo de intercambio catiónico.

### Prueba de remoción de cromo total con la zeolita-surfactante

Las pruebas de remoción de cromo se realizaron en una columna de vidrio rellena con el mineral de zeolita-surfactante y otra columna rellena con la zeolita natural para establecer una comparación. Se alimentó el residual líquido a las columnas por medio de una bomba peristáltica manteniendo un flujo constante. A la salida de la columna se tomaron muestras del residual a diferentes intervalos de tiempo, para la determinación de cromo total y del tiempo de saturación de la zeolita. Las condiciones de la prueba fueron las siguientes:

• Diámetro Interno, cm	2.4
• Altura de lecho, cm	14
• Volumen de lecho, ml	63.30
• Flujo de alimentación, BV/h	2.5
• Flujo de alimentación, ml/min	2.6376
• Carga hidráulica, ml/cm <sup>2</sup> *min	1.099
• Granulometría zeolita, mm	-0.5
• Masa de zeolita, g	60

Una vez finalizado el tiempo se extrajo la zeolita, se secó y se envió para su caracterización mediante análisis químico.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la caracterización de la zeolita natural y la zeolita-surfactante se muestran en las [figuras 2 - 6](#).

La [figura 2](#) muestra el termograma de la zeolita Tasajeras, la que exhibe una suave pérdida de masa correspondiente a la salida del agua de los canales de la zeolita, ésta se observa desde los 50 °C hasta 600 °C, con centro en 134 °C característico de zeolitas tipo clinoptilolita-heulandita, con un 77% de pérdida de agua zeolítica, también se evidencia la presencia de la fase calcita a 688 °C con sólo un 4%, a la que corresponde una pérdida de masa asociada de 1,86 %.

En la [figura 3](#) se muestra la imagen por la técnica de microscopía electrónica de barrido tanto de la zeolita natural como de la modificada con surfactante.

En el análisis de esta [figura](#) se corrobora que la zeolita natural está formada fundamentalmente por granos gruesos de color verde claro, mientras que la zeolita tratada presenta granos más finos y con presencia de partículas de color gris. La observación de las muestras a mayor aumento mediante microscopía electrónica y escala, permitió confirmar la textura más fina de la muestra tratada con surfactante.

Con vistas a determinar tanto la composición química general de las dos muestras investigadas, como de una porción representativa de las partículas que las conforman, se realizaron análisis de espectrometría de rayos X en áreas seleccionadas de ambas muestras. Desde el punto de vista de la composición química de los granos predominantes en ambas muestras, se comprueba que se trata de una zeolita de composición química similar a la clinoptilolita, con un grado de coincidencia en la comparación con un espectro de referencia de la misma del 99,85%. La [figura 4](#) ilustra este resultado.

Dando continuidad a los análisis, se comparó la composición química general de la zeolita natural, con la tratada mediante el surfactante. Como resultado de este trabajo se determina una

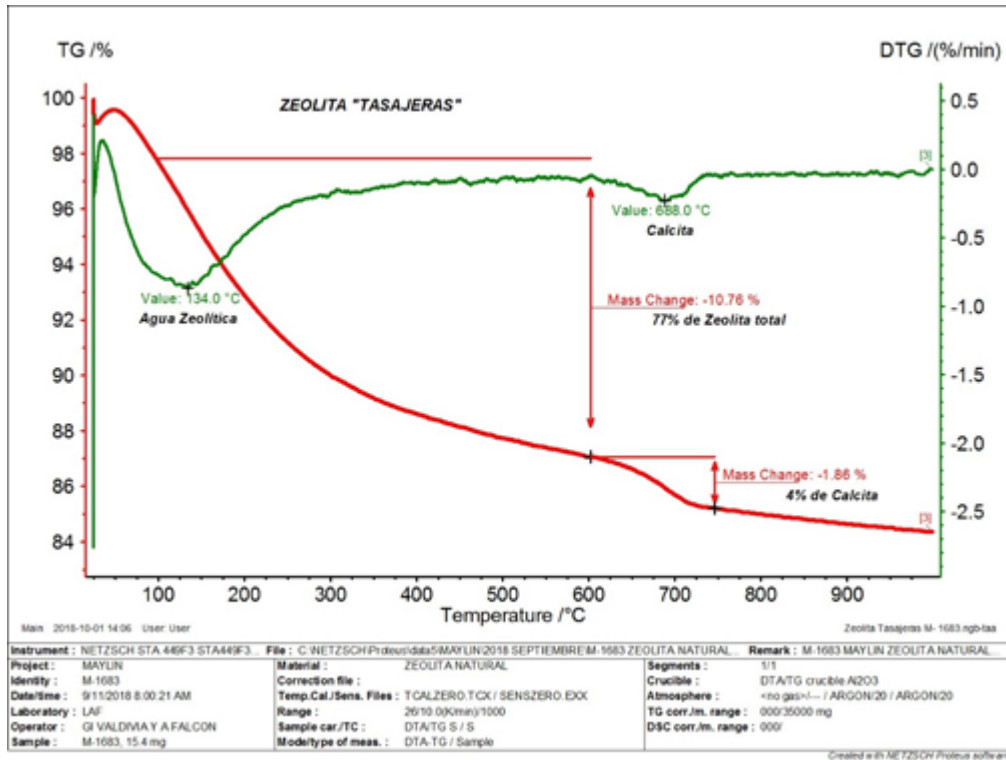


Figura 2. Termograma de la zeolita natural estudiada.

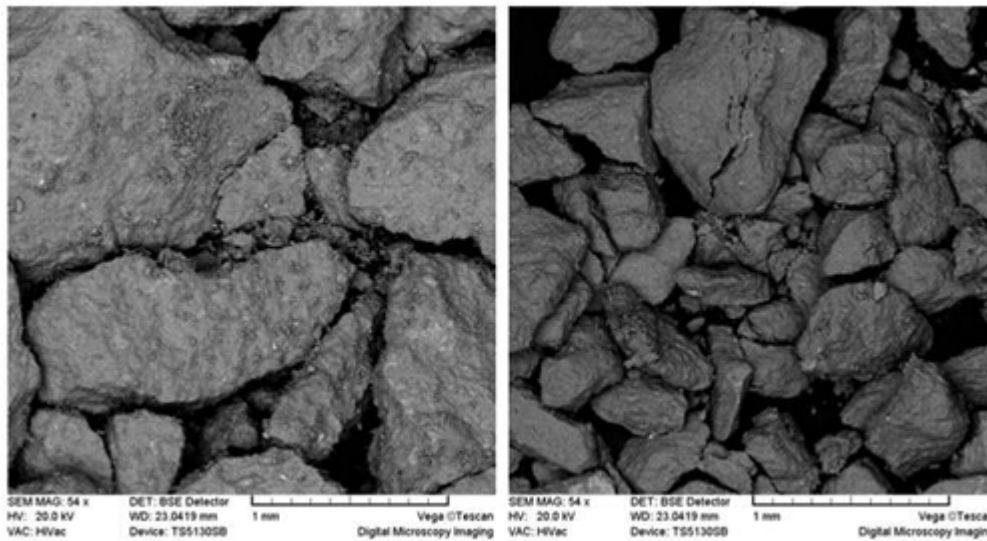


Figura 3. A la izquierda la zeolita natural y a la derecha la zeolita tratada con el surfactante

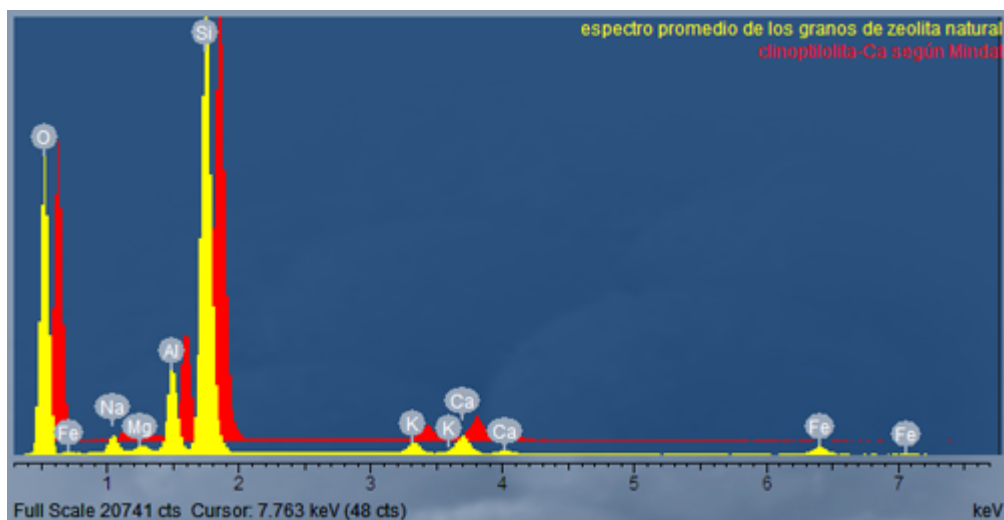
presencia mayor de carbono (en un orden del 9,6%) y de cloro (en un orden de 0,74%) en la zeolita tratada respecto al material de partida. La [figura 5](#) ilustra el resultado obtenido.

Se realizaron un conjunto de análisis puntuales en los granos de zeolita tratada, comprobándose que el carbono y el cloro se encuentran en dichos granos y no formando parte de fases independientes en el material.

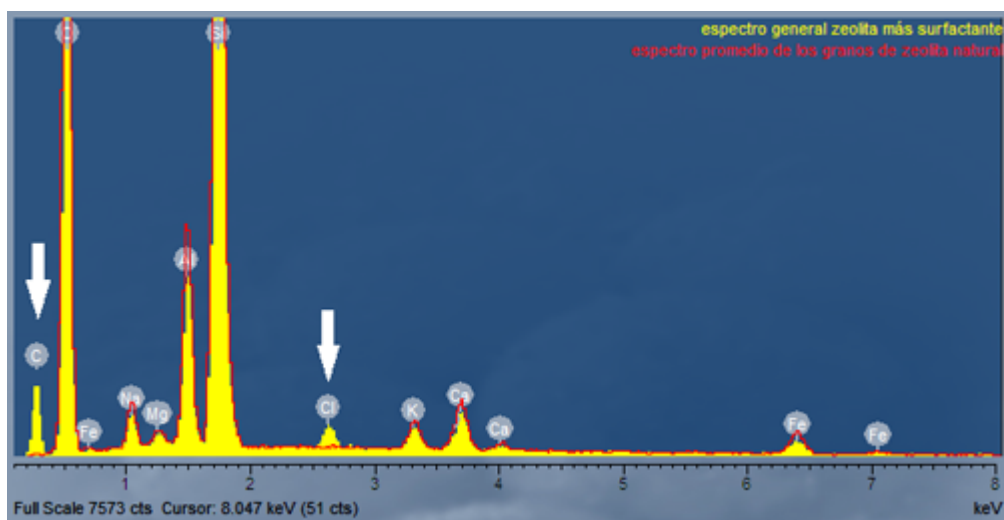
Con el objetivo de determinar la forma en que se distribuye el surfactante en la superficie de la

zeolita, se analizaron y observaron a mayores aumentos varios granos de zeolita tratada.

La observación mediante electrones retro-dispersados permitió determinar la presencia en la superficie de la zeolita tratada de áreas con mayor presencia de elementos ligeros como el carbono, lo que se pone de manifiesto por la existencia de áreas más oscuras en la [figura 6](#). Posteriormente tanto áreas oscuras como más claras en la superficie de los granos fueron analizadas químicamente mediante



**Figura 4.** Comparación de la composición química de los granos de material predominante en ambas muestras (espectro amarillo), con el de una clinoptilolita de la base de datos (espectro rojo)

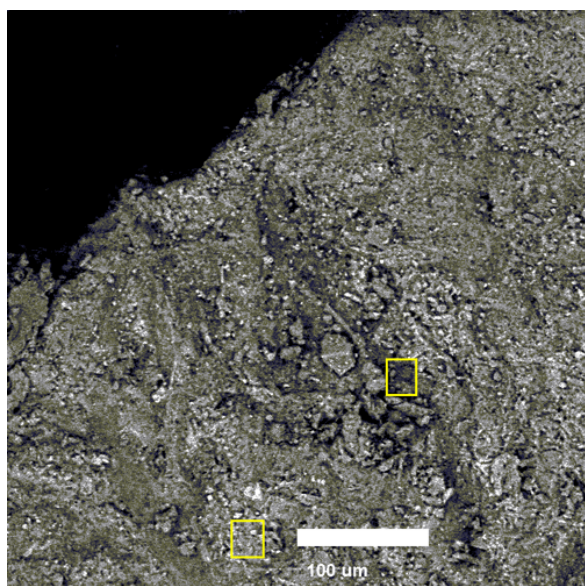


**Figura 5.** Comparación de la composición química general de la zeolita natural y la tratada. Las flechas de color blanco destacan la presencia de contenidos significativamente mayores de carbono y cloro en la zeolita tratada respecto a la natural.

espectrometría de rayos X, comprobándose en las áreas más oscuras una presencia mayor de carbono y cloro, elementos que son aportados por el surfactante, en las áreas más claras se detectaron también estos elementos, aunque en menor proporción, lo que indica que también en estas zonas hay presencia del surfactante. La [figura 6](#) corresponde a una imagen de microscopía electrónica tomada a 300x donde se ilustra la presencia de áreas de mayor concentración del surfactante sobre la zeolita, la imagen está acompañada de una tabla donde se confirma lo expresado anteriormente.

### Resultados de la remoción de cromo

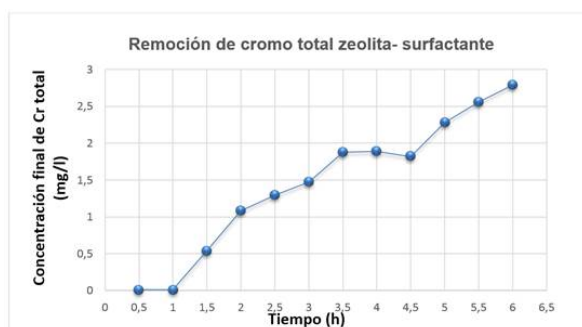
En los [gráficos 1](#) y [2](#) se muestran los resultados de las pruebas de remoción de cromo total con la zeolita natural y la tratada. Los valores de cromo total de 4.0 mg/l en el residual a tratar con la zeolita natural y de 6.65 mg/l determinados en el residual a tratar con la zeolita surfactante, se encuentran por encima de los límites máximos permitido para su vertimiento, según la norma *NC 27:2012 Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y alcantarillado-Especificaciones*, la que plantea que el límite máximo permitido es 2 mg/l.



	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe
zona oscura	17.9	50.4	1.22	0.45	3.87	21.1	0.89	0.85	1.14	2.13
zona clara	12	48.5	1.35	0.17	5.08	28	0.33	1.23	1.72	1.62

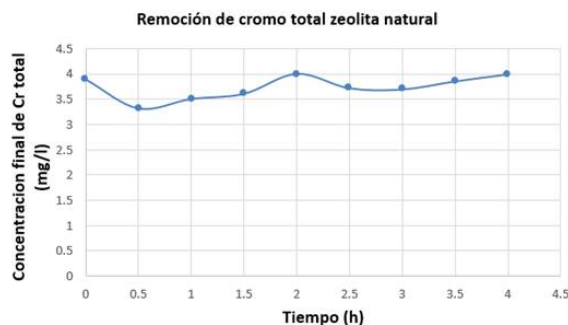
**Figura 6.** Imagen de una porción de grano de zeolita tratada con surfactante

En el gráfico de la [figura 7](#) se observa que a la media hora de trabajo ocurrió la máxima remoción de cromo no alcanzándose los valores de cromo permitidos para su vertimiento. La zeolita natural es capaz de remover cromo, pero con menor eficiencia comportándose de manera similar en el tiempo y no logra cumplir con la norma de vertimiento.



**Gráfico 2.** Remoción de cromo en columna con zeolita surfactante.

Analizando el [gráfico](#) anterior se observa que la zeolita modificada con surfactante logra concentraciones en el licor de salida por debajo del LMP por un período de 4 horas, a partir del cual comienza a aumentar la concentración por encima de los 2 mg/l indicando la saturación el mineral.



**Figura 7.** Remoción de cromo en columna con zeolita natural.

## CONCLUSIONES

1. Se logra la modificación de la carga externa superficial de la zeolita con el surfactante catiónico, lo que permite su aplicación en la remoción del anión cromato del residual, hasta valores permisibles para su vertimiento.
2. En la muestra de zeolita tratada con el surfactante, se demuestra la presencia de niveles relativamente altos de carbono 9,6%, elementos que están asociados a los granos de zeolita y no formando parte de alguna fase independiente.
3. Se comprueba que el surfactante se concentra en determinadas zonas de la superficie de la zeolita tratada, aunque la totalidad de esta presenta cantidades apreciables de dicho producto.

## BIBLIOGRAFÍA

- Bowman, R.S & et al.1993.Organo-zeolites for sorption of nonpolar organic, inorganic cations, and inorganic anions, Procee. Joint CSCE-ASCE Conf on Environmental Engineering, Montreal.
- Bowman, R.S.; Sullivan, E.J. & Li, Z. 2000. Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant modified clinoptilolite-rich tuff. In: Natural Zeolites for the Third Millenium. Colella, C. y Mumpton, F.A. (Ed.), Italy: De Frede Editore, Napoli, 287-297p.
- Haggerty, G.M. & Bowman, R.S. 1994."Sorption of Chromate and other inorganic anions by organo-zeolite." Environ. Sci. Technol. 28: 452-458.

- Rodríguez-Fuentes, Gerardo, & Inocente Rodríguez Iznaga. "Eliminación de Metales Tóxicos Mediante Zeolitas Naturales." n.d. Falta año si no se sabe poner (s:a)
- Sullivan, E.J.; Hunter, D.B. & Bowman, R.S. 1998. "Fourier transform raman spectroscopy of sorbed HDTMA and the mechanism of chromate sorption to surfactant-modified clinoptilolite". Environmental Science and Technology. 32: 1948-1955.
- Villavicencio, Carlos; Molina, Aurora & Fernández, Lenys. 2009. "Estudio de La Adsorción de Aniones Sobre Zeolitas Sintéticas Modificadas Con Surfactantes." Revista de La Facultad de Ingeniería U.C, V 24 (No. 3): 95-107.

Los autores de este trabajo declaran no presentar conflicto de intereses.

Este artículo se encuentra bajo licencia [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional \(CC BY-NC 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)