

- Los experimentos a escala de kilogramos presentaron un buen rendimiento bastante similar a los obtenidos a escala de gramos para la ceniza volante de Teruel, mientras que en la ceniza volante de Narcea no se obtuvo como se esperaba la herschelita, produciéndose la digestión del cuarzo y obteniéndose mayoritariamente NaP1. Ésto puede deberse a que en los experimentos a escala de gramos fueron realizados sin agitación.
- Los experimentos llevados a escala de planta piloto (1.4 Tm en 24 h) dieron muy buenos resultados, lográndose la síntesis de NaP1 con algunas trazas de otros productos zeolíticos. Los resultados obtenidos han de considerarse como desarrollos preliminares dado que quedan todavía importantes cuestiones definir relativas a la naturaleza del proceso: continuo, semi-continuo o tipo "batch", la optimización del consumo de agua y de la concentración de la solución alcalina, las posibilidades del reciclado del agua y el destino final de las aguas residuales.

#### **4.4. APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS SINTETIZADAS**

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, con elementos del grupo I y II como iones de signo contrario. Su estructura está formada por tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  unidos en los vértices por medio de oxígenos compartidos. Los tetraedros conforman una estructura tridimensional, con gran cantidad de espacios abiertos y vacíos. Estos espacios vacíos son los que definen muchas de las propiedades especiales de las zeolitas, tales como la adsorción de moléculas en los canales internos.

La sustitución de Si (IV) por Al (III) en los tetraedros explica la carga negativa de la estructura lo que conlleva a una alta capacidad de intercambio iónico (hasta  $6 \text{ meq g}^{-1}$ ) cuando los espacios abiertos permiten el acceso de los cationes.

Como consecuencia de la particular estructura de las zeolitas, éstas poseen un amplio rango de aplicaciones industriales (Breck, 1984):

- Intercambio iónico: Capacidad de intercambiar  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  por otros cationes basados en la selectividad iónica.
- Retención de gases: Capacidad de absorber selectivamente moléculas específicas de gases.
- Adsorción de agua: Capacidad de adsorber reversiblemente agua sin que ningún proceso de desorción química o física cambie la matriz de la zeolita.

## 4. Resultados y discusión

---

Las principales aplicaciones estudiadas en las zeolitas obtenidas tanto a escala de laboratorio como a escala de planta piloto son el intercambio iónico en soluciones preparadas en laboratorio y en residuales reales, y la retención de gases.

### 4.4.1. APLICACIONES COMO INTERCAMBIADORES IONICOS

#### 4.4.1.1. Retención/intercambio de amonio y metales pesados en soluciones preparadas

##### 4.4.1.1.1. Intercambio iónico de los productos zeolíticos obtenidos a escala de laboratorio

Los resultados obtenidos muestran que algunos de los productos sintetizados tienen un elevado potencial de utilización como intercambiadores iónicos. Así, los valores de intercambio para la NaP1, herschelita, phillipsita, Linde F y chabazita potásica muestran valores entre 160 y 260 meq por 100 gramos para la mayoría de los cationes estudiados, valores muy similares a los encontrados para la clinoptilolita comercial (Kolousek et al., 1993). Los resultados de las determinaciones de la capacidad de absorción de amonio y metales se encuentran resumidos en las Tablas 4.72 y 73.

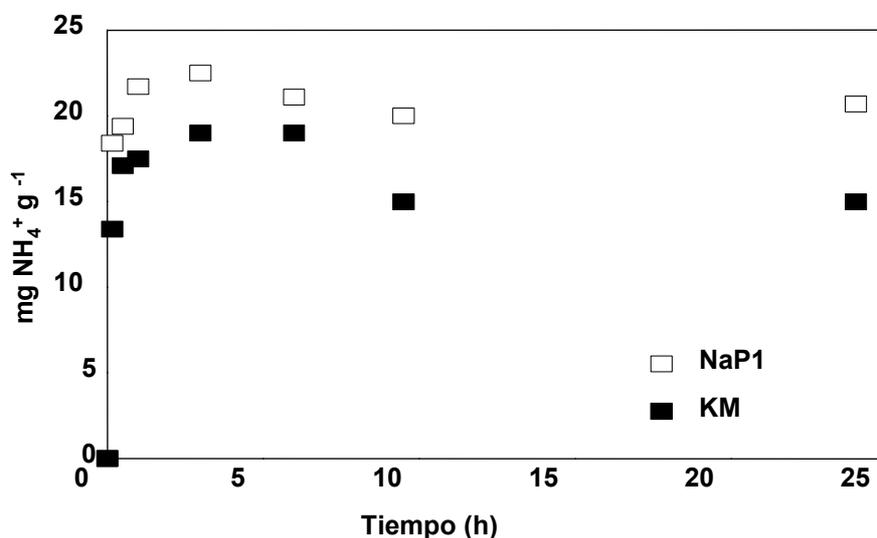
**Tabla 4.72. Valores de capacidad de absorción de amonio y metales pesados ( $\mu\text{eq g}^{-1}$ ) de los productos zeolíticos obtenidos a partir de los experimentos convencionales a escala de gramos. ND=No determinado**

	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
NaP1	1324	1384	1821	809	2606
Phillipsita	1723	626	1451	512	1400
Analcima	611	258	563	279	438
Kalsilita	145	57	409	175	42
Sodalita	500	773	ND	609	555
Linde F	1736	1094	1844	697	1746
Cancrinita	389	486	ND	507	189
Tobermorita	548	798	ND	503	630
K-chabazita	1087	1124	1535	662	1667
Nephelina	299	373	291	202	244
Herschelita	2075	1522	1908	873	1727

**Tabla 4.73. Capacidad de intercambio catiónico ( $\text{mg g}^{-1}$ ) de los productos zeolíticos obtenidos a partir de los experimentos a escala de gramos. ND=No determinado**

	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$
NaP1	24	77	189	46	179
Phillipsita	31	35	150	29	96
Analcima	11	14	58	16	30
Kalsilita	3	3	42	10	3
Sodalita	6	43	ND	34	38
Linde-F	31	61	191	39	120
Cancrinita	7	27	ND	28	13
Tobermorita	10	45	ND	28	43
K-chabazita	20	63	159	37	115
Nephelina	23	21	30	11	17
Herschelita	37	86	198	49	119

Para el amonio las cenizas volantes originales presentaron una capacidad de retención entre  $0.3 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ . Sin embargo, presentaron valores de hasta  $37 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$  los productos zeolíticos obtenidos a partir de las cenizas volantes (herschelita). Estos valores presentan gran interés debido a que las zeolitas comerciales como la clinoptilolita y la phillipsita muestran valores entre 15 y  $35 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$  (Kolousek et al., 1993). Además, los resultados de los experimentos muestran altas eficiencias de absorción en pocos minutos (Figura 4.39).



**Figura 4.39. Evolución de la capacidad de retención de  $\text{NH}_4^+$  con respecto al tiempo, de los productos zeolíticos obtenidos a partir de los experimentos de síntesis convencionales. Esta figura muestra las variaciones en la absorción de  $\text{NH}_4^+$  en una mezcla de  $0.5 \text{ g}$  de material zeolítico y una solución de  $50 \text{ ml}$  con un contenido de  $400 \text{ ppm}$  de  $\text{NH}_4^+$ . En esta Figura se destaca la alta absorción alcanzada después de transcurridas entre  $1$  y  $3 \text{ h}$  y el ligero descenso presentado después de alcanzar los valores máximos de absorción.**

#### 4. Resultados y discusión

---

Después de alcanzar máximos valores de absorción (entre 10 y 30 minutos) se presenta un ligero descenso en la capacidad de retención de  $\text{NH}_4^+$ , debido probablemente al equilibrio de intercambio con la solución, lo que produce una ligera liberación de amonio (Figura 4.39).

El rápido intercambio iónico es una propiedad de gran interés desde el punto de vista de las aplicaciones de estos productos como absorbentes de amonio en aguas residuales como las que se derivan de las actividades agropecuarias. Una vez retenido el amonio este nuevo producto podría ser reutilizado en el acondicionamiento de suelos debido a que el amonio es liberado muy lentamente (Kolousek et al., 1993).

La Tabla 4.74 y la Figura 4.40 muestran una comparación de la capacidad de absorción para el amonio entre la ceniza volante de Teruel original, la clinoptilolita comercial y los productos zeolíticos sintetizados por tratamientos convencionales (48 horas) y los obtenidos mediante microondas (30 minutos). La retención de amonio de las zeolitas obtenidas mediante la síntesis por microondas es ligeramente inferior con respecto a los productos zeolíticos obtenidos en los experimentos convencionales (17-19  $\text{mg NH}_4^+ \text{g}^{-1}$  para la Linde F y entre 22-27  $\text{mg NH}_4^+ \text{g}^{-1}$  para la NaP1).

**Tabla 4.74. Resultados de los ensayos del intercambio catiónico  $\text{K}^+\text{-Na}^+/\text{NH}_4^+$  de las zeolitas sintetizadas por métodos convencionales y mediante el uso de microondas para la ceniza volante de Teruel.**

Tratamiento	Producto zeolítico	$\text{mgNH}_4^+ \text{g}^{-1}$
Ceniza volante sin tratamiento	-	0.3
Síntesis convencional (48 h)	NaP1	22.5-27.4
	Analcima	11.0
	Sodalita	4.6-6.0
	Cancrinita	4.6
	Linde F	23.1
	Kalsilita	0.3-1.8.0
Síntesis mediante microondas (30min)	NaP1	19.0
	Analcima	11.1
	Sodalita	7.9
	Cancrinita	7.2
	Linde F	16.6
	Kalsilita	2.6

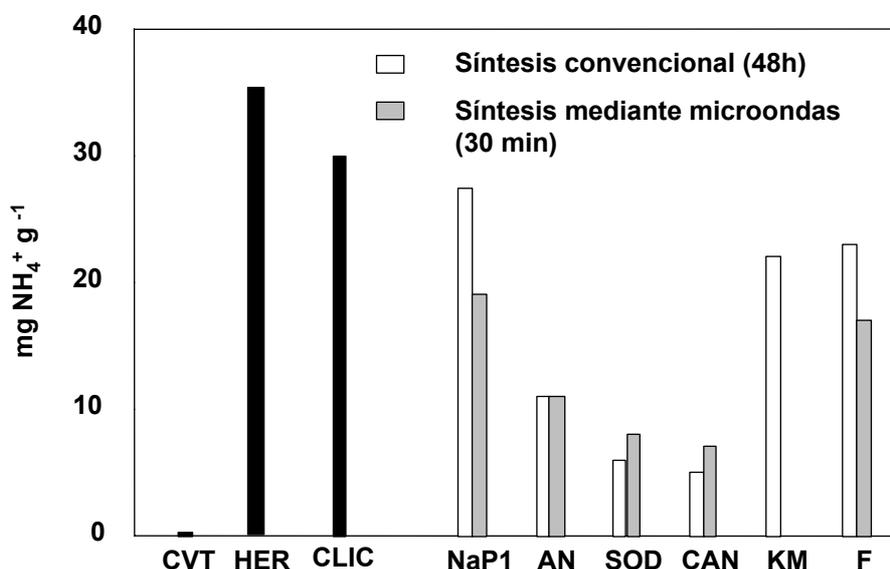


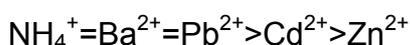
Figura 4.40. Comparación de los valores de absorción de amonio (en mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup>) obtenidos con la ceniza volante de Teruel (CVT), la clinoptilolita comercial (CLIC), la herschelita obtenida mediante relación de 2 ml g<sup>-1</sup> en 9 horas y los valores obtenidos con la NaP1, analcima (AN), sodalita (SOD), cancrinita (CAN), phillipsita (KM) y Linde-F sintetizadas por medios convencionales y mediante el uso de microondas.

Esta diferencia puede deberse a la inferior concentración de zeolita obtenida mediante microondas. Sin embargo el uso del microondas permite obtener la zeolitización en un periodo de tiempo bastante más corto (30 minutos con respecto a las varias horas necesarias en los métodos convencionales). No obstante se podría obtener un producto con una cantidad de zeolita más elevada mediante microondas si el tiempo de síntesis se ampliase a 1 hora.

Las zeolitas sintetizadas con mayor interés desde el punto de vista de la absorción de amonio son NaP1, herschelita, chabazita, phillipsita y Linde F. Con el material zeolítico sintetizado conteniendo estas zeolitas se han obtenido valores entre 20 y 37 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup> g<sup>-1</sup> al cabo de unos pocos minutos.

Con respecto a la retención de metales pesados se han alcanzado valores de hasta 198 mg para el Pb<sup>+2</sup> o de 178 mg para el Ba<sup>+2</sup> por gramo de producto zeolítico usado. Los valores más bajos de absorción se dieron para Zn<sup>+2</sup>.

De manera muy preliminar, y en función de los valores de capacidad de intercambio catiónico obtenidos para cada catión estudiado, éstos pueden clasificarse según la mayor o menor selectividad para cada zeolita de la siguiente manera:

**NaP1:****Phillipsita:****Linde F:****K-Chabazita:****Herschelita:**

#### 4.4.1.1.2. Intercambio catiónico de los productos zeolíticos obtenidos a escala de planta piloto

##### 4.4.1.1.2.1. Metales pesados

Los resultados de la determinación de isotermas de absorción obtenidas mediante la ecuación de Langmuir (García et al., 1999) para el material zeolítico sintetizado a escala de planta piloto (CC18) se resumen a continuación. Se discute también los resultados obtenidos sobre la capacidad de intercambio iónico obtenida para cada elemento mediante la aplicación de diferentes dosis de zeolita.

**Zn(II)**

La isoterma de absorción del zinc se obtuvo utilizando una dosis de 5 g l<sup>-1</sup> de producto CC18, con concentraciones iniciales de 150-250-375-500 mg l<sup>-1</sup> de Zn, un pH de 6 y un tiempo de agitación de 3 h. La capacidad de absorción del zinc es de 30 mg g<sup>-1</sup> (Tabla 4.75 y Figura 4.41).

Los valores de capacidad de absorción para una dosis de 4 y 10 g l<sup>-1</sup> y

concentración de  $500 \text{ mg l}^{-1}$  a pH 8 y 20 minutos de agitación dieron como resultado  $34 \text{ mg g}^{-1}$  en ambos casos. Por lo tanto ni el pH, en el rango de 6-8 pH, ni la variación de la dosis, en el rango estudiado, tienen una incidencia importante en la capacidad de absorción de Zn.

### **Cd(II)**

La capacidad de absorción del material zeolítico se obtuvo utilizando una dosis de  $2.5 \text{ g l}^{-1}$  con concentraciones iniciales de  $150\text{-}200 \text{ mg l}^{-1}$  de Cd, un pH de 6 y un tiempo de agitación de 3 h. El resultado de la absorción de cadmio es de  $50 \text{ mg g}^{-1}$  (Tabla 4.75 y Figura 4.41).

Los valores de retención del producto zeolítico para una dosis de 4 y  $10 \text{ g l}^{-1}$  y concentración inicial de  $500 \text{ mg l}^{-1}$  a pH 8 y 20 minutos de agitación dieron como resultado entre 77 y  $96 \text{ mg g}^{-1}$  en ambos casos.

En el caso del Cd si parece haber una fuerte influencia del pH en la capacidad de retención, no se puede excluir que el incremento de  $50 \text{ mg g}^{-1}$  (pH 6) a  $96.6 \text{ mg g}^{-1}$  (pH 8) se debe probablemente a la precipitación y no a intercambio catiónico.

### **Cu(II)**

La isoterma de absorción para el material zeolítico CC18 se obtuvo utilizando una dosis de  $1 \text{ g l}^{-1}$  con concentraciones iniciales de  $50 \text{ mg l}^{-1}$  de Cu, un pH de 6 y un tiempo de agitación de 3 h. La capacidad de absorción de Cu es de  $50 \text{ mg g}^{-1}$  (Tabla 4.75 y Figura 4.41).

Los valores de absorción para la CC18 en una dosis de 4 y  $10 \text{ g l}^{-1}$  y concentración inicial de  $500 \text{ mg l}^{-1}$  a pH 8 y 20 minutos de agitación dieron como resultado entre 55 y  $62 \text{ mg g}^{-1}$  en ambos casos.

Al igual que en el Zn el pH no tiene una incidencia significativa en la capacidad de absorción del Cu.

### **Ni(II)**

La isoterma de absorción para el material zeolítico CC18 se obtuvo utilizando una dosis de  $2.5 \text{ g l}^{-1}$  con concentraciones iniciales de 100 a  $200 \text{ mg l}^{-1}$  de Ni,

#### 4. Resultados y discusión

---

un pH de 6 y un tiempo de agitación de 3 h. La capacidad de absorción de Ni es de  $20 \text{ mg g}^{-1}$  (Tabla 4.75 y Figura 4.41).

#### **Cr(III)**

La isoterma de absorción para el producto zeolítico CC18 se obtuvo utilizando una dosis de  $10 \text{ g l}^{-1}$  con concentraciones iniciales de  $20\text{-}100 \text{ mg l}^{-1}$  de Cr, un pH de 4 y un tiempo de agitación de 4 h. La capacidad de absorción de Cr es de  $69 \text{ mg g}^{-1}$ .

#### **Fe(III)**

Los valores de retención para el Fe se calcularon en dosis de  $4$  y  $10 \text{ g l}^{-1}$ , una concentración inicial de Fe de  $500 \text{ mg l}^{-1}$  a un pH de 8 y 20 minutos de agitación. La absorción de hierro se estimó entre  $29$  y  $51 \text{ mg g}^{-1}$ , y en ella pueden influir decisivamente procesos de precipitación.

#### **Pb(II)**

La isoterma de absorción para el producto zeolítico CC18 se obtuvo utilizando una dosis de  $5 \text{ g l}^{-1}$  con concentraciones iniciales desde  $0\text{-}800 \text{ mg l}^{-1}$  de Pb, un pH de 4 y un tiempo de agitación de 2 h. El resultado de la absorción de plomo es de  $50 \text{ mg g}^{-1}$  (Tabla 4.75 y Figura 4.41).

Los valores de absorción para la CC18 en una dosis de  $4$  y  $10 \text{ g l}^{-1}$  y concentración inicial de  $500 \text{ mg l}^{-1}$  de Pb a pH 8 y 20 minutos de agitación dieron como resultado valores entre  $100$  y  $248 \text{ mg g}^{-1}$  en ambos casos. La diferencia obtenida a pH 6 y 8 se debe posiblemente a la precipitación del plomo a pH próximo a 8.

#### **Ba(II)**

Los valores de absorción del material zeolítico para una dosis de  $4$  y  $10 \text{ g l}^{-1}$  y concentración inicial de  $500 \text{ mg l}^{-1}$  de Ba a pH 8 y 20 minutos de agitación dieron como resultado entre  $99$  y  $170 \text{ mg g}^{-1}$  en ambos casos.

**Tabla 4.75. Capacidad de absorción de la NaP1 obtenida para el material zeolítico CC18,**

**Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón**

en donde:  $C_i$  es la concentración inicial ( $\text{mg l}^{-1}$ );  $C_e$ , concentración de equilibrio ( $\text{mg l}^{-1}$ );  $SoC$ , capacidad de absorción ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $b$ , máxima capacidad de absorción a partir de la ecuación de Langmuir ( $X/M = (KbCe) / (1+KCe)$ ).

Catión	$C_i$	$C_e$	$SoC$	$b$	$R^2$
Zn(II)	50	0	10	32.3	0.983
	100	2	20		
	150	35	23		
	250	128	24		
	375	227	30		
	500	335	33		
Cd(II)	50	0	20	50.8	0.999
	100	6	38		
	150	32	47		
	200	75	50		
Cu(II)	20	0	20	52.9	0.999
	40	3	37		
	60	14	46		
	80	28	52		
	100	48	52		
Ni(II)	25	0	10	20	0.999
	50	7	17		
	100	46	21		
	200	150	20		
Pb(II)	50	0	10	172.4	0.996
	100	0	20		
	200	1	40		
	400	1	80		
	800	16	157		

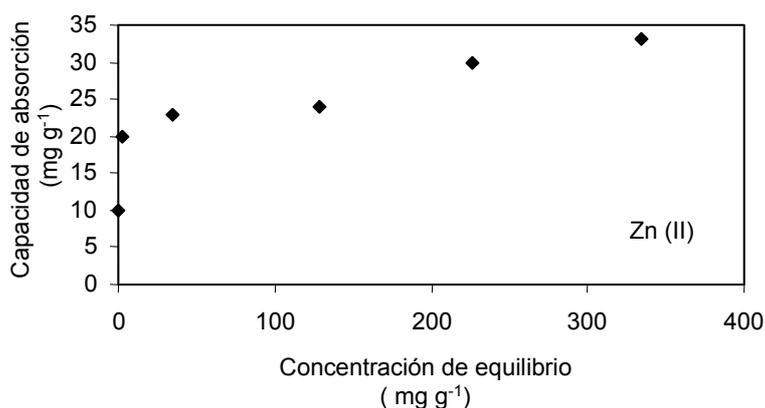


Figura 4.41a. Isotermas resultantes de los experimentos de absorción de metales del producto zeolítico obtenido de los experimentos a escala de planta piloto CC18 para el Zn, Cd, Cu, Ni y Pb.

#### 4. Resultados y discusión

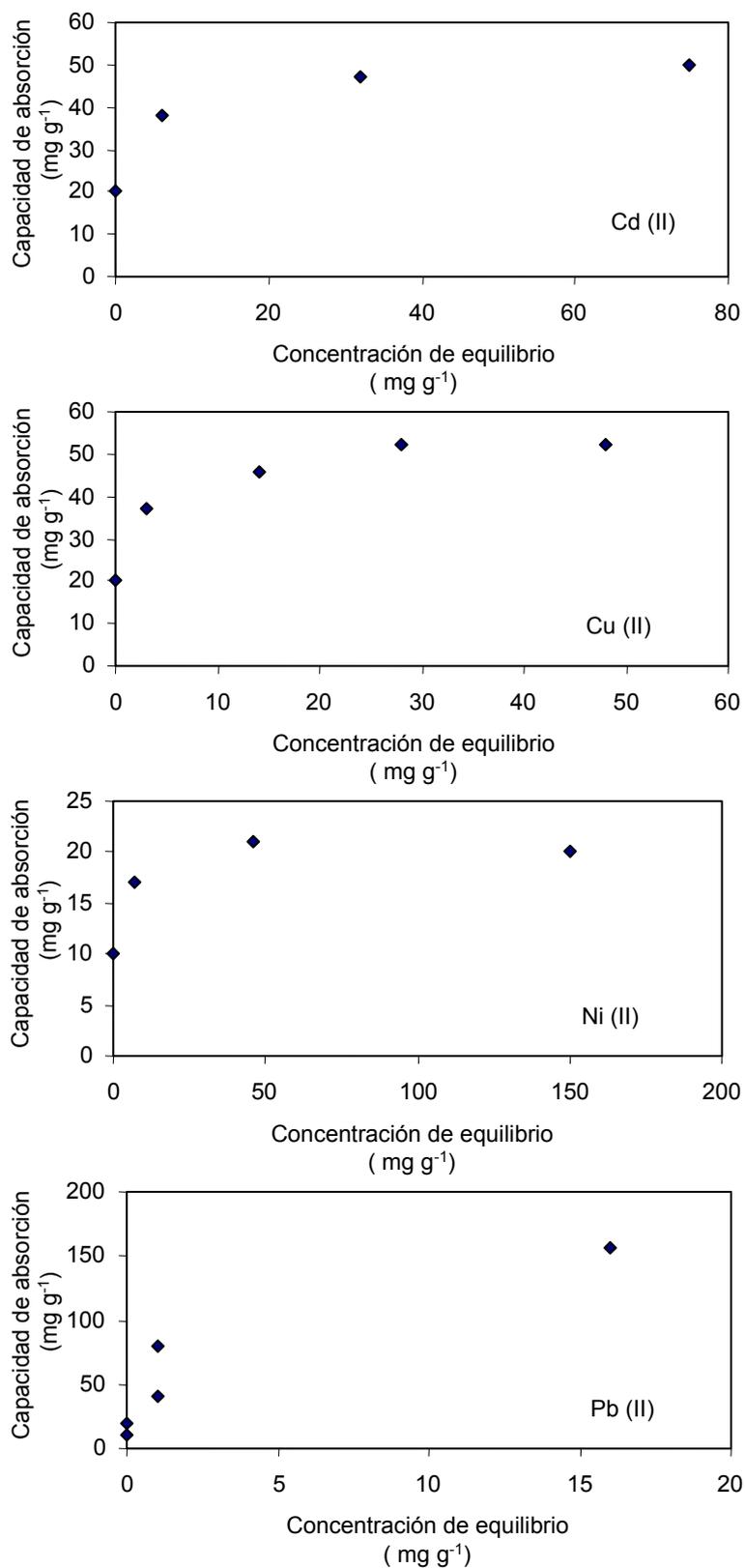


Figura 4.41. Continuación.

#### 4.4.1.1.2.2. Absorción de amonio

La determinación de intercambio de amonio se realizó en soluciones preparadas en laboratorio y en aguas residuales industriales reales para ver el efecto de diferentes factores en los resultados obtenidos.

Se estudió la influencia de la temperatura para rangos entre 25 y 52 °C. Se observó que la capacidad de absorción de amonio del producto zeolítico está entre 23.0 y 24 mg de  $\text{NH}_4^+$  por gramo de zeolita NaP1 para el rango de temperatura estudiado, por lo tanto se puede decir que la temperatura no influye en la capacidad de retención de amonio. Los resultados se resumen en la Tabla 4.76.

**Tabla 4.76. Influencia de la temperatura en la absorción de amonio en aguas sintetizadas.**

T (°C)	mg l <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> g NaP1 <sup>-1</sup>
25	321	22.96
32	334	23.88
42	324	23.14
52	330	23.60

Posteriormente se estudió la influencia del contenido de sales. Se ha utilizado la misma solución patrón del experimento anterior a 25 °C y pH 4.4 a partir de la cual se prepararon diferentes disoluciones con diferentes cantidades de sales (50% sulfatos y 50% cloruros). En la Tabla 4.77 y la Figura 4.42 se resumen los resultados obtenidos.

**Tabla 4.77. Influencia de la concentración de Na<sup>+</sup> en la absorción de amonio en una solución preparada de NH<sub>4</sub>Cl.**

Na <sup>+</sup> mg l <sup>-1</sup>	mgNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> l <sup>-1</sup>	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> g NaP1 <sup>-1</sup>
0	790	0
35	326	23.3
90	327	23.3
180	330	23.1
350	361	21.6
720	392	21
1100	425	20.1
1500	446	17.4
1800	461	16.6
2150	469	16.2
3500	525	13.4
7500	532	13
14500	544	12.5
30000	582	10.5

#### 4. Resultados y discusión

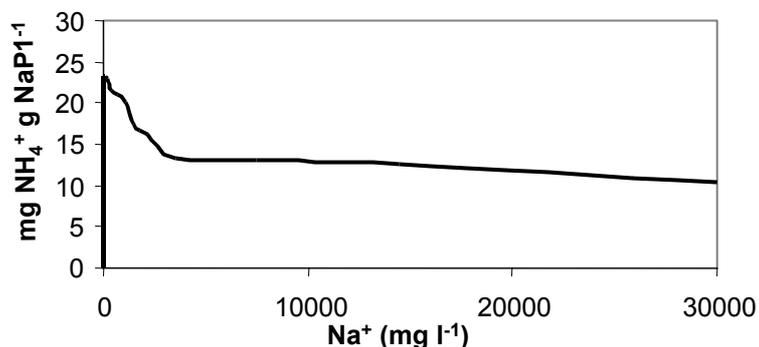


Figura 4.42. Influencia de la concentración de  $\text{Na}^+$  en la absorción de amonio en una solución sintetizada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Se puede decir que hasta un contenido de sales de  $500 \text{ mg l}^{-1}$  la influencia de éste en la absorción por parte de la NaP1 es prácticamente nula, pero a valores superiores su capacidad va disminuyendo de forma progresiva, pasando de  $23.3 \text{ mg}$  de  $\text{NH}_4^+$  por  $\text{g}$  de NaP1 para  $100 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Na}^+$  a  $10.5 \text{ mg}$  de  $\text{NH}_4^+$  por  $\text{g}$  de NaP1 para una muestra con  $30000 \text{ mg Na}^+ \text{ l}^{-1}$ .

#### 4.4.1.2. Absorción de amonio y de metales pesados en soluciones reales

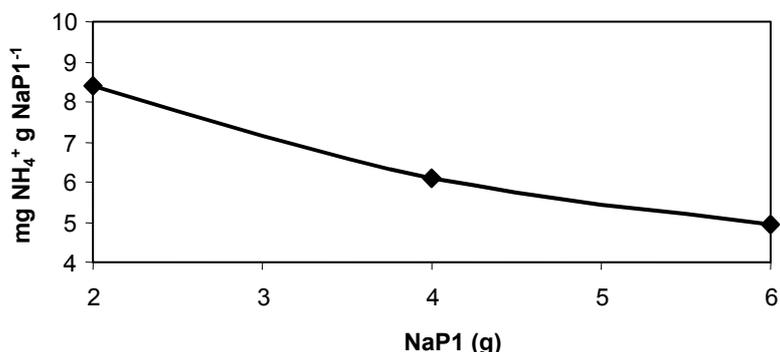
##### 4.4.1.2.1. Absorción de amonio en aguas residuales industriales

Los experimentos de absorción de  $\text{NH}_4^+$  se realizaron en aguas negras sin decolorar, con un contenido de  $1635 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{NH}_4^+$  a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Se adicionaron a muestras de  $100 \text{ ml}$  de aguas negras diferentes cantidades de NaP1 para ver la influencia de la cantidad de zeolita adicionada en la capacidad de absorción.

Estas aguas tienen un contenido aproximado de  $50000 \text{ mg l}^{-1}$  de cloruro sódico,  $50000 \text{ mg l}^{-1}$  de sulfato sódico y  $150000 \text{ mg l}^{-1}$  de tiosulfato sódico. Los resultados se resumen en la Tabla 4.78 y en la Figura 4.43.

Tabla 4.78. Absorción de amonio en aguas residuales industriales sin decolorar.

NaP1 (g)	$\text{mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$	$\text{mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1} \text{ NaP1}$
2	1467	8.42
4	1392	6.08
6	1338	4.95



**Figura 4.43. Absorción de amonio en aguas residuales industriales sin decolorar.**

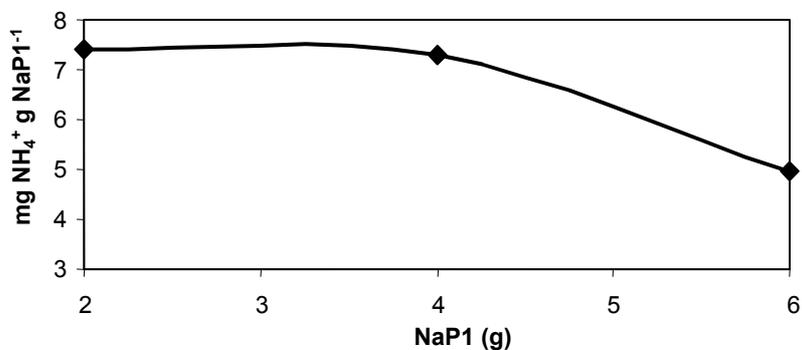
Los resultados muestran que la capacidad de retención de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> es muy baja debido a la alta concentración de Na<sup>+</sup> y que a medida que aumenta el contenido de NaP1, se disminuye la capacidad de absorción (8.4 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por g NaP1 con 2 g adicionados y con 6 g de NaP1 adicionada se obtienen 5.0 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por g NaP1).

Sobre las muestras de aguas negras utilizadas anteriormente se ha examinado la influencia que tiene el hecho de tratarlas previamente con carbón activo ACKK, produciéndose la decoloración de las aguas. Una vez decoloradas se siguió el mismo proceso anterior.

En estas condiciones, el contenido de nitrógeno una vez adicionado el carbón activo es de 1583 mg l<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.79 y en la Figura 4.44.

**Tabla 4.79. Absorción de amonio en aguas residuales industriales decoloradas.**

NaP1 (g en 100 ml)	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> l <sup>-1</sup>	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> g NaP1 <sup>-1</sup>
2	1435	7.39
4	1291	7.30
6	1286	4.95



**Figura 4.44. Absorción de amonio en aguas residuales industriales decoloradas.**

#### 4. Resultados y discusión

Los resultados no varían significativamente respecto al tratamiento de aguas sin decolorar, posiblemente debido a que las aguas colorantes sean aniónicas.

Además de aguas residuales se utilizaron las aguas de vertido al río (con un contenido de  $\text{NH}_4^+$  de  $1596 \text{ mg l}^{-1}$ ) para determinar la capacidad de retención de  $\text{NH}_4^+$  por el material zeolítico obtenido a escala de planta piloto. Para ello, se tomaron muestras de 100 ml a las que se les adicionaron cantidades diferentes de NaP1 como en el experimento anterior. Estas aguas tienen un contenido aproximado de  $1500 \text{ mg l}^{-1}$  de cloruro sódico,  $1929 \text{ mg l}^{-1}$  de sulfato sódico y  $6429 \text{ mg l}^{-1}$  de tiosulfato sódico. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.80 y la Figura 4.45.

Tabla 4.80. Absorción de amonio en aguas residuales industriales en el punto de vertido al río.

NaP1 (g en 100 ml)	$\text{mg NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$	$\text{mg NH}_4^+ \text{ g NaP1}^{-1}$
2	1268	16.39
4	1074	13.05
6	924	11.19
10	755	8.36

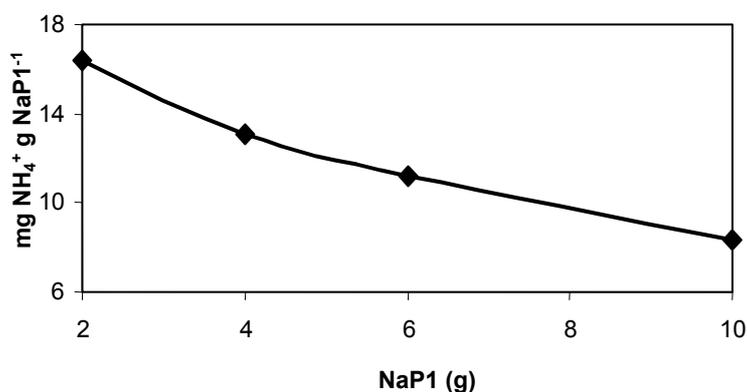


Figura 4.45. Absorción de amonio en aguas residuales industriales en el punto de vertido al río.

Del análisis de los resultados se pueden obtener las siguientes conclusiones:

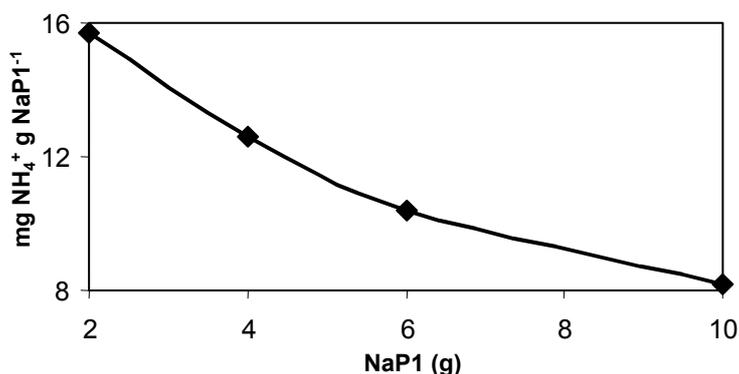
- 1) A medida que aumenta el contenido de NaP1 adicionado, disminuye su capacidad de absorción ( $16.4 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g NaP1}$  para 2 gramos de NaP1 a 100 ml adicionados y de  $8.4 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g NaP1}$  para 10 g).
- 2) La capacidad de absorción conseguida es un poco inferior a la obtenida en el patrón de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en condiciones similares en cuanto a contenido de sales.

- 3) La capacidad de absorción de  $\text{NH}_4^+$  en aguas de vertido es mucho mayor que en el caso de las aguas residuales dado que el menor contenido en  $\text{Na}^+$  de las primeras facilita el intercambio con  $\text{NH}_4^+$ .

Sobre las mismas aguas de vertido al río examinadas anteriormente se estudió la influencia que tiene el hecho de tratarlas previamente con carbón activo ACKK, produciéndose su decoloración. Una vez decoloradas se sigue el mismo proceso anterior. La Tabla 4.81 y la Figura 4.46 resumen los resultados obtenidos.

**Tabla 4.81. Absorción de amonio en aguas residuales industriales en el punto de vertido al río tratadas previamente con carbono activo.**

NaP1 (g en 100 ml)	mg $\text{NH}_4^+$ l <sup>-1</sup>	mg $\text{NH}_4^+$ g NaP1 <sup>-1</sup>
2	1211	15.69
4	1021	12.60
6	900	10.41
10	705	8.20



**Figura 4.46. Absorción de amonio en aguas residuales industriales en el punto de vertido al río tratadas previamente con carbono activo.**

Si se comparan los resultados obtenidos, en los dos casos se puede ver que el hecho de adicionar carbón activo ACKK a las aguas de salida del río no altera significativamente la capacidad de absorción de la NaP1. Por lo tanto, se obtienen las mismas conclusiones del caso anterior.

#### **4.4.1.2.2. Retención e inmovilización de metales pesados en muestras del vertido de lodos piríticos de Aznalcóllar**

El vertido de lodos piríticos provenientes de la mina de Aznalcóllar ocurrido el 25 de abril de 1998 provocó la acumulación de metales pesados, principalmente (As, Zn, Cu, Cd y Tl) en los suelos del valle de Guadiamar en

Sevilla. Las altas concentraciones de metales en estos suelos pueden conllevar a riesgos en el ecosistema y en la salud humana.

La movilidad de los metales pesados en suelos calcáreos y arcillosos es baja aunque una cantidad significativa de estos metales podría disolverse y ser absorbida por las plantas en suelos ácidos. Se puede dar el caso de que los suelos sean acidificados debido a la oxidación de los lodos piríticos favoreciendo además la removilización de los metales pesados. Los suelos afectados presentaban un carácter ácido con valores de pH entre 3 y 4 en algunas de las zonas del área afectada. Tras el accidente minero se desarrollaron diferentes proyectos de investigación para llevar a cabo la remediación de la zona como la fitoremediación, la construcción de barreras y la absorción de metales pesados mediante la aplicación de diferentes minerales, entre ellos las zeolitas.

Una condición necesaria en cualquier proceso de remediación tiene que incluir la inmovilización de los metales pesados para evitar la contaminación de los acuíferos y de los ríos por la lixiviación de metales solubles.

##### **4.4.1.2.2.1. Pruebas de inmovilización de metales en muestras de lodos**

Los resultados de pruebas de inmovilización de metales en tres muestras de lodos piríticos y suelos contaminados mediante la adición de NaP1 obtenida de la ceniza volante de los Barrios se muestran en la Tabla 4.82.

Los resultados muestran una alta eficiencia de retención de metales pesados mediante la utilización del producto zeolítico, pero el comportamiento observado es diferente para los dos medios de lixiviación probados.

En los ensayos realizados utilizando el lodo pirítico puro (muestra A), hay una reducción de las fracciones extraíbles de Al, Cr y As mediante la adición de la zeolita, probablemente debido a la reducción de la acidez (de 2.7 a 6 pH) inducida por la presencia de cal libre del producto zeolítico y por la alcalinidad propia del material zeolítico. La movilidad de Fe, Tl, Sb, Cu y Pb se redujo parcialmente debido a estos cambios de pH pero también debido al intercambio iónico de la zeolita. Así para este grupo de elementos se redujo su movilidad en más de un 74% después de la adición de la zeolita. Otros elementos como el Cd, Zn y Mn, presentaron una reducción de sus fracciones lixiviables entre un 8 y 37% de la porción lixiviable inicial. Elementos como el Ca, Mg, Ba y Sr presentaron una movilidad mayor después de la adición del producto zeolítico como consecuencia de la lixiviación de estos elementos a partir del producto zeolítico producida por la alta acidez de los lodos piríticos.

Los resultados de los ensayos de intercambio iónico en los lixiviados de mezclas de suelos y lodo pirítico (muestras B y C) no muestran una gran diferencia en el valor del pH antes y después de la adición de la zeolita (entre 6.6 y 6.8 pH en la muestra B y entre 6.8 y 7.0 pH en la muestra C) y consecuentemente los procesos de precipitación inducidos por la variación del pH no son trascendentes para los resultados obtenidos.

Los resultados muestran una reducción importante de la fracción lixiviable para el Tl, Zn, Cd, Mn y Co, en las dos muestras como consecuencia del intercambio iónico con la zeolita NaP1. Se observan rangos de reducción entre 63% para el Co hasta 100% para el Tl.

Las fracciones lixiviables de calcio y el potasio son reducidas entre un 40 y 65% debido al intercambio iónico con el sodio de la NaP1. La mayor afinidad de intercambio iónico del Na por los cationes mayores hace que la eficiencia de intercambio de metales pesados se vea reducida, aunque cabe destacar que los principales metales pesados presentes en las muestras presentaron una alta eficiencia de intercambio con el sodio. Elementos como el Cu, Sb y Pb con fracciones lixiviables muy bajas, se siguen lixiviando en proporciones bajas en las muestras de suelos, mientras que su inmovilización es muy alta en las muestras de lodos después de la adición de la zeolita.

Otros elementos como As y Cr (también con baja movilidad), incrementaron muy ligeramente su fracción lixiviable como consecuencia de una lixiviación inicial del material zeolítico.

### **4.4.1.2.2.2. Pruebas de intercambio iónico en muestras de aguas**

Las aguas se analizaron filtradas y sin filtrar dando resultados similares (Tabla 4.83). Este hecho implica que los elementos están en disolución y que con el pH que presentan no se ha producido la formación de precipitados coloidales de los elementos de interés ambiental.

Las aguas presentan elevados contenidos en los elementos enriquecidos en los lodos especialmente S, Fe, Zn, Co, Cd y Tl en concentraciones bastante elevadas, y en otro grupo de elementos probablemente lixiviados de los fangos naturales por la acidez de las aguas están el Ca, Mg, K, Mn, Na Sr y Ni. Elementos como Se, Pb y Mo no se encuentran en concentraciones demasiado elevadas.

Tabla 4.82. Contenidos de elementos mayores y trazas expresados en  $\mu\text{g g}^{-1}$  en las muestras en estudio lixiviadas originales y una vez se ha adicionado zeolita NaP1 sintetizada a partir de la ceniza volante de Los Barrios. También se observa el % de reducción (%Red.) en la movilidad de cada elemento debido a la adición de la zeolita. \* Indica los elementos en los que la movilidad incrementó después de la adición del producto zeolítico debido a la lixiviación del mismo. \*\*Indica los elementos en los que la movilidad fue incrementada después de la adición de la zeolita debido al intercambio de  $\text{Na}^+$  liberado por ésta con metales pesados que se encuentran fijos en los minerales arcillosos.

	Muestra A	Muestra A+CV	% red.	Muestra B	Muestra B+CV	% red.	Muestra C	Muestra C+CV	% red.
% lodo pirítico	100	83		10	8		5	4	
%suelo	0	0		90	75		95	79	
% CC-18	0	17		0	17		0	17	
pH	2.66	4.62		6.59	6.81		6.77	6.96	
Na	101	6731	*	111	3516	*	90	3519	*
Al	769	11	99	121	125	0	10	15	0
S	11323	11713	0	5008	4999	0	5593	5381	0
Ca	2306	4168	*	6441	3853	40	7481	4271	43
K	0	0	0	84	37	55	108	37	65
Mg	383	646	*	498	482	0	513	488	5
Fe	6601	24	100	52	107	**	24	31	**
Tl	0.12	<0.05	100	0.046	<0.01	100	0.05	<0.01	100
As	30	2	94	2	3	0	1	2	0
Sb	11	1	90	1	1	0	1	1	0
Cu	672	134	80	1	2	**	1	1	0
Pb	392	102	74	5	7	**	3	4	**
Cd	17	11	37	0.94	0.25	73	1.36	0.24	82
Zn	5029	4065	19	760	45	94	121	22	82
Mn	135	125	8	52	14	73	75	21	73
Co	6	6	0	0.53	0.2	63	0.94	0.2	79
U	0.3	<0.05	100	-	-	-	-	-	-
Cr	1.2	0.02	98	0.06	0.19	**	0.02	0.13	**
Ba	3	4	*	4	2	40	5	1	76
Sr	1	49	*	7	9	*	8	9	*

**Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón**

**Tabla 4.83. Caracterización química de las muestras de agua superficiales del río Guadamar afectadas por el vertido de la presa de Aznalcóllar filtradas y originales.**

Muestra		aguas filtradas			aguas sin filtrar		
		1	2	3	1	2	3
pH		4.76	4.03	4.01	4.76	4.03	4.01
Conductividad	$\mu\text{S cm}^{-1}$	5560	6560	6040	5560	6560	6040
Al	$\text{mg l}^{-1}$	0.2	0.24	0.22	0.2	0.22	0.22
Ca	$\text{mg l}^{-1}$	705	748	746	705	747	746
P	$\text{mg l}^{-1}$	0.6	0.84	0.99	0.7	0.9	0.99
Zn	$\text{mg l}^{-1}$	305.7	343.8	343.7	305	344	343.7
Mg	$\text{mg l}^{-1}$	393	426.5	431.5	386.3	426	431.5
K	$\text{mg l}^{-1}$	17.1	18.24	18.16	16.6	18.2	17.2
Na	$\text{mg l}^{-1}$	97.6	119.2	116	97.6	119	116
Mn	$\text{mg l}^{-1}$	86.8	98.5	98	86.8	98.5	98
Fe	$\text{mg l}^{-1}$	39.2	30.18	29.74	38.9	29.03	29.24
S	$\text{mg l}^{-1}$	1305	1407	1398	1304	1407	1398
Cu	$\mu\text{g l}^{-1}$	1.9	1.5	---	1.9	1.5	---
Co	$\mu\text{g l}^{-1}$	1115	1256	1245	1105	1255	1218
Cr	$\mu\text{g l}^{-1}$	<2	<1	<2	---	---	---
As	$\mu\text{g l}^{-1}$	1.02	0.69	0.28	---	---	---
Pb	$\mu\text{g l}^{-1}$	52.2	1.8	<4.5	---	---	---
Cd	$\mu\text{g l}^{-1}$	388	638	579	---	---	---
V	$\mu\text{g l}^{-1}$	<3.4	<3	<5	---	---	---
Ba	$\mu\text{g l}^{-1}$	43	50	49	42	46	46
Sr	$\mu\text{g l}^{-1}$	999	872	852	991	810	813
Ag	$\mu\text{g l}^{-1}$	<0.1	<0.13	<0.1	---	---	---
Ni	$\mu\text{g l}^{-1}$	854	947	965	852	911	922
Ti	$\mu\text{g l}^{-1}$	2.5	1.7	0.8	---	---	---
Hg	$\mu\text{g l}^{-1}$	0.3	< 0.1	0.8	---	---	---
Bi	$\mu\text{g l}^{-1}$	<0.14	<0.13	<0.09	---	---	---
Ga	$\mu\text{g l}^{-1}$	1.8	2	1.7	---	---	---
Ge	$\mu\text{g l}^{-1}$	1.1	1.3	1	---	---	---
Mo	$\mu\text{g l}^{-1}$	0.5	0.6	0.5	---	---	---
Sb	$\mu\text{g l}^{-1}$	1.8	1.2	1.1	---	---	---
Se	$\mu\text{g l}^{-1}$	6	7.3	5.2	---	---	---
Sn	$\mu\text{g l}^{-1}$	<0.24	0.48	<1	---	---	---
Te	$\mu\text{g l}^{-1}$	0.05	0.07	<0.1	---	---	---
Th	$\mu\text{g l}^{-1}$	1	0.6	0.2	---	---	---
Tl	$\mu\text{g l}^{-1}$	47.2	52.5	47.2	---	---	---
U	$\mu\text{g l}^{-1}$	0.5	0.3	0.2	---	---	---

#### 4. Resultados y discusión

La Tabla 4.84 muestra las concentraciones de los principales metales absorbidos tras los ensayos de intercambio iónico. En este estudio preliminar el valor del pH no fue regulado por lo que cabe esperar que los resultados obtenidos pueden ser considerados como los valores mínimos de intercambio iónico posible. En estos ensayos el Tl y Pb son eliminados completamente de la solución, Fe en un 75%, Cd en 55% y el Zn en un 48%.

**Tabla 4.84. Resultados de los ensayos de intercambio iónico de metales pesados en muestras de aguas superficiales provenientes del río Guadamar utilizando una dosis de zeolita de 0.4 g de NaP1 por cada 50 ml de agua contaminada. %red., porcentaje de reducción de la movilidad de los metales pesados.**

	1	1+NaP1	% red.	2	2+NaP1	% red.	3	3+NaP1	% red.
<b>µg l<sup>-1</sup></b>									
Cd	388	166	57	638	284	55	579	282	51
Tl	47	0.6	99	53	1	98	47	0.6	99
Pb	52	2	96	5.8	0.6	90	5	0.4	92
Co	1115	1202	-	1256	1296	-	1245	1358	-
Ni	854	806	6	947	843	11	965	864	10
<b>mg l<sup>-1</sup></b>									
Zn	306	162	47	343	179	48	344	178	48
Fe	40	9	78	30	7.8	74	30	8.1	73

#### 4.4.1.2.3 Retención de metales pesados en lixiviados de pilas mediante la utilización de NaP1

El uso de aparatos eléctricos y en especial de portátiles conlleva a la utilización de pilas que por su constitución pueden ser un foco de residuos contaminantes. En España se consumen anualmente 310 millones de pilas (Grau, 1999). Como consecuencia de su deposición en vertederos como residuos industriales o en vertederos municipales en general, tiene lugar un proceso de disolución por la acción del tiempo y de lixiviantes ácidos lo que produce la filtración de metales en el terreno y la probable llegada de las disoluciones a los acuíferos.

La Tabla 4.85 resume los datos obtenidos de los ensayos de extracción de metales pesados utilizando el producto zeolítico obtenido a escala de planta piloto (CC18) en lixiviados de pilas. Estos experimentos se realizaron con el fin de determinar si las altas concentraciones de K<sup>+</sup> en estos lixiviados impedían o no la retención de los metales pesados por las zeolitas.



Tabla 4.85. Resultados de los experimentos de absorción de metales pesados de la NaP1 (CC18) en lixiviados de pilas. Los valores de los elementos presentes se encuentran expresados en  $\mu\text{g l}^{-1}$  para elementos traza y en  $\text{mg l}^{-1}$  para elementos mayoritarios. Los resultados de la absorción se expresan en  $\mu\text{g g}^{-1}$  de NaP1.

	LIXIVIADO	25 ml + 0.5 g NaP1	25 ml + 0.25 g NaP1	25 ml + 0.125 g NaP1	0.5 g NaP1 Absorción	0.25 g NaP1 Absorción	0.125 g NaP1 Absorción
<b><math>\mu\text{g l}^{-1}</math></b>							
B	13	138	87	54	-6.3	-7.4	-8.2
Sc	8	267	120	67	-13.0	-11.2	-11.9
Ti	4	31	19	12	-1.4	-1.6	-1.6
V	9	476	295	146	-23.3	-28.6	-27.4
Cr	7	37	21	14	-1.5	-1.4	-1.5
Cu	3	15	13	11	-0.6	-1.1	-1.7
Zn	2291	452	577	691	92.0	171.5	320.1
As	1	125	62	31	-6.2	-6.1	-6.1
Rb	293	430	475	497	-6.8	-18.1	-40.9
Nb	1	3	2	2	-0.1	-0.1	-0.2
Mo	10	33	19	15	-1.2	-0.1	-0.1
Cd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	-	-
Sn	9	3	4	6	0.3	0.5	0.7
Sb	1	11	6	4	-0.5	-0.5	-0.6
Cs	5	18	22	22	-0.6	-1.7	-3.5
Ba	11	11	7	6	<0.1	0.4	0.9
Bi	1	1	1	1	<0.1	<0.1	<0.1
Th	1	1	1	1	<0.1	<0.1	<0.1
<b><math>\text{mg l}^{-1}</math></b>							
Ca	2.8						
K	1593						
Mg	0.26						
Na	29.3						
S	2522						
Mn	0.53						
Si	0.11						



De los resultados se deduce que el intercambio iónico de este producto zeolítico en el lixiviado es prácticamente nulo debido a la elevadísima concentración de  $K^+$  ( $1593 \text{ mg l}^{-1}$ ) y a la baja concentración de metales pesados, produciéndose incluso una ligera contaminación en los lixiviados por parte del producto zeolítico principalmente en V, Rb, Sc, B y As. El Zn fue el único elemento para el cual se observó una absorción aunque muy poco significativa ( $92 \mu\text{g}$  por g de NaP1).

#### 4.4.2. ADSORCIÓN DE GASES

La emisión a la atmósfera de contaminantes gaseosos y sus productos derivados ácidos conduce al deterioro de la calidad del aire, y a la acidificación del suelo y de las aguas superficiales. Ello lleva asociado importantes efectos sobre los ecosistemas acuáticos y terrestres, generando riesgos para la salud humana y acelerando el deterioro de los materiales de construcción y de los monumentos. Los principales contaminantes atmosféricos que contribuyen a la acidificación son:

- el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ );
- los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ );

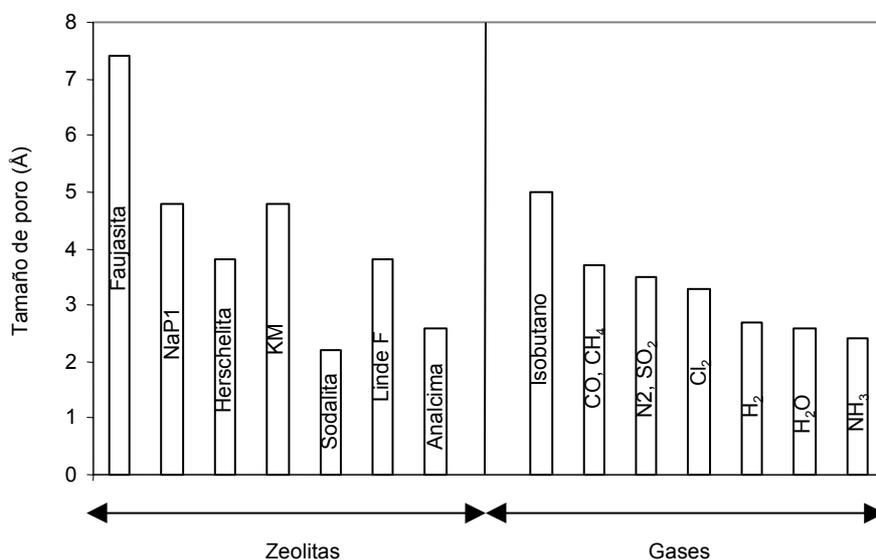
Aproximadamente el 86% de las emisiones antropogénicas de  $\text{SO}_2$  se deben a la utilización de combustibles fósiles y la fundición de metales, procesos industriales como la producción de ácido sulfúrico y la producción de pulpa de papel conforman el porcentaje restante (Warneck, 1988). Estos contaminantes pueden ser transportados por el viento durante miles de kilómetros antes de depositarse en el medio ambiente, transformándose en ácido sulfúrico y en ácido nítrico. Por consiguiente, a fin de reducir los efectos de la acidificación en Europa, es preciso reducir las emisiones en muchos de los países de la UE y de algunos países no comunitarios (Comité de las Regiones, 1997).

Otro contaminante atmosférico importante es el  $\text{NH}_3$ . Aproximadamente un 60% de las emisiones de este gas son producidas por el sector del transporte (EEA, 2001). Otras fuentes generadoras de amoníaco son la industria agropecuaria, la coquización del carbón, y la combustión de biomasa (Warneck, 1998).

La retención de compuestos gaseosos utilizando materiales con gran porosidad como las zeolitas constituye una alternativa a los problemas de emisión de estos gases a la atmósfera, al mismo tiempo que se puede aprovechar la posible regenerabilidad del sistema. La Figura 4.47 muestra la relación del tamaño de poro dado por Breck (1974) de algunas zeolitas frente al diámetro molecular de algunas moléculas gaseosas. De acuerdo con esta Figura se observa que la faujasuita presenta una mayor capacidad potencial para la

retención de contaminantes gaseosos con respecto a las zeolitas sintetizadas en este estudio. Esta figura también nos muestra cuales de los productos zeolíticos obtenidos que pueden tener una mayor aplicabilidad en la retención de gases ( $\text{SO}_2$  y  $\text{NH}_3$ ) por lo que destacan la herschelita, NaP1, phillipsita o Linde F.

Aunque hubiese sido más apropiado estudiar la capacidad de retención de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NH}_3$  por zeolitas A y X sintetizadas a partir de cenizas, ello no ha sido posible debido a que estas se obtienen en muy bajo rendimiento mediante conversión directa de las cenizas. Por tanto, se ha centrado el estudio en aquellas zeolitas fácilmente sintetizables a partir de la conversión directa de las cenizas volantes.



**Figura 4.47. Relación del tamaño de poro de algunas de las zeolitas respecto al diámetro de algunas moléculas gaseosas.**

#### **4.4.2.1. Determinación del volumen microporoso**

La determinación de la porosidad mediante  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  y  $\text{CO}_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  se realizó con el fin de caracterizar el volumen de poro de los materiales zeolíticos en estudio, siendo los experimentos con  $\text{CO}_2$  a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  los que produjeron mejores resultados como se observa en la Tabla 4.86, debido a que este gas llega a la mayor parte de los canales de la zeolita, dando resultados más fiables. Sin embargo, el análisis con  $\text{N}_2$  (Figura 4.48) permite demostrar el comportamiento típico de las isotermas de las zeolitas correspondientes a un material sólido microporoso tipo I, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (K.S.W. Sing et al., 1985). Los resultados obtenidos durante estos experimentos pueden relacionarse con los valores de tamaño de poro y de volumen libre de poro calculado por Breck (1974).

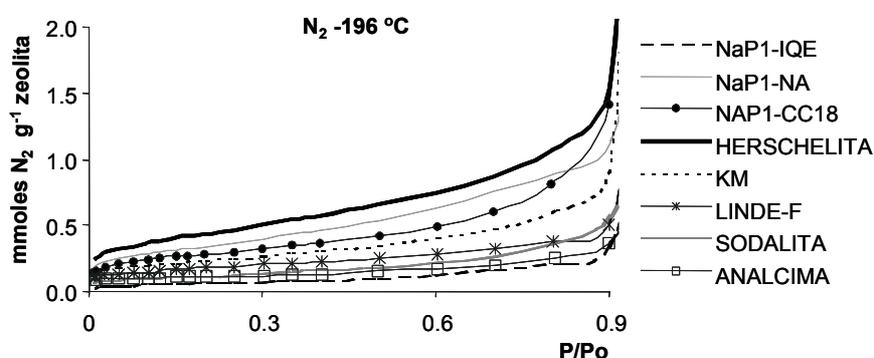
#### 4. Resultados y discusión

Los valores experimentales de volumen libre de poro son bastante menores que los teóricos. Por tanto, no todo el espacio microporoso es accesible para el CO<sub>2</sub>. Aunque se ha de tener en cuenta que en el caso de los materiales utilizados en este estudio, el contenido de zeolita varía entre el 30 y el 75%. En el caso de la herschelita, si el contenido de zeolita fuese de aproximadamente un 50%, el volumen teórico de porosidad se aproximaría mucho al experimental.

La Figura 4.49 nos muestra las isotermas obtenidas a partir de los experimentos de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C. Estos resultados, conjuntamente con los expuestos en la Tabla 4.86 permiten concluir que el material sintetizado con alto contenido en herschelita es el que presenta un mayor volumen de poros libres (0.12 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>). Por tanto, cabe esperar una mayor capacidad de adsorción para el SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, seguida de la NaP1-Na y la Linde F con 0.07 y 0.04 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Las demás zeolitas presentaron un volumen libre menor o igual a 0.03 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

**Tabla 4.48. Tamaño de poro y volumen libre de las zeolitas estudiadas de acuerdo a los experimentos realizados mediante la adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. (a) valor del tamaño de poro teórico (b) volumen libre de poros (Breck, 1974). \*NaP1 comercial, \*\*NaP1 pura obtenida por conversión en dos etapas.**

Zeolita	tamaño poro <sup>(a)</sup> (Å)	volumen libre		
		BRECK <sup>(b)</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V N <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V CO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
*NaP1-IQE	3.1 x 4.5. 2.8 x 4.8	0.20	<0.01	0.03
**NaP1-NA	3.1 x 4.5. 2.8 x 4.8	0.20	0.01	0.07
NaP1-CC18	3.1 x 4.5. 2.8 x 4.8	0.20	0.01	0.02
Herschelita	3.8 x 3.8	0.22	0.01	0.12
KM	4.2 x 4.4; 2.8x4.8	0.10	0.01	0.03
Sodalita	2.2		<0.01	0.02
Linde F	2.8 x 3.8		0.01	0.04
Analcima	2.6		<0.01	0.01



**Figura 4.48. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C de las zeolitas estudiadas.**

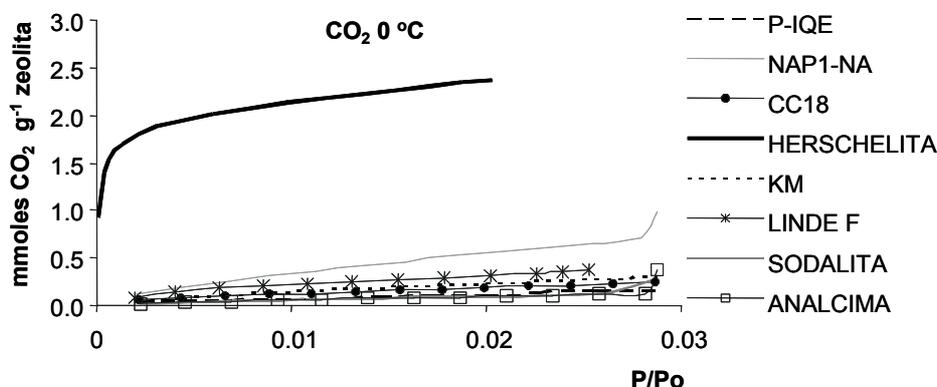


Figura 4.49. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0 °C de las zeolitas estudiadas.

#### 4.4.2.2. Determinación de la adsorción de SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>

La retención de SO<sub>2</sub> y de NH<sub>3</sub> se estudió mediante termogravimetría utilizando diferente tipos de zeolitas con distinto volumen de porosidad. Además se cuantificó la cantidad de gas que fue fisisorbido y quimisorbido en las condiciones de trabajo con el fin de evaluar un posible proceso de regeneración de las zeolitas.

La Tabla 4.87 resume los resultados de capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> y de NH<sub>3</sub> obtenidos con 4 zeolitas seleccionadas para la realización de estos experimentos. Los resultados muestran que la herschelita presenta una capacidad de adsorción bastante más elevada (99 mg g<sup>-1</sup> para el SO<sub>2</sub> y 38 mg g<sup>-1</sup> para el NH<sub>3</sub>) con respecto a las demás zeolitas estudiadas (<33 mg SO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> y <20 mg NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>) debido a que presenta mayor volumen libre de poros.

La philipsita (KM), la NaP1-IQE y la NaP1-Na presentan un volumen libre de poro bastante bajo, por lo que su aplicación en la adsorción de gases es bastante limitada como se puede observar en la Tabla 4.87, siendo la herschelita la única zeolita de las estudiadas con posibilidades de aplicación. Sin embargo, se puede resaltar que en estas zeolitas la capacidad de retención de SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> no está totalmente condicionada por sus características estructurales, lo cual coincide con otros estudios realizados por García (2000). En este estudio se concluye que la capacidad de retención de gases no se corresponde directamente con las características estructurales de las zeolitas, sino posiblemente con la química superficial de éstas. De este modo, factores como la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se relacionarían con las posiciones en donde la molécula gaseosa puede interactuar. Una estructura zeolítica con un contenido de aluminio menor reduce la carga y la presencia de cationes en la estructura, lo cual produce una alteración en la afinidad por el SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>.

#### 4. Resultados y discusión

Tabla 4.87. Capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> y de NH<sub>3</sub> en mg g<sup>-1</sup> de las zeolitas estudiadas y volumen libre de poro obtenido mediante adsorción de CO<sub>2</sub>.

ZEOLITA	V (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Retención (mg g <sup>-1</sup> )		Quimisorción (mg g <sup>-1</sup> )		Fisorción (mg g <sup>-1</sup> )	
	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
NaP1-IQE	0.03	19	13	10	7	9	6
NaP1-Na	0.07	20	17	2	11	18	6
Herschelita	0.12	99	38	28	3	71	35
KM	0.03	33	20	16	15	17	5

Las Figuras 4.50 a 53 muestran la evolución termogravimétrica obtenida en los experimentos de retención de SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> para la herschelita y la NaP1-IQE respectivamente. Se ha tomado el gráfico de evolución obtenido para la NaP1 como representación de las zeolitas con una capacidad de adsorción de SO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> más baja. Durante el tratamiento inicial con N<sub>2</sub> a 150 y 400 °C se observa una pérdida de masa que corresponde a la pérdida de agua. Posteriormente durante la aplicación del flujo de gas (SO<sub>2</sub> o NH<sub>3</sub>) a 25 °C se observa un aumento de masa correspondiente a la adsorción del gas. Con el fin de determinar qué cantidad de gas es quimisorbida y cual fisorbida se realiza una última etapa en el proceso en la que se somete la muestra a un flujo de N<sub>2</sub> a 150 °C durante 1 hora. Durante esta etapa se observa una pérdida de masa que corresponde al gas que es fisorbido mientras que la cantidad del gas que permanece tras este tratamiento corresponde al quimisorbido (Garcia, 2000).

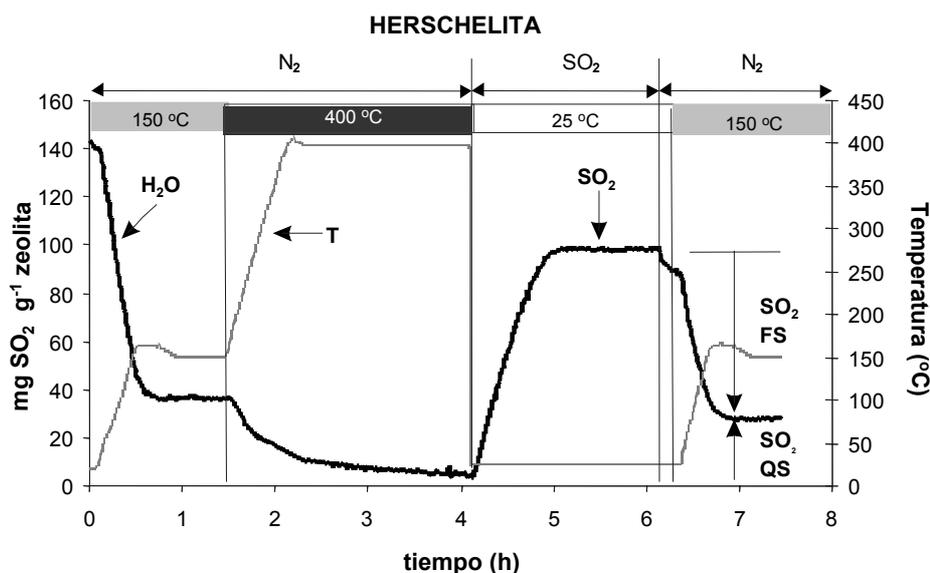


Figura 4.50. Evolución termogravimétrica de los ensayos de adsorción de SO<sub>2</sub> de la herschelita y de su posterior regenerabilidad. FS, adsorción física; QS, adsorción

química

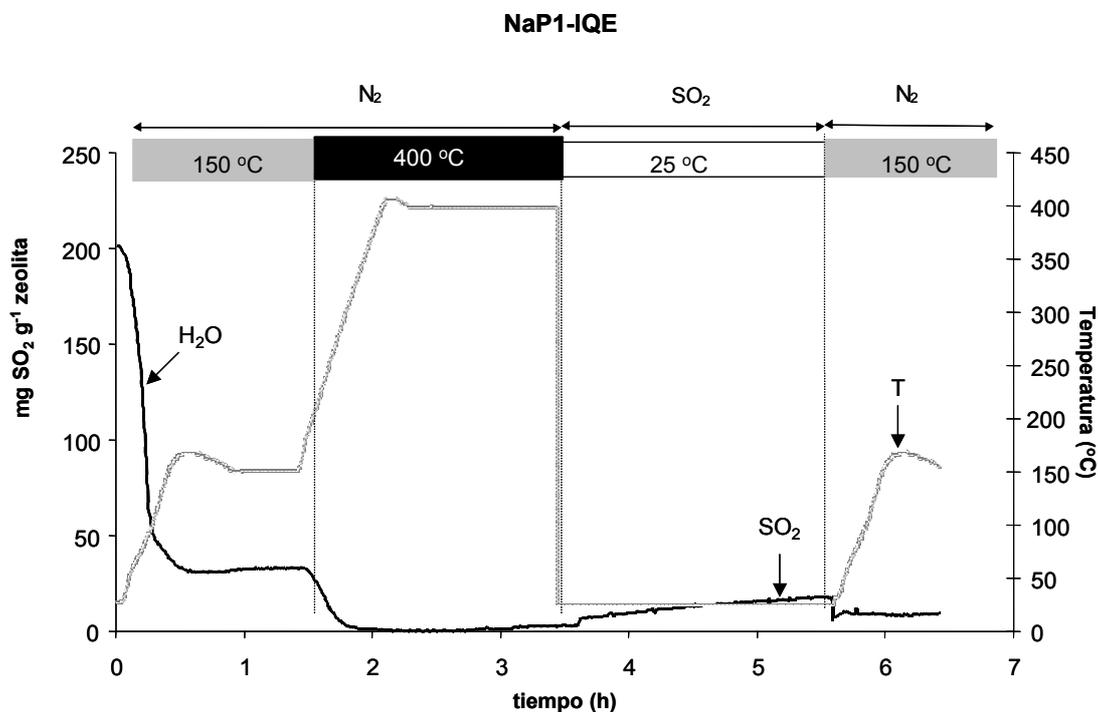


Figura 4.51. Evolución termogravimétrica de la adsorción de SO<sub>2</sub> a temperatura ambiente de la zeolita NaP1-IQE (comercial) y de su posterior regenerabilidad.

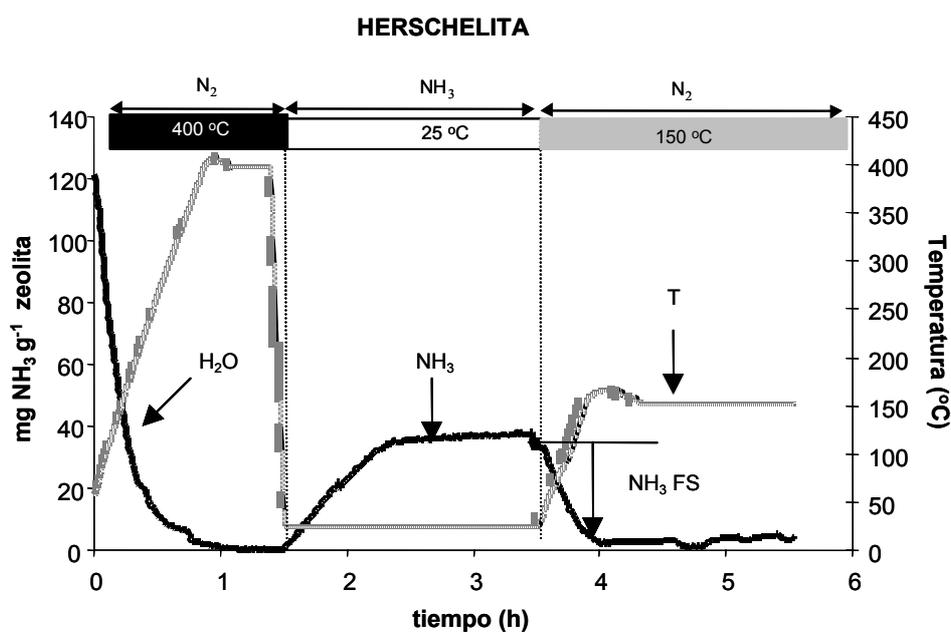


Figura 4.52. Evolución termogravimétrica de la adsorción de NH<sub>3</sub> de la herschelita y de su posterior regenerabilidad. FS, adsorción física.

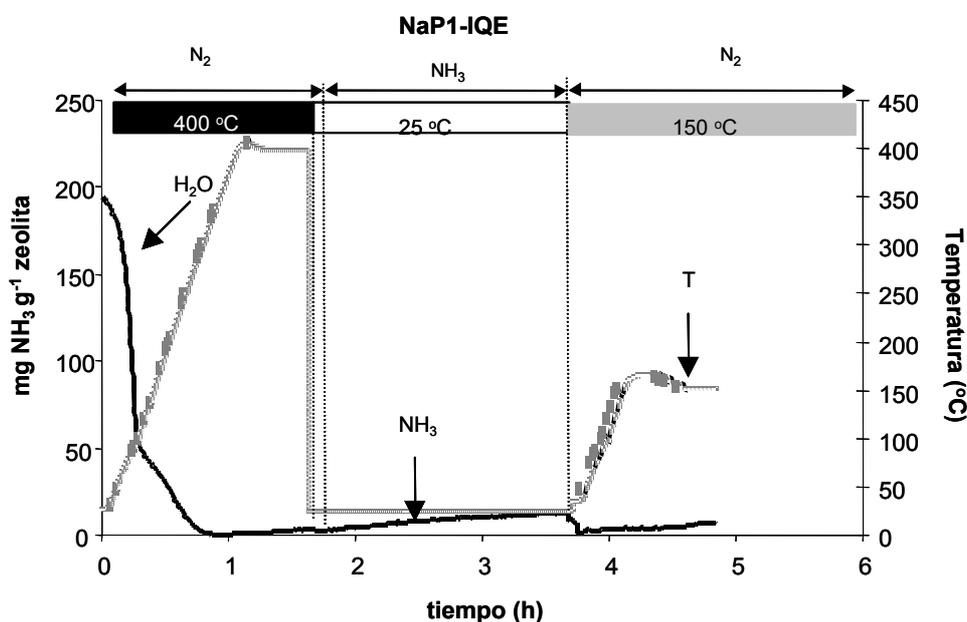


Figura 4.53. Evolución termogravimétrica de la adsorción de  $\text{NH}_3$  de la zeolita NaP1-IQE (comercial) y de su posterior regenerabilidad.

De acuerdo con los resultados, se observa que en la herschelita que es la zeolita con mayor capacidad de retención el 72% del  $\text{SO}_2$  y el 92% del  $\text{NH}_3$  del total retenido corresponden a procesos físicos de adsorción, lo cual evidencia la posibilidad de regeneración del material zeolítico.

Es necesario remarcar que la presencia de vapor de agua en la mayoría de las emisiones industriales de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NH}_3$  proveniente de los combustibles fósiles, reduce la capacidad de retención de las zeolitas para estos gases debido a la adsorción preferencial de las zeolitas por el  $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ . Por consiguiente, las principales aplicaciones de las zeolitas en el tratamiento de gases podrían ser la retención de vapor de agua y la adsorción de  $\text{SO}_2$  o  $\text{NH}_3$  en flujos gaseosos con bajos contenidos de vapor de agua.

#### 4.4.3. CONCLUSIONES

Las principales aplicaciones estudiadas en este estudio para las zeolitas sintetizadas a partir de cenizas volantes de carbón son el intercambio iónico y la adsorción de gases.

La sustitución de Si (IV) por Al (III) en los tetraedros de la estructura explica la carga negativa en la estructura, lo cual conlleva una elevada capacidad de

intercambio iónico de las zeolitas. Por otro lado, las características estructurales de las zeolitas (elevada microporosidad interconectada) confieren a las zeolitas el carácter potencial de tamiz molecular.

### **Intercambio iónico**

Durante los experimentos de intercambio iónico destaca los valores obtenidos en los productos zeolíticos NaP1, herschelita, Linde F y K-chabazita entre 160 y 250 meq por 100 g para la mayoría de los cationes estudiados.

Los valores de intercambio de  $\text{NH}_4^+$  en la mayoría de las zeolitas estudiadas dan como resultado valores cercanos a  $30 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$  resaltando el valor de la herschelita ( $37 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$ ). Estos valores presentan gran interés debido a que zeolitas comerciales como la KM o la clinoptilolita presentan valores entre  $15$  y  $35 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$  (Kolousek et al., 1993). Hay que destacar que el tiempo de absorción máxima de la NaP1 y la KM es de 10 y 30 minutos respectivamente.

La retención de amonio de las zeolitas obtenidas mediante la síntesis por microondas es ligeramente inferior con respecto a los productos zeolíticos obtenidos en los experimentos convencionales ( $17$ - $19 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$  para la Linde F y entre  $22$ - $27 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$  para la NaP1), debido posiblemente a un menor contenido zeolítico en los productos sintetizados con microondas.

Las productos zeolíticos sintetizados con mayor interés desde el punto de vista de la retención de amonio son: NaP1, herschelita, chabazita, KM y Linde F, con las cuales se han obtenido valores entre  $20$  y  $37 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$  al cabo de unos pocos minutos.

De acuerdo con los resultados de los ensayos de retención de amonio en soluciones preparadas utilizando la NaP1 se puede concluir que:

- La temperatura en un rango entre  $25$  y  $52 \text{ }^\circ\text{C}$  no influye en la absorción de amonio.
- El contenido cationes monovalentes de hasta  $500 \text{ mg l}^{-1}$  no afecta a la absorción del amonio pero a concentraciones mayores la capacidad disminuye de forma progresiva.

En las aguas residuales sin ningún tipo de tratamiento previo se observó una retención de  $\text{NH}_4^+$  muy baja debido a la alta concentración de  $\text{Na}^+$ , pero se obtuvieron mejores resultados con las aguas de vertido ya que aún se conservaba una capacidad de retención de amonio de hasta  $16.4 \text{ mg NH}_4^+ \text{ g}^{-1}$  NaP1 con menor contenido en  $\text{Na}^+$  en dichas aguas.

La inmovilización de metales pesados en muestras provenientes del vertido de lodos piríticos de la mina de Aznalcóllar muestra una reducción en Al, Cr y As mediante la adición de producto zeolítico NaP1, debido probablemente a la reducción de la acidez inducida por la presencia de cal libre del producto zeolítico y a la alcalinidad propia del mismo. El Fe, Tl, Sb, Cu y Pb presentaron una reducción, parte debida a la alcalinidad inducida y parte al intercambio iónico de la zeolita, reduciendo su movilidad en más de un 74%.

En los ensayos realizados con muestras de agua provenientes de la presa del cauce del río Guadiamar el Tl y el Pb fueron eliminados completamente de la solución, el Fe en un 75%, Cd 55% y Zn en un 48%. Hay que resaltar que estos ensayos se realizaron sin llevar un control del pH por lo que cabe esperar que los resultados obtenidos son los mínimos de retención posible.

En cuanto a las pruebas realizadas con lixiviados de pilas los resultados mostraron que prácticamente no se produjo retención de metales debido a la elevada concentración de  $K^+$  y a la baja concentración de metales pesados, produciéndose una ligera contaminación en los lixiviados por parte del producto zeolítico principalmente en V, Rb, Sc, B y As. Siendo el Zn el único elemento para el cual se observó una absorción significativa, aunque muy baja.

#### Retención de gases

Durante los experimentos de caracterización de la fracción porosa de las zeolitas se observaron mejores resultados mediante la utilización de  $CO_2$  a  $0^\circ C$  que con  $N_2$  a  $-196^\circ C$ , debido a que el  $CO_2$  llega a la mayor parte de los canales de la zeolita. De todas formas, las isotermas obtenidas mediante  $N_2$  demuestran que las zeolitas sintetizadas corresponden al grupo de los materiales sólidos microporosos del tipo I, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (K.S.W. Sing et al., 1985).

Los valores experimentales de volumen de poro obtenidos son menores comparados con los calculados por Breck (1974), lo cual puede deberse a que el contenido de zeolita en los productos sintetizados varía entre el 30 y el 75%.

De los materiales estudiados los que presentan un alto contenido en herschelita son los que tienen un mayor volumen libre de poros ( $0.12\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ) seguidos por la NaP1 ( $0.07\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ) y Linde-F ( $0.04\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ).

En cuanto a los resultados de adsorción de  $SO_2$  y  $NH_3$ , la herschelita como cabría esperar, fue la que presentó una mayor adsorción para estos gases ( $99\text{ mg g}^{-1}$  para el  $SO_2$  y  $38\text{ mg g}^{-1}$  para el  $NH_3$ ). Las demás zeolitas presentaron valores inferiores a  $33\text{ mg g}^{-1}$  para el  $SO_2$  y de  $13\text{ mg g}^{-1}$  para  $NH_3$ .

Durante los ensayos termogravimétricos de adsorción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NH}_3$  se estudió la capacidad de regeneración de las zeolitas, observándose en la herschelita que el 72% del  $\text{SO}_2$  y el 92% del  $\text{NH}_3$  retenido corresponden a procesos físicos de adsorción, lo cual evidencia la posibilidad de regeneración de las zeolitas.

Las zeolitas estudiadas presentan una adsorción preferencial de vapor de agua con respecto a los gases estudiados. Las emisiones industriales reales de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NH}_3$  suelen contener vapor de agua, produciéndose una absorción preferencial de las zeolitas por el agua. Por tanto las principales aplicaciones de las zeolitas en la retención de gases podrían centrarse en la adsorción de vapor de agua o la adsorción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NH}_3$  de flujos gaseosos con bajos contenidos de vapor de agua.