

# USO DE LAS CENIZAS VOLANTES DEL CARBÓN EN LA SÍNTESIS DE MATERIALES ZEOLÍTICOS CON PROPIEDADES INTERCAMBIADORAS DE ION AMONIO

Jaime Olmedo Pérez O.\* y Tiberio Augusto Mesa G.

Recibido: 04/02/01 Aceptado: 18/12/02

**Palabras clave:** zeolita, intercambio iónico, tratamiento de aguas, cenizas volantes del carbón.

**Key words:** zeolites, ion exchange, wastewater treatment, coal fly ash.

## RESUMEN

En esta investigación se sintetizan las zeolitas F y W a partir de reactivos grado analítico y de las cenizas volantes de carbón como fuentes de aluminio y silicio.

El propósito de la síntesis de estos materiales es mostrar la posibilidad económica de su obtención y su aplicación potencial en la remoción de ion amonio, en general, de aguas de desecho y específicamente de aguas de cultivos piscícolas.

Los resultados muestran que las zeolitas W y F se pueden obtener de las cenizas volantes de carbón en forma similar a como se obtienen de reactivos analíticos, con poca variación en los parámetros de síntesis.

La capacidad de intercambio de ion amonio indica que las zeolitas obtenidas por los dos tipos de fuentes se comportan de manera similar.

## ABSTRACT

In this research W and F zeolites are synthesized from analytical reagents and from coal fly ash as a source of aluminum and silicon.

The primary goal with the synthesis of these materials is to show the possibility of their economic production and their potential application in ammonium removal from aquaculture water and wastewater.

The results show that zeolites W and F can be obtained readily from the coal fly ashes almost with the same synthesis parameters as when pure analytical reagents are used for the same purpose.

Their ammonium ion exchange capacity indicates that zeolites, from both types of sources, behave similarly.

## INTRODUCCIÓN

En el transcurso de los últimos años se ha empezado a tener en cuenta, en nuestro país, la importancia del manejo integral de las aguas y la recuperación de las aguas residuales para evitar el agotamiento de este recurso natural. Las aguas residuales de los cultivos piscícolas se han convertido

\* Instituto de Química, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín, Colombia.

en una causa del deterioro de este recurso natural. En ellas se ha detectado la presencia de los iones inorgánicos  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , resultado de la actividad metabólica, los cuales son perjudiciales para la vida acuática.

Numerosos estudios han demostrado que el nitrógeno amoniacal estimula el crecimiento incontrolado de algas, produciendo eutroficación (1). Esto origina una demanda mayor de oxígeno, lo cual es perjudicial para el cultivo piscícola intensivo. El ion amonio es también tóxico para los peces y otras especies acuáticas cuando las concentraciones superan 0.2 mg/L (2).

Se han analizado diferentes técnicas para la remoción de compuestos nitrogenados (entre ellas la desnitrificación), usando reactores biológicos de lecho fijo o fluidizado, adsorción en carbón activado en conjunto con remoción de sedimentos, ozonización e intercambio iónico con materiales zeolíticos y resinas (1, 2).

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de gran diversidad estructural. Entre la gran variedad de materiales inorgánicos (3) se ha encontrado que las zeolitas F y W sintéticas (4, 5, 6), presentan mejores características para el intercambio del ion amonio, así como la clinoptilolita entre los materiales naturales (7, 8).

La red cristalina de las zeolitas tiene una deficiencia de carga, la cual es balanceada por cationes, generalmente alcalinos o alcalinotérreos de naturaleza intercambiable.

La gran estabilidad térmica presentada por algunas zeolitas facilita convertirlas en sólidos ácidos. Su naturaleza microporosa

y su alta selectividad hacia especies iónicas permiten utilizarlas en procesos de recuperación de aguas radioactivas, en el tratamiento de aguas residuales municipales, industriales, agrícolas y de acuicultura (9).

De las zeolitas propuestas, la W sintética presenta una topología similar a la merlinoita natural; los productos de síntesis reportados en la literatura como K-M, K-H o Linde W son idénticos a la zeolita W (10). La zeolita F presenta una topología similar a la edingtonita natural. Los productos de síntesis reportados en la literatura como K-F o Linde F, son la misma zeolita F (11).

El comportamiento de intercambio catiónico (12, 13, 14) en las zeolitas depende 1) de la topología del fragmento (configuración de los canales y dimensiones), 2) del tamaño y forma de los iones anhidros y/o hidratados, 3) de la densidad de carga en los canales y cajas, 4) de la valencia y densidad de carga de los iones, 5) de la temperatura de la solución, 6) de la concentración del catión en la solución y 7) del solvente.

La eficiencia de la remoción del ion amonio con zeolitas alcanza valores superiores al 90%. La clinoptilolita natural es la más usada, dada su asequibilidad y selectividad por el ion amonio sobre los iones sodio, calcio y magnesio. Las zeolitas sintéticas F y W han demostrado ser las más eficientes en el tratamiento de aguas residuales (6).

El propósito del presente trabajo es realizar la síntesis y el análisis comparativo de propiedades de las zeolitas W y F variando la fuente de silicio y aluminio entre reactivos grado analítico y las cenizas volantes de carbón. Por medio del

intercambio catiónico se estudia la capacidad y selectividad de los materiales sintetizados por el ion amonio, presente en las aguas problema, el cual se intercambia por iones sodio y potasio presentes originalmente en la zeolita.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Materiales y reactivos.** Los reactivos usados en los diferentes análisis y síntesis son hidróxido de sodio (+97% de pureza), silicato de sodio (14% NaOH, 27% SiO<sub>2</sub>) y silica coloidal (40% SiO<sub>2</sub>, acuoso) de Aldrich; hidróxido de potasio, cloruro de amonio (99.5%), cloruro de sodio (99.5%) y cloruro de potasio (99.5%) de Carlo Erba; aluminato de sodio (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·0.82 H<sub>2</sub>O), EM-Science; reactivo de Nessler (solución A, Tetrayodomercuriato(II) potásico), ácido fluorhídrico (40%), nitrato de magnesio hexahidratado de Merck; cloruro de calcio dihidratado de J. T. Baker.

Las cenizas volantes de carbón (*coal fly ash*) proceden de las calderas de la fábrica de hilados Fabricato que utiliza carbón del municipio de Amagá (Antioquia). La composición química del carbón y de las cenizas se presenta en la tabla 1 (datos suministrados por la empresa Fabricato).

Las cenizas seleccionadas para la síntesis son aquellas que pasan a través de un tamiz número 100 (0.150 mm); a las cuales no se les aplica ningún otro tratamiento químico o físico previo a la síntesis, a excepción de la separación de la mayor cantidad de partículas magnéticas que se adhieren al

magneto con el que se agitan las dispersiones que contienen este material.

**Preparación de materiales zeolíticos. Síntesis de zeolita W.** La zeolita W se sintetiza por el método hidrotérmico de acuerdo con la relación molar:



El procedimiento típico para las síntesis de la zeolita W con reactivos grado analítico es: se disuelven 5.73 g de hidróxido de potasio y 2.27 g de aluminato de sodio, cada uno por separado, en 9.00 g de agua destilada. Las soluciones se mezclan y se agitan. A esta solución se adicionan lentamente 16.15 g de solución de silicato de sodio y se continúa con la agitación a temperatura ambiente durante una hora. Luego, la mezcla se coloca en un reactor de acero inoxidable, con recubrimiento de teflón, a 150 °C durante 26 horas a presión autogenerada; al terminar la reacción el reactor se enfría, y el producto se filtra y lava con abundante agua destilada y se seca a 80 °C.

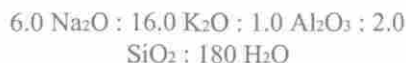
La síntesis de la zeolita W, usando como reactivo parcial las cenizas livianas de carbón y con la anterior relación molar, se lleva a cabo disolviendo 6.68 g de

**Tabla 1.** Composición química de las cenizas volantes y del carbón

Ceniza	(%)	Carbón	(%)
SiO <sub>2</sub>	44.3	Hidrógeno	4.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.6	Carbono	63.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.1	Azufre	0.5
CaO	8.1	Nitrógeno	1.4
Na <sub>2</sub> O	3.9	Oxígeno	15.3
K <sub>2</sub> O	1.0	Humedad	4.7
SO <sub>3</sub>	6.6		
Otros	4.4		

hidróxido de potasio en un beaker plástico con 9.00 g de agua destilada. Se adicionan 1.09 g de cenizas livianas, como fuente de aluminio y fuente parcial de silicio. A la mezcla se le agregan lentamente 9.00 g de agua destilada y 14.80 g de silicato de sodio, se homogeniza durante una hora a temperatura ambiente y luego se transfiere a un reactor de acero inoxidable con recubrimiento de teflón. La reacción se lleva a cabo a presión autogenerada a 150 °C durante 26 horas. El producto se enfría, se filtra y lava con abundante agua destilada y se seca a 80 °C.

**Síntesis de zeolita F.** La zeolita F se sintetiza de acuerdo con la relación molar:



Se disuelven 9.00 g de hidróxido de potasio y 1.68 g de hidróxido de sodio en 15.00 g de agua destilada. A esta solución se le adicionan 0.91 g de aluminato de sodio y se agita hasta obtener una solución clara, a la cual se le adicionan 2.22 g de solución de silicato de sodio. La mezcla se agita durante una hora a temperatura ambiente y luego se transfiere a un reactor de acero inoxidable con recubrimiento de teflón. La reacción se lleva a cabo a presión autogenerada a 90 °C durante 15 horas. El producto se enfría, se filtra y lava con abundante agua destilada y se seca a 70 °C durante 2 horas.

Para la síntesis de muestras de zeolita F, con participación parcial de las cenizas livianas de carbón como reactivo, se disuelven 18.00 g de hidróxido de potasio y 4.32 g de hidróxido de sodio en 20.40 g de agua destilada y se adiciona una solución de 0.54 g de aluminato de sodio en 12.00 g de agua destilada. A esta solución se

adicionan 9.00 g de cenizas livianas de carbón como fuente de silicio y fuente parcial de aluminio. Se agita durante una hora a temperatura ambiente y se transfiere a un reactor de acero inoxidable con recubrimiento de teflón. La reacción se lleva a cabo a presión autogenerada, a 90 °C durante 15 horas; luego, el reactor se enfría y el producto se filtra y lava con abundante agua destilada y se seca a 70 °C durante dos horas.

**Intercambio de ion amonio.** El intercambio de ion amonio se realiza por dos métodos.

1. Intercambio discontinuo. Se colocan 0.1000 g de material zeolítico en 50 ml de una solución acuosa de 194 ppm en cloruro de amonio y se agita durante dos horas a temperatura ambiente. Posteriormente la solución clara se decanta y se analiza la concentración del ion amonio no intercambiado. El proceso se repite con una nueva solución de cloruro de amonio hasta que la solución no cambie en su concentración inicial. Las centimoles totales por kilogramo de muestra se obtienen por la suma de las centimoles de cada intercambio.

2. Intercambio en columna. Se colocan 0.1000 g del material zeolítico en una columna diseñada para tal fin. Se pasa por la muestra solución de cloruro de amonio de concentración conocida (2.0 ppm de  $\text{NH}_4^+$ ) sometida a presión positiva con nitrógeno para obtener velocidades de flujo constantes. Se recogen muestras de volúmenes constantes de solución eluida y se analiza la concentración del ion amonio no intercambiado.

La columna utilizada es similar a una bureta dividida en dos partes. La parte inferior tiene una llave de teflón para el

control del flujo. Por encima de la llave hay un estrangulamiento de 20 centímetros de largo con un diámetro interno de 4.0 milímetros, lo que permite colocar pequeñas cantidades de muestra empacadas en él. La segunda parte es un bulbo de vidrio con capacidad de 500 mL que se conecta a la primera por un tubo de tygon.

**Notación de muestras.** Con el fin de facilitar la descripción, las muestras se identifican con la terminología dada en el siguiente ejemplo: 60/W/C o 60/W/A, que se interpreta como la muestra 60 para una zeolita W preparada a partir de las cenizas livianas de carbón, C, o con reactivos grado analítico, A.

**Equipos.** El análisis de fases y de cristalinidad de las muestras se lleva a cabo en un difractor de rayos X Rigaku serie, ME-200 miniflex, con radiación K $\alpha$  del cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) y velocidad del

goniómetro de 2°/min; el termogravimétrico, en un equipo TA Instruments Hi-Res TGA 2950, en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> seco y velocidad de calentamiento de 10°C/min.; el de microscopía de barrido, SEM, previo recubrimiento con Au-Pd, en un microscopio electrónico Hitachi S-510; el elemental cualitativo (arco y chispa), en un espectrofotómetro de red plana PGS2 con un generador de impulso universal UBI 1 de la Carl Zeiss Jena; el análisis de cationes Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, por absorción atómica en un equipo Unicam serie 929; el análisis colorimétrico de amonio, en un Espectronic 20, Milton Roy Company.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Resultados de las síntesis.** Los resultados de las síntesis de materiales zeolíticos con reactivos grado analítico y con cenizas

**Tabla 2.** Parámetros de síntesis para las zeolitas W y F con reactivos grado analítico

Muestra	Relación Si/Al en el gel	Tiempo de agitación (h)	Temp. de cristaliz. (°C)	Tiempo de cristaliz. (h)	Fase, (% cristalin.)
38/W/A	14.5	1.0	170	5	Desconocida
39/W/A	14.5	1.0	170	12	W, (100)
44/W/A	14.5	1.0	170	24	W, (55)
69/W/A	14.5	1.0	150	26	W, (100)
40/W/A	14.5	1.0	150	60	W, (94)
43/W/A	5.0	1.0	150	26	W, (82)
50/W/A	5.0	1.0	150	48	W, (91)
49/W/A	3.0	1.0	150	26	W, (36).
61/F/A	1.0	1.0	90	15	F, (100)
67/F/A	1.0	1.0	90	14	F, (85)
64/F/A	1.0	1.0	90	21	F, (50)

livianas del carbón, utilizando el método hidrotérmico, se resumen en las tablas 2 y 3. En las síntesis se hicieron variaciones de la relación Si/Al, temperatura de cristalización, tiempo de cristalización y tiempo de agitación con el fin de seleccionar los parámetros adecuados para preparar muestras a partir de cenizas livianas de carbón.

En la tabla 2 se observa que los parámetros óptimos de síntesis de las zeolitas W, a partir de reactivos grado analítico, son: temperatura de cristalización de 150 °C durante 26 horas de reacción y una relación Si/Al de 14.5 en el gel de síntesis. La disminución de esta relación no fue posible debido a que a valores menores de la relación no se presenta la fase cristalina deseada o se presenta con baja cristalinidad.

Algunos resultados de la síntesis de zeolita F a partir de reactivos grado analítico,

se presentan igualmente en la tabla 2. La temperatura de cristalización y la relación Si/Al en el gel seleccionado para las síntesis del material son los reportados en el trabajo de Bosmans (7). El tiempo de cristalización obtenido para la síntesis es 15 horas. Para tiempos mayores se mantiene la fase cristalina y no presenta cambios hasta por 24 horas; para tiempos menores se presenta la fase, pero de menor cristalinidad.

En la tabla 3 se presentan los resultados de síntesis para los materiales zeolíticos tipo F y W a partir de cenizas livianas de carbón. En estas síntesis se tienen en cuenta los parámetros utilizados para los materiales zeolíticos a partir de reactivos grado analítico y, se realiza un estudio de tiempo de agitación de las cenizas y su efecto en una mejor dispersión en el gel de síntesis y de productos obtenidos.

**Tabla 3.** Parámetros de síntesis para las zeolitas W y F con cenizas livianas del carbón

Muestra	Relación Si/Al en el gel	Tiempo de agitación (h)	Temp. de cristaliz. (°C)	Tiempo de cristaliz. (h)	Fase, (% cristalin.)
55-1/W/C	14.5	1.0	150	12	Desconocida
55-2/W/C	14.5	1.0	150	20	Desconocida
58/W/C	14.5	6.0	150	24	W, (55)
65-1/W/C	14.5	12	150	26	W, (64)
73/W/C	14.5	4.0	150	26	W, (82)
70-2/W/C	14.5	4.0	150	39	W, (84)
70-3/W/C	14.5	4.0	150	52	W, (82)
52/F/C	1.0	1.0	90	48	F, (45) <sup>(a)</sup>
56-2/F/C	1.0	4.0	90	24	F, (50) <sup>(a)</sup>
66/F/C	1.0	12	90	14	F, (54) <sup>(a)</sup>
57/F/C	1.0	3.0	90	15	F, (50) <sup>(a)</sup>

<sup>(a)</sup>Se observa la presencia de cuarzo en las muestras.

Se observa que, en la mayoría de los ensayos, para la preparación de la zeolita W se logra obtener la fase cristalina deseada, concluyéndose que las cenizas livianas de carbón no afectan los parámetros de síntesis previamente experimentados y que la matriz de la misma no afecta la extracción del Si ni del Al para la formación de dicha zeolita.

Los productos de la síntesis de zeolita F a partir de las cenizas livianas aparecen con algo de cuarzo, el cual está originalmente en las cenizas y, debido a la baja temperatura y al tiempo corto de síntesis, no alcanza a disolverse. El rendimiento de los materiales preparados a partir de reactivos grado analítico fue 20.0% y 26.0% para las zeolitas F y W, respectivamente, con base en el  $\text{SiO}_2$  inicial. Las zeolitas equivalentes preparadas usando cenizas volantes de carbón tienen un rendimiento máximo del 21% para la zeolita W; para la F, no se estableció debido a que el material inerte presente en el material inicial no reacciona ni se disuelve como el cuarzo.

**Difracción de rayos X.** Los difractogramas revelan que los materiales sintetizados presentan una fase cristalina definida, de acuerdo con patrones de referencia de la literatura (15), y corresponden a las zeolitas F y W. Mediante la comparación de la intensidad de los picos del difractograma de la mejor muestra obtenida con reactivos grado analítico, se establecen los materiales de mayor cristalinidad y las mejores condiciones de síntesis.

En la figura 1a se aprecia el análisis de difracción de rayos X para la muestra 61/F/A, preparada con reactivos grado analítico, el cual presenta un patrón característico de zeolita F que concuerda muy

bien con el reportado por la literatura (15). Este difractograma se usa como referencia para establecer la calidad de las otras muestras.

Los difractogramas de las figuras 1b y 1c (muestras 56/F/C y 57/F/C, respectivamente) son materiales preparados a partir de cenizas livianas de carbón. En ellos se aprecian señales características de la zeolita F y del cuarzo (marcadas con asterisco), material presente originalmente en las cenizas y que, en las condiciones de síntesis, no se disuelve totalmente. Estas dos muestras no presentan diferencias apreciables, ya que fueron preparadas en las mismas condiciones de síntesis, pero en diferentes ocasiones, lo que indica la reproducibilidad de la síntesis en presencia de cenizas livianas de carbón.

En el difractograma de la figura 1d de la muestra 57/F/C, calcinada a 550 °C durante dos horas, se aprecia un desplazamiento pequeño hacia valores de señales 2 $\theta$  mayores. Dicho aumento no es mayor de 1°, lo que permite concluir que la estructura cristalina se preserva y que este tipo de zeolitas es térmicamente estable.

En la figura 1e se aprecia el patrón de difracción de rayos X para la muestra 69/W/A identificada como zeolita W por comparación con patrones de difracción de la literatura (15). La figura 1f es el difractograma de la misma muestra pero intercambiada con el ion amonio. Se aprecia un desplazamiento en las señales, con respecto a la no intercambiada (figura 1e), hacia valores de 2 $\theta$  mayores y la preservación de la estructura cristalina.

Los difractogramas de las figuras 1g y 1h corresponden a la muestra 73/W/C,

preparada usando cenizas livianas de carbón, sin intercambiar e intercambiada con ion amonio, respectivamente. Se observa que estas muestras, aunque involucran cenizas livianas de carbón, producen una buena cristalinidad de la fase W y no presentan otras fases.

Los difractogramas de las figuras 1e y 1f permiten establecer que las reflexiones con espaciamentos  $d = 4.44 \text{ \AA}$  y  $3.71 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 20.0^\circ$  y  $24.0^\circ$ ) sufren modificaciones en su intensidad después del intercambio de material, lo que podría utilizarse en un trabajo posterior con un difractómetro de mayor precisión y sensibilidad, para monitorear el intercambio.

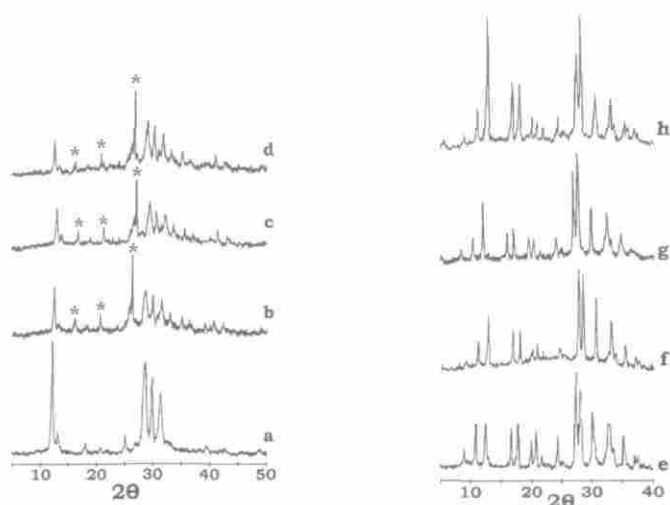
**Análisis elemental cualitativo por espectrometría de arco y chispa.** En la tabla 4 se observan los resultados del análisis de cenizas livianas de carbón, como se reciben en el laboratorio, y de muestras de zeolita W preparadas con cenizas (73/W/C) y con

reactivos grado analítico (69/W/A). Se observa que el Zn y la Ag, presentes en las cenizas, no aparecen en la zeolita pero que persisten señales de Fe y Mg que pueden tener influencia en sus propiedades, dependiendo de la ubicación de estos cationes en la estructura.

Es muy probable que el hierro (3+) se ubique en la red ya que sustituye al aluminio que también es trivalente y, por lo tanto, no afectaría con cambios notorios el intercambio. El magnesio, por su condición divalente, prefiere sitios de intercambio donde hay dos aluminios cercanos en la estructura. De nuevo, el intercambio no se afectaría si el sitio es accesible a los iones problema que se desea separar.

Los compuestos de hierro son abundantes en las cenizas, y parte de ellos son separables magnéticamente.

**Análisis de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ .** Los resultados del análisis de los cationes  $\text{Na}^+$



**Figura 1.** Difracción de rayos X de muestras de zeolita F y W: a, 61/F/A; b, 56/F/C; c, 57/F/C; d, 57/F/C calcinada; e, 69/W/A; f, 69/W/A intercambiada; g, 73/W/C; h, 73/W/C intercambiada. \* Señal del cuarzo.



**Tabla 4.** Análisis cualitativo por espectrometría de arco chispa

Muestras	Elementos presentes
Cenizas livianas de carbón	Fe, Mg, Ag, Al, Zn, Si, C, Na, K
Cenizas calcinadas a 550 °C	Fe, Mg, Ag, Al, Zn, Si, C, Na, K
69/W/A	Si, Al, Na, K
73/W/C	Si, Al, Na, K, Fe, Mg

y  $K^+$  por absorción atómica de las muestras más representativas se presentan en la tabla 5. En ellas se observa que el contenido de  $K^+$  es mayor en todas las muestras preparadas a partir de reactivos grado analítico comparadas con las preparadas con cenizas livianas; caso contrario se presenta para el  $Na^+$ . Además, para las muestras de zeolita W se observa un mayor contenido de cationes (centimoles totales de  $Na^+$  y  $K^+$ ), comparado con el de la zeolita F.

El contenido de sodio es muy similar para todas las muestras, aunque un poco mayor en las muestras preparadas a partir de las cenizas.

El resultado de moles totales de  $Na^+$  y  $K^+$  es útil porque permite tener una referencia del máximo de intercambio de ion amonio que se puede lograr para cada tipo de muestra.

**Microscopía electrónica de barrido (SEM).** El análisis se hizo a muestras de zeolita W que presentaban las mejores características cristalinas de acuerdo con los difractogramas de rayos X. En la figura 2 se presentan las micrografías de la muestra 62/W/A. Se observa un gran número de partículas de hábito cristalino columnar, constituidas por un sinnúmero de cristales prismáticos que alcanzan longitudes hasta de 10  $\mu m$ . Otra forma de aglomeramiento es la unión de cristales prismáticos estrangulados en el centro. Los mismos alcanzan longitudes hasta de 20  $\mu m$ . En la micrografía se observa que no existe otro tipo de material cristalino.

La figura 3 presenta las micrografías de la muestra 60/W/C preparada usando parcialmente cenizas livianas de carbón; se observa que es cristalina y homogénea. Los cristales son prismáticos con longitudes

**Tabla 5.** Análisis elemental de muestras representativas.

Muestra	% $K^+$	% $Na^+$	cmol de $K^+$ por kg muestra	cmol de $Na^+$ por kg muestra	cmol total de $Na^+$ y $K^+$ por kg muestra
67/F/A	3.4	0.52	87	23	110
57/F/C	2.1	0.68	54	30	84
69/W/A	6.0	0.49	150	21	171
73/W/C	2.9	0.33	74	14	88
Cenizas	1.2	0.92	31	40	71

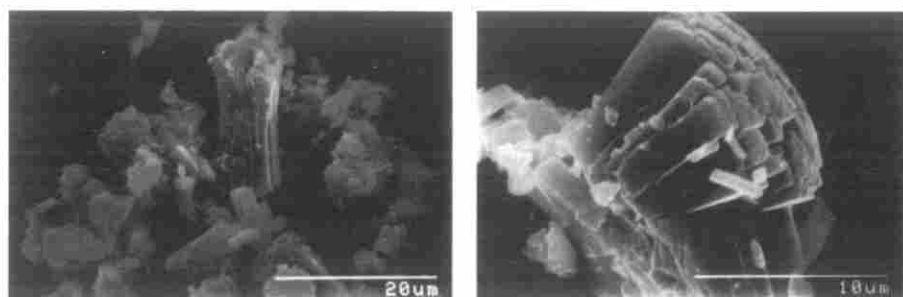


Figura 2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra 62/W/A.

superiores a los 20  $\mu\text{m}$ , en algunos casos, y anchura mayor de 5  $\mu\text{m}$ . También se observa que la mayoría de los cristales se encuentran fracturados en las puntas, debido quizá a la maceración de las muestras antes de ser analizadas. Se notan además, sobre los cristales, pequeñas partículas que parecen generarse a partir de las impurezas presentes en las cenizas y del material que no se disuelve. Estas muestras permiten insinuar un poco mejor la forma tetragonal de la pseudosimetría, no observada en las muestras preparadas con reactivos grado analítico.

### Análisis termogravimétrico (TGA)

En la tabla 6 se condensa la información obtenida de los distintos termogramas. Los

porcentajes de amonio desorbidos se corroboraron por el método descrito por Moreno (16). Para la muestra 69/W/A se aprecian tres regiones de pérdida de peso: la primera, comprendida entre 25 y 150  $^{\circ}\text{C}$ , corresponde a agua superficial en un 2%; la segunda, entre 150 y 300  $^{\circ}\text{C}$ , corresponde a agua zeolítica ubicada en los canales y poros, la cual alcanza 8.5%; la tercera, comprendida entre 300 y 800  $^{\circ}\text{C}$ , no muestra pérdida adicional de peso.

El termograma de la muestra 69/W/A, intercambiada con el ion amonio, presenta pérdida de peso en la región comprendida entre 300 y 500  $^{\circ}\text{C}$ , que lo diferencia del de la muestra no intercambiada, en la salida de  $\text{NH}_3$ , en un 3.5%. Finalmente, no se

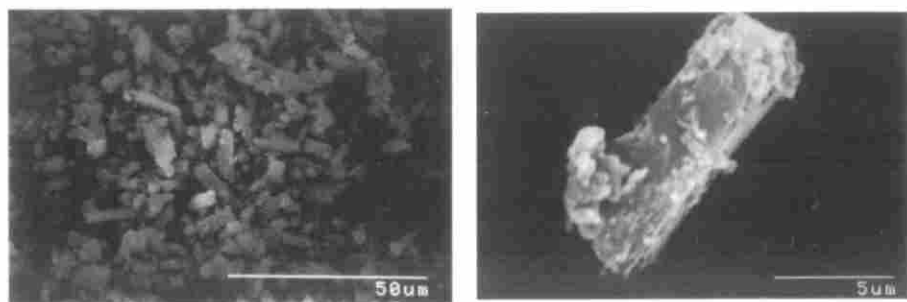


Figura 3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra 60/W/C.

aprecia pérdida de peso en la región comprendida entre 500 y 800 °C.

El termograma de la muestra 73/W/C, preparada con cenizas, muestra igualmente tres regiones: la primera entre 25 y 200 °C, que corresponde a la pérdida de agua superficial y agua zeolítica; esta región es muy similar a la presentada en el termograma de la muestra 69/W/A. La segunda región, entre 200 y 300 °C, se asocia a deshidroxilación de la muestra; la última región se asigna a pérdida de óxidos de azufre y material carbonáceo presentes originalmente en las cenizas.

El termograma de la muestra 73/W/C, intercambiada con ion amonio, exhibe pérdidas de peso similares a las observadas en la muestra 69/W/A intercambiada. Para estas dos muestras se observa que el rango de temperatura para la salida del amoniaco intercambiado de 73/W/C es mayor, lo cual indica mayor dispersión de sitios de interacción de esta zeolita con el ion amonio, posiblemente debido a que en su composición, además de los elementos mayoritarios de Al y Si, puede haber Fe y Mg.

## Intercambio de ion amonio

### Intercambio continuo en columna.

El intercambio se realiza con una solución de 2.0 ppm de cloruro de amonio, diez veces mayor que la concentración máxima permitida para la vida acuática (2).

La capacidad de intercambio de las zeolitas empleadas se calculó por medio de la sumatoria del amonio intercambiado en cada porción de volumen de solución analizada. Se obtiene un resultado similar si se halla el área bajo la curva de intercambio, previamente suavizada.

La figura 4 corresponde a la curva de intercambio de la muestra 69/W/A a un flujo de 3.0 mL/min. Se observan puntos de máximo y de mínimo intercambio debido a que el proceso es largo y se suspendía esporádicamente. Los puntos de mínimo corresponden a posiciones de "falso agotamiento" (cuando no hay flujo); los de máxima, a un equilibrio de intercambio sin flujo. El perfil de la curva muestra un descenso en la capacidad de intercambio de la muestra a medida que crece el volumen eluido. En la tabla 7 se presentan los datos de amonio intercambiado en centimoles por kilogramo de muestra hidratada.

**Tabla 6.** Análisis termogravimétrico de muestras de zeolita W con reactivos grado analítico y con cenizas

Muestra	Porcentaje de pérdida en peso por rangos de temperatura			Porcentaje amonio desorbido (cmoles) por TGA	Porcentaje de pérdida de peso total
	25 – 150 °C	150 – 300 °C	300 – 800 °C		
69/W/A	2.50	8.00	—	—	10.50
69/W/A <sup>a</sup>	9.00	3.08	4.12	3.50 (250.0)	16.20
73/W/C	2.60	5.65	1.50	—	9.75
73/W/C <sup>a</sup>	7.00	4.83	6.50	5.66 (400.0)	18.33

<sup>a</sup>Muestras intercambiadas con ion amonio.

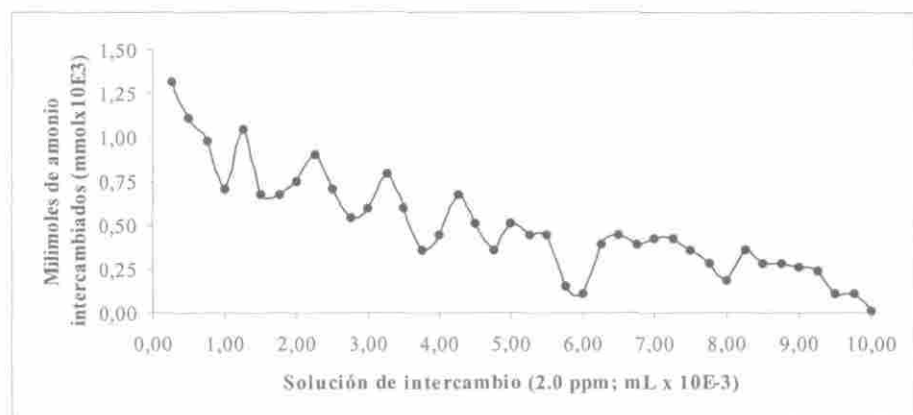


Figura 4. Curva de intercambio de amonio de la muestra 69/W/A con flujo de la solución de 3.0 mL/min.

De los resultados de la cantidad de amonio intercambiado y de la cantidad de sodio y potasio en la zeolita (muestra 69/W/A), se deduce que el intercambio es 1 a 1 con un 100% de eficiencia. El valor de la cantidad de amonio obtenido por TGA es un poco mayor debido a que el proceso no es discriminatorio hacia el amonio; adicionalmente, se presenta pérdida de agua por deshidroxilación en este rango de temperatura.

La muestra 73/W/C, preparada con cenizas livianas de carbón, fue intercambiada en las mismas condiciones de la muestra anterior. Se presenta un intercambio de 250 cmol/kg.

Se observa un intercambio superior al esperado, de acuerdo con las cantidades de sodio y potasio presentes en ella, lo cual se explica por la presencia de diferentes cationes,  $Mg^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  principalmente, provenientes de las cenizas livianas de carbón que pudieran estar en los sitios de intercambio y que no se contabilizan adicionalmente al sodio y potasio presentes. La sustitución isomórfica de  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$

también es posible, pero esto no afectaría el intercambio debido a que se tendría el mismo balance de cargas. En la tabla 7 se observa el resultado del intercambio para esta muestra con la condición de flujo más rápido.

De los resultados para el intercambio de la muestra 73/W/C, a un flujo de 5.0 mL/min, en comparación con muestras intercambiadas a flujos menores, se observa que se alcanza un punto de equilibrio "falso" en menos tiempo, hecho que se puede explicar debido al poco tiempo de contacto entre el material zeolítico y el ion amonio de la solución, que no logran llegar hasta los sitios de intercambio más internos. A partir del equilibrio superficial, la muestra empieza a perder parte del ion amonio intercambiado.

En la Tabla 7 aparece la muestra 73/W/C cuando se intercambia en presencia de los cationes  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  y de los aniones  $NO_3^-$  y  $NO_2^-$ . Estas especies son de común ocurrencia en las aguas duras y pueden interferir la selectividad del material. En dicho estudio se aprecia un mayor

intercambio inicial del ion amonio presente en la solución con los cationes de la muestra, alcanzando el punto de equilibrio mucho más rápido que el logrado en la muestra sin la presencia de cationes y aniones. Como se observa en la tabla 7, disminuye la capacidad por el amonio intercambiado, pero existe selectividad del material por el mismo.

No fue posible someter al proceso de intercambio en columna las muestras de zeolita F, a partir de reactivos grado analítico y de cenizas, debido a la naturaleza del material, constituido por partículas muy finas que obstruían el flujo de la solución de intercambio. Como alternativa, se prepararon pastillas compactadas a presión, pero éstas se dispersaban rápidamente y de nuevo taponaban el paso de la solución. Estas muestras se sometieron al proceso de intercambio solo por el método discontinuo.

**Intercambio discontinuo.** Los resultados para el intercambio discontinuo de

amonio con muestras de zeolitas W y F se presentan en la tabla 8. Se aprecia que el número de centimoles del ion amonio intercambiado es superior al esperado teóricamente, de acuerdo con los contenidos de sodio y potasio de las muestras. Dos fenómenos parecen contribuir a la anterior observación: la volatilización del  $\text{NH}_3$ , que es un error positivo (17), ya que se examina el  $\text{NH}_4^+$  remanente en la solución y el que falta por diferencia se toma como intercambiado, y una mayor retención de  $\text{NH}_4^+$  en poros y superficie, la cual puede ser mayor en este método. Se observa que las muestras preparadas con cenizas livianas de carbón, por este método, presentan mayor intercambio debido a los factores anteriores y a las observaciones anotadas del método de columna.

Para las muestras con una estructura zeolita tipo F, 67/F/A y 57/F/C, solo se logró el intercambio por este método ya que el material, en polvo y en pastillas, presenta dificultades de manejo. Los

**Tabla 7.** Resultados del intercambio en columna

Muestra	Tipo de solución	Flujo <sup>a</sup> (mL/min)	cmol de amonio/kg de muestra
57/F/C	$\text{NH}_4^+$	3.0	14
69/W/A	$\text{NH}_4^+$	3.0	199
73/W/C	$\text{NH}_4^+$	3.0	243
73/W/C	$\text{NH}_4^+$	5.0	134
73/W/C	$\text{NH}_4^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ <sup>(b)</sup>	3.0	153

<sup>(a)</sup>Solución de amonio de concentración 2.0 ppm.

<sup>(b)</sup> $\text{NO}_3^- = 25 \text{ ppm}$ ,  $\text{NO}_2^- = 0-10 \text{ ppm}$ ,  $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} = 0.25 \text{ mmol/L}$ .

**Tabla 8.** Resultados generales de intercambio de ion amonio

Muestra	cmol de amonio/kg de muestra, método discontinuo	cmol de amonio/kg de muestra, método continuo
69/W/A	248	199
73/W/C	251	243
67/F/A	123	—
57/F/C	102	—

resultados de este intercambio se presentan en la tabla 8.

Los resultados obtenidos del intercambio de ion amonio por los dos métodos muestran que las zeolitas W presentan mayor capacidad de intercambio con respecto al material zeolítico preparado con estructura similar a la zeolita F, como se puede apreciar en la tabla 8.

Como se ha expresado antes, el amonio intercambiado corresponde muy bien con la cantidad de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  determinado por el análisis elemental realizado a cada zeolita. Sin embargo, estos valores se alejan del intercambio máximo que puede obtenerse de acuerdo con su composición. Por la fórmula estructural de la zeolita W (12), se calcula que el potasio intercambiable es 396 cmol/kg de material hidratado, y el correspondiente a la zeolita F es 543, lo cual da una eficiencia de intercambio de 67 y 23%, respectivamente, para las zeolitas sintetizadas con reactivos grado analítico, de acuerdo con los valores de la Tabla 8.

No es fácil comprender esta discrepancia puesto que los difractogramas correspondientes indican la obtención de compuestos puros y de buena cristalinidad. Podría darse una explicación si se

considera que hay una alteración en la relación molar Si/Al. Por ejemplo, si la relación cambia de 1,81 (dada por la fórmula) a 4, el intercambio pasaría de 396 a 250 cmol/kg, valor experimentalmente obtenido. Para la zeolita F, dicha relación tendría que cambiar de 1 a 11 para que el intercambio pase de 543 a 128 cmoles/kg.

La anterior observación no es tan crítica si se compara con valores de la literatura (9) que reportan, para ambas zeolitas, un intercambio de ion amonio de 200 a 300 cmoles/kg cuando el ion amonio se encuentra en bajas concentraciones (menos de 0,2 en fracción molar) en la solución problema.

## CONCLUSIONES

Es posible sintetizar las zeolitas W y F utilizando parcialmente la fuente de silicio y aluminio presentes en cenizas livianas de carbón, sin ningún tratamiento adicional y sin variaciones significativas del método empleado con reactivos grado analítico.

Las muestras de zeolita W, preparadas a partir de cenizas livianas de carbón y con reactivos grado analítico, presentan mayor capacidad de intercambio por el ion

amonio que la presentada por la zeolita F preparada con los mismos materiales.

La presencia de cationes y aniones en la solución de intercambio disminuye la capacidad de intercambio del ion amonio por la zeolita W, preparada a partir de cenizas livianas de carbón, pero conserva buena parte de su selectividad.

La presencia de cationes (impurezas del carbón,  $Mg^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  principalmente) en la síntesis de las zeolitas preparadas con cenizas volantes de carbón produce una disminución de la relación Si/Al al considerarse como  $Si/(Al+Mg^{2+}+Fe^{3+})$  y, por tanto, incrementa el intercambio de ion amonio.

De la observación en las curvas del método continuo de intercambio, se puede establecer que el intercambio del ion amonio depende del flujo: a flujos relativamente altos de solución, disminuye la eficiencia del intercambio.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos la colaboración de la Universidad de Antioquia que con su aporte económico permitió la realización de este proyecto (CODI No. IN45CE).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Lin, S. H. and Wu, C. L. (1996). Ammonia removal from aqueous solution by ion exchange. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 553.
2. Semmens, M. J. (1980). Ammonium removal by clinoptilolite using biologically assisted Regeneration. En L.V.C. Rees, (Eds.). *Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites*. Naples, Italy, p. 795.
3. Clearfield, A. (1988). Role of ion exchange in solid state chemistry. *Chem. Rev.*, 88, 125.
4. Belhekar, A. A., Chandwadkar, A. J. and Hegde, S. G. (1995). Physicochemical Characterization of synthetic merlinoite (Linde W-like) zeolite containing Na, K, and Sr cations. *Zeolites*, 15, 535.
5. Besoain, E. (1985). Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura: Costa Rica.
6. Dixon, J. B. and Weed, S. B. (1989). Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America: Wisconsin.
7. Bosmans, H. J.; Tambuyzer, E.; Paenhuys, J.; Ylen, L. and Vancluyzen, J., (1973). Zeolite formation in the system  $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ , p. 179-188. En W. M. Meier and J. B. Uytterhoeven, (Eds.). *Molecular Sieves*. W.M. Meier and J.B. Uytterhoeven, Eds. Advances In Chemistry series 121, American Chemical Society, Washington, D.C.
8. Koon, J. H. and Kaufman, W. J. (1975). Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *Journal WPCF*. 47, 448.
9. Sherman, J. D. and Ross, R. J. (1980). Selective Ammonium Ion Exchange with Linde F and W Zeolite Molecular Sieves. En: L. V. C. Rees, (Eds.). *Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites*. Naples, Italy, p. 795.

- nal Conference on Zeolites*. Naples, Italy, p. 823.
10. Bieniok, A.; Bornholdt, K.; Brendel, U.; and Baur, W. H. (1996). Synthesis and crystal structure of zeolite W, resembling the mineral merlinoite. *J. Mater. Chem.*, **2**, 271.
11. Pereyron, A. Contribution a la Synthèse de zeolites aux basses températures. Étude des diagrammes:  $M_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $H_2O$ . Tesis doctoral. Le Centre Universitaire du Haut-Rhin et L'Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1971.
12. Breck, D.W. (1984). Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. Robert E. Krieger Publishing Company; Malabar, Florida.
13. <http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data> (20/05/1998)
14. Sherman, J. D. (1984). Ion exchange separations with molecular sieve zeolites. En: F. Ramoa Ribeiro, Alirio E. Rodrigues, L. Deane Rollmann and Claude Naccache (Eds.) *Zeolites: Science and Technology*. p. 583-623. Martinus Nijhoff Publishers, Boston.
15. Meier, W. M.; Olson, D. H., and Beerlocher, Ch. (1996). Atlas of zeolites structure types (special issue). *Zeolites*. **17**.
16. Moreno, A. *Sólidos ácidos, síntesis y caracterización de óxidos sulfatados de hierro*. Tesis de maestría, Universidad de Antioquia. 1997.
17. Yang, L. (1977). Investigation of nitrification by co-immobilized nitrifying bacteria and zeolite in a batch wise fluidized bed. *Wat. Sci. Tech.* **35**, 169.