



Tecnología, Ciencia, Educación

ISSN: 0186-6036

imiqac@sercom.com.mx

Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos A.C
México

Arango-Martínez, Nancy; Pérez-Bueno, José de Jesús; Gochi-Ponce, Yadira; Sánchez-Rubio, Manuel
Zeolitas a partir de cenizas volantes generadas en las centrales carboeléctricas para el tratamiento de
agua contaminada con Mn y Pb

Tecnología, Ciencia, Educación, vol. 26, núm. 1, enero-junio, 2011, pp. 5-13

Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos A.C

Monterrey, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48219771002>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Zeolitas a partir de cenizas volantes generadas en las centrales carboeléctricas para el tratamiento de agua contaminada con Mn y Pb

Zeolites from fly ash generated in carboelectric plants for treatment of Mn and Pb polluted water

Nancy Arango-Martínez¹, José de Jesús Pérez-Bueno²,
Yadira Gochi-Ponce¹, Manuel Sánchez-Rubio^{1*}

¹ Instituto Tecnológico de Oaxaca, Av. Víctor Bravo Ahúja 125, Riveras del Atoyac, 68030 Oaxaca de Juárez, Oax., México. Calle Guadalupe Victoria 127, Colinas de La Soledad, 68020 Oaxaca de Juárez, Oax., México. Tel. +951-113-0578. Correo-e (e-mail): msanch@avantel.net

² Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQU), Parque Tecnológico Querétaro Sanfandila, 76703 Pedro Escobedo, Qro., México

RESUMEN

Además de los múltiples usos que se le han encontrado a las cenizas generadas en las plantas carboeléctricas, tanto volantes como de fondo, como residuos de la quema de carbón-arcilla del suelo de extracción, en este estudio se plantea utilizarlas para la síntesis de zeolitas con el fin de remover manganeso y plomo en efluentes acuosos contaminados. La fase experimental consistió, primero, en la caracterización de las cenizas volantes "F" y zeolitas sintetizadas y comerciales (referencia) mediante SEM, DRX, FRX, ICP-AES, TGA y FT-IR (donde procedía). Posteriormente, se continuó la preparación de la zeolita y se concluyó con las pruebas de remoción de Mn y Pb. Los resultados de remoción de Mn y Pb fueron, para el Mn, de 20% con la zeolita sintetizada versus 4% con una zeolita comercial. Para el Pb, resultó una remoción de 80% con la zeolita sintetizada versus 20% con la zeolita comercial. Estos resultados fueron obtenidos en un reactor por lotes, por lo que potencialmente podrían mejorar en un reactor continuo.

ABSTRACT

Besides the broad uses that ashes, both fly ash and bottom ash, generated at carboelectric plants as byproducts in the burning of coal-clay from the mining soil, it has been found in this study they can be used as raw materials for synthesis of zeolites with the aim to uptake manganese and lead contained in polluted aqueous effluents. The experimental stage consisted, first, in the characterization of fly ash "F" and of synthesized and commercial (reference) zeolites through SEM, DRX, XRF, ICP-AES, TGA and FT-IR (where necessary). Then, it was proceeded with the synthesis of zeolite and concluded with Mn and Pb removing tests. The results of the Mn and Pb removing tests, for manganese, were 20% with the synthesized zeolite versus 4% with the commercial zeolite. For lead, a removal of 80% with the synthesized zeolite versus 20% with the commercial zeolite. These tests were performed in a batch bench reactor, thus, results are expected to improve running them in a plug flow reactor.

INTRODUCCIÓN

Una planta carboeléctrica utiliza carbón mineral como combustible para generar electricidad. Este carbón, al quemarse, genera como subproducto cenizas volantes (CV, aprox. 60%) y, en menor cantidad, cenizas de fondo (CF; aprox. 40%). Las CV son susceptibles de convertirse en zeolitas y un uso muy adecuado sería como adsorbente de metales pesados (plomo y manganeso) que se encuentran en ciertas aguas contaminadas. Con esta idea, se pretende dar utilidad a un producto prácticamente de desecho y cuya producción en grandes cantidades es un serio problema en la actualidad.

La CV es un material inorgánico en polvo, constituido

Palabras clave: Zeolitas, central carboeléctrica, agua contaminada, cenizas volantes

Keywords: Zeolites, coal-power station, polluted water, fly ash

*Autor a quien debe dirigirse la correspondencia
(Recibido: Abril 20, 2011,
Aceptado: Mayo 16, 2011)

por partículas esféricas con un centro hueco o de baja densidad, principalmente de Si y Al, en forma de aluminosilicatos y óxidos de Ca y Fe. En menor proporción tiene: Cuarzo, mullita, maghemita, anortita, anhidrita, ettringita, tridimita, cristobalita, hematita y cal. También contiene elementos traza de manganeso, vanadio, zinc, cobalto y estroncio. Lo anterior es consecuencia de la composición química y mineralógica del carbón y la arcilla del yacimiento de donde son extraídos.

Debido a sus características físicas y químicas, las cenizas se adaptan bien como agregado en materiales de construcción impartiendo al concreto, por ejemplo, mayor trabajabilidad (fluidez), menor densidad (baja masa; cementos celulares), reducción del calor de hidratación e incremento en su resistencia a la tensión y compresión. Además, las cenizas pueden formar parte de los materiales pétreos para carreteras (la principal aplicación de las cenizas de fondo), en la fabricación de ladrillos y bloques, como mejorador de suelos en la agricultura, como material filtrante, como adsorbente de ciertos gases y como materia prima en la posible síntesis de zeolitas destinadas a intercambiadores catiónicos en los procesos de tratamiento de aguas residuales.

La conversión a zeolitas a partir de las CV ha sido investigada como uno de los usos efectivos de las cenizas volantes del carbón. Las cenizas volantes tienen una composición química similar a las zeolitas, son una fuente sumamente conveniente de Si y Al para la síntesis de zeolitas (Lin y Hsi, 1995). Muchas investigaciones han reportado la producción de zeolitas compuestas, tanto con material amorfo como fases cristalinas a partir de las cenizas volantes del carbón por una reacción alcalina hidrotermal. Sin embargo, el mecanismo detallado de la reacción hidrotermal no ha sido aclarado completamente (Murayama y col., 2002).

Existen reportes desde 1985 que utilizan cenizas volantes como materia prima para la síntesis de zeolitas, aplicando un método hidrotermal. Sin embargo, los intentos más importantes de zeolitización de CV, se han realizado de 1990 a la fecha (Nascimento y col., 2009). El tratamiento hidrotermal involucra la disolución de Si y Al altamente polimerizados, presentes en las cenizas volantes en una disolución alcalina seguida por la cristalización para formar estructuras parecidas a anillos que son necesarias para la construcción de zeolitas (Scott y col., 2001). Cuando se somete a tratamiento alcalino hidrotermal, el material amorfo presente en las cenizas es casi enteramente disuelto mientras que la fracción de cuarzo podría mostrar un modelo de parcial a totalmente disuelto. La fracción de mullita, prácticamente no es afectada por el tratamiento alcalino a presión atmosférica (Senandes-Ferret y col., 1999).

La síntesis hidrotermal de las zeolitas de CV ha sido investigada en disoluciones alcalinas compuestas de uno o dos componentes: NaOH, Na_2CO_3 y KOH, para poner en claro el mecanismo de reacción y el papel de los álcali. De los resultados obtenidos se considera que la razón del por qué el grado de cristalización de zeolitas es muy pequeño en la disolución de Na_2CO_3 , es la baja disolución de las cenizas volantes en la solución de carbonato, la cual tiene un pH bajo comparado con el NaOH. Por otro lado, el efecto del K^+ en la disolución alcalina causa la formación de una estructura diferente de zeolita a largos periodos de reacción (Murayama y col., 2002). De estos resultados se infiere que el medio alcalino más viable para la síntesis de zeolitas lo proporciona el NaOH.

Algunos estudios evalúan la conversión de ceniza volante a zeolita bajo condiciones de presión ambiental y no exploran los factores que afectan la formación de zeolitas. Por otro lado, se han realizado estudios a altas presiones, mostrando la relación inversa con el tiempo de conversión. También han sido utilizados tratamientos más sofisticados incluyendo el uso de radiación de microondas (Andrés y col., 1999; Querol y col., 1997) y la fusión de las cenizas con NaOH, seguida por tratamiento hidrotermal (Chang y Shih, 1998; Ojha y col., 2004). Además, muchos estudios caracterizan la síntesis de zeolitas con la capacidad de intercambio catiónico (Hernández y col., 2002; Lin y Hsi, 1995).

Estudios realizados por varios autores, han demostrado que las zeolitas pueden ser convertidas a partir de diversas CV por medio de los siguientes procedimientos:

- A. La conversión directa por simple activación alcalina de la ceniza volante con soluciones alcalinas, ya sea de NaOH o KOH. En general, la síntesis directa de zeolitas involucra la adición de un agente cáustico a una lechada de CV a temperaturas entre 80 y 100°C.
- B. La extracción de sílice de la CV y la subsiguiente combinación del extracto de sílice con disoluciones concentradas de aluminatos para producir zeolitas altamente puras (Hollman y col., 1999).
- C. La fusión directa de la ceniza volante con el agente alcalino a temperaturas entre 500 y 600°C para, posteriormente, llevar a cabo el tratamiento hidrotermal. Esto es debido a que la fusión puede disolver más aluminosilicatos y silicatos y, por lo tanto, aumentar el rendimiento de zeolitas. De hecho, la fusión alcalina ha sido un método general para la descomposición de materiales compuestos de Si y Al, especialmente en análisis químicos (Chang y Shih, 1998).

Son varios los metales de los que se ha estudiado su adsorción en zeolitas preparadas a partir de CV. Destacan: Cr, Pb, Ni, Cu, Cd y Zn (Koukouzas y col., 2010). El plomo fue seleccionado para este estudio por su conocida toxicidad, dado que la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (DOF, 1994), establece que el límite máximo permisible de concentración de plomo en agua para uso y consumo humano es de 0.01 mg/L. En la mayoría de los compuestos inorgánicos, el plomo (Pb) se encuentra en estado de oxidación +2. El plomo y sus compuestos pueden entrar en el ambiente en cualquier punto durante el minado, fundición, procesamiento, uso, reciclado o disposición. La fuente principal de plomo en la atmósfera es la combustión del plomo adicionado a la gasolina para mejorar su octanaje. La fracción más importante de plomo en las aguas residuales municipales proviene del plomo contenido en el polvo, el cual alcanza el drenaje con el agua de lluvia. El plomo se introduce en el agua para consumo principalmente por el uso de materiales de plomo en el sistema de distribución (Merian, 1991).

La presencia de manganeso (Mn) en aguas naturales bien oxigenadas no es importante, ya que los compuestos solubles del Mn corresponden al metal divalente que, en medios aireados, se oxida precipitando como oxihidróxidos poco solubles. Existe la evidencia de que el Mn se encuentra en las aguas superficiales tanto en suspensión en su forma tetravalente, como en la forma trivalente en un complejo soluble relativamente estable. Aunque raramente sobrepasa 1 mg/L, el Mn produce manchas tenaces en la ropa lavada y en accesorios de instalaciones sanitarias. Los bajos límites de Mn impuestos para un agua aceptable derivan de lo anterior más que de consideraciones toxicológicas.

Para este trabajo, se decidió seguir el procedimiento (C) y cuyo producto zeolítico se aplicará en el proceso de remoción de metales (Pb y Mn) de disoluciones acuosas que funcionarían como aguas residuales. Se midió su eficiencia con referencia a una zeolita comercial.

EXPERIMENTACIÓN

Materiales

La Comisión Federal de Electricidad de México proporcionó muestras de CV obtenidas de los precipitadores electrostáticos de los hornos 1, 2 y 3 de la Planta Carboeléctrica de Río Escondido. La zeolita de referencia se obtuvo de un proveedor comercial. Para las disoluciones acuosas se emplearon:

- Nitrato de plomo, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, con pureza de 99.3%.

- Sulfato manganoso monohidratado, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, al 98% de pureza.

Equipo

El equipo utilizado en las primeras pruebas para el establecimiento de la proporción CV/NaOH y el tiempo de tratamiento, se realizaron en una mufla. Las pruebas de fusión previas al tratamiento hidrotermal, se realizaron en un horno diseñado especialmente para trabajar a altas temperaturas para las pruebas de síntesis de zeolitas. Los equipos para la realización de las pruebas de remoción fueron: Medidor de pH Corning pH/conductímetro 442; balanza analítica digital Ohaus max 110g, $d = 0.1$ mg; bomba de vacío Evar md EV-40, $\frac{1}{4}$ HP, con desplazamiento de 40 L/min. Los envases utilizados tanto en la preparación de las disoluciones, almacenamiento de las muestras y pruebas de remoción de plomo fueron de polipropileno. Las pruebas de remoción se realizaron en un baño isotérmico de agitación orbital marca Barnstead Lab-line modelo SHKA 7000 (EEUU).

Síntesis

Las pruebas se realizaron tomando 1 g de ceniza volante en un crisol de hierro y agregando 1.2 g de NaOH pulverizado. Se sometió la mezcla a calentamiento desde temperatura ambiente hasta alcanzar 500°C, manteniendo esta temperatura durante 2 h. Al fundido obtenido durante el calentamiento de la mezcla CV/NaOH, se le adicionó 1 mL de agua desionizada por cada 0.2 g de material fundido (Chang y Shih, 1998) para, posteriormente, dejar reposar durante 24 horas. Se aplicó el tratamiento hidrotermal que involucra la disolución de Si y Al altamente polimerizados, presentes en las cenizas volantes en una disolución alcalina, seguida por la cristalización para formar estructuras parecidas a anillos que son necesarios para la construcción de zeolitas (Scott y col., 2001). Dicho tratamiento se llevó a cabo sometiendo la mezcla fundida/agua destilada a una temperatura de 115°C por 24 horas en el interior del horno (Ojha y col., 2004). Al término del tratamiento, el material obtenido fue filtrado utilizando papel filtro Whatman y lavado con agua destilada. Finalmente, se secó a una temperatura de 100°C y se guardó en un desecador.

Pruebas de remoción

A) Con zeolita comercial.

La comparación de efectividad se realizó con una zeolita comercial y dióxido de manganeso

ozonizado (DMO). Este último sólo fue utilizado en el estudio de remoción de Pb.

- B) Con disoluciones estándar (o disoluciones madre).
- C) Con zeolitas de cenizas volantes (ZCV).

Remoción de Pb(II) con zeolita

Se pesaron 0.1 g de zeolita comercial o en su defecto de DMO. Las muestras fueron puestas en contacto con las diluciones a concentraciones de 100 mg/L de Pb^{2+} y colocadas en un baño isotérmico a 25°C. Las mezclas se mantuvieron en agitación a 300 rpm a diferentes tiempos después de los cuales las muestras fueron filtradas en papel filtro Whatman 55 mm (Cat. No. 1822055). Al término de cada prueba se le adicionaron 100 µL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) y fueron almacenadas en recipientes de polipropileno para, posteriormente, ser analizadas por espectroscopía de emisión atómica acoplada inductivamente a plasma (ICP-AES, en inglés). Para la realización de las pruebas de remoción de iones Pb^{+2} se preparó una disolución madre de plomo de 1000 mg/L de Pb II, a partir de nitrato de plomo, $Pb(NO_3)_2$, al 99.3% de pureza. A partir de esta disolución, se prepararon las diluciones a 100 mg/L, tomando 10.0 mL de la disolución madre y aforando en un matraz volumétrico de 100 mL.

Remoción de manganeso con zeolita

La remoción de manganeso se llevó a cabo con una zeolita comercial. Para ello, se pesaron 0.1 g de dicha zeolita. Las diluciones a concentraciones de 150 mg/L de Mn^{+2} fueron puestas en contacto con el material zeolítico y colocadas en un baño isotérmico a 25°C. Las mezclas se mantuvieron en agitación a 300 rpm a diferentes tiempos, después de los cuales, las muestras fueron filtradas en papel filtro Whatman 55 mm (Cat. No. 1822055). Posteriormente, se les agregaron 100 µL de ácido nítrico concentrado (HNO_3), para ser analizadas por espectroscopía de emisión atómica acoplada inductivamente a plasma (ICP-AES, en inglés). Para la realización de las pruebas de remoción de Mn de soluciones acuosas, se preparó una disolución madre de 1000 mg/L de Mn, a partir de sulfato manganoso al 98% de pureza. Con esta disolución se prepararon otras disoluciones de 150 mg/L, tomando 15 mL de la disolución madre y aforando en un matraz volumétrico de 100 mL.

Remoción de Pb(II) y manganeso con cenizas volantes zeolíticas (ZCV)

Los experimentos fueron llevados a cabo en series de experimentos intermitentes (*batch*, en inglés),

preparando diluciones a partir de las disoluciones madre de plomo o manganeso, de las cuales se tomaron los mililitros correspondientes y que fueron llevados a 100 mL para obtener las diferentes concentraciones (Pb: 100 mg/L, Mn: 150 mg/L). Posteriormente, se pusieron en contacto con 0.1 g de material zeolítico. Debido a los altos valores de pH observados (pH ~ 9) en las pruebas con zeolitas obtenidas de cenizas volantes, se adicionó un paso más al procedimiento, midiendo el pH de las disoluciones acuosas en contacto con el material zeolítico y ajustándolo a pH ~ 2 con HNO_3 1M para evitar la precipitación de Pb^{2+} y Mn^{2+} , lo cual ocurre a valores de pH de 6.4 y 8.7, respectivamente (Hartinger, 1994; Merian, 1991). A continuación, se llevaron a una agitación orbital en un baño isotérmico a 25°C y 300 rpm para los diferentes tiempos. Al término de cada prueba, las muestras se filtraron en papel filtro Whatman 55 mm. Así mismo, al final de cada prueba se ajustó nuevamente el pH a 2 con HNO_3 concentrado para conservar las muestras antes de su análisis por espectroscopía de emisión atómica acoplada inductivamente a plasma (ICP-AES, en inglés). Para verificar las concentraciones de Pb^{2+} y Mn^{2+} en el material zeolítico, se realizó una prueba más, adicionando a 100 mL de agua desionizada 0.1 g de dicho material y sometiendo a agitación a 300 rpm a 25°C, durante 24 horas. Al término de este tiempo, la muestra fue almacenada para su análisis por espectroscopía de emisión atómica acoplada inductivamente a plasma (ICP-AES, en inglés).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización mineralógica por SEM, DRX y FRX de las cenizas volantes

En la planta conocida como Central de Río Escondido, en México, se lleva a cabo la producción de energía eléctrica a partir de la combustión de carbón bituminoso en un proceso de combustión de carbón pulverizado. Es ampliamente conocida la característica principal de las cenizas volantes, de estar constituidas por esferas con un núcleo hueco o de baja densidad (cenoeferas). Las partículas grandes (por arriba de 10 µm) usualmente son paquetes que están constituidas de otras esferas.

La Figura 1 muestra la micrografía de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), para cenizas volantes (a) y cenizas de fondo (b). Una mayor ampliación de la micrografía de cenizas volantes (Figura 1A) muestra algunos de estos sacos de esferas.

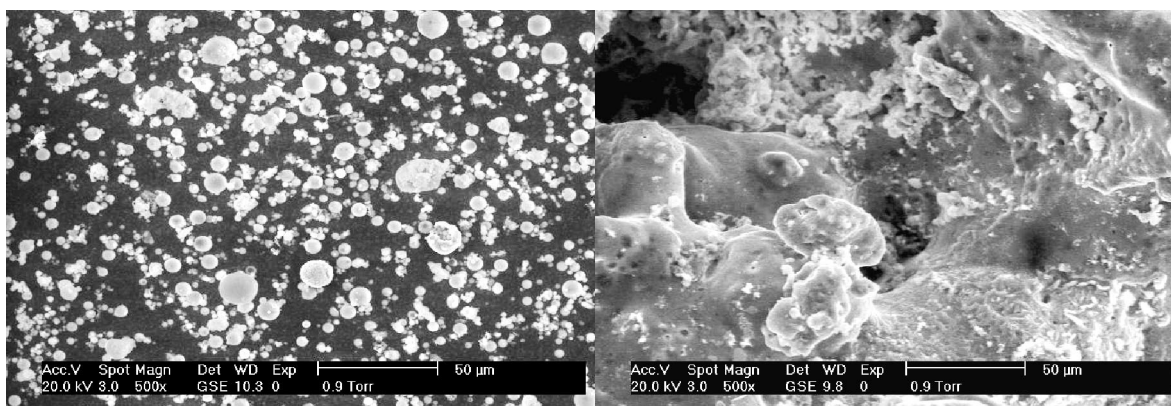


Figura 1. Micrografías de cenizas volantes (CV) y de fondo (CF). Las primeras son esferas muy finas (5 a 10 micras), huecas o que contienen otras esferas como se ve a algunas. Las cenizas de fondo son muy heterogéneas, irregulares y en agregados de micras a centímetros

De acuerdo con la literatura, como se mencionó en la introducción, las principales fases cristalinas presentes en las cenizas volantes formadas por la combustión de carbón bituminoso son: Mullita, cuarzo, magemita/hematita y cal, mientras que las fases cristalinas en carbones tipo lignita y con alto calcio son: Cuarzo, cal, anortita, mullita y anhidrita.

Los difractogramas en la Figura 2 indican que hay una clara concordancia de los resultados obtenidos en esta investigación con los que se encuentran en la literatura mencionada en la introducción. Los reportes están constituidos por el análisis de las cenizas de fuentes de diferentes partes del mundo con diferentes tipos de suelo y, por lo tanto, con variación en la composición de las cenizas y aún con tal posibilidad de dispersión, la reproducibilidad de resultados es significativa.

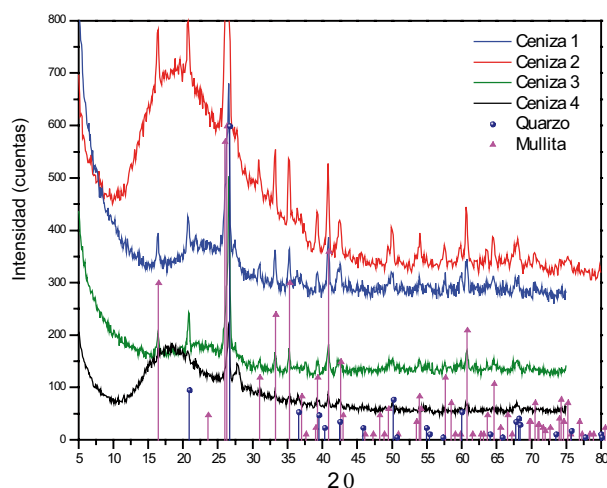


Figura 2. Difractogramas de cenizas volantes (1, 2, 3) y de fondo (4) con presencia de material amorfo, cuarzo y mullita

Los resultados de la caracterización de las cenizas volantes, por medio de difracción de Rayos X, DRX, mostraron que cuentan con la composición característica de este tipo de cenizas, presentando fases cristalinas tales como cuarzo (SiO_2), mullita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), hematita (Fe_2O_3), maghemita (Fe_2O_3). Estas últimas, encontradas en menor cantidad, ya que se detectaron en suspensión al poner las cenizas en contacto con agua.

El barrido de metales arroja los resultados de los principales elementos presentes en cada muestra de cenizas, como puede verse en la Tabla 1. Se puede observar y confirmar la presencia de elementos volátiles o “elementos traza”, principalmente Pb y Mn, los cuales son de interés para las pruebas posteriores de síntesis de zeolitas.

Tabla 1

Contenido de metales en las cenizas volantes (muestras 1, 2, 3) y cenizas de fondo (4), en mg/kg

| Cenizas | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------|-----|-----|-----|-----|
| Pb | 30 | 37 | 77 | 10 |
| Mn | 188 | 141 | | 120 |
| Ba | 437 | | 576 | |
| V | 94 | 130 | 180 | |
| Tl | | 23 | | 77 |
| Ni | 55 | 49 | | 77 |
| Cu | 45 | 48 | 62 | 37 |
| Cr | 28 | 37 | 49 | 20 |
| Se | 6 | 6 | | |
| Zn | 5 | 5 | 219 | 116 |
| As | | 15 | 15 | 14 |
| Cd | | 4 | 4 | |
| Ag | 2 | 17 | 2 | 2 |

Por esta composición química, la ceniza volante puede clasificarse como tipo “F”, de acuerdo con la norma ASTM C618-05 (ASTM, 2011). Esto indica que tiene un bajo contenido de calcio, lo cual depende directamente del yacimiento de extracción del carbón.

Síntesis para la obtención de las ZCV

El tiempo de tratamiento de fusión fue establecido en 2 h, con una proporción másica (m/m) de 1/1.2 de CV/NaOH, debido a que se observaron resultados aceptables en cuanto a fusión y distribución de los materiales durante las pruebas en mufla, además de tomar como referencia estudios previos (Chang y Shih, 1998).

La temperatura de tratamiento de fusión se estableció en 500°C, porque a esta temperatura la sílice y alúmina presentes en las cenizas volantes reaccionan con el álcali formando sales de Na solubles en agua. De hecho, la fusión alcalina es un método convencional en análisis químicos para descomponer materiales que contienen sílice y/o alúmina.

El hidróxido de sodio presente en la mezcla de reacción actúa como un activador durante la fusión para formar sales de silicio y aluminio, las cuales, posteriormente, toman parte en la formación de zeolitas durante el proceso hidrotermal. Los cationes Na^+ juegan un papel importante en la “zeolitización”. Los iones sodio son conocidos por estabilizar las unidades de sub-armazones (especialmente de anillos de 6 miembros) de las celdas de zeolitas y usualmente son requeridas para la síntesis bajo condiciones hidrotermales (Ojha y col., 2004).

La adición de 0.2 mL de agua destilada por cada gramo de material fundido se seleccionó para obtener una saturación de la disolución. Posteriormente, el tiempo de reposo o “envejecimiento” se efectuó a un tiempo de 24 horas, el cual se relaciona con el tiempo de nucleación de los cristales. Así que, en este tiempo, se observó la formación de una disolución saturada con precipitaciones en color verde.

Después del tiempo de reposo, el tratamiento hidrotermal se llevó a cabo a presión atmosférica. En un periodo de 18 horas ya se observaba un cambio en la morfología del material. Al término del tratamiento (24 h), se obtuvo un producto con una morfología característica de un material zeolítico, con cambio en la coloración y dureza. En reportes previos, se muestra que hay un periodo de incubación de 3 h, durante el cual, la nucleación de las zeolitas toma lugar. Seguido de la nucleación, el rendimiento de la cristalización incrementa progresivamente hasta 24 h. Después de este segundo estado, hay sólo un incremento menor de “zeolitización” con el tiempo (Ojha y col., 2004). Dicho material fue analizado por medio de difracción de

rayos X, a través de lo cual se observó solo la presencia cristalina de cuarzo y mullita.

Se ha sugerido que la formación de ZCV se debe principalmente a la disolución de materiales tales como el cuarzo, vidrio silicato y compuestos de aluminio. Estudios previos indican que durante el proceso de síntesis, el vidrio se disuelve en tiempos cortos de activación y a temperaturas bajas, mientras que la fracción de mullita, prácticamente no es afectada por el tratamiento alcalino a presión atmosférica. La mullita presente en las cenizas volantes es conocida por ser muy estable debido a que está formada por la transformación de filosilicatos, caolinita, clorita y montmorillonita presentes en el carbón, particularmente cuando este material está sujeto a altas temperaturas (cerca de 1200°C) durante la combustión en lecho fluidificado.

Los resultados muestran la formación principalmente de un tipo de material denominado zeolita Z14. Sin embargo, los picos que representan la presencia de cuarzo no se observaron tan pronunciados como en las muestras de cenizas volantes, mientras que la mullita se presenta de manera muy semejante a los difractogramas de cenizas volantes.

Eficiencias de remoción

Remoción de Pb con zeolita de referencia

La Tabla 2 muestra los resultados de remoción de iones de Pb^{2+} con la zeolita comercial, donde se obtuvo una remoción máxima de 27 mg Pb^{2+} /g zeolita comercial (0.25 meq. Pb^{2+} /g). Esto se puede interpretar como un resultado importante que confirma la efectividad de este material en su utilización como adsorbente. En la Tabla 2 se puede observar que durante la primera hora de la prueba, la velocidad de remoción se efectúa de manera rápida alcanzando el equilibrio al término de dicho tiempo y manteniéndose relativamente constante hasta transcurridas 20 horas. Al tiempo de 22 horas de contacto se obtiene la más alta remoción de iones Pb^{2+} de la disolución.

Tabla 2

Remoción de Pb con la zeolita de referencia

| <i>Tiempo [h]</i> | <i>Pb [mg/L]</i> | <i>Remoción [%]</i> |
|-------------------|------------------|---------------------|
| 0 | 104 | 0 |
| 0.25 | 90.684 | 12.8 |
| 0.5 | 93.657 | 9.94 |
| 1 | 82.291 | 20.87 |
| 2 | 83.168 | 20.03 |
| 18 | 82 | 21.15 |
| 20 | 83.7 | 19.52 |
| 22 | 77.299 | 25.67 |
| 24 | 85.657 | 17.64 |

Remoción de Pb utilizando DMO con zeolita de referencia

La Tabla 3 muestra la información de las pruebas de remoción de iones de Pb^{2+} utilizando OMD. Al observarse la remoción de 83 mg Pb^{2+} /g de OMD (0.8 meq/g), puede verse que este material adsorbe una importante cantidad de plomo de las disoluciones. El tiempo para alcanzar el equilibrio se puede considerar de 0.5 horas, el cual es considerablemente corto para aplicaciones prácticas. Otro aspecto importante a resaltar son las condiciones de pH a las que se realizaron las pruebas. Estas fueron en un rango de 2.5 a 2.7, siendo esto un punto importante para descartar la precipitación de plomo de las disoluciones, ya que dicho fenómeno ocurre en condiciones de pH a partir de 5 (Merian, 1991).

Tabla 3
Remoción de plomo utilizando OMD en la zeolita de referencia

| Tiempo [h] | Pb [mg/L] | Remoción [%] |
|------------|-----------|--------------|
| 0 | 96 | 0 |
| 0.25 | 55.4 | 42.29 |
| 0.5 | 27.8 | 71.04 |
| 1 | 22 | 77.08 |
| 2 | 40.8 | 57.50 |
| 4 | 12.8 | 86.67 |
| 7 | 17.4 | 81.88 |

Remoción de Mn con la zeolita de referencia

Los resultados de las pruebas de remoción de iones de Mn^{2+} se muestran en la Tabla 4, donde se puede observar que la máxima remoción se obtiene hasta haber transcurrido 24 horas con 48.94 mg Mn^{2+} /g zeolita comercial (1.78 meq Mn^{2+} /g). Con estos resultados se puede inferir que la zeolita comercial es un material con una buena capacidad de remoción para el ión Mn^{2+} . Sin embargo, cabe destacar que se necesitan 24 h para alcanzar dicha remoción.

Tabla 4
Remoción de manganeso con la zeolita de referencia

| Tiempo, h | [Mn^{2+}], mg/L | Remoción, % |
|-----------|---------------------|-------------|
| 0 | 142.69 | 0 |
| 0.25 | 138.8 | 2.73 |
| 0.5 | 138.04 | 3.26 |
| 1 | 137.54 | 3.61 |
| 3 | 137.91 | 3.35 |
| 18 | 138.59 | 2.87 |
| 24 | 93.75 | 34.30 |

Remoción de Pb con la ZCV

La Tabla 5 muestra los resultados de las pruebas de remoción de iones de Pb^{2+} con material zeolítico obtenido de cenizas volantes. Las pruebas muestran que el material zeolítico posee una buena capacidad de remoción con 68.8 mg Pb^{2+} /g de material equivalentes a 0.66 meq Pb^{2+} /g. Sin embargo, se podría tomar como de equilibrio a partir de 4 horas, manteniéndose en ese estado hasta transcurridas 18 horas, después de este tiempo se podría inferir que el material se encuentra saturado, ya que el nivel de retención de iones Pb^{2+} desciende.

Tabla 5
Remoción de plomo con la zeolita de ceniza volátil

| Tiempo [h] | Pb _{FINAL} [mg/L] | pH _{FINAL} | Remoción [%] |
|------------|----------------------------|---------------------|--------------|
| 0 | 90 | 2.82 | 0 |
| 1 | 35.7 | 4.10 | 60.33 |
| 2 | 38.08 | 4.13 | 57.69 |
| 4 | 28.53 | 4.15 | 68.30 |
| 7 | 21.2 | 4.15 | 76.44 |
| 18 | 25.2 | 4.25 | 72.00 |
| 24 | 40.2 | 4.08 | 55.33 |

El pH es un factor que no determina el comportamiento de las pruebas, ya que se mantiene en un rango de 4.1 a 4.25, siendo este medio característicamente ácido, por lo que podría descartarse la precipitación de Pb, ya que esto ocurre a pH alcalino.

Remoción de Mn con la ZCV

Las pruebas de remoción de iones de Mn^{2+} en material zeolítico obtenido de cenizas volantes, arrojaron los resultados que se observan en la Tabla 6. La máxima remoción de dichos iones se presentó en la primera hora de contacto con el material, siendo 32.61 mg Mn^{2+} /g de material (1.18 meq Mn^{2+} /g). Después de este tiempo no se observan cambios significativos en la concentración de los iones de Mn^{2+} .

Tabla 6
Remoción de manganeso con la zeolita de ceniza volátil

| Tiempo [h] | Mn _{FINAL} [mg/L] | pH _{FINAL} | Remoción [%] |
|------------|----------------------------|---------------------|--------------|
| 0 | 160 | 2.89 | 0 |
| 1 | 127.39 | 4.59 | 20.38 |
| 2 | 138.19 | 4.84 | 13.63 |
| 4 | 145.69 | 4.52 | 8.94 |
| 7 | 154.69 | 4.51 | 3.32 |
| 18 | 148.31 | 5.25 | 7.31 |
| 24 | 149.7 | 5.06 | 6.44 |

La Tabla 7 muestra la relación del porcentaje de remoción de iones Mn^{2+} , y su relación con el pH final de las pruebas. De estos resultados se puede inferir la influencia de dicho parámetro con la capacidad de remoción de iones Mn^{2+} por el material ZCV, sin que se haya observado la máxima remoción en el estado de pH menos ácido. Ésta se observa a un pH ~ 5 (4.59), el cual podría indicar el inicio de la precipitación de Mn, ocurriendo este fenómeno aproximadamente a pH ~ 8 .

Tabla 7

Efecto del pH en la remoción de manganeso por la zeolita de ceniza volátil

| Prueba | Remoción [%] | pH |
|--------|--------------|-----|
| 1 | 0 | 2.4 |
| 2 | 20 | 4.5 |
| 3 | 15 | 4.7 |
| 4 | 10 | 4.5 |
| 5 | 4 | 4.4 |
| 6 | 8 | 5.1 |
| 7 | 7 | 5.0 |

La Tabla 8 presenta un resumen de las pruebas de remoción. La mejor adsorción de plomo se obtuvo con el dióxido de manganeso por ozonización con zeolita de referencia. La zeolita obtenida a partir de cenizas volantes presentó adsorciones superiores a la zeolita de referencia. La ZCV después de siete horas llega a alcanzar valores similares al DMO + zeolita de referencia a una hora.

Tabla 8

Resumen de las pruebas de remoción

| Especie | Adsorbente | Tiempo [h] | Remoción [%] |
|---------|---------------------------|------------|--------------|
| Pb | Zeolita de referencia | 1 | 20.87 |
| Pb | DMO+Zeolita de referencia | 1 | 77.08 |
| Pb | ZCV | 1 | 60.33 |
| | | 7 | 76.44 |
| Mn | Zeolita de referencia | 1 | 3.61 |
| Mn | ZCV | 1 | 20.38 |

CONCLUSIONES

Las cenizas volantes están constituidas por Si y Al (aluminosilicatos) y otros elementos. Estos últimos, durante el procedimiento de síntesis, se separan durante el filtrado quedando cristales que constituyen a la zeolita prácticamente libre de impurezas y que la hace apropiada como adsorbente de iones, en este caso, plomo y manganeso. Esto indica que el proceso de síntesis es un proceso discriminante de impurezas.

Se observó que la zeolita de referencia (comercial) presentó mayor capacidad de remoción para el plomo (20.87%) que para el manganeso (3.61%), en un tiempo de contacto de 1 hora. Resulta sorprendente que la zeolita de referencia con DMO haya incrementado su capacidad de remoción de plomo de 20.84 a 77.08%. Por otra parte, la zeolita sintetizada a partir de las cenizas volantes (ZCV) presentaron su máxima adsorción de plomo de 76.4% a las 7 horas, mientras que a 1 hora de contacto fue de 60.335%, mientras que para el manganeso es de 20.38% a 1 hora.

Tomando como base 1 hora de tiempo de contacto, la remoción de plomo con la ZCV tiene el triple de eficiencia que con la zeolita de referencia y compite con el combinado DMO con zeolita de referencia. La remoción de manganeso con la ZCV es proporcionalmente superior a la zeolita de referencia (20.38 versus 3.61%).

De lo anterior, es importante considerar que el aprovechamiento de un material de desecho para usos útiles beneficia a la sociedad en general, tanto en lo económico como en lo ambiental. En este caso, la investigación arrojó la posibilidad de emplear un material para la purificación de aguas residuales contaminadas, cuya materia prima se genera a razón de miles de toneladas por día tan solo en México. Se estima que el costo de la síntesis no resultaría tan elevado que volviese impráctica su aplicación, desde el punto de vista tecnológico. También, queda abierta la posibilidad de uso de esta nueva zeolita en otras áreas como, por ejemplo, en la catálisis heterogénea.

NOMENCLATURA

| | |
|---------|---|
| CF | Cenizas de fondo |
| CV | Cenizas volantes |
| DMO | Dióxido de manganeso ozonizado |
| DRX | Siglas para espectrómetro de difracción de rayos X |
| FRX | Siglas para espectrómetro de fluorescencia de rayos X |
| FT-IR | Siglas en inglés para el espectrofotómetro de transformadas de Fourier en infrarrojo (<i>Fourier Transformed Infra-Red Spectroscopy</i>) |
| ICP-AES | Siglas en inglés para espectroscopia de emisión atómica acoplada a inductivamente a plasma (<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i>) |
| SEM | Siglas en inglés para microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscope</i>) |
| TGA | Siglas en inglés para análisis termogravimétrico (<i>Thermogravimetric Analysis</i>) |
| ZCV | Zeolitas de cenizas volantes |

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el patrocinio del CONACYT para la realización de esta investigación. Así mismo, se agradece la ayuda brindada por el Dr. Roberto Contreras-Bustos (CIDETEQ) por las facilidades y espacios en los laboratorios.

BIBLIOGRAFÍA

- Andrés, J.M., Ferrer, P., Querol, X., Plana, F., Umaña, J.C. 1999. Zeolitisation of coal fly ashes using microwaves. Process optimization. *International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research*. University of Kentucky. Paper # 94. Kentucky, EEUU.
- ASTM. 2011. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. ASTM C618-05. [Fecha de consulta: Abril 21, 2011]. Dirección electrónica. <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/C618-05.htm>
- Chang, H.L., Shih, W.H. 1998. A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**:71-78.
- DOF. 1994. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.
- Hartinger, L. 1994. Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry. 2ª Ed. P. 168. Nueva York, EEUU.
- Hernández, J. R., Querol, X., Andrés, J.M., Moreno, N. 2002. Zeolitic material synthesised from fly ash: use as cation exchanger. *J Chem. Technol. and Biotechnol.* **77**:299-304.
- Hollman, G.G., Steenbruggen, G., Janssen-Jurkovičová, M. 1999. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel.* **78**:1225-1230.
- Koukoulas, N., Vasilatos, Ch., Itskos, G., Mitsis, I., Moutsatsou, A. 2010. Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials. *J. Hazardous Materials.* **173**:581-588.
- Lin, C.F., Hsi, H.C. 1995. Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like materials. *Environ. Sci. Technol.* **29**:1109-1117.
- Merian, E. 1991. Metals and their compounds in the environment. Occurrence, analysis and biological relevance. Pp. 977-979. Nueva York, Basel, Cambridge, EEUU.
- Murayama N., Yamamoto H., Shibata J. 2002. Zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal reaction using various alkali sources. *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* **77**:280-286.
- Nascimento, M., Moreira Soares, P.S., De Souza, V.P. 2009. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. *Fuel.* **88**:1714-1719.
- Ojha, K., Pradhan, N., Amar, N.S. 2004. Zeolite from fly ash: Synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci.* **27**:555-564.
- Querol, X., Alastuey, A., López-Soler, A., Plana, F. 1997. A Fast method for recycling fly ash: Microwave-assisted zeolite synthesis. *Environ. Sci. Technol.* **31**:2527-2533.
- Scott, J., Guang, D., Naeramitarnasuk, K., Thabuo, M., Amal, R. 2001. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J Chem. Technol. and Biotechnol.* **77**:63-69.
- Senandes-Ferret, L.D., Fernández, I., Khahl, C., Endres, J., Maegawa, A. 1999. Zeolification of ashes obtained from the combustion of southern's Brazil candiotia coal. *International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research*. University of Kentucky. Paper # 89. Kentucky, EEUU.