

## Mini-columns packed with natural zeolites of Cuba for determination of cobalt using the ligand APDC in a flow injection system coupled to a FAAS

**Yaneira Petit de Peña<sup>1</sup>, Wendy Rondón<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup>Laboratorio de Espectroscopia Molecular, Facultad de Ciencias, Departamento de Química,  
Universidad de Los Andes, Apartado postal 5101-A. Mérida-Venezuela.

<sup>2</sup>Laboratorio de Química Analítica, Centro de Química, Instituto Venezolano  
de Investigaciones Científicas, IVIC, Apartado postal 21827.  
Caracas 1020-A, Venezuela. \*wrondon@ivic.gob.ve.

### Abstract

In this work, an analytical methodology for the determination of traces of cobalt in natural waters by formation of a neutral chelate with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC) was developed. The neutral chelate formed was retained in a column packed with natural zeolites, and then eluted with MIBK to flame atomic absorption spectrometry (EAA) for its detection. The materials were characterized by Fourier Transform infrared spectroscopy and attenuated total reflectance (FTIR and ATR), scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray microanalysis (MEB-EDX) and X-ray power diffraction (XRD), indicating that zeolites belong to the family of tectosilicates Clinoptilolite type. Then, use a FIA configuration, with a column preconcentration system coupled to the detection system. The detection limit ( $3\sigma$ ) and the relative standard deviation (% RSD), for 10 determinations of a solution of  $30\ \mu\text{g L}^{-1}\text{Co}^{2+}$  was  $1.9\text{-}2.3\ \mu\text{g L}^{-1}$  and  $2.3\text{-}4.5\%$ , respectively. The sampling frequency of  $27\ \text{h}^{-1}$  and preconcentration factors from 130-160 were achieved, for a sample volume of 6 mL, indicating a high retention of the analyte on the zeolites material.

**Keywords:** cobalt, flow injection, preconcentration, zeolites, atomic absorption.

## Minicolumnas empacadas con zeolitas naturales de Cuba para la determinación de cobalto usando el ligando APDC en un sistema de flujo continuo acoplado a un EAA

### Resumen

En este trabajo se desarrolló, una metodología analítica para la determinación de trazas de cobalto en aguas naturales mediante la formación de su quelato neutro con pirrolidinditiocarbamato de amonio (APDC). El quelato neutro formado fue retenido en una minicolumna empacada con zeolitas naturales, y luego eluido con metiliso-butil cetona (MIBK) hacia un espectrómetro de absorción atómica (EAA) para su detección. Los materiales sorbentes fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) e infrarrojo por reflexión atenuada (IR-ATR), microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX) y difracción de rayos X (DRX), indicando que las zeolitas pertenecen a la familia de los tectosilicatos del tipo Clinoptilolita. Luego, se empleó una configuración de análisis de flujo continuo (FIA, por sus siglas en inglés), con un sistema de preconcentración en columna, acoplado al sistema de detección. El límite

de detección ( $3\sigma$ ) y la desviación estándar relativa (%DER), para 10 determinaciones de una solución de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ , oscilaron entre  $1,9\text{-}2,3 \mu\text{g L}^{-1}$  y  $2,3\text{-}4,5\%$ , respectivamente. Se logró una frecuencia de muestreo de  $27 \text{ h}^{-1}$  y factores de preconcentración entre 130-160, para un volumen de muestra de 6 mL, indicando una alta retención del analito sobre los materiales zeolíticos.

**Palabras clave:** cobalto, inyección en flujo, preconcentración, zeolitas, absorción atómica.

## Introducción

El cobalto es un elemento esencial para la salud y pertenece a los oligoelementos [1]. En situaciones de alta exposición produce problemas en el corazón, pulmones y es considerado un hepatotóxico. Su carencia puede producir anemia ya que forma parte de la vitamina B12 (cobalamina) [2, 3]. Los límites permisibles de cobalto en agua de riego y agua para el ganado son de  $0,05$  y  $1 \text{ mg L}^{-1}$  [4]. Para la determinación de este elemento en bajas concentraciones se ha empleado una técnica sensible y de bajo costo como lo es la espectroscopia de absorción atómica acoplada a sistemas de preconcentración en línea. La preconcentración de trazas y ultra trazas de elementos en diferentes matrices se lleva a cabo en columnas analíticas, las cuales son empacadas con diferentes materiales sorbentes tales como polímeros modificados [5], nanotubos de carbón [6] y zeolitas [7] para lograr la retención o separación de especies de la matriz de la muestra. En los últimos años los análisis de trazas de elementos metálicos se han llevado a cabo usando configuraciones de flujo continuo denominados FIA (flow injection analysis), dentro de los cuales existen módulos de preconcentración conformados por minicolumnas analíticas empacadas con materiales sorbentes. Petit de Peña y colaboradores [7, 8] emplearon por primera vez las zeolitas sintéticas Linde tipo A y Faujasitas tipo Y, sódicas y cálcicas, respectivamente, para la preconcentración

de trazas metálicas empleando un sistema FIA. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una estructura que permite la transferencia de materia entre el espacio interno y el medio que lo rodea y además poseen sitios ácidos que posibilitan la retención e intercambio de especies químicas [9]. Dado los excelentes resultados obtenidos por Petit y col. [7, 8] en la determinación de cobre y plomo con sorbentes zeolíticos, se usó un procedimiento similar para la determinación de trazas de cobalto en aguas naturales con la particularidad que los materiales adsorbentes empleados fueron cuatro zeolitas del tipo Clinoptilolita, mineral provenientes de suelos cubanos de la Provincia Pinar del Río, específicamente de Bahía Honda, donde abundan los yacimientos ricos en zeolitas. La Clinoptilolita del griego klino (oblicuo), ptylon (pluma) y lithos (piedra), es una de las zeolitas más abundantes en la naturaleza y pertenece al grupo C4-C4-T1, grupo de la Heulandita (HEU, grupo VIII de los silicatos), su grupo espacial es  $C_{2m}$  sistema cristalino monoclinico [10]. La fórmula de su celda unidad es conocida como  $[(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}]$  y una relación de Si/Al de 5,0 [11]. La estructura porosa de la clinoptilolita presenta tres canales huecos: un canal formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de  $0,26 \times 0,47 \text{ nm}$ , y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de  $0,33 \times 0,46 \text{ nm}$  y un canal de 10 miembros con acceso de  $0,3 \times 0,76 \text{ nm}$  [10]. En la Figura 1A, se puede apre-

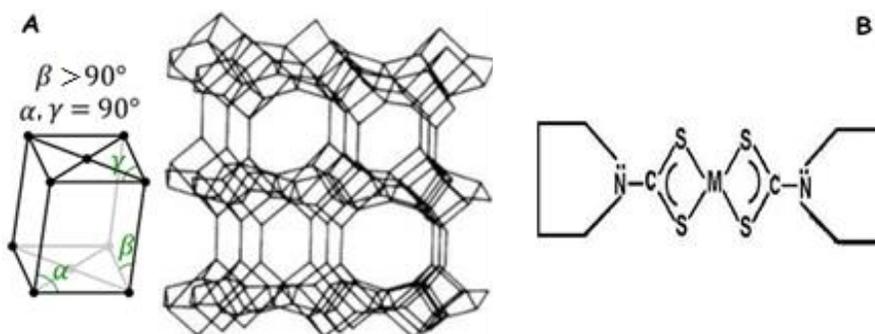


Figura 1. A: Estructura de la Clinoptilolita. B: Estructura unidimensional del quelato neutro.

ciar le estructura de la Clinoptilolita. El objetivo del presente trabajo es caracterizar zeolitas naturales cubanas usando las técnicas FTIR, IR-ATR, MEB-EDX y DRX y determinar su capacidad analítica como materiales sorbentes para la separación y preconcentración de cobalto en su forma de quelato neutro (Figura 1B) presente en concentraciones de partes por billón en una matriz acuosa, empleando para ello un sistema FIA-EAA.

## Parte experimental

### 1. Muestras zeolíticas

Se utilizaron cuatro muestras de zeolitas naturales, que se recolectaron en las zonas norte y sur de Bahía Honda, a dos puntos equidistantes, de tal manera que se lograra establecer dos muestras representativas de cada zona. Las cuatro muestras llegaron al laboratorio identificadas como 1-4 sin indicar cuál de ellas fue tomada en la zona norte y cual en la zona sur de Bahía Honda. El análisis granulométrico se realizó con tamizado por mallas No 400 hasta No 35 (44-500  $\mu\text{m}$ ).

### 2. Técnicas de caracterización de los materiales zeolíticos

**Espectroscopía infrarroja:** este estudio permite observar las bandas características que se le asignan a las vibraciones y estiramientos de los enlaces T-O-T (T= Al o Si) en las muestras y visualizar los desplazamientos que ocurren con respecto a un patrón de  $\text{SiO}_2$ . Se empleó un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer, Spectrom RX1 y un espectrofotómetro IR-ATR Perkin Elmer, modelo Spectrum 400, controlado con un software Spectrum v.6.3.4. Las muestras, por FTIR, fueron preparadas como películas sobre discos de KBr y en la técnica IR-ATR, las muestras se colocaron directamente en el cristal de diamante con KRS-5 (mezcla de bromuro y yoduro de talio) del módulo ATR.

**Microscopía electrónica de barrido:** los estudios se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido Hitachi, modelo S-2500 y el análisis elemental con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X Thermo Noran, que esta acoplado directamente al microscopio.

**Difracción de rayos X:** se utilizó un difractómetro de polvo, marca Phillips modelo PW-1250, utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Las muestras se analizaron en un intervalo de difracción de  $2\theta=5-60^\circ$  con un tamaño de paso de  $0,02^\circ$  y un lapso de tiempo de 10 s. Las muestras fueron molidas previamente y las fases cristalinas presentes se identificaron con ayuda de la librería PDF-ICDD [12].

### 3. Sistema de detección y sistema de flujo

**Equipo y accesorios:** se usó un espectrómetro atómico, VarianSpectrAA 110 con un flujo de aspiración de  $4 \text{ mL min}^{-1}$  y una lámpara de cátodo hueco de cobalto marca Varian, con una longitud de onda y corriente de lámpara correspondientes a 240,7 nm y 7 mA, respectivamente y flujo de acetileno/aire de  $2,0/10,0 \text{ L min}^{-1}$ . El sistema FIA mostrado en la Figura 2, está constituido por una bomba peristáltica Gilson Minipuls-3 de 4 canales, dos válvulas de inyección Rheodyne y minicolumnas de politetrafluoroetileno (PTFE) construidas y empacadas en el laboratorio con las zeolitas en estudio.

**Reactivos y soluciones:** todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El acetileno de grado espectroscópico (AGA) fue el gas empleado y el agua  $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$  se purificó en un sistema Milli-Q (BarnsteadNANOpure-Infinity). La metiliso-butil cetona, MIBK (99% v/v, Riedel de Haën, Alemania) fue el solvente de elución y como agente acomplejante el pirrolidinditiocarbamato de amonio, APDC (99% m/m, Sigma Chemicals, Alemania). Se preparó una solución patrón de cobalto de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  a partir del metal (99,0% m/m, Merck, Alemania), disolviéndolo en pequeños volúmenes de  $\text{HNO}_3$  concentrado (65% v/v, d:  $1,42 \text{ g L}^{-1}$ , Fluka, Alemania) y diluyendo a un volumen de un litro con ácido nítrico 1% v/v. Las soluciones de trabajo se prepararon diariamente a partir de la solución patrón anterior.

El procedimiento utilizado involucra dos etapas: preconcentración y elución. En la etapa de preconcentración, 6 mL de la solución acuosa con el analito metálico se mezclaron con una corriente de APDC. El quelato formado a un pH de 2,5 se sorbió sobre 20 mg de zeolita, mientras que la matriz de la muestra se envió al desecho. Luego de transcurridos unos minutos de preconcentración, las válvulas de inyección giraron para dar paso a la etapa de elución, donde, un volumen

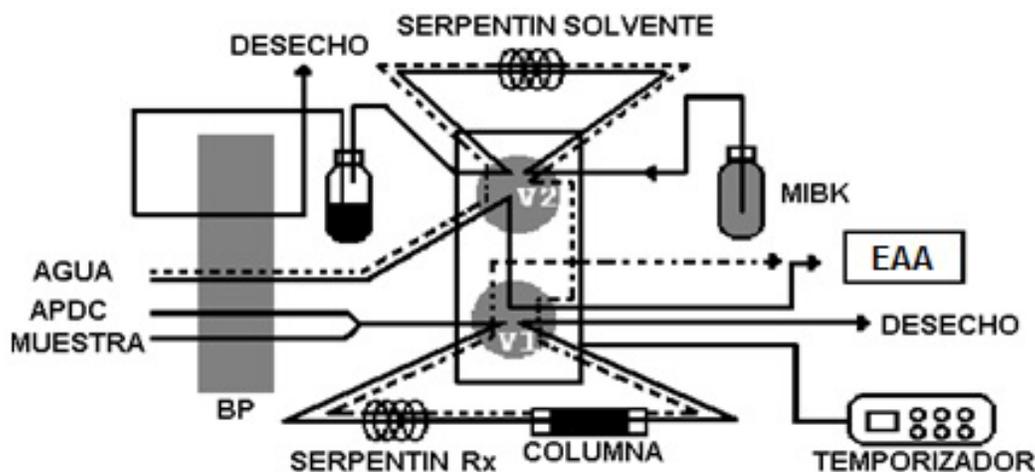


Figura 2. Diagrama del sistema FIA, para la preconcentración en línea de trazas de cobalto. Línea gruesa: etapa de preconcentración. Línea punteada: etapa de elución. BP: bomba peristáltica. V1, V2: válvulas de inyección. EAA: Espectrómetro de Absorción Atómica.

de MIBK fue enviado hacia la columna, impulsado por una corriente de agua. El quelato neutro retenido en la columna es desorbido y enviado hacia el EAA, registrándose la señal respectiva de absorbancia como altura de pico.

## Resultados y discusión

### Muestras de las zeolitas

El análisis granulométrico de la clinoptilolita correspondiente a las muestras 1 y 4 tiene un predominio de partículas con tamaño de grano de 250 y 37  $\mu\text{m}$  (mallas N° 60 y 400), que corresponden a 84 y 68% del porcentaje total retenido en el tamiz correspondiente respectivamente. Las muestras 2 y 3 de 500 y 74  $\mu\text{m}$  (mallas N° 35 y 140), que corresponden a 50% y 23% del porcentaje total retenido en el tamiz correspondiente.

### Espectroscopía infrarroja

Los espectros que se registraron con el FTIR se encuentran en el rango de 450-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Las pastillas de KBr en polvo se utilizaron como señal de fondo. En la Figura 3, podemos observar el espectro correspondiente a una muestra de  $\text{SiO}_2$  que se utiliza como material de referencia. Como podemos apreciar en el espectro de la Figura 3 la banda asociada al agua no es tan pronunciada como en los demás espectros presentados en

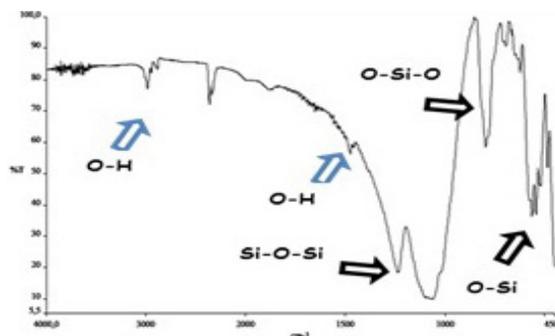


Figura 3. Espectro FTIR del  $\text{SiO}_2$ .

las Figuras 4-6 que son las correspondientes a las muestras zeolíticas; asumimos que es por la poca existencia de sitios activos y de cavidades en el  $\text{SiO}_2$  como para la retención de agua, como si ocurre en las otras zeolitas.

Otras bandas aparecen cerca de 1200, 1057, 790 y 471  $\text{cm}^{-1}$ , que surgen, probablemente, debido a la asimetría de los modos de vibración de estiramiento de los enlaces en los  $\text{TO}_4$  ( $T=\text{Si}$  y  $\text{Al}$ ) [13]. La banda a 471  $\text{cm}^{-1}$  resulta de la vibración de estiramiento del enlace Si-O y la banda a 790  $\text{cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O-Si [14]. Los espectros correspondientes a las muestras de clinoptilolita podemos apreciarlas en las Figuras 4-6. Si comparamos estos espectros con el del  $\text{SiO}_2$  se observan ciertos cambios como en la zona punteada dentro de la figura, donde la banda correspondiente a la región entre 1200  $\text{cm}^{-1}$  y 1057  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, se

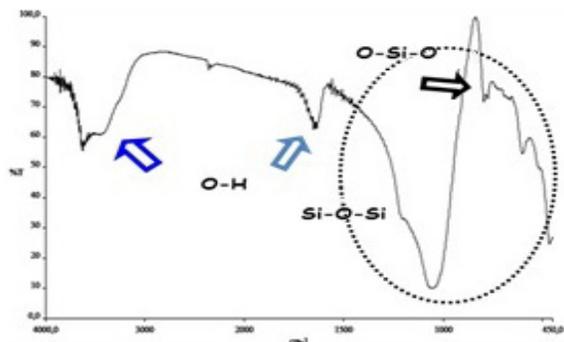


Figura 4. Espectro FTIR de la muestra 1.

encuentra desdoblada en el espectro del SiO<sub>2</sub>. Podríamos decir que la causa de ese pequeño desdoblamiento es debido a la existencia de enlaces Al-O y otros metales, que pudieran estar insertados en la estructura, como puede apreciarse en otros trabajos con clinoptilolitas [15]. En los espectros de todas las muestras zeolíticas, aparece una banda aproximadamente a 1600 cm<sup>-1</sup>, atribuida al agua que está asociada a las interacciones con los cationes de compensación dentro de las cajas o jaulas de las estructuras zeolíticas.

Los espectros obtenidos con la técnica IR-ATR no distan mucho de los obtenidos con el FTIR, por lo tanto el análisis de las bandas correspondientes concuerda con el análisis realizado para el FTIR.

**Microscopía electrónica**

La composición elemental media de la Clinoptilolita se realizó con tres puntos al azar di-

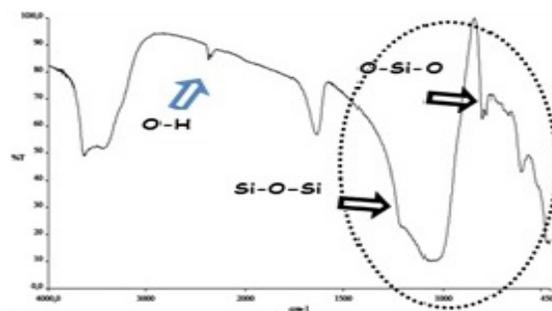


Figura 5. Espectro FTIR de la muestra 2.

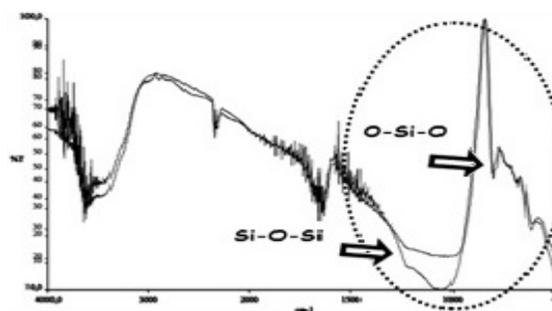


Figura 6. Espectro FTIR de las muestras 3 y 4.

ferentes. La media aritmética de estos puntos se puede ver en la Tabla 1, donde los principales elementos de las zeolitas cubanas son: O, Si, Al, Na, Mg, K, Ca, además de pequeñas cantidades de Fe.

El resultado obtenido con respecto a la relación Si/Al para las muestras 1-4 oscilaron alrededor de 5 que es el correspondiente valor de la relación Si/Al obtenido de la fórmula de la Clinoptilolita.

Tabla 1  
Composición elemental de las zeolitas en estudio, obtenida por MEB-EDX

Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3			Muestra 4		
EDX	X	X ±									
O	56,82	0,46	O	51,52	0,51	O	54,97	0,45	O	51,95	0,48
Na	0,31	0,08	Na	0,42	0,08	Na	1,32	0,06	Na	1,63	0,07
Mg	0,55	0,09	Mg	0,52	0,10	Mg	0,30	0,05	Mg	0,59	0,06
Al	6,31	0,14	Al	6,61	0,16	Al	5,73	0,13	Al	5,47	0,09
Si	31,46	0,21	Si	34,15	0,22	Si	32,98	0,19	Si	33,22	0,22
K	1,41	0,05	K	1,81	0,06	K	1,02	0,04	K	1,13	0,04
Ca	1,95	0,10	Ca	2,39	0,13	Ca	2,31	0,05	Ca	2,39	0,12
Fe	0,68	0,14	Fe	2,10	0,11	Fe	1,22	0,14	Fe	3,63	0,19

X: es el promedio del porcentaje atómico. X±: el porcentaje de error asociado a la medida.

### Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de las zeolitas estudiadas podemos verlas en las Figuras 7 y 8.

Los patrones de difracción de las muestras 1 y 2 son típicos de difracción de zeolitas del tipo Clinoptilolita-Na, mientras que los patrones de difracción de las muestras 3 y 4, son patrones que exhiben la presencia de una mezcla de Clinoptilolita-Na con Anortita con cantidad mayoritaria de Clinoptilolita. La regularidad de los patrones de difracción, sugiere alta cristalinidad de estos materiales zeolíticos. La fórmula correspondiente a los patrones de difracción de la Figura 7 es  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_5 \text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \cdot x18\text{H}_2\text{O}$  (Cod. Ref. 00-047-1870) [12].

La fórmula correspondiente a los patrones de difracción de la Figura 8 son: Clinoptilolita-Na  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_5 \text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72} \cdot x18\text{H}_2\text{O}$  (Cod. Ref. 00-047-1870) [12] y Anortita  $(\text{Ca}, \text{Na}) (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_8$  (Cod. Ref. 00-018-1202) [12] respectivamente. Es de

destacar que la Anortita no es una zeolita, ya que pertenece a la clase de los Silicatos, de la subclase de los Tectosilicatos, del grupo Feldespatos, del subgrupo Plagioclasas. Pertenece al sistema cristalino triclinico y se usa para cerámicas muy finas de fórmula  $\text{CaAl}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$  [16].

### Sistema de flujo continuo y detección atómica

Se optimizaron los parámetros químicos y de flujo variando un factor a la vez empleando soluciones de  $[\text{Co}^{2+}]$ , para todos los materiales zeolíticos en estudio. Se tomaron valores iniciales según lo obtenido por Petit y colaboradores [7] fijando como volumen de muestra de 6 mL. Las gráficas correspondientes a los resultados obtenidos con la muestra 1 de la variación del %APDC y del volumen de MIBK son mostrados en las Figuras 9 y 10, respectivamente. Como puede observarse el valor óptimo para la concentración de

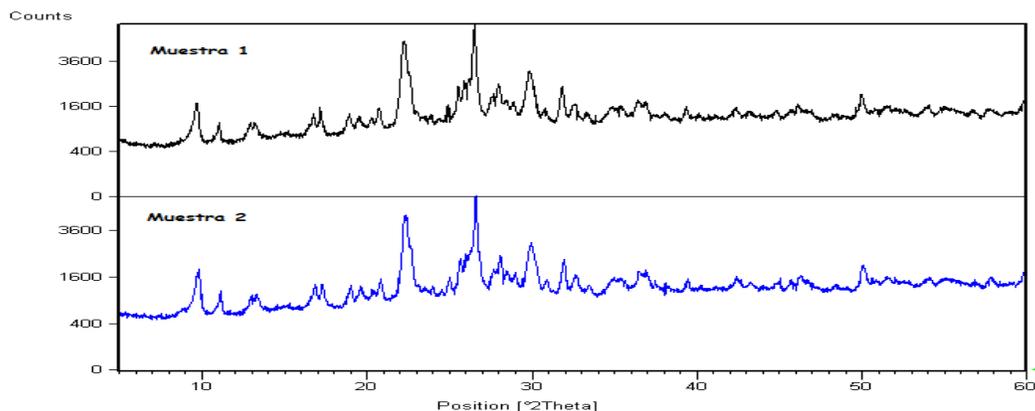


Figura 7. Patrones de difracción de rayos X para la muestra 1 (línea negra) y muestra 2 (línea azul).

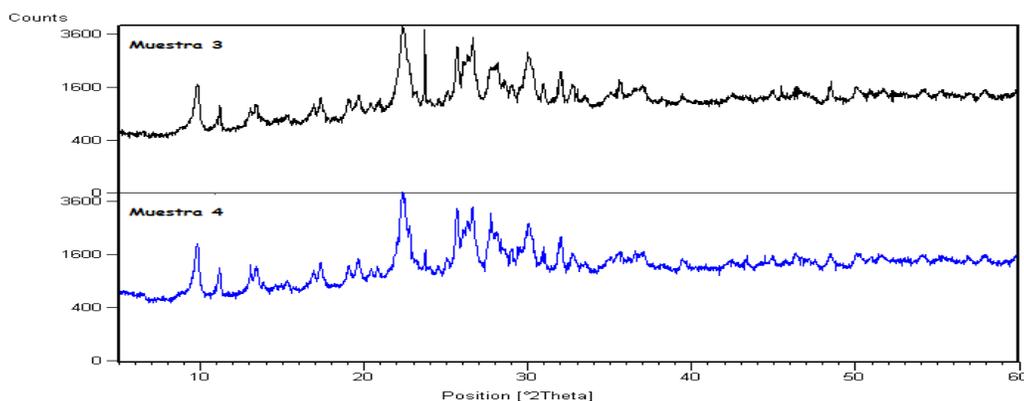


Figura 8. Patrones de difracción de rayos X para la muestra 3 (línea negra) y muestra 4 (línea azul).

APDC fue de 0,3%, para el volumen de MIBK de 100  $\mu\text{L}$ . En lo que respecta al flujo de muestra, el valor óptimo corresponde a 4  $\text{mL min}^{-1}$ , lo que representaría un tiempo de preconcentración de 90 s y para el flujo de portador (agua) el valor obtenido fue de 3  $\text{mL min}^{-1}$  (no se observó fluctuación en la aspiración del nebulizador). Los resultados

en la optimización de las variables químicas y de flujo de los otros tres materiales fueron los mismos, es por ello que, en la Tabla 2 se resumen todos los parámetros optimizados para las zeolitas naturales.

Con la configuración de flujo continuo mostrada en la Figura 2, se obtuvieron las curvas de

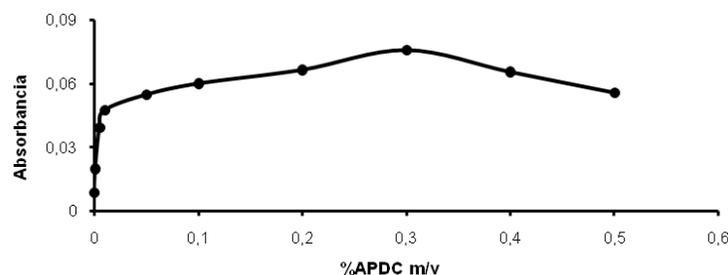


Figura 9. Efecto del % APDC sobre la señal analítica de  $\text{Co}^{2+}$ .

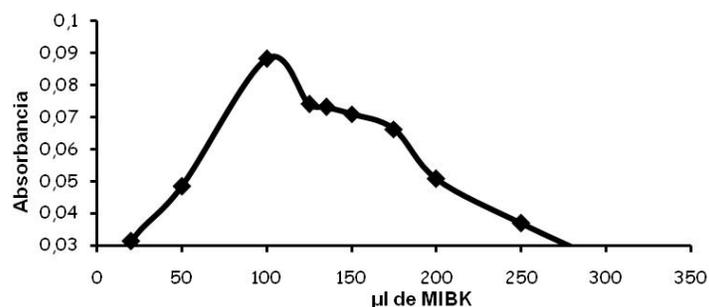


Figura 10. Efecto del volumen de MIBK sobre la señal analítica de  $\text{Co}^{2+}$ .

Tabla 2

Condiciones óptimas de operación FIA-EAA de operación para la preconcentración de trazas de cobalto sobre las zeolitas naturales

Sistema	Parámetro	Condiciones
Llama-EAA	Longitud de onda (nm)	240,7
	Corriente de lámpara (mA)	7
	Ancho de rendija (nm)	0,2
	Aire/acetileno ( $\text{L min}^{-1}$ )	10/2
Químico	pH de muestra (ajustado con $\text{HNO}_3$ )	2,5
	Concentración APDC (%m/v)	0,3
FIA	Flujo de muestra ( $\text{mL min}^{-1}$ )	4
	Flujo de APDC ( $\text{mL min}^{-1}$ )	0,4
	Flujo de agua ( $\text{mL min}^{-1}$ )	3
	Volumen de reactivo eluyente, MIBK ( $\mu\text{L}$ )	100
	Longitud del serpentín de reacción (cm)	100
	Tiempo de preconcentración (min)	1:5
	Tiempo de elución (s)	45
Minicolumnas	Longitud (cm) $\times$ diámetro interno (mm)	0,3 $\times$ 4
	Cantidad de material (mg)	20

Tabla 3  
Características analíticas para la determinación de Cobalto en patrones acuosos, tomando en consideración las condiciones optimizadas

Zeolita 20 mg	Ecuación de regresión lineal	R <sup>2</sup>	I.L. ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	FPC	FM H <sup>-1</sup>	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DER %
1	A= 0,0022x + 0,0073	0,9991	10-50	133	27	1,9	4,5
2	A= 0,0024x + 0,0083	0,9988	10-50	145	27	1,9	2,3
3	A= 0,0026x + 0,0073	0,9994	10-50	157	27	2,1	2,1
4	A= 0,0023x + 0,0117	0,9991	10-50	139	27	2,3	3,4

A: absorbancia; x: concentración de Co(II)  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; FPC: factor de preconcentración comparado con la introducción convencional de muestras acuosas (A = 0,0166x+0,0167. R<sup>2</sup>: 0,9995), LD: límite de detección, R<sup>2</sup>: coeficiente de correlación, I.L.: intervalo lineal, DER: desviación estándar relativa. FM: frecuencia de muestreo.

Tabla 4  
Estudios de recuperación para diferentes fuentes de aguas naturales, ubicados en la ciudad de Mérida-Venezuela

Zeolitas	%Recuperación en las Muestras de aguas			
	Río Mucuy	Ozonizada	Grifo	Río Albarregas
1	102	97	98	101
2	98	98	99	99
3	100	97	98	100
4	99	98	101	102

regresión lineal correspondiente a 4 muestras de materiales zeolíticos tomadas en diferentes lugares en la zona de Bahía Honda. En la Tabla 3 se resumen las figuras de mérito obtenidas para los materiales en estudio. El método permitió obtener un intervalo lineal para [Co<sup>2+</sup>] de 10-50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Los límites de detección ( $3\sigma$ ) y los %DER, para 10 determinaciones de una solución de 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Co<sup>2+</sup>, oscilaron entre 1,9-2,3  $\mu\text{g L}^{-1}$  y 2,3-4,5%, respectivamente. Se logró una frecuencia de muestreo de 27 h<sup>-1</sup> y factores de preconcentración entre 130-160, para un volumen de muestra de 6 mL, indicando una alta retención del analito sobre los materiales en estudio.

La exactitud del método propuesto para la determinación de cobalto en aguas naturales se verificó mediante estudios de recuperación. Para ello se fortificaron con 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Co<sup>2+</sup> las muestras de aguas naturales de diferentes fuentes. Se realizó el pretratamiento en línea de cada muestra de agua, obteniéndose una recuperación que osciló entre 98 y 102%. Estos valores demuestran una

buena recuperación de cobalto, indiferentemente de la matriz de agua utilizada. En la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos en la caracterización con las técnicas FTIR, IR-ATR, DRX Y MEB-EDX, indicaron que las muestras que provienen de la zona de Bahía Honda, fueron tomadas en dos sitios distintos, ya que en las muestras 1 y 2 predomina la zeolita natural Clinoptilolita-Na mientras que en las muestras 3 y 4, predomina una mezcla entre Clinoptilolita-Na y la Anortita. El sistema propuesto empleando mini columnas analíticas demostró que, usando cantidades pequeñas de clinoptilolitas se logró obtener altos factores de preconcentración, bajos límites de detección y buena reproducibilidad, mostrando así un alto potencial analítico para la preconcentración de trazas de cobalto mediante la formación de su quelato neutro. Por otro lado esta zeolita

natural podría también ser usada para la preconcentración en línea de otros metales como plomo, níquel y cobre. Los estudios de equilibrio de adsorción y capacidad de intercambio serán presentados en un futuro trabajo.

### Agradecimientos

A la MSc. Estela Infante Roque<sup>†</sup> por facilitarnos las zeolitas en estudio. Al CDCHT y al Fondo Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación FONACIT por el financiamiento otorgado a los proyectos C-133105-08B y S1-97001192. A la valiosa colaboración del Sr. Jorge Fernández y al Dr. Andrés Mora del LAQUEM-ULA en la toma de las micrografías, al Dr. Carlos Ayala del LEM-ULA por la toma de los espectros IR-ATR y al MSc. Jines Contreras del Lab. de Cristalografía-ULA por la toma y discusión de los difractogramas.

### Referencias

1. Abbas, M., Kaddour S., Trari, M.: "Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone active carbon". *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 20, No 3 (2014) 745-751.
2. Diniz, K. M., Gorla, F. A., Ribeiro, E. S., Olimpio do Nascimento, M. B., Correa, R. J., Teixeira, C. R., Segatelli, M. G.: "Preparation of  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$  mixed oxide by sol-gel method and its application for adsorption studies and on-line preconcentration of cobalt ions from aqueous medium". *Chem. Eng. J.*, Vol. 239 (2014) 233-241.
3. Rengaraj, S., Moon, S.: "Kinetics of adsorption of Co (II) removal from water and wastewater by ion exchange resins". *Water Res.*, Vol. 36 (2002) 1783-1793.
4. Bhatnagar, A., Minocha, A. K., Sillanpaa, M.: "Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent". *Biochem. Eng. J.*, Vol. 48 (2010) 181-186.
5. Nabid, M. R., Sedghi, R., Bagheri, A., Behbahani, M., Taghizadeh, M., Oskooer, H. A., Heravi, M. M.: "Preparation and application of poly (2-amino thiophenol)/MWCNTs nanocomposite for adsorption and separation of cadmium and lead ions vis solid phase extraction". *J. Hazard. Mater.*, Vol. 203-204 (2012) 93-100.
6. Wu, H., Wang, X., Liu, B., Liu, Y., Li, S., Lu, J., Tian, J., Zhao, W., Yang, Z.: "Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column". *Spectrochim. Acta Part B*, Vol. 66 (2011) 74-80.
7. Petit de Peña, Y., López, W., Burguera, J.L., Burguera, M., Gallignani, M., Brunetto, M.R., Carrero, P., Rondón, C., Imbert, F.: "Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration of copper traces and its determination using flame atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, Vol. 403 No 1-2(2002) 249-258.
8. Petit de Peña, Y., Paredes, B., Rondón, W., Rondón, C., Carrero, P., Burguera, M., Burguera, J. L. y Capote, T.: "Continuous flow system for lead determination by FAAS in spirituous beverages with solid phase extraction and on-line copper removal". *Talanta*, Vol. 64 (2004) 1351-1358.
9. Resmini, C., Gracher, H., Cabral, N., Angioletto, E., Resmini, A., Bernardin, A., Roberto da Rocha, M., da Silva, L.: "Synthesis of 4A zeolite from kaolin for obtaining 5A zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic". *Mater. Sci. Eng. B-ADB*, Vol. 177 (2012) 345-349.
10. Hernández, M. A., Rojas, F., Lara, V. H., Portillo, R., Castelán, R., Pérez, G., Salas, R.: "Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita". *Superficies y Vacío*, Vol. 23 (2010) 51-56.
11. Wang, S., Peng, Y.: "Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment". *Chem. Eng. J.*, Vol. 156 (2010) 11-24.
12. PDF-ICDD: Power diffraction file (Set-1-S1) International Centre for diffraction data, 12 Campus Boulevard, PA, USA 2001.
13. Nagy, J. B., Bodart, P., Hannus, I., Kiricsi, I.: "Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials". DecaGen Ltd., Szegeged, Hungary, 1998.
14. Tan, W., Huang, N., Wang L., Song, T., Lu, C., Wang, L., Zhang, J.: "Preparation and characterization of  $\text{SiO}_2/\text{sm}^{3+}$  nanotube arrays with

- 1.06  $\mu\text{m}$  laser antireflective property". *J. Solid State Chem.*, Vol. 201 (2013) 13-17.
15. Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevska, T., Gunko, V.M., Ryzkowski, J.: "Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolita and mordenite". *Microporous and Mesoporous Mater.*, Vol. 87 (2006) 243-254
16. Klein, C., Hurlbut JR., C.: "Manual de Mineralogía". Ed. Reverté, S. A. Barcelona, España, 2003.

Recibido el 27 de Mayo de 2013

En forma revisada el 21 de Julio de 2014