

Remoción del cromo de residuales alcalinos con zeolita natural, en una columna de adsorción de lecho fijo

Removal of chromium from alkaline wastewater with natural zeolite, in fixed bed adsorption column

Dra. C. Valdivina Córdova-Rodríguez I *, **Dr. C. Leonel R. Garcell-Puyáns I**
, Dr. C. Inocente Rodríguez-Iznaga II

I Universidad de Oriente. Facultad de Ingeniería Química y Agronomía, Santiago de Cuba, Cuba. vcordova@uo.edu.cu

II Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba

Resumen

Se evalúa la tecnología de columna de adsorción de lecho fijo, a escala de laboratorio, para neutralizar y reducir la concentración de iones cromato del residual industrial alcalino de la Empresa de fibrocemento "Armando Mestre" de Santiago de Cuba, utilizando como adsorbente una zeolita natural tipo mordenita (ZN). Para efectuar los experimentos, se realizaron pruebas preliminares con lechos de diferentes granulometrías, seleccionándose un lecho con un tamaño medio de partículas de 0,85 mm. Mediante pruebas coloidquímicas se determinó que el punto de carga cero de esta zeolita es de 7,3; desplazándose hasta 7,7 cuando entra en contacto con una disolución de cromato. Este resultado, conjuntamente con las imágenes por MEB, con las curvas de ruptura que describen los procesos de neutralización del pH y de adsorción del cromo en el lecho de zeolita, así como con las posiciones determinadas de los puntos de ruptura, corroboraron que los iones cromatos son adsorbidos por la superficie externa del mineral zeolítico mediante un proceso de adsorción específica polar. Se obtuvo experimentalmente, y se confirmó estadísticamente, que el tamaño de partícula es la variable que más influye en la posición del punto de ruptura, siendo comparativamente menor la influencia del flujo volumétrico del licor. Finalmente, como resultado del trabajo realizado se comprobó que la tecnología de columna de adsorción de lecho fijo, con el empleo de la ZN como adsorbente, resulta apropiada para la descontaminación y neutralización de residuales alcalinos industriales.

Palabras clave: cromato, zeolita natural (mordenita), medio ambiente, licor residual alcalino, adsorción en columna de lecho fijo.

Abstract

The technology of column of adsorption of fixed channel is evaluated, to laboratory scale, to neutralize and to reduce the concentration of ions chromate from alkaline industrial waste of the fibrocement Company "Armando Mestre" from Santiago, from Cuba, using a natural type mordenita zeolite (ZN) as adsorbent. To make the experiments, were carried out preliminary tests with channels of different grains, being selected an average size of particles of 0,85 mm. By coloidalchemistry tests it was determined that the point of zero load of this zeolite is of 7,3; moving up to 7,7 when it enters in contact with a chromate solutions. This result, jointly with the SEM images, with the rupture curves that describe the pH neutralization processes and of adsorption of the chromium in the zeolita channel, as well as with the positions of the rupture points, they corroborated that the chromate's ions were absorbed for the external surface of the zeolítico mineral by means of a process of specific polar adsorption. It was obtained experimentally, and was confirmed statistically, that the particle size is the variable that more influences in the position of the rupture point, being comparatively smaller the influence of the volumetric flow of the liquor. Finally, as a result of the carried out work it was proven that the technology of column of adsorption of fixed channel, with the employment of ZN as adsorbent, is appropriate for the purify and neutralization of alkaline industrial waste.

Keywords: chromate, natural zeolite (mordenite), environmental, alkaline wastewater, adsorption in fixed bed.

INTRODUCCION

Para la remoción de metales pesados, tales como: Hg, Pb, V, Zn y Cr (VI), entre otros , que frecuentemente se encuentran en los residuales industriales de la industria química moderna, se han propuesto numerosas tecnologías, muchas de las cuales no son aplicables en todos los casos [1]. No obstante, se utiliza con mucha frecuencia la tecnología de columna de adsorción de lecho fijo, mediante adsorbentes de diferente naturaleza [2]. Uno de los metales pesados más peligroso es el Cr (VI) por ser citotóxico, cancerígeno y no degradable. Entre los adsorbentes evaluados recientemente para remover e inmovilizar Cr (VI), en forma de CrO_4^{2-} , se encuentran los minerales zeolíticos modificados y naturales, los minerales con hierro y los biosorbentes [3, 4, 5].

La adsorción de especies químicas contaminantes, por adsorbentes naturales y/o modificados, constituye un proceso complejo regulado por diferentes factores. Por ejemplo, la adsorción del Cr (VI) con materiales celulósicos naturales resulta ineficiente, mientras que los carbones activados son mucho más efectivos, aunque caros . Debido a tales inconvenientes se han investigado nuevos materiales, puesto

que se considera que *la adsorción sigue siendo la primera línea de defensa para la remoción del cromo* [6, 7] . Así, se afirma que la remoción del CrO_4^{2-} , con ciertos adsorbentes modificados [8, 9], disminuye con el ascenso del pH del medio, debido al incremento de los grupos hidroxilos en la disolución, que compiten por los sitios de adsorción [5]. Ejemplo de ello son las arcillas, la sílice y las zeolitas [8].

A nivel mundial, la clinoptilolita es el tipo de zeolita más investigada. En Cuba, el yacimiento de Palmarito de Cauto es rico en mordenita, pero sus potencialidades de uso con fines medioambientales han sido menos estudiadas, comparativamente con los restantes yacimientos del país. Por ejemplo, se da información acerca de que este mineral es potencialmente útil para el tratamiento de residuales alcalinos que contienen cromo, y, también, se ha demostrado que remueve $\text{Cr}(\text{III})$ y neutraliza las disoluciones. Además, en investigaciones realizadas, empleando técnicas *batch*, se ha comprobado que la zeolita de este yacimiento puede ser empleada en la descontaminación de licores residuales con características similares a los de la industria de fibrocemento [10, 11, 12].

En el presente trabajo se evalúa la tecnología de columna de lecho fijo, para la neutralización de la alcalinidad y la remoción de iones cromato presentes en el licor residual alcalino de la Empresa de fibrocemento "Armando Mestre" de Santiago de Cuba, utilizando como adsorbente la zeolita natural (rica en mordenita) del yacimiento de Palmarito de Cauto (ZN).

Materiales y métodos

El trabajo experimental se ejecutó en los laboratorios del Centro Nacional de Electromagnetismo Aplicado (CNEA) y en la Facultad de Ingeniería Química y Agronomía, ambos de la Universidad de Oriente, Cuba. Las determinaciones analíticas se realizaron en la Empresa Geominera Oriente y el Centro de Investigaciones del Níquel (CEINNIQ); los análisis DRX y FT-IR en el Laboratorio Luces de la Universidad de la Habana (UH), Cuba; la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y de Energía Dispersiva de rayos-X (EDX), en la Universidad Politécnica de Cataluña, España.

Materiales

Licor residual: Se utilizó el licor residual de la empresa de fibrocemento "Armando Mestre" de Santiago de Cuba que posee un alto contenido de iones (CrO_4^{2-}), así como una elevada alcalinidad y toxicidad, cuyos niveles son mayores que los permitidos por las normas cubanas, según se ha reportado en [10].

Muestra de zeolita natural de Palmarito de Cauto (ZN): La muestra de zeolita empleada es la comercializada por la Empresa Geominera Oriente, cuyo beneficio proporcionó una mezcla de un 75% de mordenita y 25% de otras fases que incluyen a la clinoptilolita, óxidos de hierro, cuarzo, carbonatos y feldespato. Esta zeolita es eminentemente cálcica [10].

Se realizaron pruebas preliminares con la ZN, mediante técnicas *batch*, para evaluar su comportamiento con el licor residual, empleando lechos de diferentes tamaños de partícula. Así se obtuvo que un lecho de tamaños finos comprendidos entre 0,09 y 0,315 mm proporcionó el mejor resultado, dada su mayor capacidad de adsorción, mientras que los tamaños superiores a 1 mm resultaron poco eficientes, en este aspecto. Por lo tanto, para los ensayos en columna, se partió de la curva de distribución acumulativa total (fig.1), obtenida de la muestra comercial

beneficiada de ZN en la que predominan las partículas finas, con un 90 % de tamaños inferior a 0,5 mm.

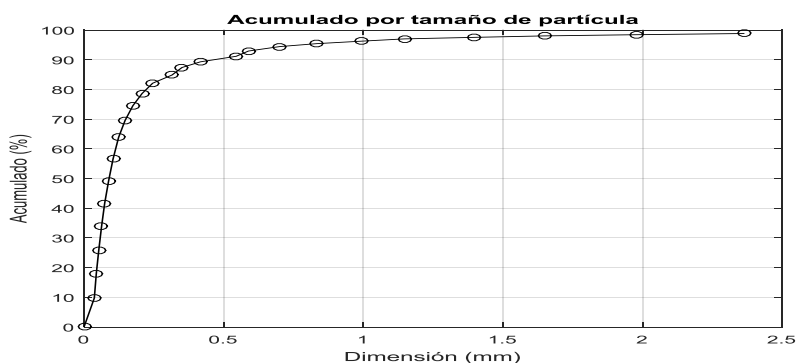


Figura 1. Distribución granulométrica acumulativa de la ZN beneficiada.

Las pruebas demostraron que en un lecho con tamaños de partículas inferiores a 0,5 mm, se dificultaba el flujo estable del residual debido a la compactación de las partículas del lecho, y, para lechos con tamaños mayores a 2 mm, el proceso de adsorción resultaba deficiente. Por consiguiente, resultó evidente que el lecho más conveniente debía estar constituido por partículas con valores de tamaños intermedios a los antes señalados. De ahí, que en el presente trabajo, las pruebas comparativas se realizaron con dos lechos, con los siguientes intervalos de tamaño de sus partículas: *lecho A* (+0,55-1,15 mm) y *lecho B* (+1-2 mm), cuyos tamaños medios de partícula son de 0,85 y 1,5 mm, respectivamente.

Técnicas analíticas

La composición cuantitativa (Ca, Mg, Fe, Cr total) del licor residual, en mg/L, se obtuvo en un espectrofotómetro de emisión atómica ESPECTROFLAME Modula F. 2005. El Cr (VI) se determinó por el método de la 1,5-difenilcarbazida a una longitud de onda de 540 nm, en un equipo Genesys 10S THERMOSCIENTIFIC 2012. Por absorción atómica en modo de emisión de llama, se determinó el Na + y el K + en un equipo SOLAR 929 UNICAM 2006, a la longitud de onda de cada elemento (Na-589 nm y K-766,5 nm).

La técnica de difracción de Rayos X (DRX) se utilizó en la determinación cualitativa de las fases zeolíticas principales, empleando el método de polvo en un difractómetro PERSEE XD3 (2013), radiación de Cu Ka ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito. Los difractogramas se registraron con un paso angular de 0,020 (2θ) a una velocidad de barrido de $1^\circ / \text{min}$. Los resultados numéricos de intensidades relativas y ángulos de difracción se interpretaron con el programa "X-Ray Diffraction Acquisition System" que incluye la Base de Datos PCPDF WIN. Las señales se asignaron según los patrones de los atlas y manuales más recientes de la Asociación Internacional de Zeolitas [13]. Para identificar el cuarzo se empleó el estándar PDF 87-0703 [14].

El estudio del espectro vibracional de sustancias cristalinas provee una información rápida sobre la existencia de vibraciones estructurales debido a grupos característicos de cada material [4, 5]. Los análisis se realizaron en un Espectrómetro infrarrojo FT-IR (BRUKER TENSOR 27) 2013.

La microscopia electrónica de barrido (MEB) se realizó en un equipo JEOL JSM-7001F con espectrómetro de rayos X Oxford X-Max. Este equipo ha sido utilizado en zeolitas, acoplando diferentes detectores, para obtener mayor información de la [15].

Procedimiento experimental

La densidad de carga superficial y el punto de carga cero (p.z.c) de la ZN, se determinaron mediante el método de valoración potenciométrica rápida, que ha sido evaluado y empleado en varios trabajos con buenos resultados [16]. Para obtener las curvas de densidad de carga superficial, (σ_0), en función del pH, fueron preparadas dos suspensiones de ZN a una concentración de sólido de 300 g/L, para fuerzas iónicas con el electrolito indiferente KNO₃ (0,1 y 0,001 mol/L) y una tercera suspensión, con igual contenido de sólido y una disolución de K₂CrO₄ de 0,1 mol/L, para la menor concentración del electrolito indiferente. Las mediciones se realizaron disminuyendo el pH hasta un valor de 3 unidades, y, posteriormente, incrementándolo hasta 9,4 unidades. El punto de carga cero (p.z.c.) es el valor del pH para el cual σ_0 se anula, siendo las ecuaciones básicas de cálculo las siguientes:

$$\sigma_0 = B * \Delta b \text{ (C / m}^2\text{) (1)}$$

$$B = \frac{F}{s * c} \text{ (C} \times \text{L / m}^2 \times \text{mol) (2)}$$

$$\Delta b = \frac{([H^+] - [OH^-])}{V_{total}} \text{ (mol/L) (3)}$$

F: constante de Faraday, 96520 (C/mol).

s: superficie específica de las partículas (m² / g).

c: concentración de sólidos en la suspensión (g/L).

[H⁺] y [OH⁻]: moles de iones adicionados.

V_{total}: volumen total de la suspensión, que incluyen las adiciones de ácido y base.

Las pruebas experimentales para la obtención de las curvas de ruptura, se realizaron en una columna de 3,8 cm de diámetro y 5,3 cm de altura del lecho de ZN como adsorbente. Para evaluar la influencia de las variables de operación (tabla 1), a temperatura ambiente, sobre la concentración de los iones CrO₄²⁻ y del pH del licor residual en el efluente en función del tiempo (curvas de ruptura), se realizaron, además, pruebas estadísticas con un diseño experimental factorial 2^k, incluyendo una réplica. Los resultados se procesaron con el programa Stat Graphics Centurion XV.II.

Tabla 1. Niveles de las variables codificadas del diseño de lecho fijo en columna

Niveles	Variables independientes	
	Tamaño medio de partícula (Tp), (mm)	Flujo volumétrico (Qv), (mL/min)
Mínimo (-)	0,85	18
Máximo (+)	1,5	22

Análisis de los resultados

Las curvas de densidad de carga superficial, σ_0 , obtenidas para las muestras preparadas con agua destilada (figura 2), en función del pH y de la fuerza iónica del medio, expresada por las concentraciones de KNO_3 de 0,001 y 0,1 mol/L, donde aparece el valor del *p.z.c.* de la ZN, para $\sigma_0 = 0$.

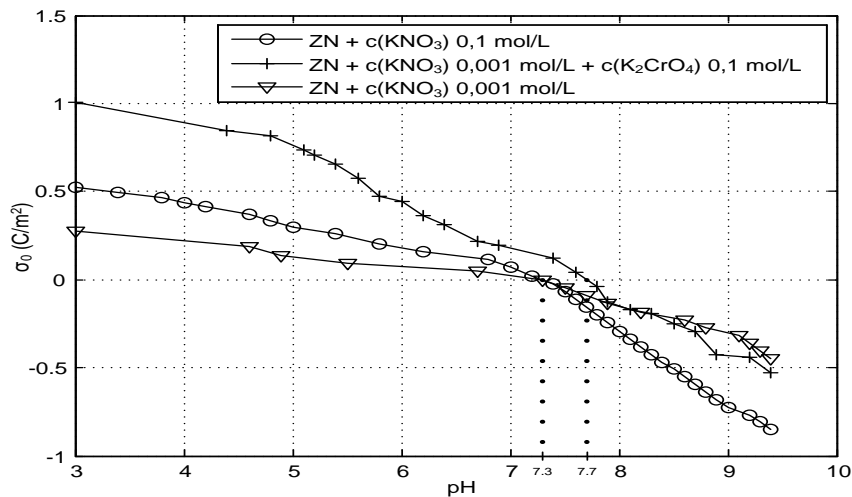


Figura 2. Curva de densidad de carga superficial vs pH de las suspensiones preparadas con el electrolito indiferente KNO_3 y con K_2CrO_4 .

Asimismo, se muestra la curva obtenida en presencia del K_2CrO_4 con una concentración de 0,1 mol/L, y de 0,001 mol/L de KNO_3 .

Se observa que la superficie del mineral zeolítico muestra una carga positiva, para valores de pH inferiores al del *p.z.c.*, y cargas negativas para valores por encima de este. Los valores de *p.z.c.* de las muestras, preparadas sólo con el electrolito indiferente, coinciden para un mismo pH *p.z.c.* = 7,3 lo que indica que los iones K^+ y NO_3^- , utilizados para proporcionar la fuerza iónica del medio, no son adsorbidos específicamente por la ZN, y, por lo tanto, ninguno de los dos son iones determinantes del potencial en este sistema. Sin embargo, al adicionar la disolución de K_2CrO_4 , el *p.z.c.* se desplaza hacia un valor de pH más alcalino (pH *p.z.c.* = 7,7). Según la regla de Paneth-Fajans [17], el desplazamiento del *p.z.c.* hacia un pH más alcalino, indica que el anión CrO_4^{2-} se adsorbe específicamente en la ZN, y que constituye un ión determinante del potencial en el sistema. El resultado confirma que el CrO_4^{2-} puede ser removido por la ZN mediante un mecanismo de adsorción específica polar, en disoluciones alcalinas contaminadas con cromo, lo

cual conjuntamente con la distribución de carga superficial y la magnitud de su *p.z.c.*, constituyen aspectos no reportados con anterioridad para los minerales zeolíticos cubanos.

Para el cálculo y/o evaluación de los adsorbedores, resulta necesario conocer la magnitud del tiempo de operación de la instalación y de la capacidad de adsorción del adsorbente, así como disponer de las curvas de ruptura, que describen el comportamiento de la columna durante la operación de estos equipos. La posición del punto de ruptura en las curvas de ruptura permite determinar el valor del tiempo de operación de las columnas (t_{op}) y analizar los efectos de las variables de operación del proceso sobre el mismo. Es usual considerar el tiempo para llegar al punto de ruptura como el tiempo de operación del equipo, por lo que no resulta práctico continuar la operación del proceso posterior a este.

En el punto de ruptura prácticamente todo el lecho de sólido está saturado con el soluto que entra al equipo, perdiendo el adsorbente casi totalmente su capacidad dinámica. Por otra parte, t_{pH} es el tiempo que en el presente trabajo se ha tomado para alcanzar un valor de $pH = 8$ unidades en el efluente, el cual es inferior al máximo valor establecido por la norma cubana [18], y, a su vez, es coincidente con los puntos de ruptura del mineral, por lo que puede ser utilizado, como un indicador práctico, para conocer en qué momento se alcanza el punto de ruptura.

El efecto del tamaño de partícula sobre el t_{rup} y el t_{pH} se muestra en la figura 3 (a), manteniendo constante el flujo volumétrico a $Q_v = 18$ mL/min. En la curva con granulometría de $T_p = 0,85$ mm, el $t_{rup} = 29$ min; mientras que en la curva con granulometría de $T_p = 1,5$ mm, el $t_{rup} \sim 6$ min. Esto se atribuye a que las partículas pequeñas propician una superficie más grande, que posibilita una mayor disponibilidad de sitios de adsorción, y, como consecuencia, para alcanzar la saturación de todo el lecho de sólidos, se requiere de un tiempo de operación más prolongado en aquellos lechos cuyas partículas sean más pequeñas.

En la figura 3 (b) se muestra el efecto del tamaño de partícula sobre el tiempo necesario, t_{pH} , para llegar al valor máximo de $pH = 8$ unidades, que se alcanza prácticamente en el punto de ruptura de cada curva. Puede verse en la figura que ambas curvas siguen una trayectoria casi coincidente, hasta que se llega a los correspondientes puntos de ruptura de cada granulometría.

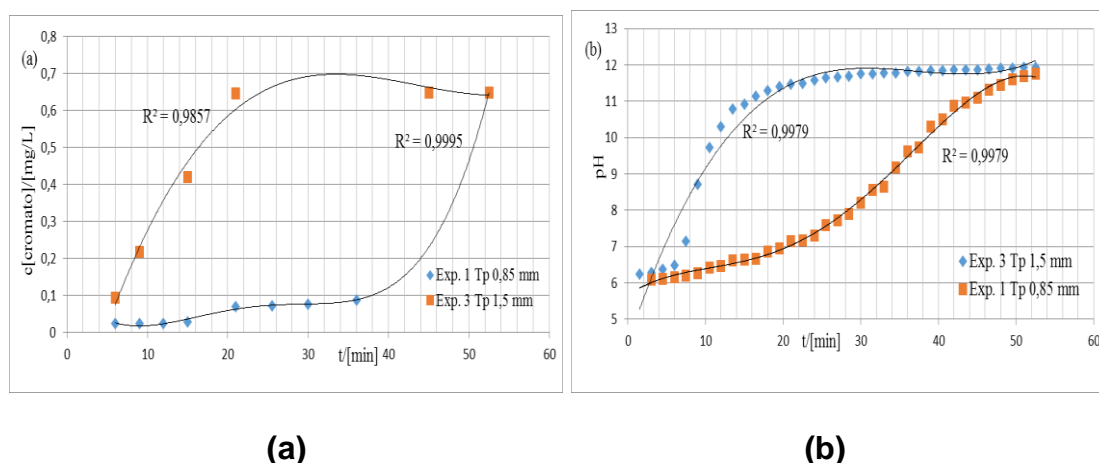


Figura 3. Efecto de la granulometría del lecho de sólidos, para $Q_v = 18$ mL/min: (a) sobre el t_{rup} , para las curvas de ruptura; (b) sobre el t_{pH} para las curvas de pH.

Los incrementos del pH y del contenido de iones CrO_4^{2-} en el efluente, posterior a los respectivos puntos de ruptura, se deben a que el lecho de adsorbente está prácticamente saturado, y, por consiguiente, tanto los iones OH^- como los iones CrO_4^{2-} , que entran con el alimentado, comienzan a salir por el efluente al no ser adsorbidos por el lecho de sólidos, tal como puede observarse en las respectivas curvas de ruptura de la figura 3.

El análisis del efecto del flujo volumétrico sobre el tiempo de ruptura y el tiempo de pH, debe hacerse solo durante el tiempo en que se efectúa el proceso de adsorción como tal, es decir, hasta que se llega al punto de ruptura. En la figura 4a, manteniendo constante el tamaño medio de partícula de 0,85 mm, se observan diferencias entre los respectivos t_{rup} , dados por las curvas de ruptura obtenidas para los distintos flujos volumétricos, resultando mayor el tiempo de ruptura correspondiente a la curva de menor Q_v . Lo anterior se explica por el hecho de que la disminución del valor de Q_v , con el correspondiente descenso de la velocidad del fluido a través del lecho, da lugar a que el tiempo necesario para alcanzar la saturación completa del adsorbente sea más prolongado.

La figura 4b muestra el efecto del flujo volumétrico sobre el tiempo requerido, t_{pH} , para alcanzar el pH de 8 unidades en el efluente. Puede verse, en la figura, que este valor de pH se logra para valores de t_{pH} muy próximos (23 y 25 min), según los puntos experimentales, en ambas curvas. Ello demuestra que para un mismo tamaño de partícula, el cambio del valor del flujo volumétrico prácticamente no influye sobre el t_{pH} , mientras dura el proceso de adsorción, hasta que no se alcanzan los respectivos puntos de ruptura de ambas curvas. Posterior al punto de ruptura, los valores de pH de cada curva se separan bruscamente, pero ya no son inherentes al proceso de adsorción.

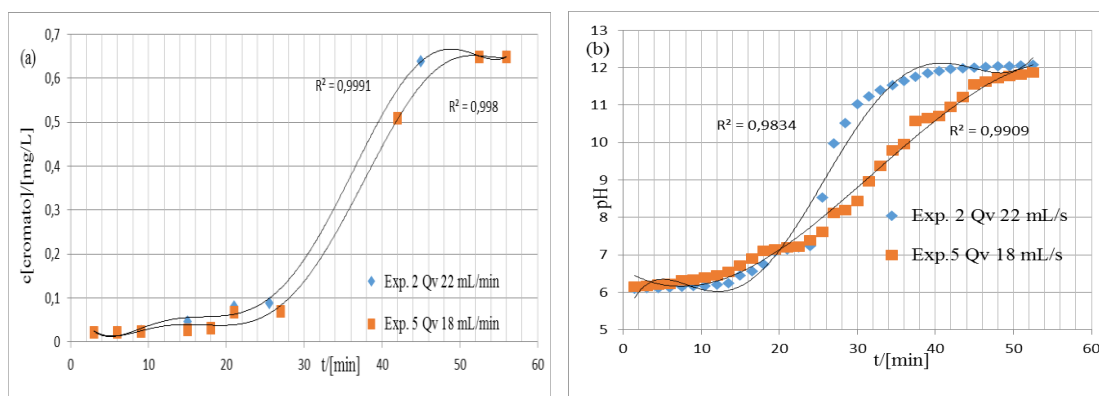


Figura 4. Efecto del valor del flujo volumétrico, Q_v , sobre: (a) el t_{rup} , para la curva de ruptura, y (b) el t_{pH} para el pH, siendo $T_p = 0,85$ mm.

Las curvas de ruptura para los mayores tamaños de partícula se comportan de forma muy similar, dando valores de t_{rup} y t_{pH} muy pequeños, siendo de poca utilidad para la práctica industrial. Los comportamientos observados en las figuras 3 y 4 se repiten en los restantes experimentos realizados bajo condiciones similares.

Desde el punto de vista práctico, para detener la operación en el proceso industrial, se recomienda tomar el valor del t_{pH} , ya que este es un indicador que puede ser medido fácilmente por los operarios de la fábrica, disponiéndose de un pH-metro.

Los análisis previos realizados sobre la influencia del tamaño medio de partícula y del flujo volumétrico sobre el t_{rup} y t_{pH} , fueron ratificados con los resultados

estadísticos mostrados en los diagramas de Pareto (figuras 5 y 6). En la figura 5 se destaca la gran influencia que, comparativamente, ejerce la granulometría sobre la disminución del pH en el licor, y, aunque el flujo volumétrico no presenta influencia significativa en el resultado que se evalúa, la interacción entre ambas variables, estadísticamente, si debe ser tomada en consideración.

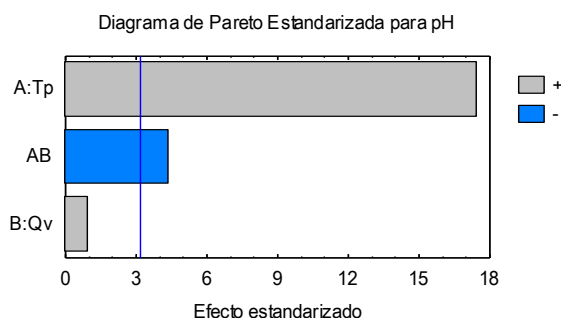


Figura 5. Diagrama de Pareto para mostrar el efecto del flujo volumétrico sobre el cambio de pH (t_{pH}).

La figura 6 muestra el orden de significación de las variables evaluadas y la influencia que cada una ellas ejerce sobre el proceso de disminución de la concentración de CrO_4^{2-} en el residual, a través de la magnitud del t_{rup} .

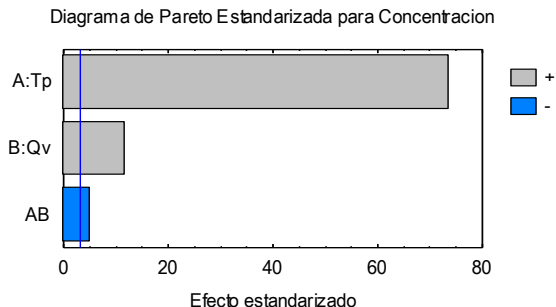


Figura 6. Diagrama de Pareto que muestra el efecto de la granulometría del lecho en la posición del punto de ruptura (t_{rup}).

En este caso se evidencia que la granulometría ejerce la mayor influencia en el proceso de adsorción y en la posición del punto de ruptura, y, por consiguiente sobre el tiempo de operación; en cambio, el flujo volumétrico, aunque posee también un efecto significativo, su influencia sobre el t_{rup} es mucho menor. Asimismo, la interacción entre las dos variables también posee efectos significativos sobre el t_{rup} , lo que debe tomarse en cuenta, aunque su efecto sea menor que los causados, de manera particular, por cada una de las otras dos variables.

En los ensayos de laboratorio realizados mediante técnicas *batch* [10], la mayoría de los procesos de neutralización de las disoluciones y de remoción del anión CrO_4^{2-} , ocurrió dentro de las primeras cinco horas, donde el pH disminuyó lentamente,

pero con una velocidad relativamente mayor que la observada en la disminución del CrO_4^{2-} (que simultáneamente tiene lugar), lo cual indica que los altos valores de pH iniciales limitan la adsorción de estos iones. En cambio, comparativamente, en los experimentos del presente trabajo, realizados en columna de adsorción de laboratorio, el proceso es más eficiente y sólo demora varios minutos, en los cuales el descenso del pH y de la concentración de cromo es casi simultáneo. Ello se debe a que los procesos descritos, ocurren en la zona de adsorción, que se desplaza de manera lenta, pero continuamente, desde el tope del lecho hasta su extremo inferior, en el fondo de la columna.

Para completar la información sobre la efectividad de la tecnología de columna, en la remoción de cromo en los licores residuales de fibrocemento, se realizó un estudio por MEB de la zeolita empleada. La figura 7 muestra la micrografía de una partícula de 10 μm de la ZN, con posterioridad al tratamiento realizado al licor residual. En la figura se observan modificaciones superficiales atribuibles a especies adsorbidas, como consecuencia del contacto del mineral con el licor residual. Esta suposición se confirmó realizando un análisis por espectroscopia dispersiva de Rayos-x (EDX) en algunas zonas de la partícula, marcadas en la figura con una esfera. La figura 8 es el resultado del análisis realizado por EDX, al punto E1 de la figura 7, y revela la presencia de cromo, y otros elementos contenidos en el licor residual.

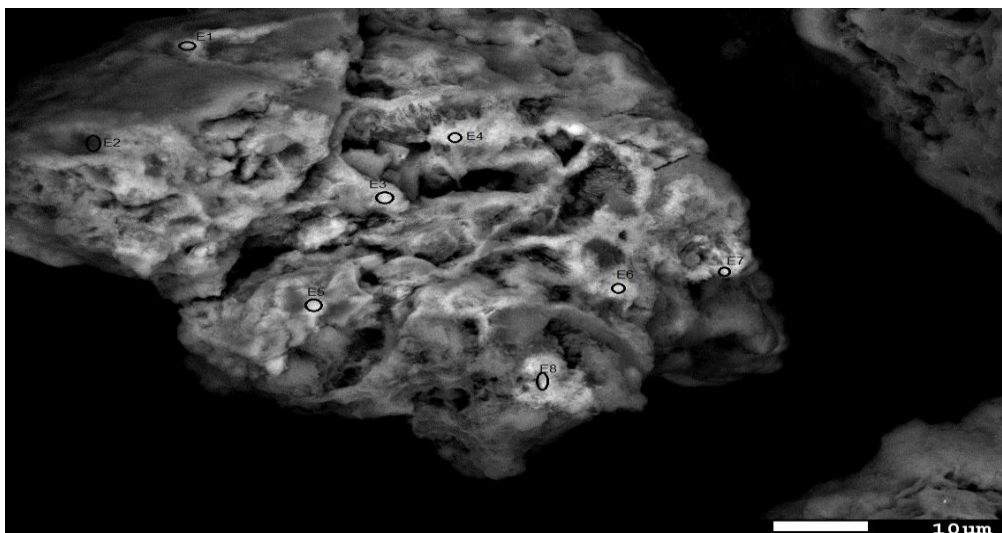


Figura 7. Micrografía de la ZN para los experimentos en columna con licor residual.

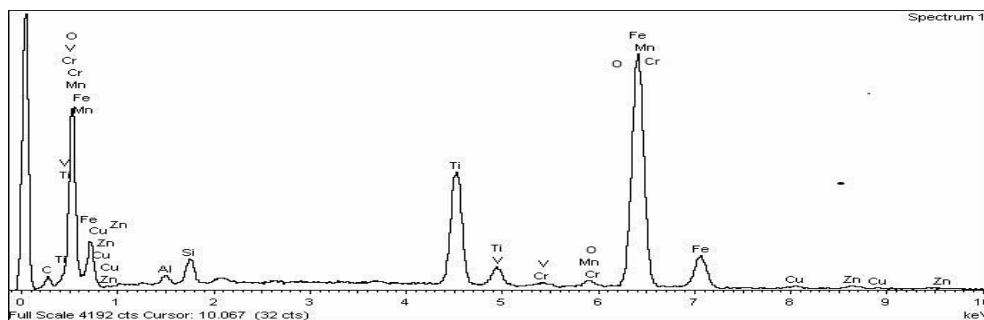


Figura 8. Espectro de EDX que muestra la composición química en el punto E1 de una partícula de ZN.

Las señales de la Figura 8 indican la presencia, de cromo y de otras especies químicas (Zn, Cu, Mn, V, Ti). Debido a la no biodegradabilidad típica de los metales pesados, su eliminación es necesaria, aunque se encuentren en niveles muy bajos (trazas), porque se acumulan y con el tiempo pueden alcanzar magnitudes perjudiciales donde son depositados. La presencia de ellos, en la ZN utilizada en los experimentos con el licor residual, es un hecho prometedor sobre su potencialidad con fines medioambientales empleando la tecnología de columna. Por lo tanto, es evidente que la tecnología de adsorción de lecho fijo, con la ZN como adsorbente, avizora una alternativa útil para ser aplicada en la descontaminación de residuales industriales alcalinos que tengan CrO_4^{2-} y otros metales pesados.

CONCLUSIONES

1. Se determinó que la ZN en agua destilada, presenta un valor de $p.z.c = 7,3$; que se desplaza hasta un pH de 7,7 cuando el mineral entra en contacto con la disolución acuosa de cromato de potasio, lo que sugiere que la remoción de los iones cromato ocurre por adsorción específica polar de estos sobre la superficie externa del mineral, lo cual requiere que tenga lugar la neutralización previa del licor, lo que también es propiciado por el mineral zeolítico.
2. Los experimentos realizados en columnas de lecho fijo de laboratorio permitieron establecer que los mejores resultados, para ser extendidos a la práctica industrial, se obtuvieron con lechos de ZN con tamaño medio de partícula de 0,85 mm, ya que proporcionan una adecuada superficie de transferencia para la adsorción y posibilitan regular con efectividad el flujo volumétrico del licor a través del lecho.
3. La posición del punto de ruptura, t_{rup} , en la curva de ruptura, depende tanto de la granulometría del lecho y como del flujo volumétrico aplicado en el proceso. En cambio, el tiempo del pH, t_{pH} , no depende de la granulometría del lecho ni del cambio en el flujo volumétrico, durante el proceso de adsorción.
4. La evaluación del proceso de adsorción y de la zeolita natural del yacimiento de Palmarito de Cauto como adsorbente, de mostró que la ZN posee la capacidad requerida para neutralizar, y descontaminar de iones cromato, al licor residual del proceso de fibrocemento, y, asimismo, se pudo establecer que la tecnología de columna de adsorción con lecho fijo de este adsorbente, puede ser empleada con eficacia en la descontaminación del licor residual de las producciones de fibrocemento.

BIBLIOGRAFÍA

1. GOLBAZ, S., JAFARI, A.J., RAFIEE, M., KALANTARY, R.R., "Separate and simultaneous removal of phenol, chromium and cyanide from aqueous solution by coagulation/precipitation: mechanisms and theory". Chem. ENG. J., 2014, Vol. 253, pp. 251-257.
2. LV, G., LI, Z., JIANG, W., ACKLEY, C., FENSKE, N., DEMARCO, N., "Removal of Cr (VI) from water using Fe (II)-modified natural zeolite". Chem. Eng. Res. Des., 2014, Vol. 92, pp. 384-390.
3. Sun, Q., Hu, X., Zheng, S., Sun, Z., Liu, S., Li, H., "Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO_2

nanoparticles supported on natural zeolite". Powder Technology, 2015, Vol. 274, pp. 88-97.

4. SHYAA, A.A., HASAN, O.A., ABBAS, A.M., "Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium (VI) from aqueous solution". Journal of Saudi Chemical Society, 2015, Vol. 19, pp. 101-107.

5. MTHOMBENI, N.H., ONYANGO, M.S., AOYI, O., "Adsorption of hexavalent chromium onto natural zeolite-polymer composite". Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, Vol. 000, pp. 1-10.

6. BEHNAJADY MA, BIMEGH DAR S., "Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr (VI)". Chem. Eng. J., 2014, Vol. 239, pp. 105-13.

7. YANG J, YU M, QIU T., "Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr (VI) on KIP210 resin". J. Ind. Eng. Chem., 2014, Vol. 20, pp. 480-486.

8. MOHAN, D., PITTMAN, CH. U., "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water". Journal of hazardous Materials. B137, 2006, 762-811.

9. GLADYSZ-PLASKA, A., MAJDAN, M., PIKUS, S., STERNIK, D., "Simultaneous adsorption of chromium (VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA". Chemical. Engineering. Journal, 2012, Vol. 179, pp. 140-150.

10. CÓRDOVA RODRÍGUEZ, V.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; TITO-FERRO, D.; ACOSTA-CHÁVEZ, R., "Zeolita natural de Palmarito de Cauto para el tratamiento de licores residuales de industrias de fibrocemento", Rev. Minería y Geología, 2013, Vol. 29, No. 1, pp. 42-59.

11. CÓRDOVA RODRÍGUEZ, V.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; ACOSTA-CHAVEZ, R.M.; CHAVEZ-RIVAS, F.; PETRANOVSKII, V. PESTRYAKOV, A., "Use of natural mordenite to remove chromium (III) and to neutralize pH of alkaline waste waters". Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substance & Environmental Engineering, 2016, Vol. 51, N 0 5, pp. 425-433.

12. CÓRDOVA RODRÍGUEZ, V.; RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; PETRANOVSKII, V.; CHÁVEZ-RIVAS, F. "Mordenita natural en el tratamiento de disoluciones alcalinas con cromo hexavalente". Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias, 2015, Vol. 6, N 0 12, pp. 1464-1469.

13. WISE, W. S., Handbook of Natural Zeolites. Colella C. Ed., De Frede Editore, Napoli, 2013.

14. JCPDS, "Mineral powder diffraction File. International Center for Diffraction Data". Pennsylvania, U.S.A., 661.

15. BALAMURUGAN, D., UDAYASOORIYAN, C., VINOTH KUMAR, K., JAYABALAKRISHNAN. R.M., NATESAN, R., "Removal of hexavalent Chromium [Cr (VI)] from Spiked Soil Using Na Y (Nano Sodium) Zeolite Supported Zero Valent Iron Nanoparticles". Environment and Ecology Research, 2014, Vol. 2, N 0 8, pp. 291-300.

16. GARCELL, L., MORALES, M.P., ANDRES-VERGÉS, M., TARTAJ, P., SERNA, C.J., "Interfacial and rheological characteristics of maghemite aqueous suspensions". *Journal of Colloid and Interface science*, 1998, Vol. 205, pp. 470-475.
17. SHAW D. J., "Introducción a la química de superficies y coloides", Madrid, Editorial Alhambra (2da. Ed.), 1977, pp. 155-170.
18. NC 27: 2012. "Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado-especificaciones".

Recibido: Noviembre 2017

Aprobado: Marzo 2018

Dra. C. Valdivina Córdova-Rodríguez I. Universidad de Oriente. Facultad de Ingeniería Química y Agronomía, Santiago de Cuba, Cuba