



Anales de la
Asociación
Química Argentina

REMOCIÓN DE Cd^{+2} UTILIZANDO MATERIALES RICOS EN ZEOLITA A OBTENIDOS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES

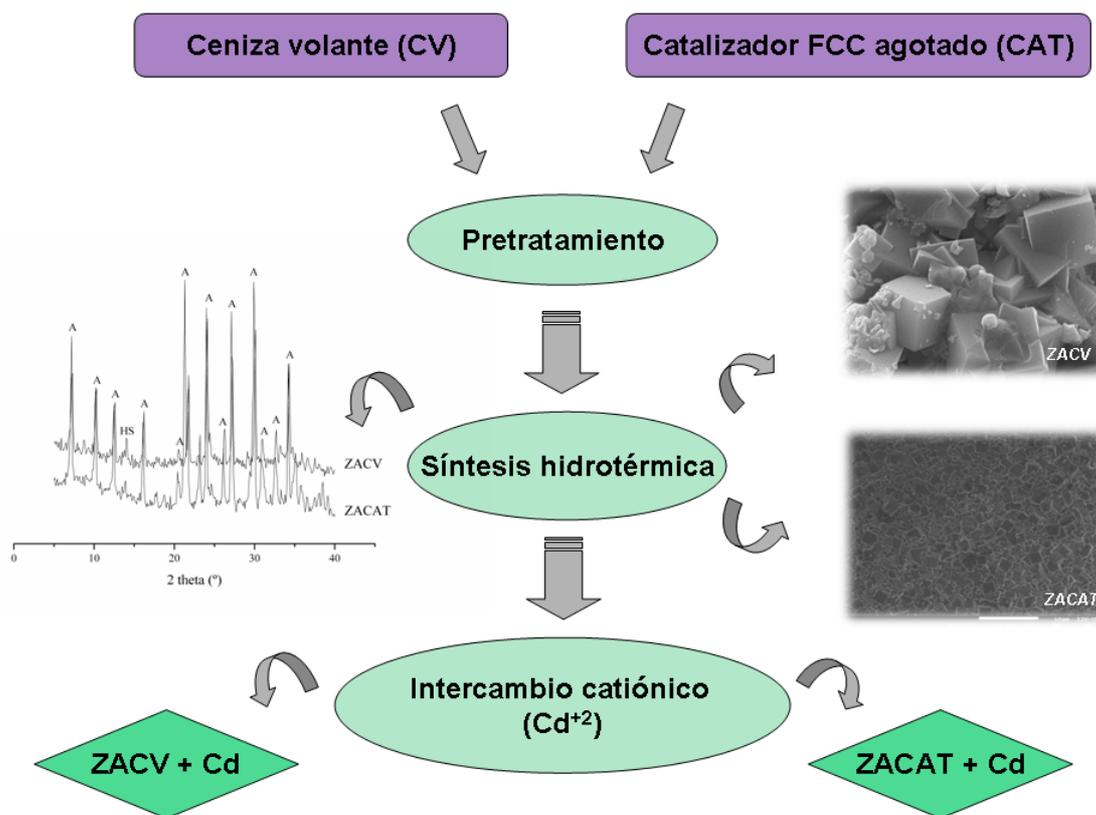
Maximiliano R. Gonzalez¹, Jorge D. Monzón², Andrea M. Pereyra^{1,2},
Elena I. Basaldella^{1*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA)
(CONICET-CIC-UNLP), 47 N° 257, (B1900 AJK), La Plata, Argentina.

² Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional La Plata, 60 y 124, 1900, La Plata,
Argentina.

* Autor Corresponsal: eib@quimica.unlp.edu.ar

Resumen Gráfico



Resumen

Se sintetizó zeolita A a partir de cenizas volantes y de catalizador de FCC agotado. Previamente a la síntesis se realizó un pretratamiento de fusión alcalina para mejorar la conversión de los residuos industriales en zeolita A. Los productos de la síntesis fueron caracterizados por difracción de rayos X y por microscopía electrónica de barrido. Ambas clases de sólidos ricos en zeolita A fueron empleados para la remoción de Cd^{+2} de soluciones acuosas.

Los resultados indican que para elevadas concentraciones iniciales del catión en la solución, la zeolita A obtenida a partir de cenizas volantes, presentó una mayor eficiencia de remoción. En ambos sólidos, el aumento del pH observado durante el intercambio iónico favoreció la precipitación del cadmio presente en solución, Este hecho mejoró la capacidad de eliminación del catión obteniéndose valores menores a los límites permitidos por la legislación provincial vigente.

Abstract

Zeolite A was synthesized from fly ash and a spent FCC catalyst. Prior to the synthesis, an alkaline fusion pretreatment was carried out to improve the conversion of industrial wastes into zeolite A. The products of the synthesis were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Both types of solids rich in zeolite A were used for the removal of Cd^{+2} from aqueous solutions.

The results indicated that for high initial cation concentrations in the solution, zeolite A obtained from fly ash presented higher removal efficiency. In both solids, the increase of the pH observed during the ion exchange procedure favoured the precipitation of the cadmium present in solution. This fact improved cation removal capacity, obtaining values lower than the limits allowed by the current provincial legislation.

Palabras clave: catalizador de FCC agotado, ceniza volante, zeolita A, remoción de Cd^{+2} .
Keywords: spent FCC catalyst, fly ash, A zeolite, removal of Cd^{+2} .

1. Introducción

La presencia de metales tóxicos en ambientes acuosos representa uno de los más frecuentes problemas ambientales de la actualidad. Estos iones metálicos son considerados dañinos para la salud ya que los mismos pueden ser acumulados en los organismos vivientes [1]. Se han encontrado en aguas residuales provenientes de la actividad industrial diversos metales pesados tales como Cr, Pb, Cd, Zn, etc., principalmente en los efluentes líquidos generados por industrias metalúrgicas y de procesamiento de minerales, encontrándose valores altos de concentraciones de los mencionados metales pesados en dichos efluentes industriales. Con el fin de reducir la concentración de los mismos en los efluentes vertidos por las industrias, en los últimos años se ha puesto énfasis en el desarrollo de tecnologías para su eliminación.

Por otra parte, las cenizas volantes y el catalizador agotado de FCC (Fluid Catalytic Cracking) son respectivamente desechos industriales generados por la combustión del carbón en centrales termoeléctricas y por los reactores de craqueo catalítico usados en la industria de refinación del petróleo. Cada año a nivel mundial se generan alrededor de 600 millones de toneladas de cenizas volantes [2, 3] y 840000 toneladas de catalizador FCC agotado [4].

Las cenizas volantes, constituidas por silicatos y aluminosilicatos amorfos mezclados con cristales de mullita, cuarzo, hematita y calcita, representan casi el 70% de todos los productos de combustión de carbón [5]. Generalmente, las cenizas volantes se recogen mediante

precipitadores electrostáticos para posteriormente ser almacenadas. Del total de cenizas producidas, menos del 20% se reutiliza en aplicaciones derivadas de la industria del cemento; el resto se desecha en vertederos generando impactos ambientales negativos.

Las unidades de FCC son procesos continuos que operan durante un tiempo de 2 - 3 años entre paradas programadas para mantenimiento de rutina [6]. Cada unidad procesa 75,000 barriles por día (11,900 m³/día) y circula diariamente alrededor de 55,900 toneladas métricas de catalizador. El catalizador agotado se dispone en vertederos [7, 8] y sólo una mínima fracción se utiliza en la industria del cemento.

En la actualidad, diferentes investigaciones se centran en el desarrollo de nuevas técnicas de reciclaje para ambos residuos que conduzcan a la obtención de un producto de alto valor agregado y amigable con el ambiente. La presencia en ellos de compuestos tales como silicatos o aluminosilicatos, los convierten en potenciales materias primas para la síntesis de zeolitas [9-11].

Bajo estas premisas, en este trabajo se sintetizó zeolita A a partir de estos residuos industriales adecuadamente activados por fusión alcalina. Adicionalmente, teniendo en cuenta que los procesos que involucran intercambio iónico resultan viables para eliminar metales pesados de efluentes líquidos, y encontrándose las zeolitas, entre los materiales que poseen capacidad de intercambiar cationes, se evaluó la capacidad de remoción de Cd⁺² de ambos materiales, estudiando su comportamiento en función de las condiciones de intercambio.

2. Experimental

2.1 Materiales

Para la síntesis de zeolita A, se utilizaron como materias primas el catalizador de FCC agotado (CAT) y ceniza volante (CV) provenientes de la refinería YPF de Ensenada y de la Central Termoeléctrica de San Nicolás, respectivamente, ambas radicadas en la provincia de Buenos Aires, Argentina.

El análisis por DRX de las cenizas volantes utilizadas en este trabajo confirmó la presencia de 17,2% p/p de mullita (Pdf N° 79-1457); 5,5% p/p de cuarzo (Pdf N° 46-1045); 1,5% p/p de hematita (Pdf N° 73-0603); 1,6% p/p de calcita (Pdf N° 86-2334) y 74,2% de una fase amorfa.

El análisis químico reveló la siguiente composición (% en peso): SiO₂ = 62,8; Al₂O₃ = 27,4; Na₂O = 0,8; Fe₂O₃ = 3,5; TiO₂ = 1,4; MgO = 1,6; K₂O = 0,7 y CaO = 1,8.

El catalizador agotado proporcionado por la unidad comercial, según el análisis por DRX, está constituido por zeolita Y, caolinita, una matriz aluminosilíceica y aglutinante (Ludox). Su

composición química porcentual en peso fue: $\text{SiO}_2 = 49,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 45,1$; $\text{Na}_2\text{O} = 1,4$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,7$; $\text{TiO}_2 = 1,0$; $\text{La}_2\text{O}_3 = 0,5$; $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,5$ y otros óxidos de metálicos = 0,3.

2.2. Pretratamiento de activación y síntesis hidrotérmica.

La ceniza volante y el catalizador de FCC agotado fueron sometidos a un pretratamiento de fusión alcalina con el fin de producir la adecuada activación de los residuos. De acuerdo a experiencias previas [12, 13], las condiciones de pretratamiento seleccionadas logran la obtención de una mezcla que resulta más fácilmente convertible en zeolita A. Ambos residuos se calcinaron utilizando Na_2CO_3 (Carlo Erba, p.a.) en una relación 50/50 (% p/p) a una temperatura de 800°C en aire estanco para ambos y un tiempo de 12 h para la ceniza volante y 2 h para el catalizador FCC agotado [12, 13]. El pretratamiento produjo la desaparición de las fases originalmente presentes en los residuos, dando lugar a la formación de nefelina (Pdf N° 19-1176) y low carneigeita (Pdf N° 11-0221) [12, 13]. Luego, las muestras pretratadas se colocaron en contacto con la mezcla de activación en un reactor. Se utilizaron cantidades apropiadas de NaOH (Carlo Erba p.a.), NaAlO_2 y agua desionizada para obtener la mezcla de reacción. Cada muestra se mezcló con un agitador magnético y se envejecieron a temperatura ambiente durante 48 h. La reacción se llevó a cabo en estufa a 100°C durante 6 h. Los productos sólidos fueron acondicionados y secados a 110°C .

Tabla 1. Clasificación de las muestras sintetizadas

Muestra	Residuo	Residuo/carbonato de sodio (% p/p)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
ZACV	CV	50/50	800
ZACAT	CAT	50/50	800

2.3. Caracterización fisicoquímica

Las fases cristalinas de los productos de síntesis fueron determinadas por difracción de rayos X utilizando un equipo Philips 3020 (40 kV, 20 mA, radiación $\text{Cu K}\alpha$ y filtro de Ni).

La morfología y el tamaño de partícula de los productos se observaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un equipo Philips 505 para la muestra ZACV y un equipo JEOL JSM-7600F para la muestra ZACAT.

2.4. Proceso de intercambio

Los materiales sintetizados, ZACV Y ZACAT, se ensayaron como intercambiadores catiónicos para la retención de cationes Cd²⁺. El intercambio iónico se realizó agregando 1 y 3 g de muestra sólida a 1000 ml de una solución de CdCl₂H₂O (Biopack, p.a.), conteniendo aproximadamente 40 y 135 ppm de Cd²⁺, con agitación continua. Considerando como tiempo cero el momento inicial de contacto sólido/solución, se tomaron muestras a diferentes tiempos. Estas muestras se filtraron y la concentración de cadmio en los líquidos se determinó por espectroscopía de absorción atómica (AA). El pH bajo agitación continua fue medido para cada uno de los diferentes ensayos a 25°C.

3. Resultados

En la Fig. 1 se observan los difractogramas correspondientes a los productos ZACV y ZACAT luego de 6 h de reacción.

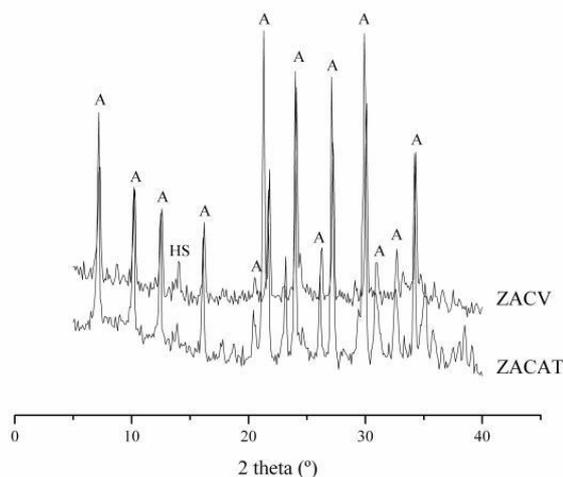


Figura 1. Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras ZACV Y ZACAT (A = zeolita A, HS = hidroxisodalita)

Los difractogramas presentados en la Fig. 1 muestran picos característicos de la zeolita A para los productos ZACV Y ZACAT. La conversión en fases zeolíticas es apreciable, presentando altos porcentajes de zeolita tipo A (LTA) (Pdf N° 89-8015) para ambas muestras y una pequeña cantidad de hidroxisodalita (Pdf N° 11-0401).

La morfología y tamaño de partícula de los productos obtenidos luego de la síntesis hidrotérmica se muestran en las Fig. 2 y Fig. 3.

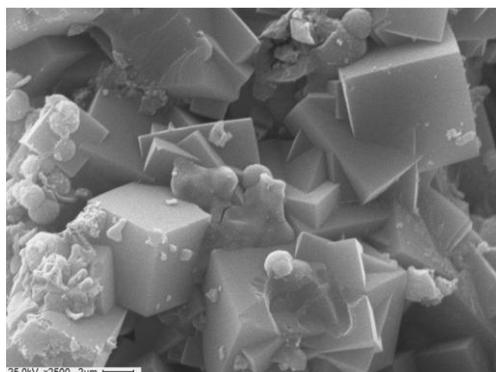


Figura 2. Micrografía SEM correspondiente al producto ZACV, X2500

Se detectó un crecimiento de cristales cúbicos sobre la superficie de las partículas de ambas muestras, las cuales conservaron su forma esférica original. Ambos productos mostraron la morfología cúbica característica de la zeolita A. El tamaño de los cristales zeolíticos para la síntesis realizada con ceniza volante fue de aproximadamente de 2,5-3 μm. En el caso del catalizador de FCC agotado, la medida de arista fue aproximadamente de 1 μm.

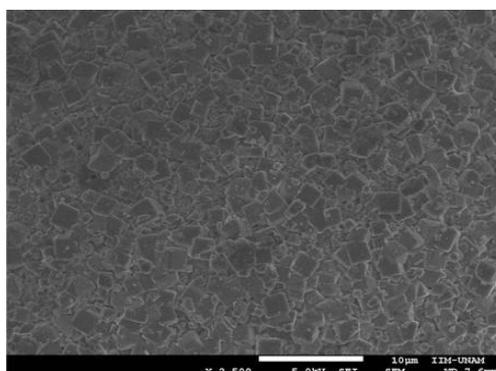


Figura 3. Micrografía SEM correspondiente al producto ZACAT, X2500

Las Tablas 2 y 3 muestran la evolución de la concentración de cadmio en la fase líquida usando los sólidos ZACV y ZACAT, para 1 g y 3 g en contacto con una solución de 40 mg.L⁻¹ y 135 mg.L⁻¹ de Cd⁺².

Para el caso del material zeolítico ZACV (Tabla 2), los ensayos realizados produjeron una abrupta disminución de la concentración del catión en la solución del batch de intercambio inmediatamente al comienzo del ensayo. Así, transcurrido 1 minuto de ensayo, pudo observarse que la concentración del catión en el líquido de la suspensión que se tomó como muestra para realizar la determinación por AA fue muy baja. Este hecho podría fundamentarse por el aumento del pH que se produjo al incorporar el sólido zeolitizado en el *batch* de síntesis, ya que a valores de pH mayores a 8 se produce la precipitación del Cd⁺² como Cd(OH)₂.

Tabla 2. Valores de concentración de Cd⁺² (mg.L⁻¹) en la fase líquida usando ZACV a T = 25°C.

Tiempo (min)	C _i = 40 mg.L ⁻¹		C _i = 135 mg.L ⁻¹	
	S/L = 1	S/L = 3	S/L = 1	S/L = 3
	C _f (mg.L ⁻¹)			
0	38,42	37,18	127,60	125,50
1	0,41	0,80	0,97	0,94
5	0,39	0,30	0,96	0,74
20	0,35	0,20	0,85	0,65
60	0,32	0,17	0,76	0,54
120	0,29	0,15	0,56	0,45
150	0,27	0,09	0,48	0,37
1440	0,26	0,05	0,40	0,09

*C_i = concentración inicial de Cd⁺² S/L=relación sólido-líquido *C_f= concentración final

Para todos los ensayos utilizando ZACV, la remoción del catión Cd⁺² para el caso de la zeolita A obtenida a partir de la ceniza volante luego de 24 h de intercambio, fue del orden del 99%.

Comparando la efectividad de las relaciones S/L, se observa en la Tabla 2, que el incremento de la relación S/L desde 1 a 3 para cada concentración estudiada no produjo variación significativa de los valores de Cd⁺² remanentes, ya que todos los mismos resultaron muy bajos. En los ensayos en los que se utilizó la relación S/L=3 el valor remanente del catión en la solución a las 24 horas de ensayo resultó menor al límite permitido por [14].

Cuando se utilizó el material rico en zeolita A ZACAT (Tabla 3), los ensayos realizados a 135 mg.L⁻¹, con relaciones S/L = 1 y 3, evidenciaron un comportamiento menos eficiente en el proceso de remoción que el observado para la muestra ZACV. Las variaciones de las relaciones S/L (Tabla 3) para una misma concentración inicial, tampoco ejercieron una influencia significativa sobre la remoción del catión Cd⁺². Con respecto a las concentraciones

bajo estudio, se observó una remoción total para $C_i = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ y del 98% para los ensayos para $C_i = 135 \text{ mg.L}^{-1}$.

Tabla 3. Valores de concentración de Cd^{+2} (mg. L^{-1}) en la fase líquida usando ZACAT a $T = 25^\circ\text{C}$.

Tiempo (min)	$C_i = 40 \text{ mg.L}^{-1}$		$C_i = 135 \text{ mg.L}^{-1}$	
	S/L = 1	S/L = 3	S/L = 1	S/L = 3
	C_f	C_f	C_f	C_f
	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})	(mg.L^{-1})
0	41	39,06	132	128
1	2,97	2,25	9,7	7,9
5	2,90	1,94	6	5
20	2,13	1,75	4,8	3,6
60	1,45	1,47	3,5	2,9
120	0,72	1,1	3,1	2,9
150	-	-	2,7	2,1
1440	-	-	2,4	2,1

* C_i = concentración inicial de Cd^{+2} *S/L=relación sólido-líquido * C_f = concentración final

*- Valor por debajo del límite de detección

4. Conclusiones

Los sólidos sintetizados demostraron una elevada capacidad de intercambio catiónico, por lo que se infiere que pueden eliminar el Cd^{+2} presente en aguas residuales. La efectividad en la remoción podría estar asociada a fenómenos de hidrólisis y cambios de coordinación de las especies, unidos a los procesos de adsorción, intercambio y precipitación que probablemente ocurren y que producen que el proceso global de eliminación sea el resultado de la suma de todos estos procesos individuales. La elevada eficiencia obtenida en la remoción de Cd^{+2} indicaría que sería posible utilizar estos materiales para la purificación de aguas contaminadas con cadmio. Este producto, al estar constituido mayoritariamente por una estructura zeolítica, por extensión podría utilizarse además para la retención de todos los cationes pesados o radiactivos que sean selectivamente intercambiados y fijados por una zeolita LTA.

5. Referencias

- [1] K. Fei, L.G. Qiu, Y.P. Yuan, F.M. Peng, X. Jiang, A.J. Xie, Y.H. Shen, J.F. Zhu, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 196, 36-43.
- [2] C.F. Wang, J.S. Li, L.J. Wang, X.Y. Sun, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 155, 58-64.
- [3] H. Cho, D. Oh, K. Kim, *Journal of Hazardous Materials B*, **2005**, 127, 187-195.
- [4] W. Letzsch, Global demand for catalytic technology increases, *Fuel Hart Energy Pub.*, **2014**.
- [5] I.A. Acar, M.U. Atalay, *Fuel*, **2016**, 180, 97-105.
- [6] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and catalysis*. Wiley, Federal Republic of Germany, **2010**.
- [7] K. Al-Jabri, M. Baawain, R. Taha , Z.S. Al-kamyani, K. Al-Shamsi, A. Ishtieh, *Construction and Building Materials* **2013**, 39, 77–81.
- [8] Y. Morozov, A.S. Castela, A.P.S. Dias, M.F. Montemor, *Cement and Concrete Research*, **2013**, 47, 1-7.
- [9] T. Aldahri, J. Behin, H. Kazemian, S. Rohani, *Fuel*, **2016**, 182, 494–501.
- [10] A.M. Cardoso, M.B. Horn, L.S. Ferret, C.M. N. Azevedo, M. Pires, *Journal of Hazardous Materials*, **2015**, 287, 69–77.
- [11] M. Visa, *Powder Technology*, **2016**, 294, 338–347.
- [12] J.D. Monzón, A.M. Pereyra, M.S. Conconi, E.I. Basaldella, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2017**, 5, 1548-1553.
- [13] M.R. Gonzalez, A.M. Pereyra, P. Bosch, G. Fetter, V.H. Lara, E.I. Basaldella, *Journal of Materials Science*, **2016**, 51, 5061-5072.
- [14] Resolución 336 de la Autoridad del Agua. Poder Ejecutivo de la Provincia de Buenos Aires, **(2003)**.11