

## REMOCIÓN DE COBRE Y NÍQUEL POR INTERCAMBIO CATIÓNICO CON UNA ZEOLITA NATURAL

*Arnoldy Estupiñán, Diego Sarmiento, Ana María Belalcázar de Galvis\**

Recibido: Febrero 2/98 - Aceptado: Junio 5/98

**Keywords:** clinoptilolite, copper ion, heavy metals removal, ion exchange, nickel ion, zeolite.

### RESUMEN

Se empleó la zeolita natural clinoptilolita, para remover cobre y níquel de aguas residuales de una industria de galvanotecnia. La capacidad de intercambio determinada para la zeolita transformada al estado homoiónico sódico, fue de 0,794 meq/g para cobre y 0,447 meq/g para níquel. Se realizaron ensayos en cochada y en columna, alcanzando éste último un mayor acercamiento al equilibrio. En los ensayos de regeneración, la zeolita sódica concentró el cobre hasta 23,5 veces con respecto al valor que presenta en los enjuagues de los baños de recubrimiento en medio ácido, mostrando su potencialidad para usarla en el tratamiento de estos residuos, por su efectividad y bajo costo.

### ABSTRACT

Natural zeolite clinoptilolite, was used to remove copper and nickel from waste waters of a galvanotechnical company. Exchange capacity determined for the zeolite after its transformation to homoiionic sodium form, was 0.794 meq/g for

copper and 0.447 meq/g for nickel. There were made batch and column experiments, reaching the last one a better approach to the equilibrium. From the regeneration essays, the sodical zeolite concentrates the copper in the waste waters to 23.5 up times the level found for the acid rinsing waters; it shows its potential use in treatment of these waste, because its effectiveness and low cost.

### INTRODUCCIÓN

La contaminación por cobre y níquel presentes en aguas residuales de industrias de galvanotecnia, ha impulsado la investigación sobre métodos de tratamiento adecuados para tales vertidos. Los baños electrolíticos de cobre en medio ácido, níquel y cobre en medio básico, contienen como materia prima principal  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  y  $\text{CuCN}$  respectivamente, y aportan cationes  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  y aniones  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$  u otros cuprocianuros al proceso de enjuague de las piezas recubiertas. Los tratamientos normalmente recomendados para remover metales pesados, incluyen procesos como precipitación, evaporación, electrodiálisis, adsorción en carbón, extracción por solventes e intercambio iónico con resinas sintéticas (1).

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos, cuya estructura fundamental es un tetraedro de cuatro átomos de oxígeno que rodean un átomo de silicio o aluminio. Como el aluminio tiene una carga positiva menos que el silicio, la estructura tiene una carga negativa neta por cada aluminio, la cual es balanceada por un catión intercambiable (2). Por su bajo

\*Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Apartado Aéreo 14490, Santafé de Bogotá, Colombia.

costo, se han utilizado clinoptilolitas de diferente origen para remover amonio y metales como Cd, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn presentes en aguas de consumo (3), en efluentes de industrias mineras, para las cuales se encontraron valores de intercambio entre 0,43 y 1,54 meq/g de Pb/g de zeolita (2), y en efluentes de baños de electroniquelado tipo Watt, entre otros. Para estos últimos, Papachristou y colaboradores obtuvieron un intercambio de 0,370 meq/g al tratar efluentes con concentración de 1580 mg/L de metal, con clinoptilolita sódica (4).

El presente trabajo evalúa el intercambio catiónico empleando una zeolita natural, clinoptilolita, como alternativa para remover cobre y níquel de las aguas de los enjuagues de recubrimiento de estos metales. Se realizaron estudios de remoción en cochedas, inicialmente con soluciones patrón de cobre y níquel, para conocer la efectividad de la zeolita y posteriormente con los enjuagues de los baños de recubrimientos metálicos de una industria pequeña de galvanotecnia.

## PARTE EXPERIMENTAL

La zeolita utilizada procedente de Cuba se distribuye en el mercado principalmente para fines agrícolas y de potabilización del agua. Su composición química, se analizó por espectrofotometría de absorción atómica, previo tratamiento con ácido fluorhídrico y ácido bórico (5). Todos los ensayos fueron realizados con zeolita de un tamaño de partícula entre 315 y 630  $\mu\text{m}$ . Los metales cobre y níquel en solución, se determinaron por titulación con EDTA utilizando murexide como indicador (6).

### Ensayos de remoción en cocheda con soluciones patrón.

La capacidad de intercambio de la zeolita virgen, se determinó por saturación con acetato de amonio a pH 7 (7). Con el

fin de mejorar el intercambio, se transformó al estado homoiónico sódico y amoniacal por agitación durante 48 horas con soluciones 1M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NaCl}$  respectivamente (8); se filtró, se lavó con agua desmineralizada y se secó a 100 °C. Para determinar la capacidad de intercambio de cobre y níquel en la zeolita virgen, sódica y amoniacal, se sometieron a agitación durante ocho días 12 horas al día, 3,00 g de cada una con 50 mL de solución 0,50M de  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{NiSO}_4$  respectivamente, al pH original de la zeolita.

Se verificó el fenómeno de intercambio catiónico por medio de una cinética de cobre, colocando bajo agitación 2,00 g de zeolita sódica con 50 mL de solución 0,025M de sulfato de cobre, para tiempos comprendidos entre 0,5 y 120 minutos, al cabo de los cuales se filtró cada muestra y se analizó en la solución, la concentración de cobre y sodio, ésta última por absorción atómica.

Las isoterms de intercambio fueron obtenidas agitando durante quince días, 8 horas al día, cantidades conocidas de zeolita sódica, entre 0,090 y 5,38 g con 50 mL de solución de concentración 7,5 mmoles/L de  $\text{Cu}^{+2}$  o  $\text{Ni}^{+2}$ , a temperatura ambiente, 17 a 20 °C. Al finalizar el tiempo de contacto, se filtró y se analizó la concentración de metal en la solución. La diferencia entre este último valor y la concentración inicial corresponde a la cantidad de metal removido por la zeolita.

Para evaluar el efecto del pH en el intercambio, se realizaron cinéticas colocando en agitación 2,00 g de zeolita sódica con 50 mL de sulfato de cobre y níquel 0,25M, a pH 2,0, 6,7 y 9,4 para cobre y 2,0, 6,5 y 11,5 para níquel. Con el fin de evitar la interferencia de otros cationes en el intercambio, se eliminó el uso de amortiguadores. Para acidificar las soluciones se empleó  $\text{HNO}_3$  al 55% y para basificarlas,  $\text{NH}_3$  al 20%.

### Ensayos en cochada con los enjuagues de los baños de recubrimiento.

Después de determinar la concentración de metal en los enjuagues de los baños de recubrimiento de cobre en medio ácido, níquel y cobre en medio básico, se realizaron cinéticas de intercambio para los dos primeros. Se colocaron en agitación muestras de zeolita de 12,5 g con 50 mL de enjuague de níquel con concentración de metal 2190 mg/L y 0,500 g de zeolita con 50 mL de enjuague de cobre en medio ácido, de concentración 316 mg/L, durante tiempos comprendidos entre 5 y 300 min. El enjuague de cobre en medio básico se trató con NaClO y con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con el fin de destruir el complejo aniónico, transformar los cianuros en CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> y evaluar la influencia de estos oxidantes en el proceso de intercambio (9).

### Ensayos de Intercambio en columna.

Para establecer la capacidad de intercambio en columna, se utilizaron tres columnas de vidrio de 80 cm de longitud por 1,0 cm de diámetro, con un flujo de 1,2 mL/min. Las columnas se empacaron con 50,0, 60,0, y 80,0 g de zeolita sódica

y se alimentaron por gravedad con los enjuagues de cobre en medio ácido, cobre en medio básico y níquel respectivamente, éste último diluido 1:3, debido a las bajas remociones alcanzadas con el enjuague puro, o diluido 1:1 o 1:2. Se recogieron los efluentes de las columnas para determinar la concentración de metal y establecer las curvas de rompimiento. Los ensayos para estudiar tanto la regeneración del intercambiador como la recuperación del metal removido, se llevaron a cabo con zeolita saturada, alimentándola en contracorriente con solución al 3% de NaCl al mismo flujo que en el proceso anterior. Se analizó la concentración de cobre y níquel, en muestras tomadas cada 5 minutos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Según los resultados del análisis químico, los componentes predominantes se encuentran dentro del intervalo dado por la literatura para diferentes muestras de clinoptilolita, como se ve en la tabla 1. Para la relación Si/Al se obtuvo un valor de 5,0, similar a los obtenidos por Kesraoul (10), Maliu (11), Nikashina (8), según se aprecia en la tabla 1; y a los de

Tabla 1. Comparación de la composición de diferentes muestras de clinoptilolita con la zeolita utilizada.

Componente	Muestras de clinoptilolita de diferente origen % P/P (Base seca)			Zeolita analizada % P/P (Base seca)
	A	B	C	
SiO <sub>2</sub>	74,92	69,75	62,15-66,83	66,95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,54	11,57	12,35-13,11	11,26
CaO	0,87	0,75	1,18-2,71	1,28
MgO	1,10	0,29	0,11-0,99	1,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,74	0,55	0,81-2,23	2,81
Na <sub>2</sub> O	2,76	4,97	0,17-2,23	2,87
K <sub>2</sub> O	3,71	2,70	3,03-4,59	3,72
Si/Al	5,00	5,04	4,33-4,27	5,09
C.T.I.	2,5	2,3	2,4-2,6	2,2

Origen de las muestras: A: California (10); B: Norte de Grecia (11); C: Intervalo de composición para cuatro muestras procedentes de Rusia (8).

Zamzow y colaboradores, quienes encontraron relaciones entre 4,5 y 5,7 para 13 muestras de clinoptilolita de diferente origen (2). La capacidad teórica de intercambio, C.T.I., se estimó asumiendo que el reemplazo de un átomo de silicio por uno de aluminio, genera un sitio de intercambio catiónico (3)(11). Con base en el porcentaje de  $Al_2O_3$  obtenido, se encontró para la zeolita,  $2,2 \times 10^{-3}$  moles de aluminio por gramo, lo que generaría una capacidad de intercambio de 2,2 meq/g.

Para la zeolita virgen, se obtuvo experimentalmente con acetato de amonio, una capacidad de intercambio catiónico de 2,09 meq/g que corresponde a un 95% de la capacidad teórica calculada.

Las capacidades de intercambio de la zeolita en distintos estados frente a cobre y níquel, obtenidas experimentalmente, se observan en la tabla 2, así como el porcentaje de intercambio alcanzado con respecto a la C.T.I.

En forma homoiónica, la zeolita aumenta su capacidad de intercambio, siendo mayor en estado amoniacal; sin embargo, teniendo en cuenta la poca diferencia de los resultados entre la forma sódica y la amoniacal y para prevenir los posibles efectos de contaminación que causarían las descargas de soluciones amoniacales a las corrientes de agua, se decidió utilizar zeolita sódica para los restantes experimentos.

La comparación de los resultados de la concentración de sodio en solución, liberado de la zeolita sódica y los esperados por intercambio en una cinética de cobre, se muestran en la figura 1. La concentración de sodio obtenida por absorción atómica coincide con la concentración esperada, lo cual comprueba el fenómeno de intercambio iónico.

#### Ensayos en cochada.

Las isotermas de intercambio se muestran en la figura 2, donde  $C$  es la concentración final de metal en solución (meq metal/L),  $C_0$  la concentración inicial,  $q$  los meq de metal removidos por la zeolita (meq metal/g), calculados con base en la diferencia entre  $C_0$  y  $C$  según la masa de zeolita utilizada,  $Q$  la capacidad de intercambio; así,  $C/C_0$  será la fracción equivalente de metal en solución y  $q/Q$  la fracción equivalente en el intercambiador. Comparando cobre y níquel, se observa mayor tendencia del cobre a estar en el intercambiador, para fracciones  $C/C_0$  de equilibrio mayores a 0,6.

Las cinéticas de intercambio, a diferente pH, se muestran en las figuras 3 y 4. Los mejores resultados se presentan a pH básico: para cobre, a pH 9,4 se obtiene 0,64 meq/g, valor que corresponde al 81% de la máxima capacidad de intercambio de la zeolita sódica para este metal (ver tabla 2). Para níquel a pH

Tabla 2. Capacidad de intercambio de la zeolita.

Estado de la Zeolita	Capacidad de intercambio de Cu (meq Cu/g)	% C.I.T.	Capacidad de intercambio de Ni (meq Ni/g)	% C.I.T.
Virgen	0,564	25,6	0,248	11,3
Sódica	0,796	36,2	0,447	20,3
Amoniacal	0,896	40,7	0,546	24,8

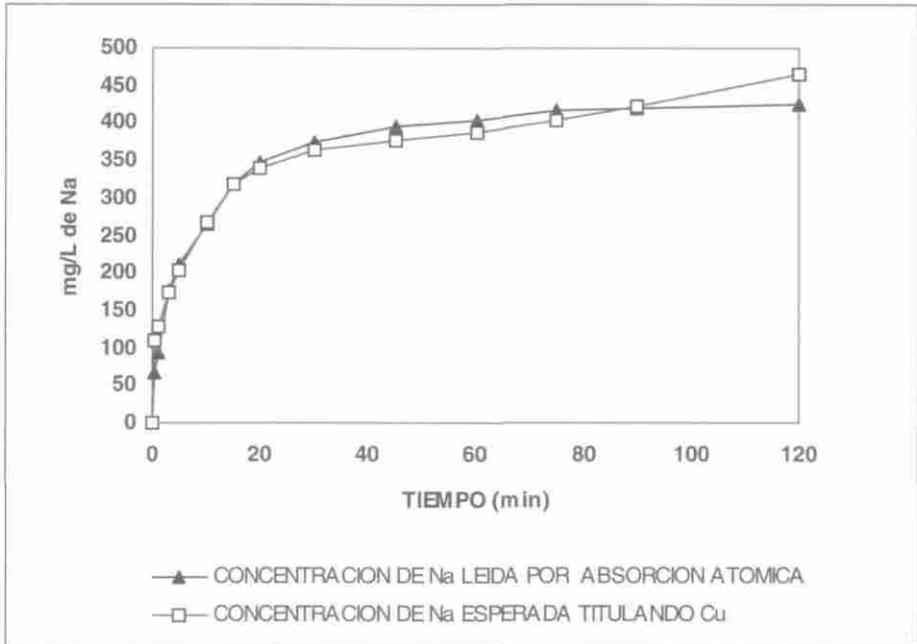


Figura 1. Comparación de la concentración de Na determinada por absorción atómica y esperada por intercambio en cinética de Cu.

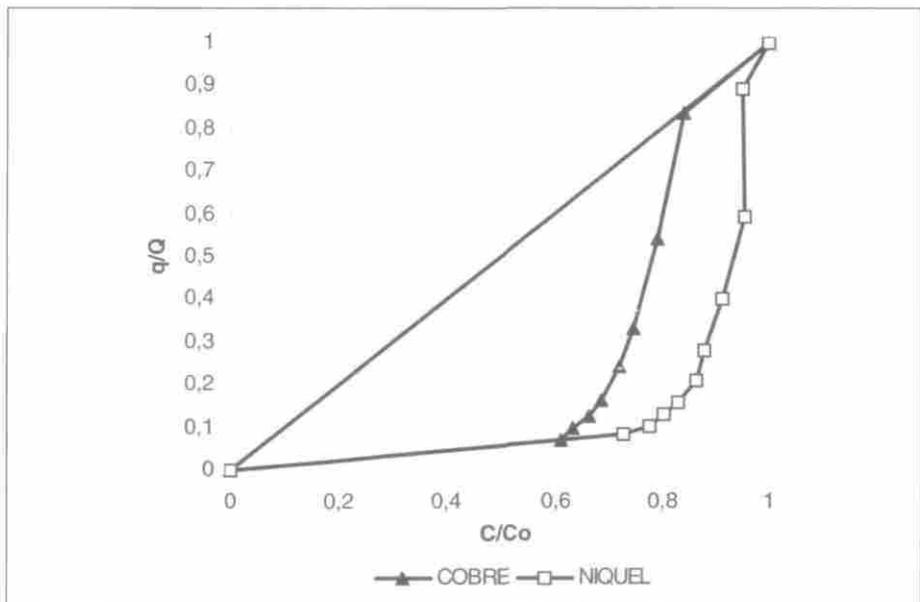


Figura 2. Isotermas de intercambio de Cu y Ni.

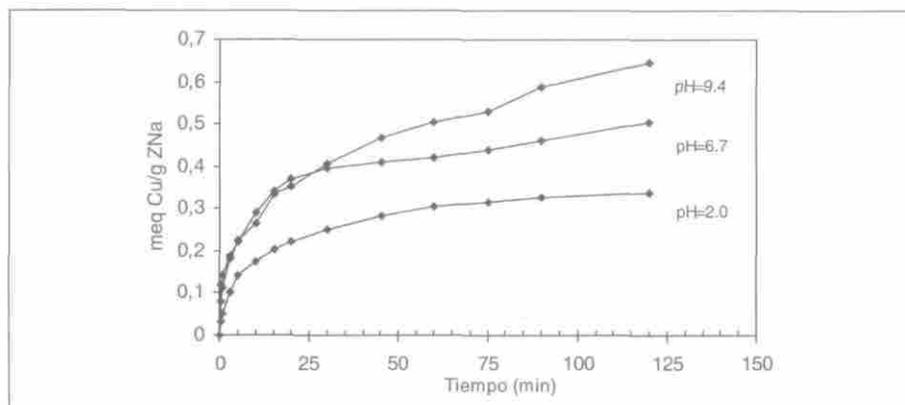


Figura 3. Cinética de intercambio de Cu a diferente pH.

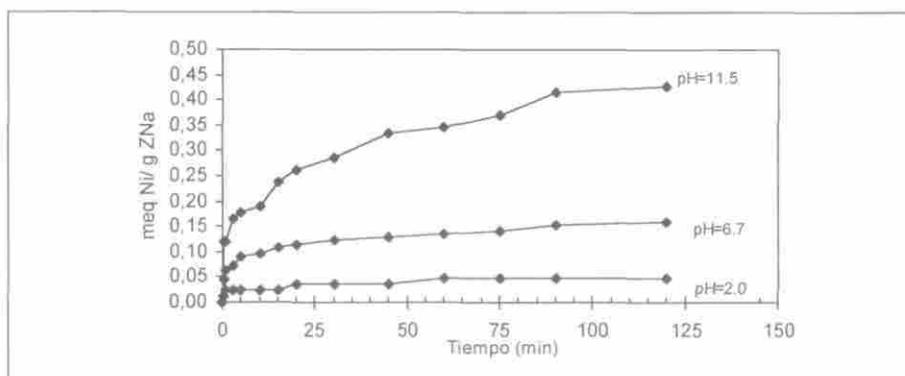


Figura 4. Cinética de intercambio de Ni a diferente pH.

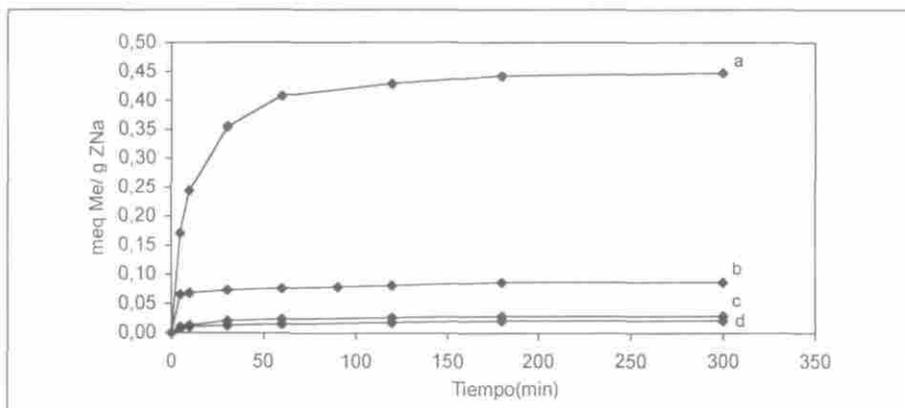


Figura 5. Cinética de intercambio de Cu y Ni en los enjuagues.

(a) Enjuague de Cu medio ácido. (b) Enjuague de Ni. (c) Enjuague de Cu medio básico tratado con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (d) Enjuague de Cu medio básico tratado con NaClO.

11,5, 0,43 meq/g y 96% respectivamente. El menor intercambio para los dos metales se presenta a pH 2, resaltando el efecto negativo causado por el exceso de iones  $H^+$  en el intercambio catiónico de los metales, mientras que en medio básico se ve favorecido, por la formación de complejos de la forma:  $[Me (NH_3)_n]^{+2}$   $n=1,2,3$   $Me= Cu$  o  $Ni$ .

Los resultados de pH y concentración de metal en los enjuagues, se muestran en la tabla 3; los metales sobrepasan ampliamente los límites de concentración permitidos para vertimientos al alcantarillado: cobre 0,25 mg/L, níquel 0.20 mg/L (12), por lo cual se requiere la implementación de un tratamiento con el fin de reducir el grado de contaminación por estas descargas.

Las cinéticas de intercambio para cobre y níquel en los enjuagues de los baños de recubrimiento durante los ensayos en cochada, se presentan en la figura 5. Para el enjuague de cobre en medio ácido, pH 4,1, se alcanzó un intercambio de 0,46 meq/g y para níquel a pH 7,5, 0,085 meq/g al momento en el cual se estabiliza el proceso. En el enjuague de cobre en medio básico, pH 9,9, el metal se encuentra formando aniones complejos con cianuro, estado en el cual no es removido por la zeolita, siendo necesario oxidarlo a  $Cu^{+2}$  y solubilizar el producto a pH ácido. El empleo de  $H_2O_2$  y  $NaClO$  como oxidantes, no muestra una marcada diferencia; para los dos se obtiene un

bajo intercambio, 0,026 meq/g como se observa en la figura 5. En estos casos, los resultados en medio básico son inferiores a los obtenidos con soluciones patrón a pH 9,4, donde el intercambio estuvo favorecido por la formación de los complejos de cobre amoniacal.

El  $NaClO$  presenta una ligera disminución debido al aporte de iones  $Na^+$ , por lo cual se seleccionó  $H_2O_2$ , para los experimentos posteriores con esta clase de enjuagues.

### Ensayos en columna.

Para los ensayos en columna, las curvas de ruptura obtenidas con los enjuagues, se muestran en la figura 6. El efluente de la columna se encuentra libre de iones cobre o níquel hasta el punto de ruptura, alcanzado después de haber pasado 69,4, 5,07 y 4,1 volúmenes de lecho de los enjuagues de Cu en medio ácido, Cu en medio básico y níquel, respectivamente, con un flujo de 1,2 mL/min. En tales puntos de ruptura se obtuvo una capacidad de intercambio de 0,60 meq/g para cobre en medio ácido, con gran cercanía al equilibrio como lo demuestra su forma casi paralela al eje Y; 0,035 meq/g para cobre en medio básico y 0,10 meq/g para níquel. Estos resultados son superiores a los alcanzados en las cinéticas de intercambio en cochada: 0,46, 0,026 y 0,085 meq/g para cobre en medio ácido, cobre medio básico y níquel, en su orden.

Tabla 3. Valores de pH y concentración de metal en los enjuagues.

Tipo de enjuague	pH de los enjuagues	Concentración de metal en el enjuague (mg/L)
Cobre medio básico	9,9	200
Cobre medio ácido	4,1	316
Níquel	7,5	2190

Para los ensayos de regeneración de las columnas, se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 7. La concentración en muestras acumuladas del efluente de la columna, fue de 7500 mg/L para el enjuague de cobre en medio ácido, 3100 mg/L para el enjuague de níquel y 1000 mg/L para el enjuague de cobre en medio básico, para 1 volumen de lecho o menos. Según estos valores, durante el proceso de regeneración el cobre se concentra 23,5 veces, el níquel 4,2 veces con relación al enjuague diluido y el cobre en medio básico 5 veces.

En consecuencia, el intercambio con zeolita clinoptilolita sódica, presenta resultados satisfactorios para la remoción y recuperación del cobre de los enjuagues de baños de recubrimiento en medio ácido; los ensayos de intercambio en columna sobrepasan en un 23% los resultados obtenidos al trabajar en cochas. Al regenerar la columna se obtiene un efluente con alta concentración de cobre: 7500 mg/L, lo cual hace posible su recuperación. Para los enjuagues de níquel es necesario estudiar otros métodos que complementen o reemplacen el

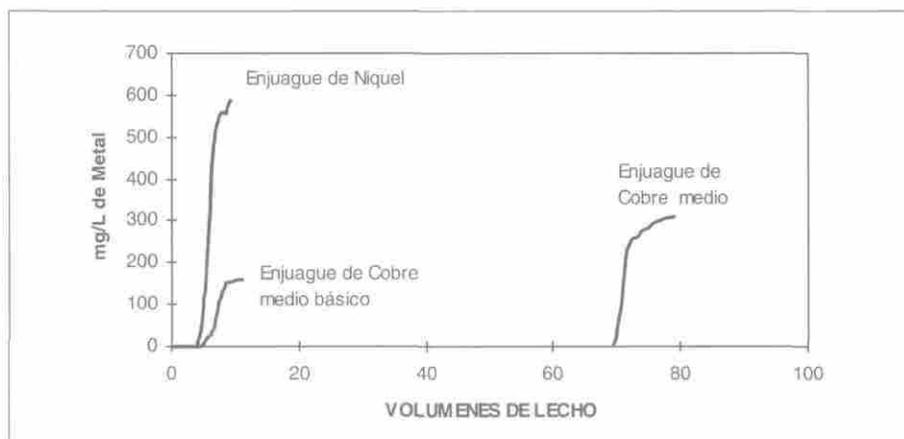


Figura 6. Curvas de rompimiento de los enjuagues de recubrimientos.

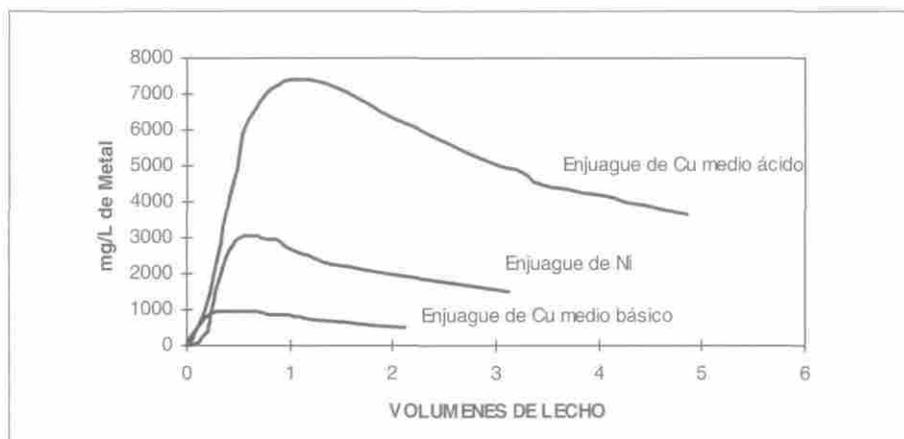


Figura 7. Curvas de regeneración de los enjuagues de recubrimientos.

intercambio catiónico; igualmente, se debe investigar el intercambio aniónico con materiales de bajo costo, para los enjuagues de cobre en medio básico, como también la remoción de cianuros. Un tratamiento adecuado para estos residuos debe complementarse con mejores técnicas de aprovechamiento de estos metales en el proceso galvanotécnico.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CINDEC por la financiación del proyecto, al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, a las profesoras: Amanda L. de Yunda y Marta Duarte, a INGEOMINAS por los servicios en Absorción Atómica y a la empresa ALFACROM por las muestras.

## BIBLIOGRAFÍA

- Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, Departamento de Planeación Nacional. *Optimización de los procesos industriales*, Santa Fe de Bogotá D. C., 1993.
- Zamzow, H.J.; Eichbaum, B.; Sandgren, K.R.; Shanks, D.E. Removal of Heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Separation Science and Technology*, 1990, 25, 1555-1569.
- Blanchard, G.; Maunaye, M.; Martin, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 1984, 18, 12, 1501-1508.
- Papachristou, P.; Haralambous, K.J.; Loizidou, M.; Spyrellis, N. Studies on the nickel removal from aqueous solutions. *J. Environmental Sci Health*, 1993, A 28,1, 135-142.
- Balabanoff, K.; Game, I. *Análisis de minerales y productos industriales no metálicos*. Ed. Univ. de Concepción, Chile, 1984.
- Welcher, F. *The Analytical Uses of EDTA*. Ed. Van Nostrand Co. Inc. 1961.
- Jackson, M.L. *Análisis Químico de Suelos*. Ed. Omega S.A. Barcelona, 1970.
- Nickashina, V.A.; Galkina, N.K.; Komarova, I.V.; Anfilov, B.G.; Argin, M.A. Evaluation of clinoptilolite Rich Tuffs as ion-exchangers; in *Natural Zeolites '93*; D.W Ming and F.A. Mumpton, eds. 1995, 289-297. Int. Comm. Natural Zeolites. New York 14420.
- The International Technical Information Institute. *Toxic and Hazardous Industrial Chemicals Safety. Manual for Handling and Disposal*. Tokyo. 1979.
- Kesraoul-Ouki, S.; Cheeseman, Ch.; Perry, R. Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite to lead and cadmium removal. *Environmental Science Technology*, 1993, 27, 1108-1116.
- Maliou, E.; Malamis, M.; Sakellariades, P.O. Lead and Cadmium Removal by ion exchange. *Water Science Tech.* 1992, 25, 133-138.
- Departamento Administrativo del Medio Ambiente, DAMA. Santa Fe de Bogotá. Resolución 1074, Octubre 28 de 1997.