

6. APLICACIONES AMBIENTALES

Dado que hasta el momento, la bibliografía consultada referente a las potenciales aplicaciones de zeolitas sintetizadas a partir de cenizas volantes como intercambiadores iónicos en el tratamiento de aguas residuales se basaba únicamente en ensayos que utilizaban soluciones sintéticas (Larosa et al., 1992, Shigemoto et al., 1992, Kolousek et al., 1993, Singer y Berggaut, 1995, Shih et al., 1995, Querol et al., 1995, 1997a y 1999 y Berggaut y Singer, 1996), paralelamente a los objetivos de extracción y síntesis, nos planteamos la evaluación de potenciales aplicaciones ambientales utilizando matrices reales.

Por tanto, se ha estudiado las potenciales aplicaciones como intercambiadores iónicos de los materiales zeolíticos obtenidos en este trabajo en los siguientes campos:

- ❑ Inmovilización de metales en los suelos contaminados de Aznalcóllar.
- ❑ Retención de metales en aguas de los pozos del área afectada por el vertido tóxico de Aznalcóllar.
- ❑ Retención de metales en aguas del río Tinto, uno de los ríos de Europa con mayor carga en metales pesados.

Además, aprovechando la propiedad de las zeolitas para actuar como tamices moleculares, dada su capacidad para adsorber moléculas gaseosas dentro de su estructura, en esta sección se ha estudiado también, la posible aplicación como purificadores de efluentes gaseosos para la adsorción de contaminantes tales como SO_2 y NH_3 . En este caso se han utilizado mezclas sintéticas de gases.

6.1. INMOVILIZACIÓN DE METALES

El 25 de Abril 1998, el río Guadiamar (afluente del río Guadalquivir) sufrió una inundación con lodos piríticos procedentes de la ruptura de una presa de una de las dos balsas mineras de la empresa Bolidén Apirsa. Esta balsa se ubica en Aznalcóllar (Sevilla, Sur de España), a unos 60 km al norte del Parque Nacional de Doñana. Como consecuencia de este vertido, un área de 40 km de longitud y 0.5 km de amplitud (siguiendo los valles de los ríos Agrio y Guadiamar) se cubrió por una capa de 3 a 30 cm de lodo pirítico. El volumen del vertido se estimó en $2 \times 10^6 \text{ m}^3$ de lodo pirítico (Grimalt et al., 1999, Palanques et al., 1999, Domènech, 2001).

La mina está situada en la Franja Pirítica que se extiende desde el centro del sur de España hasta Portugal. Los trabajos de minería de la zona utilizan un proceso en el que el mineral se muele, se lava, y después del tratamiento con varios reactivos, los sulfuros metálicos de interés se separan de la pirita, generando grandes volúmenes de residuos ácidos. Estos

residuos están constituidos por lodos de pirita húmedos que son generalmente depositados en una balsa.

Los lodos piríticos están compuestos principalmente por un material pulvulento pirítico (el 95 % de las partículas están en la fracción < 15 µm, Querol et al., 1999a) y altos contenidos en elementos con potencial impacto ambiental, tales como Zn, Pb, As, Cu, Sb, Co, Tl, Bi, Cd, Ag, Hg y Se. La variación de estas concentraciones a lo largo del río Guadiamar era muy pequeña, con la excepción de Pb, Ag, Sb, y Bi, para los cuales sus contenidos aumentaron progresivamente río abajo (Alastuey et al., 1999).

En un breve espacio de tiempo se produjo una extensa costra blanca de sulfatos, debido a la oxidación de sulfuros y a la evaporación intensa de soluciones intersticiales que fluyeron hacia la superficie por acción capilar. Esta costra contenía altas concentraciones de Fe, Zn, Cd y Cu, y bajos niveles en As y Pb (Alastuey et al., 1999; García-Sánchez et al., 1999; Cabrera et al., 1999 y Simón et al., 1999). La degradación de esta costra juega un papel importante en la contaminación del suelo debido a la gran acidez del mismo y la alta movilidad de los elevados contenidos de metales pesados.

Inmediatamente después del accidente el Ministerio de Medio Ambiente de España y la Junta de Andalucía empezaron la actividades de recuperación del suelo afectado con el fin de:

- ❑ Reducir al mínimo el potencial impacto debido a la rápida lixiviación de los metales.
- ❑ Evitar que el lodo potencialmente tóxico se re-movilizará durante las lluvias de otoño.

La extracción del lodo pirítico se realizó principalmente durante la temporada seca (Junio-Septiembre) mediante un gran número de trabajadores y maquinaria. Después de las tareas de recuperación se detectó una contaminación persistente en los suelos de algunas áreas debido a la presencia de lodo remanente y mezclado con el suelo, y a la oxidación parcial del mismo.

La fitoremediación fue una de las estrategias que se adoptaron para la recuperación final de estos suelos, lo que requería inmovilizar estos metales y evitar así los procesos de lixiviación y la consiguiente contaminación de aguas subterráneas. Para facilitar este proceso se estudió la posibilidad de la inmovilización de estos metales con los materiales zeolíticos sintetizados a escala de planta piloto, a partir de cenizas volantes.

6.1.1. Metodología

6.1.1.1. Material zeolítico y dosificación

Los productos zeolíticos se añadieron en diferentes dosificaciones en las parcelas seleccionadas de Vicario (Sanlúcar la Mayor, Sevilla, Figura 6.1), y se mezclaron manualmente con los 25-35 cm superficiales de suelo (Figuras 6.2 y 6.3).

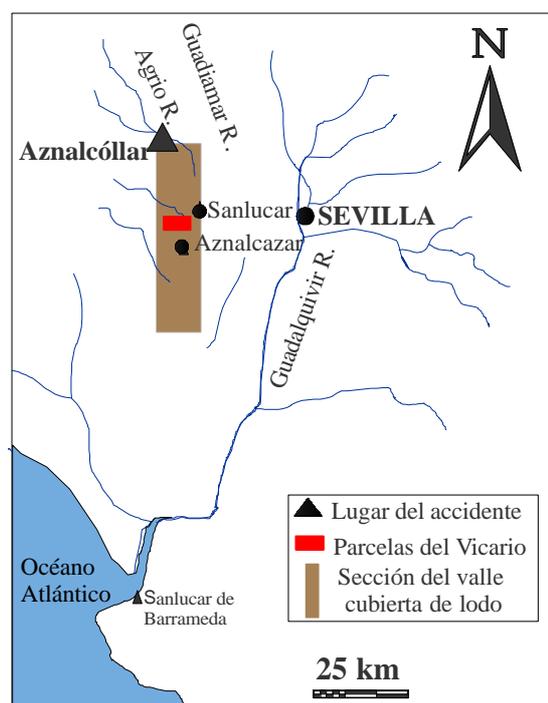


Figura 6.1. Localización de las parcelas experimentales en Vicario (Sanlúcar la Mayor, Sevilla).

La aplicación de los diferentes productos zeolíticos se realizó en dos períodos diferentes. En Abril de 1999 se aplicó el material zeolítico obtenido a partir de la ceniza de Teruel (NaP1-TE, véanse condiciones de síntesis en Querol et al., 2001b) en tres parcelas (Tabla 6.1 y Figuras 6.2 y 6.3). En una de ellas mezclado con hidróxido de Fe, para intentar inmovilizar posibles fracciones solubles de As. El 12 de Diciembre de 1999 se realizó la segunda dosificación, esta vez con el producto zeolítico obtenido a partir de la ceniza de Narcea (NaP1-NA, véanse condiciones de síntesis en capítulo 5), en cuatro parcelas (Tabla 6.1 y Figura 6.2).

Debido principalmente a la mayor proporción de fase vítrea en la ceniza de Narcea con respecto a la de Teruel, el contenido en NaP1 era 45 y 55%, con valores de CIC de 2.2 y 2.7 meq/g, para los productos NaP1-TE y NaP1-NA, respectivamente.

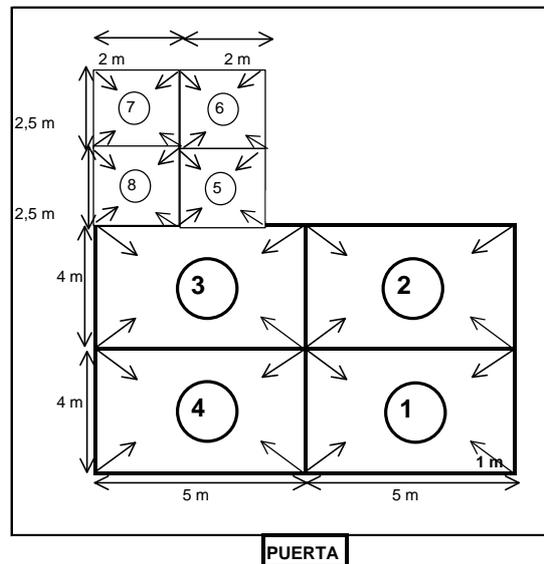


Figura 6.2. Esquema de la distribución de las parcelas experimentales; véanse parámetros de dosificación en Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Dosificaciones de cada tipo de zeolita añadidas a las parcelas consideradas.

Fecha de dosificación: Abril de 1999				
Zeolita: NaP1-TE				
Parcela	área	kg zeolita	kg Fe	Tm/ha
1.	20 m ²	30		15
2.	20 m ²	50		25
3.	20 m ²		20	10
4.	20 m ²	20	10	5 (Fe)+10 (NaP1-TE)
Fecha de dosificación: Diciembre de 1999				
Zeolita: NaP1-NA				
Parcela	área	kg zeolita		Tm/ha
5.	5 m ²	27		54
6.	5 m ²	18		36
7.	5 m ²	9		18
8.	5 m ²	13.5		27



Figura 6.3. Aspecto de las parcelas durante la dosificación de material zeolítico realizada el 29 de Abril de 1999.

6.1.1.2. Muestreo

Con posterioridad a la dosificación de material zeolítico, se realizaron 6 muestreos en las parcelas en diferentes fechas con el fin de estudiar la evolución del grado de inmovilización de los diferentes metales de interés ambiental. Las fechas de muestreo fueron las que se describen a continuación:

17/05/1999: se muestrearon las parcelas 1 a 4 y un blanco.

25/06/1999: se muestrearon las parcelas 1 a 4 y un blanco.

30/09/1999: se muestrearon las parcelas 1 a 4 y un blanco.

27/04/2000: se muestrearon las parcelas 1 a 4 y 5 a 8, y un blanco (muestra 9).

23/03/2001: se muestrearon las parcelas 1 a 4 y 5 a 8, y un blanco (muestra 9).

05/10/2001: se muestrearon las parcelas 1 a 4 y 5 a 8, y un blanco (muestra 9).

6.1.1.3. Tratamiento de las muestras

Los muestreos se realizaron mediante la recogida de muestras en transectos en diagonal para obtener una muestra representativa de cada parcela. Seguidamente, las muestras se cuartearon para obtener una cantidad de muestra menor y homogénea (Figura 6.4).



Figura 6.4. Muestreo en diagonal de cada parcela y homogeneización mediante un cuarteador, que permite tomar una muestra pequeña y homogénea (5 de Octubre del 2001).

Las muestras de suelo con material zeolítico y el blanco de referencia (suelo contaminado sin zeolitas) se disgregaron con mazas de goma y se tamizaron ($< 220 \mu\text{m}$) siguiendo los procedimientos habituales en geoquímica de suelos. Las muestras resultantes se digirieron completamente en medio ácido siguiendo el procedimiento diseñado por Querol et al. (1995). Además, a una fracción de cada muestra se le aplicó un ensayo de lixiviación (procedimiento DIN 38414-S4) para determinar los niveles de metales extraíbles con agua y, compararlos con los contenidos totales de cada elemento.

Las soluciones obtenidas de la digestión ácida y de los tests de lixiviación se analizaron por medio de ICP-MS y por ICP-AES en los laboratorios del *Institut de Ciències de la Terra "Jaume Almera"* del CSIC y en los *Serveis Científic-Tècnics* de la Universitat de Barcelona, respectivamente. Además, se determinó el pH y la conductividad en las soluciones obtenidas a partir de los experimentos de lixiviación.

6.1.2. Resultados

En el caso de suelo contaminado sin adición de zeolita (blanco, muestra 9) se observó que los elementos relacionados con el vertido pirítico, eran fácilmente lixiviables. Así, en la muestra de referencia (9), perteneciente al muestreo del 27 de Abril del 2000, los porcentajes de extracción obtenidos para estos elementos fueron: 58% Zn, 45% Cd, 34% Co, 11% Ni y 9% Cu (Tabla 6.2 y Figura 6.5). A modo de ejemplo, en la Tabla 6.2 se

indican los valores de conductividad, pH, contenido total y lixiviable en mg/kg de elementos mayores y traza en las muestras obtenidas en el muestreo del 27 de Abril del 2000.

Tabla 6.2. Conductividad (en $\mu\text{S/cm}$), pH, contenido total y lixiviable, en mg/kg, de elementos mayores y traza en las muestras obtenidas en el muestreo del 27/04/2000. Tm/ha: dosificación en toneladas de zeolita añadidas por hectárea de suelo.

	BLK		NaP1-TE						NaP1-NA							
	Total	Lix	Contenido total			Lixiviado			Contenido total				Lixiviado			
Tm/ha	0	0	10	15	25	10	15	25	18	27	36	54	18	27	36	54
cond		2000				2200	1360	870					2650	3100	3400	2650
pH		3.5				3.9	7.4	7.5					3.3	3.8	3.9	7.2
Al	60179	110	60969	61716	65657	33	7	7	65148	62863	66287	70296	601	82	119	1
Ca	12331	3133	13442	13250	15170	3920	2396	1154	13107	14583	14911	15562	3703	4683	4371	2255
Fe	39702	38	43907	34349	36485	2	7	5	47919	43191	45980	44053	18	5	6	4
Mg	5409	231	5392	5246	6162	179	119	89	6114	6176	6553	6866	346	370	330	229
Mn	635	154	707	666	827	145	12	2	620	756	707	873	131	211	148	37
Na	15188	80	15203	15873	15949	79	202	291	15947	16292	17287	17949	309	1295	2463	2417
P	341	1	421	343	388	1	1	2	397	427	441	474	1	1	1	1
S	10625	3560	9456	4406	3559	4041	2146	1126	14566	12515	13248	9002	5374	6178	6735	4030
As	107	0.2	104	51	46	0.1	0.1	0.2	152	114	118	96	0.1	0.1	0.1	0.1
Ba	276	0.3	328	306	320	0.2	0.2	0.1	348	340	357	387	0.1	0.1	0.1	<0.1
Cr	51	<0.1	57	55	60	<0.1	<0.1	<0.1	65	60	65	71	0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Pb	261	0.1	311	181	165	<0.1	0.1	<0.1	422	400	372	328	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sr	99	1.8	115	111	125	3.3	2.1	1.7	113	111	116	127	0.9	2.9	3.0	2.0
V	68	<0.1	86	58	73	<0.1	<0.1	<0.1	82	60	62	68	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cd	1	0.5	1	1	1	0.4	<0.1	<0.1	2	2	2	2	0.7	0.5	0.5	<0.1
Co	10	3.3	11	11	13	2.2	<0.1	<0.1	11	12	13	16	3.3	4.2	3.5	0.1
Cu	97	8.8	103	64	72	2.7	0.4	0.2	144	117	125	114	11.0	3.2	2.3	0.3
Ni	18	1.9	21	20	23	1.6	0.2	0.1	21	22	23	25	2.7	2.6	2.3	0.1
Zn	260	151	283	197	241	110	0.5	0.3	302	400	366	387	107	139	98	1.1

Los resultados obtenidos demuestran que la aplicación de los materiales zeolíticos descritos actúa reduciendo considerablemente la movilidad de estos elementos a partir de una cierta dosis. En el caso de la zeolita NaP1-TE, ya en el primer año, se obtuvieron porcentajes de extracción < 1 % para Cd, Co, Cu, Ni, y Zn con dosificaciones de zeolita bajas (15 y 25 Tm/ha). Por tanto, la aplicación de una dosificación relativamente baja de zeolita (15 Tm zeol/ha de suelo) permite obtener una inmovilización óptima para dichos metales, tras períodos de 1 año. En las parcelas dónde se dosificó el material zeolítico NaP1-NA se obtuvieron resultados similares después de 4 meses, pero en este caso para

obtener el mismo grado de inmovilización eran necesarias dosificaciones más altas (54 Tm zeol/ha). En la Figura 6.5 se representa el porcentaje extraíble (% lixiviable en agua de un elemento respecto a su contenido total en la muestra) de las muestras recolectadas en Abril del 2000, en función de la dosificación y tipo de zeolita añadida.

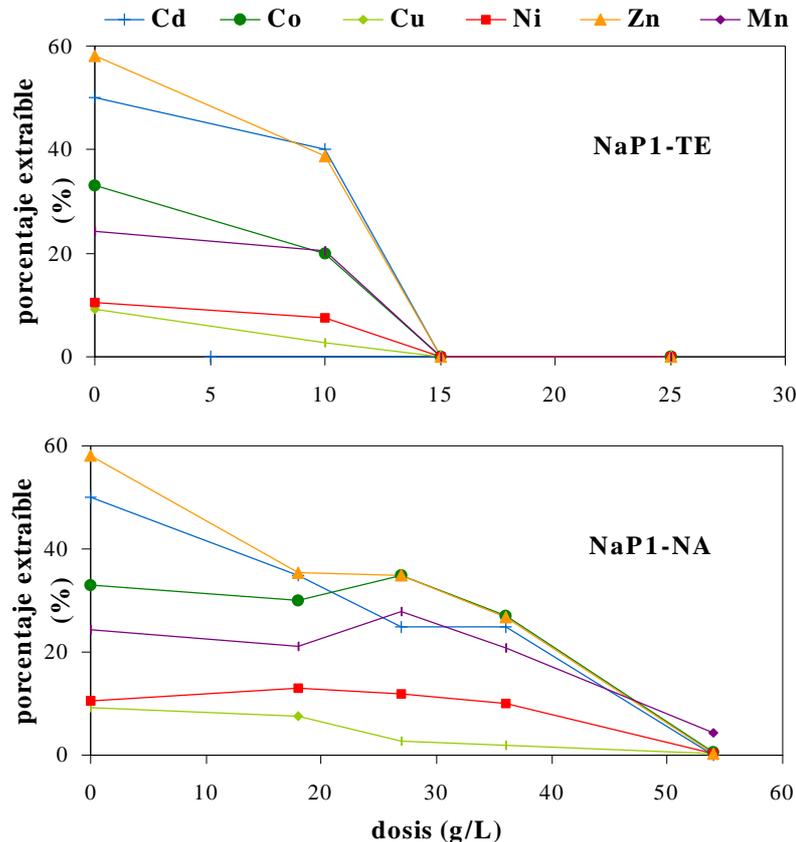


Figura 6.5. Porcentaje extraíble respecto a la dosificación de cada tipo de zeolita añadida para el muestreo del 27/04/2000 (1 año y 4 meses después de la dosificación del material zeolítico NaP1-TE y NaP1-NA, respectivamente).

Otro dato relevante de este estudio, desde el punto de vista de la calidad del material zeolítico, fue demostrar que las impurezas ó elementos con potencial impacto ambiental procedentes del material zeolítico, tales como As, Ba, Cr, Pb, Sr y V, no se lixivian en los experimentos realizados en matrices reales, incluso a pH ácidos (Tabla 6.2).

Además, tal y como se muestra en la Tabla 6.2, el pH incrementó al aumentar la dosificación de zeolita, de manera que este incremento de pH podía inducir a la precipitación de algunos metales. En el caso de la adición de 15 y 25 toneladas/hectárea con el material zeolítico NaP1-TE, el pH aumentó de 3.5 a 7.4 y 7.5, respectivamente y mostró una disminución de la conductividad de 2000 a 1360 y a 870 $\mu\text{S}/\text{cm}$,

respectivamente. Por tanto, teniendo en cuenta la diferencia significativa entre pH y conductividades iónicas, se podría esperar que los posibles procesos de precipitación tuvieran lugar preferentemente en la parcela con 25 toneladas/hectárea. Sin embargo, estudios sobre la contaminación en Zn^{2+} y Cu^{2+} en el estuario del Guadalquivir (Palanques et al., 1999), demuestran que incluso a pH 8, Zn^{2+} y Cu^{2+} permanecían en solución. De manera que parece obvio pensar que, con la dosis de 15 toneladas/hectárea, predomina el proceso de intercambio iónico respecto al de precipitación, al menos para Zn^{2+} y Cu^{2+} . Por otro lado, cuatro meses después de la adición del material zeolítico NaP1-NA, únicamente se evidenció un incremento significativo del pH (de 3.5 a 7.2) en la parcela con la dosis de zeolita más alta (54 toneladas/hectárea, Tabla 6.2). En este caso la conductividad también incremento (de 2000 a 2650), por lo que podrían descartarse posibles procesos de precipitación.

Los resultados del muestreo realizado en Marzo del 2001 (1.5 y 2 años después de la adición de NaP1-TE y NaP1-NA, respectivamente) mostraron la misma reducción de la movilidad que el año anterior, para todos los elementos estudiados, exceptuando el Cd. El porcentaje extraíble de Cd en la parcela de referencia pasó del 50 al 30 %, para el primer y segundo año, respectivamente (Figura 6.6).

Debido al mayor contenido en zeolita y a la mayor CIC del material NaP1-NA cabía esperar una mayor eficacia en la inmovilización de metales respecto al producto NaP1-TE. Teniendo en cuenta que en Abril de 1999 se llevó a cabo la dosificación de las parcelas con zeolita NaP1-TE y en Diciembre de 1999 la de las parcelas con zeolita NaP1-NA, en el muestreo de Abril del 2000, el tiempo de actuación era 1 año y 4 meses para los productos NaP1-TE y NaP1-NA, respectivamente. Por tanto, la menor eficiencia del producto NaP1-NA respecto al material NaP1-TE podría ser, en principio, atribuible al tiempo de reacción necesario para la inmovilización de los metales. Las campañas de muestreo posteriores (23 de Marzo y 5 de Octubre del 2001) mostraron las mismas eficiencias de inmovilización que en el anterior muestreo (Figura 6.6). De manera que la actuación del material zeolítico ya se había completado durante los primeros meses y se dedujo que el tiempo de actuación no era un factor determinante en los procesos de inmovilización.

Tal y como se muestra en la fotografía de la Figura 6.7 (realizada durante el muestreo de Marzo del 2001) las parcelas experimentales con adición de material zeolítico mostraron un crecimiento de la vegetación suficientemente significativa si se compara con las parcelas de referencia (sin adición de zeolita). Además de la inmovilización de metales pesados, el efecto tampón que realiza el producto zeolítico (disminuyendo la acidez del suelo), también contribuye al desarrollo de un substrato que favorece la aparición de la vegetación.

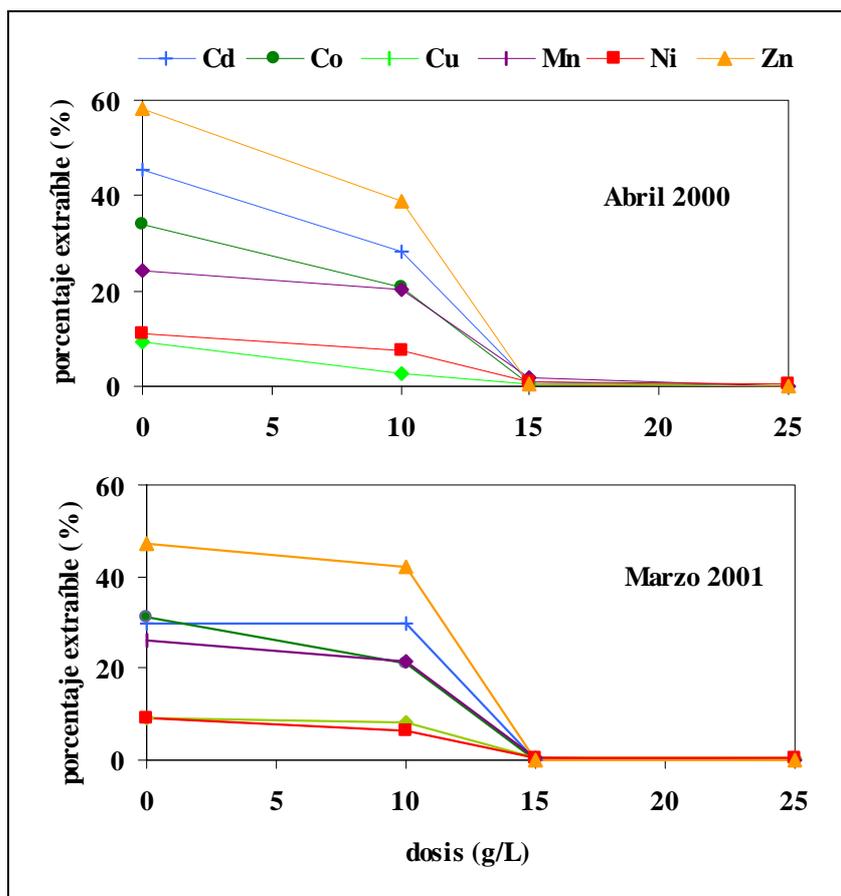


Figura 6.6. Porcentaje extraíble respecto a la dosificación de NaPI-TE, 1 y 2 años después de la siembra.



Figura 6.7. Crecimiento de plantas en las parcelas experimentales con adición de material zeolítico (NaPI-TE y NaPI-NA).

Con el fin de determinar la causa de la menor eficiencia encontrada por el material NaP1-NA, en el última campaña, se realizó un muestreo en superficie, que permitió evidenciar que la causa era la heterogeneidad de la distribución del material zeolítico ocasionada por una dosificación defectuosa en las parcelas pequeñas con NaP1-NA (Figura 6.8).



Figura 6.8. Distribución heterogénea del material zeolítico hallada en las parcelas con NaP1-NA.

6.2. RETENCIÓN DE METALES EN AGUAS

La aplicación potencial de zeolitas con elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC) sintetizadas a partir de cenizas volantes en la retención de contaminantes en aguas ha sido ampliamente estudiada (Kolousek et al., 1993; Catalfamo et al., 1994; Singer y Berggaut, 1995; Berggaut y Singer, 1996; Lin y His, 1995; Park y Choi, 1995; Amrhein et al., 1996; Suyama et al., 1996; Patane et al., 1996a y 1996b; Lin et al., 1998; Querol et al., 2001a). De todos estos estudios se deduce que existe una competición considerable entre los cationes en solución para ocupar los sitios de intercambio en las zeolitas (Querol et al., 1999b). Consiguientemente, la composición de la matriz de la solución a tratar juega un papel importante en la eficiencia de intercambio entre el contaminante y una zeolita determinada. Así, en el tratamiento de soluciones residuales urbanas y ácidas con altos contenidos en Fe^{3+} ó Ca^{2+} se puede reducir apreciablemente la CIC de amonio o metales pesados (Juan et al., 2002).

En la presente tesis, los ensayos de tratamiento de aguas se han centrado en la aplicación de materiales zeolíticos obtenidos en capítulos anteriores, en la purificación de aguas ácidas procedentes de actividades mineras (río Tinto) y de dos pozos contaminados por el vertido tóxico de Aznalcóllar (Figura 6.9), ambas localizadas en suroeste de España. Estas aguas se han seleccionado por sus altas concentraciones en CaSO_4 y metales tales como

Fe, Al, Zn, Mn, Cu, Pb, Cd. Cabe esperar, que los iones Ca^{2+} y metálicos competirán para intercambiarse por el Na^+ de las zeolitas.

6.2.1. Metodología

6.2.1.1. Materiales

Se escogieron diferentes materiales zeolíticos para este estudio a fin de comparar la eficiencia de cada uno de ellos y se compararon con zeolitas comerciales de referencia suministradas por I.Q.E S.A. Los materiales zeolíticos empleados para estos experimentos fueron los siguientes:

- Un material zeolítico sintetizado a partir de los extractos de sílice de la ceniza de Meirama y del agua residual de la planta de anodizado de aluminio (ALUMET I). Este material presentaba una pureza del 97 % en material zeolítico (con una proporción del 50:50 de zeolita A y X, referenciada como A/X-ME(V)) y una capacidad de intercambio iónico de 4.7 meq/g. En el capítulo 4 se detallan las condiciones de síntesis de este producto, así como los análisis realizados sobre el producto final.
- Un material zeolítico sintetizado a escala de planta piloto por conversión directa a partir de la ceniza volante de Narcea (denominado NaP1-NA), con una capacidad de intercambio catiónico de 2.7 meq/g. En el capítulo 5 se detallan las condiciones de síntesis de este producto, así como los análisis realizados sobre el producto final.
- Tres zeolitas comerciales A, X, NaP1 (denominadas A-IQE, X-IQE y NaP1-IQE, respectivamente), con capacidades de intercambio catiónico de 5.4, 4.3 y 5.0, respectivamente. Las Figuras 4.1 y 5.1 muestran la morfología y el espectro de DRX de estas zeolitas.

Las muestras de agua con altas concentraciones en metales pesados fueron las siguientes:

- Dos muestras de agua, que se denominaron 70 y 71, procedentes de dos pozos de riego del valle Guadiamar (Figura 6.9). Estos dos pozos se inundaron con el lodo pirítico durante el vertido de Aznalcóllar (Manzano et al., 1999). Por tanto, el agua de estos dos pozos era ácida y presentaban diferente grado de concentración en metales pesados:
 - El agua del pozo 70 estaba altamente contaminada y tenía un pH de 2.6.
 - El agua del pozo 71 presentaba unas concentraciones inferiores en metales y un pH de 3.7.

- También se experimentó con agua del río Tinto muestreada en las proximidades de Niebla (Huelva, Figura 6.9). El agua del río Tinto también presenta un pH ácido (pH 2.5), con elevados contenidos en Fe^{3+} , Al^{3+} y otros elementos, como consecuencia de los lixiviados de escombreras mineras y afloramientos naturales de la cabecera del río.



Figura 6.9. Localización de la toma de muestras de las aguas de estudio (pozos 70, 71 y río Tinto).

6.2.1.2. Tratamiento de aguas

Para estudiar la posible competición iónica entre Ca^{2+} y los metales pesados, se realizó un estudio preliminar utilizando Ca^{2+} como catión mayoritario y concentraciones inferiores de Cu^{2+} y Zn^{2+} . Estos experimentos consistieron en agregar diferentes dosificaciones de zeolita a unas soluciones sintéticas que contenían 200 mg/L de Cu^{2+} y Zn^{2+} y diferentes concentraciones de Ca^{2+} (entre 200 y 1000 mg/L). Las zeolitas utilizadas para este experimento fueron las zeolitas comerciales A-IQE, X-IQE y NaP1-IQE, además del material zeolítico NaP1-NA. Las alícuotas de 100 mL de cada solución se mezclaron en agitación continua durante 30 minutos en recipientes de PVC a temperatura ambiente con diferentes dosis de zeolita (5, 10, 20 y 30 g/L).

Finalmente, las pruebas de descontaminación se realizaron con las muestras de agua de los pozos 70 y 71 y del río Tinto, con diferentes dosis de zeolitas. Las zeolitas seleccionadas para estas experimentaciones fueron: A-IQE, NaP1-NA, A/X-ME(V) y una mezcla (que contenía el 80 % en peso de NaP1-NA y el 20 % en peso de zeolitas A-IQE). Para estos experimentos se mezclaron alícuotas de 500 mL de cada muestra de agua con diferentes dosis de material zeolítico (entre 5-40 g/L). Estos ensayos se realizaron por duplicado a temperatura ambiente con agitación continua durante 30 minutos. Al final de cada

experimento las muestras se filtraban para los respectivos análisis químicos. El mismo procedimiento se aplicó para el control de las muestras originales (dosis de zeolita = 0), pero en este caso se realizaron 4 determinaciones. La Tabla 6.3 muestra la desviación estándar relativa para los análisis realizados a estas muestras de agua sin tratar. La mayoría de elementos mostraron desviaciones estándar < 10 %, únicamente las determinaciones de B, Cr, Mo, Sb y V mostraron una desviación estándar < 18 %, especialmente en las muestras que presentaban concentraciones bajas de estos elementos (< 60 µg/L).

Tabla 6.3. Desviación estándar relativa (en %) obtenidas para análisis repetidos de elementos mayoritarios y trazas realizados sobre las aguas de estudio.

Elemento	% Desviación Estándar Relativa		
	Pozo 70	Pozo 71	Tinto
Al	3.3	3.0	2.4
B	15.9	5.9	9.9
Ca	4.9	5.5	3.1
K	3.4	2.4	4.2
Mg	2.5	2.8	2.1
Na	5.9	4.6	1.7
Cu	4.3	6.4	2.3
Fe	9.2	4.6	4.2
Mn	4.9	4.9	2.8
Zn	5.0	3.5	1.7
S	2.2	2.5	2.3
Si	3.9	2.8	4.6
As	10.3	7.4	5.9
Cd	4.8	5.1	0.5
Co	9.1	6.4	2.9
Ni	6.6	5.4	6.4
Pb	1.8	8.2	7.7
Tl	5.0	9.5	8.6
Cr	14.2	2.3	13.7
Mo	11.5	12.0	8.9
Sb	17.2	16.8	17.8
U	1.4	6.1	14.8
V	11.6	2.2	16.2

Las concentraciones en elementos mayoritarios y traza de las aguas, antes y después de tratamiento con zeolitas, se determinaron por ICP-AES (en los *Serveis Científic-Tècnics* de la Universitat de Barcelona) e ICP-MS (en los laboratorios del *Institut de Ciències de la Terra “Jaume Almera”* del CSIC). El estudio analítico se centró en estudiar una amplia gama de elementos con el fin de controlar los siguientes factores:

- ❑ La eficiencia de las pruebas de descontaminación para los elementos mayoritarios y traza.
- ❑ El balance iónico entre el Na^+ liberado de la zeolita y el resto de cationes mayoritarios y traza se estudió, en las pruebas de retención de metales, para evaluar el predominio de procesos de intercambio frente al de precipitación.
- ❑ La posible lixiviación de elementos procedentes de las cenizas volantes durante las pruebas de descontaminación.

6.2.1.3. Ensayos de lixiviación de los productos zeolíticos

Se realizaron ensayos de lixiviación de los productos sintetizados con el fin de estudiar si dichos productos pueden atrapar, y posteriormente liberar posibles impurezas extraídas de las cenizas volantes, conjuntamente con la sílice. Estos ensayos de lixiviación se realizaron siguiendo la norma DIN 38414-S4, que consiste en la lixiviación de 100g de material sólido (peso en seco) con 1 L de agua destilada en un envase de 2 L durante 24 horas con agitación continua. Posteriormente la mezcla se filtra y se analiza el lixiviado. Las condiciones de este ensayo de lixiviación no son extrapolables a las condiciones en aplicaciones reales de estos productos zeolíticos principalmente, porque las matrices reales que se pretenden descontaminar presentan valores de pH ácidos. Por ello, se comparará la movilidad de las posibles impurezas lixiviables de los productos obtenidos por conversión directa y síntesis de productos puros, siguiendo la norma DIN 38414-S4 y movilidad real en matrices reales bajo pH ácido.

6.2.2. Resultados

Como las zeolitas de I.Q.E. seleccionadas para este estudio se comercializan para la retención de Ca^{2+} en detergentes, el primer objetivo fue realizar unas pruebas de competición iónica para estudiar si estas zeolitas podían retener metales de matrices acuosas con elevados contenidos en Ca^{2+} . Los resultados de estas pruebas (Tabla 6.4) demostraron que todos los tipos de materiales zeolíticos utilizados para este estudio tenían mayor afinidad para los metales Zn^{2+} y Cu^{2+} que para el catión mayoritario (Ca^{2+}). De manera que, las soluciones que contenían 200 mg/L de estos metales pesados y hasta 1000 mg/L de Ca^{2+} tratadas con todas las zeolitas estudiadas, redujeron el contenido de metales por debajo de 0.5 mg/L, dejando todavía hasta 637 mg/L de Ca^{2+} en la solución. Por tanto, este experimento demostró que con la adición de material zeolítico pueden extraerse estos metales pesados incluso de soluciones que presentan altas concentraciones de Ca^{2+} . Por último, estos experimentos demostraron que la capacidad de intercambio de las zeolitas A-

IQE y NaP1-IQE era superior que la de la zeolita X-IQE. Por tanto, la zeolita X no se utilizó en posteriores experimentos.

Tabla 6.4. Resultados de las pruebas de competición iónica en soluciones con 200 mg/L de Cu^{2+} y Zn^{2+} para cada tipo de zeolita.

	dosis zeolita (g/L)	Cu^{2+} (200 mg/L)					Zn^{2+} (200 mg/L)				
		concentración (mg/L)			intercambio (meq/g)		concentración (mg/L)			intercambio (meq/g)	
		Ca	Cu	Na	Ca+Cu	Na	Ca	Zn	Na	Ca+Zn	Na
A-IQE											
500 mg/L Ca	0	492	207	<0.1			501	208	<0.1		
500 mg/L Ca	5	145	<0.1	545	4.8	4.8	120	1	591	4.9	5.0
500 mg/L Ca	10	5	<0.1	715	3.1	3.1	3	<0.1	747	3.0	3.1
1000 mg/L Ca	0	984	209	<0.1			1006	201	<0.1		
1000 mg/L Ca	5	598	<0.1	577	5.3	5.1	583	2	620	5.2	5.3
1000 mg/L Ca	10	205	<0.1	1026	4.5	4.4	195	<0.1	1112	4.5	4.7
NaP1-IQE											
500 mg/L Ca	0	492	207	<0.1			501	208	<0.1		
500 mg/L Ca	5	164	4	504	4.6	4.4	134	32	547	4.9	4.9
500 mg/L Ca	10	2	<0.1	707	3.1	3.1	2	<0.1	721	3.1	3.1
1000 mg/L Ca	0	984	209	<0.1			1006	201	<0.1		
1000 mg/L Ca	5	610	16	519	4.9	4.5	571	68	579	4.9	4.9
1000 mg/L Ca	10	217	1	1002	4.5	4.4	168	10	1070	4.6	4.5
X-IQE											
500 mg/L Ca	0	492	207	<0.1			501	208	<0.1		
500 mg/L Ca	5	240	11	409	3.8	3.6	192	31	449	4.1	3.8
500 mg/L Ca	10	13	<0.1	681	2.9	2.9	16	2	672	3.1	3.0
1000 mg/L Ca	0	984	209	<0.1			1006	201	<0.1		
1000 mg/L Ca	5	701	26	444	3.9	3.8	660	59	484	4.2	4.2
1000 mg/L Ca	10	353	4	835	3.5	3.4	357	19	862	3.8	3.8
NaP1-NA											
500 mg/L Ca	0	492	207	<0.1			501	208	<0.1		
500 mg/L Ca	5	376	27	268	2.4	2.4	348	21	324	2.7	2.8
500 mg/L Ca	10	198	1	481	2.0	2.0	164	<0.1	541	2.3	2.4
1000 mg/L Ca	0	984	209	<0.1			1006	201	<0.1		
1000 mg/L Ca	5	864	19	270	2.5	2.5	831	26	351	2.7	3.0
1000 mg/L Ca	10	637	1	524	2.3	2.2	572	<0.1	628	2.7	2.8

Antes de realizar las pruebas de retención de metales con los diferentes productos zeolíticos sintetizados a partir de cenizas volantes se realizaron unos ensayos de lixiviación siguiendo la norma DIN 38414-S4 sobre los productos A/X-ME(V) y NaP1-NA. Los resultados de estos ensayos (Tabla 6.5) demostraron una movilidad de impurezas mucho mayor en el caso del material NaP1-NA que para A/X-ME(V), exceptuando el caso del Al^{3+} . Los niveles de Al^{3+} lixiviable relativamente superiores para A/X-ME(V) se deben probablemente a la presencia de aluminato sódico en exceso, procedente de la solución de

Alumet utilizada para la síntesis de A/X-ME(V). La movilidad de muchos de los elementos procedentes de la zeolita A/X-ME(V) tales como As, Cr, Mo, Se y V, era realmente baja < 0.1 mg/kg (Tabla 6.5). Ello demuestra que estos elementos no son fijados en la síntesis de zeolitas a partir de extractos de sílice de cenizas de carbón. Por el contrario, los ensayos de lixiviación de NaP1-NA muestra fracciones solubles de 16.8, 2.1, 1.6 y 0.6 mg/kg para As, Cr, Mo y Se, respectivamente. Ello se debe a que estos elementos residuales de la ceniza volante original, no fueron extraídos en su totalidad durante el proceso de conversión directa. De modo que, la movilidad de los elementos del material NaP1-NA con respecto a A/X-ME(V) es la siguiente (Tabla 6.5):

- ❑ > de 120 veces superior para V, Cr, P, As y Sb (282, 181, 165, 160 y 126 respectivamente).
- ❑ Alrededor de 65 veces mayor para Mo y K.
- ❑ Entre 5-18 veces mayor para la mayoría de elementos (Ca, Cd, Ge, Li, Na, Ni, Rb, S, Se, Sn, Sr y U).
- ❑ Entre 2 y 4 veces superior para B, Co, Cs, Cu, Fe, Si, Tl y Zn.
- ❑ El resto de elementos muestran la misma movilidad en ambos productos zeolíticos.

Tabla 6.5. Resultados de los tests de lixiviación siguiendo la norma estandarizada DIN 38414-S4 sobre los productos zeolíticos A/X-ME(V) y NaP1-NA.

mg/kg	NaP1-NA	A/X-ME(V)	Factor	mg/kg	NaP1-NA	A/X-ME(V)	Factor
			NaP1-NA/A/X-ME(V)				NaP1-NA/A/X-ME(V)
Al	4.0	688.2	-	As	16.87	0.11	160
B	6.9	2.6	3	Ba	0.07	0.06	1
Ca	38.7	6.5	6	Be	<0.1	<0.1	1
Cd	0.7	0.1	10	Bi	0.01	0.01	1
Cu	0.1	0.1	2	Co	0.01	<0.01	3
Fe	2.0	1.3	2	Cr	2.09	0.01	181
K	1119.5	17.5	64	Cs	0.05	0.01	4
Mg	<1	<1	1	Ga	<0.1	<0.1	1
Mn	<1	<1	1	Ge	0.08	0.01	12
Na	15823.8	2748.7	6	Li	0.39	0.02	16
Ni	0.7	<0.1	>7	Mo	1.65	0.03	65
P	164.7	<1	>165	Pb	<0.1	<0.1	1
S	305.0	37.0	8	Rb	1.82	0.10	18
Si	1770.7	709.1	2	Sb	0.54	<0.01	>5
Ti	0.9	0.5	2	Se	0.62	<0.01	>6
V	21.8	0.1	282	Sn	0.01	<0.01	>1
Zn	1.2	0.6	2	Sr	0.17	0.02	9
				Sr	0.21	0.03	8
				Tl	0.04	0.02	2
				U	0.50	0.11	5
				Zr	0.03	0.04	1

Dado que estos materiales zeolíticos se van a utilizar en el tratamiento de aguas ácidas, a continuación se discutirá además de la retención de metales de las aguas ácidas residuales, la movilidad de los elementos procedentes del material zeolítico en medio ácido.

Las dosis del material zeolítico empleado para las pruebas de retención de metales de las aguas de los pozos 70 y 71 y del río Tinto oscilaron entre 5 y 40 g/L, dependiendo del grado de contaminación del agua de estudio. Los materiales zeolíticos utilizados seleccionados para estos ensayos fueron NaP1-NA, A-IQE, A/X-ME(V), y la mezcla de zeolita NaP1-NA / A-IQE (80 / 20%). La mezcla de material zeolítico se empleó por las siguientes razones:

- ❑ Evaluar la vulnerabilidad o durabilidad de las zeolitas ricas en Al en medios ácidos.
- ❑ Descontaminar las muestras de agua con la menor la cantidad de material zeolítico que contiene restos de cenizas volantes. De este modo, se reducen las concentraciones de elementos lixiviables (As, Cr, Mo, U y V) de NaP1-NA, procedentes de la fracción residual de ceniza volante de Narcea.
- ❑ Mejorar la eficiencia de la dosis de zeolita NaP1-NA, adicionando el 20 % en peso de zeolita A-IQE. La hipótesis de este estudio es que el uso de un producto que contiene una proporción alta de zeolita NaP1 con una fracción alcalina de partículas de cenizas volantes pueden contribuir al incremento del pH creando así un medio más favorable para el intercambio iónico. En este tipo de zeolitas la capacidad de intercambio alcanza su máxima eficiencia en condiciones neutras ó ligeramente alcalinas (Lin y His, 1995).

Los primeros experimentos se realizaron con el material zeolítico NaP1-NA para diferentes dosis (5, 10, 20, 30 y 40 g/L, Tabla 6.6 y Figura 6.10). Los resultados evidenciaron una reducción importante en las concentraciones de Zn, Cu y Cd con dosis de 30 g/L en la muestra del pozo 70 (Tabla 6.6 y Figura 6.10). El pH de la solución aumentó de 2.6 a 6.8, para la dosis de zeolita mayor (40 g/L). La Tabla 6.6 y Figura 6.10 muestran que la dosificación más apropiada para la retención de metales del agua # 70 es entre 30 y 40 g/L. Utilizando las dosis más altas las concentraciones de los contaminantes se redujeron de 174 a 0.2 mg Zn /L, de 74 a 6 mg Mn /L, y de 400 a < 0.1 mg Cd /L. También se alcanzó una reducción importante en las concentraciones de otros metales tales como Co, Ni y Sr. La dosis de 10 g/L fue suficiente para reducir las concentraciones de Al a 0.1 mg/L, de Fe y Cu < 0.1 mg/L, y de Pb < 0.1 µg/L, mientras que el resto de metales pesados estaban todavía presentes en concentraciones apreciables (0.5 mg Co/L, 0.3 mg Ni/L y 0.08 mg Cr/L). La diferente afinidad de intercambio para los metales pesados es el resultado de la competición iónica entre los elementos mayoritarios y trazas para reemplazar el Na⁺ de la zeolita NaP1. Sin embargo, la precipitación de fases sólidas (que puede mejorar la eficiencia de intercambio, como se mostrará más adelante) puede contribuir también decisivamente a reducir la carga metálica de las aguas. A partir de una evaluación

cualitativa de los resultados obtenidos, se obtuvo el siguiente orden de retención para los cationes estudiados, sin evaluar si domina o no el intercambio iónico frente a los procesos de precipitación: $\text{Fe}^{3+}=\text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}=\text{Tl}^{+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+}=\text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Por lo tanto, estos metales pueden extraerse eficientemente de soluciones con altas concentraciones en Ca con material zeolítico, pero debido al intercambio iónico, el contenido en Na^{+} del agua tratada aumentó de 54 a 489-1100 mg/L, según la dosificación de zeolita. Además, las concentraciones de Cr, V, Mo y As aumentaron como consecuencia de la lixiviación de las partículas de ceniza volante del material zeolítico. No obstante, los niveles de estos elementos permanecieron por debajo de 0.4, 0.07, 0.07 y 0.1 mg/L, respectivamente para la dosis de 40 g/L. También se observó un ligero aumento en las concentraciones de Sb y U (de 10 a 28 y 33 $\mu\text{g}/\text{mg}$, respectivamente).

Los experimentos realizados con la zeolita comercial A-IQE y el material zeolítico sintetizado a partir de los extractos de sílice de la ceniza de Meirama (A/X-ME(V), Tabla 6.6 y Figura 6.10) mostraron altas eficiencias de extracción para los metales pesados con dosis de producto zeolítico mucho más bajas. De manera que, con dosis de 20 y 30 g/L de A-IQE y A/X-ME(V), respectivamente, se obtenía el mismo rendimiento de extracción de metales que con 40 g/L de NaP1-NA. Los valores de pH alcanzados fueron de 8.5 y 7.1. La concentración de Na^{+} aumentó hasta 1414-1475 mg/L para las dosis apropiadas de A-IQE y A/X-ME(V), respectivamente. En estos casos, las concentraciones en B, Cr, V, As, Mo y U del agua tratada no aumentaron. Consiguientemente, se puede afirmar que, el aumento de estos elementos en el experimento realizado con NaP1-NA es consecuencia de la lixiviación de las partículas de la ceniza de Narcea, y que estos elementos no son fijados a la síntesis de A/X-ME (V) a partir de extractos de sílice de las cenizas.

Los resultados obtenidos con la muestra del pozo 71 (Tabla 6.7 y Figura 6.11) fueron similares a los del pozo 70, pero como en el caso del pozo 71 el grado de contaminación en metales era inferior, la dosis de zeolita necesaria para alcanzar el mismo rendimiento de extracción de metales fue mucho menor. De manera que, después de tratar esta muestra con dosis de 10, 7.5 y 5 g/L de NaP1-NA, A/X-ME(V) y A-IQE, respectivamente, ya se redujeron los contenidos de metales a unos niveles de aceptables (<3.0 mg Al/L, <0.4 mg/L de Mn y Zn, <0.1 mg/L de Cu y Fe, <1 μg Pb/L y <0.1 μg Cd/L, Tabla 6.7). El contenido en alguno de los elementos derivados del lixiviado de la ceniza de Narcea era relativamente alto, en función de la dosis de zeolita utilizada. Así, las concentraciones en As, Cr y V alcanzaron valores de 0.16, 0.08 y 0.10 mg/L, mientras que las concentraciones en Mo y U permanecieron en 18 y 3 $\mu\text{g}/\text{L}$, respectivamente. Este diferente comportamiento se debe al aumento de la alcalinidad (hasta pH 8), que favorece el lixiviado selectivo del primer grupo de elementos. Como se mostrará más adelante, este problema se resuelve utilizando una mezcla de zeolitas. En el caso de la muestra del pozo 71, no se detectaron

diferencias importantes entre los niveles de concentración de agua tratada con 10 g/L de A-IQE y NaP1-NA. El aumento de las dosis de zeolitas A-IQE y A/X-ME(V) causaron un aumento del pH hasta 10.1 y 7.6, respectivamente. Simultáneamente, las concentraciones de Al aumentaron probablemente como consecuencia de la disolución de una fracción del material zeolítico a pH 10 (Cama et al., 2001 a y b). En cambio, este aumento en la concentración de Al no se observaba en el tratamiento con NaP1-NA ni con A/X-ME(V), probablemente debido a la mayor estabilidad de estos productos en condiciones alcalinas. De todas maneras, debido a la dosis tan baja (5 g/L) de A-IQE requerida para tratar el agua del pozo 71 la concentración de Al se mantuvo en 1 mg/L.

Los resultados del tratamiento del agua del río Tinto (Tabla 6.8 y Figura 6.12) fueron significativamente diferentes a los de los pozos 70 y 71, debido a las altas concentraciones en Fe^{3+} y Al^{3+} en estas aguas (444 y 112 mg/L, respectivamente). Por tanto, estas concentraciones elevadas de estos dos cationes podrían reducir la eficiencia del intercambio iónico para el resto de metales. La disminución tan brusca en la concentración de Fe^{3+} con la dosificación de zeolita más baja (Figura 6.12) puede ser debida tanto a la mayor afinidad del Fe^{3+} , como a posibles procesos de precipitación de hidróxidos. Estos experimentos mostraron que las dosis de zeolita necesarias para la descontaminación del agua del río tinto eran 20, 20 y 10 g/L de NaP1-NA, A/X-ME(V) y AIQE, respectivamente. Los contenidos de Co^{2+} y Ni^{2+} solo se redujeron ligeramente con altas dosis de NaP1-NA, pero alcanzaron una reducción considerable con A/X-ME(V) y A-IQE. La concentración final de Na^+ de las muestras tratadas alcanzó valores de 800 y 1100 mg/L para las dosis de zeolita adecuadas, y el pH permaneció relativamente bajo (4.6 y 6.2).

En todos los experimentos, la adición de material zeolítico comporta un incremento del pH. Este aumento del pH puede dar lugar a la superación del producto de solubilidad de algunos hidróxidos metálicos u otras especies insolubles. Por tanto, es importante determinar si la disminución en la concentración de metal se debe a un proceso de intercambio catiónico o bien a un fenómeno de precipitación. El equilibrio entre el Na^+ liberado y la disminución de los cationes totales de las muestras de los pozos 70 y 71 (Tabla 6.6 y 6.7) indican que el intercambio catiónico es el proceso dominante en estos experimentos. En cambio, la muestra del río Tinto mostró un exceso de cationes principalmente para las dosis de zeolitas más bajas. Debido a la elevada concentración en Fe^{3+} que presenta esta muestra (444 mg/L) la desproporción entre el equilibrio de Na^+ con el resto de cationes, sugiere la posible precipitación del Fe^{3+} . Según los índices de saturación calculados con el código geoquímico PHREEQC (Parkhurst, 1995), la precipitación en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorfo y jarosita-Na ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), podría explicar la disminución en la concentración de Fe^{3+} en estos casos (Tabla 6.8). Los valores negativos del índice de saturación indican que la solución está subsaturada y que el sólido tiende a disolverse, contrariamente, los valores positivos indican una tendencia a la

precipitación, y los valores próximos a 0 sugieren que la solución está en el equilibrio con el sólido.

Aunque las dosis de NaP1-NA necesarias para extraer la mayor parte de la carga metálica de las aguas del río Tinto sean altas, las concentraciones de elementos lixiviables de las cenizas volantes, especialmente V y As, son bajas. Ambos As y V forman aniones en el rango de trabajo de pH, por tanto su disminución no puede atribuirse a los procesos de intercambio catiónico. La disminución de los contenidos en As no puede ser atribuida a la formación de scorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) porque no se alcanza la saturación de la solución (Tabla 6.8). Algunos autores han atribuido la extracción de arsénico de una solución a la adsorción sobre superficies de hidróxido de hierro amorfo (Dzombak, y Morel, 1990) y silicatos (Manning y Goldberg, 1997) o al reemplazamiento del azufre en la estructura de la jarosita (Dzombak, y Morel, 1990, Domènech, 2001). La formación de jarosita justificaría también la disminución simultánea del Fe, Pb y As en el agua tratada (Scott, 1987). No existen fases equivalentes conocidas para V, pero estudios recientes demuestran que arseniatos y vanadatos pueden precipitar simultáneamente de las cenizas volantes en condiciones alcalinas y altas concentraciones en Ca (Querol, 2001a).

Los experimentos de retención de metales con la mezcla NaP1-NA / A-IQE (80 / 20 %) se realizaron para reducir la dosis necesaria de zeolita. A su vez, se minimizó el impacto de los elementos lixiviables de la ceniza de Narcea en la calidad del agua, cuando se utilizaban altas dosis de zeolita para extracción de metales en las 3 muestras. En la muestra del pozo 70, la aplicación mezcla NaP1-NA / A-IQE no mostró una reducción importante en la dosis respecto a los experimentos realizados con NaP1-NA. De manera que, la concentración de metales resultante de la dosis de 25 g/L de la mezcla era comparable al de 30 g/L (Tabla 6.6). En cambio, se apreció una reducción más significativa en la muestra del pozo 71 con 10 g/L para NaP1-NA a 5 g/L de la mezcla (Tabla 6.7). La aplicación de la mezcla en la muestra del río Tinto también mostró una reducción importante en la dosis de zeolita (de 30 g/L con NaP1-NA a 10-12.5 g/L con la mezcla de NaP1-NA / A-IQE, Tabla 6.8). Utilizando la dosis de 12.5 g/L las concentraciones de Al, Zn, Cu y el resto de metales se redujo hasta 1.7 mg/L, 0.4 mg/L, 0.2 mg/L y <0.1 mg/L respectivamente. Como se ha citado anteriormente, los contenidos de elementos lixiviables de las cenizas volantes (As, B, Cr, V y Mo) en la muestra del río Tinto, era inferior en todos los casos de las muestras tratadas que en el agua original (Tabla 6.8). También se obtuvo una drástica reducción en el contenido de estos elementos en el agua tratada con la mezcla respecto al experimento con solamente NaP1-NA, en el caso de la muestra 71 (Tabla 6.7).

Tabla 6.6. Concentraciones de elementos mayoritarios y trazas en el tratamiento de las aguas del pozo 70 (Aznalcóllar) con material zeolítico. Las dosis son la cantidad de material zeolítico adicionado a las muestras de agua (g/L).

Pozo 70	NaP1-NA				A-IQE				A/X-ME (V)						80% NaP1-NA / 20%A-IQE -								
	10	20	30	40	10	20	30	40	5	7.5	10	15	20	25	30	5	7.5	10	12.5	15	20	25	
dosis (g/L)	2.6	5.4	6.1	6.5	6.8	6.5	7.8	8.5	8.8	4.0	4.4	5.0	5.8	6.3	6.6	7.1	5.1	5.7	6.0	6.2	6.4	6.5	7.1
pH	2.6	5.4	6.1	6.5	6.8	6.5	7.8	8.5	8.8	4.0	4.4	5.0	5.8	6.3	6.6	7.1	5.1	5.7	6.0	6.2	6.4	6.5	7.1
mg/L																							
Al	70	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.5	1.2	3.8	16.4	6.7	2.8	1.4	2.1	1.7	3.1	0.7	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
B	0.4	0.5	0.7	0.8	0.9	0.4	0.3	0.3	0.3	1.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5
Ca	541	393	253	149	84	141	21	4	0.3	420	335	256	118	51	29	18	502	426	375	325	266	184	124
K	5	47	65	75	95	5	3	2	2	8	7	8	9	8	9	9	28	32	38	40	42	50	53
Mg	260	241	235	221	198	215	52	6	0.8	235	216	200	163	116	87	59	261	250	257	253	238	234	216
Na	54	488	786	970	1093	994	1414	1544	1602	553	732	874	1133	1224	1410	1475	409	540	681	755	812	984	1060
Cu	3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.8	0.4	0.3	0.8	<0.1	0.2	<0.1	0.5	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Fe	11	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mn	74	60	39	20	6	18	1.7	0.2	<0.1	59	48	38	17	7	3	2	71	61	56	52	40	27	15
Zn	174	81	15	2.7	0.2	2.9	<0.1	<0.1	<0.1	89	57	33	7	3	1	1	141	84	57	38	22	8	3
SO ₄ ²⁻	1130	1132	1126	1143	1149	1163	1155	1163	1165	1112	1113	1109	1112	1054	1135	1133	1115	1093	1140	1134	1092	1127	1104
Si	50	25	22	21	19	13	3	1.6	1.5	85	77	75	64	45	42	37	43	28	27	25	22	19	17
µg/L																							
As	7	10	19	51	131	1	5	1	<0.1	4	2	3	3	2	2	1	6	4	4	5	6	8	18
Cd	398	59	11	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	38	18	9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	176	71	36	19	12	3	<0.1
Co	670	536	274	113	20	89	2	<0.1	<0.1	472	410	333	156	63	23	11	666	550	510	451	412	293	144
Ni	443	315	138	63	14	286	9	<0.1	<0.1	308	297	241	139	74	40	106	373	332	304	273	265	198	113
Pb	1516	<0.1	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Tl	46	2	<0.1	<0.1	<0.1	1	1	<0.1	<0.1	4	4	3	2	2	1	1	3	3	2	2	1	2	2
Cr	6	84	168	275	377	4	4	6	7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	38	53	74	80	92	120	145
Mo	5	18	36	53	71	6	11	7	6	<0.1	<0.1	1	1	<0.1	1	1	5	9	11	18	20	29	36
Sb	10	12	19	22	28	9	9	10	9	3	2	2	3	3	3	3	5	6	6	5	6	6	7
U	10	23	50	31	33	1	1	<0.1	2	6	5	4	2	1	1	1	5	3	3	4	6	8	14
V	6	14	31	43	70	8	6	5	3	2	2	3	2	2	3	2	4	5	8	9	13	18	24
<i>Intercambio catiónico entre Na⁺ y el resto de cationes (meq/g)</i>																							
Na ⁺	1.9	1.6	1.3	1.1	4.0	2.9	2.1	1.7	4.3	3.9	3.5	3.1	2.5	2.3	2.0	2.9	2.7	2.6	2.4	2.2	2.0	1.7	
Σ cationes	1.9	1.6	1.3	1.1	4.0	2.9	2.1	1.6	4.2	3.9	3.6	3.2	2.8	2.4	2.1	2.8	2.8	2.4	2.2	2.2	1.9	1.7	

Tabla 6.7. Concentraciones de elementos mayoritarios y trazas en el tratamiento de las aguas del pozo 71 (Aznalcóllar) con material zeolítico. Las dosis son la cantidad de material zeolítico adicionado a las muestras de agua (g/L).

Pozo 71	NaP1-NA				A-IQE					A/X-ME (V)						NaP1-NA/A-IQE			
	10	20	30	40	5	10	20	30	40	5	7.5	10	15	20	25	30	5	7.5	
dosis (g/L)	3.7																		
pH	8.0	8.8	9.1	9.4	8.1	9.0	9.6	9.9	10.1	6.1	6.5	6.9	7.2	7.4	7.5	7.6	7.4	8.0	
mg/L																			
Al	10	0.1	0.6	0.8	0.3	1.2	3.0	9.4	13.8	16.2	1.3	2.9	1.8	2.0	2.6	4.2	4.0	0.1	0.2
B	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.1	0.2	0.2	0.3	0.3	1.7	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Ca	297	50	11	4	1.8	12.9	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	60	21	8	2	1	1	0.4	134	66
K	15	40	41	43	51	6.6	2.1	2	1.6	2.4	10	7	6	5	5	4	4	29	29
Mg	37	24	6	1.3	0.3	11.7	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	20	11	6	1	0.4	0.5	0.2	34	30
Na	28	397	491	535	578	461	529	585	632	674	434	508	548	566	544	579	541	315	413
Cu	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Fe	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mn	7.4	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.3	0.4	0.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.4	0.6
Zn	16	0.4	0.2	0.2	<0.1	0.2	0.5	0.7	0.2	<0.1	0.6	0.2	0.3	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.3	0.1
SO ₄ ²⁻	365	367	369	372	374	369	374	373	375	374	360	362	369	361	344	361	330	358	363
SiO ₂	21	20	25	35	48	12	9	10	11	10	19	19	15	12	11	11	10	17	14
µg/L																			
As	5	159	425	719	1011	<0.1	1	2	3	3	1	2	2	4	5	6	11	19	52
Cd	46	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Co	69	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	14	3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	16	3
Ni	50	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	29	8	4	3	5	6	3	26	13
Pb	1306	<0.1	3	8	2	1	2	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Tl	21	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1	1	<0.1	1	1	1	1	1	1
Ba	32	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1	1
Cr	2	84	167	252	323	2	3	3	5	6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	29	42
Mo	3	18	34	53	67	3	3	3	3	4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	8	11
Sb	7	11	18	24	31	6	6	6	6	6	3	3	4	3	3	3	4	4	5
U	2	3	1	1	1	<0.1	1	1	2	4	<0.1	1	1	1	1	1	2	3	3
V	2	102	277	447	603	2	2	2	3	4	1	2	4	9	8	11	20	26	46
<i>Intercambio catiónico entre Na⁺ y el resto de cationes (meq/g)</i>																			
Na ⁺	1.6	1.0	0.7	0.6	3.8	2.2	1.2	0.9	0.7	3.5	2.7	2.2	1.5	1.1	1.0	0.7	2.4	2.3	
Σ cationes	1.5	0.9	0.6	0.5	3.6	2	0.9	0.6	0.5	3.3	2.6	2.1	1.4	1.1	0.8	0.7	2.3	2.2	

Tabla 6.8. Concentraciones de elementos mayoritarios y trazas en el tratamiento de la muestra de agua del río Tinto (Huelva) con material zeolítico. Las dosis son la cantidad de material zeolítico adicionado a las muestras de agua (g/L).

Río Tinto	NaP1-NA						A-IQE						A/X-ME (V)						80% NaP1-NA / 20%A-IQE -									
dosis (g/L)	5	7.5	10	15	20	30	1	2.5	5	7.5	10	15	5	7.5	10	15	20	25	30	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	
pH	2.5	3.3	3.7	4.0	4.3	4.6	5.5	3.4	3.8	4.2	5.2	5.6	6.1	3.6	3.8	4.0	4.6	5.2	5.6	6.2	3.9	4.1	4.9	5.5	5.7	5.9	6.1	6.4
mg/L																												
Al	112	153	119	77	14	2	2	254	137	8	0.8	1.4	1.5	115	75	40	4	4	1	1	157	18	0.9	1.1	1.7	2.0	3.4	3.4
B	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	2.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3
Ca	94	158	162	154	156	147	122	97	94	85	51	8	1	62	46	28	8	3	1.0	0.4	98	95	68	27	8	5	3	2
Mg	103	106	107	104	105	105	91	107	105	105	98	78	21	84	79	68	42	25	11	6	103	103	91	72	68	49	32	18
Na	46	339	434	518	691	839	1027	192	398	766	958	1056	1220	542	748	872	1043	1105	1162	1203	354	654	789	812	1006	1153	1103	1209
Cu	36	28	18	11	5	1.1	0.2	36	33	20	1.6	0.2	0.1	19	12	6	1.0	0.4	0.2	0.1	31	20	3.2	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1
Fe	444	3.8	3.3	2.4	3.1	4.1	3.3	3.7	0.6	0.2	1.5	1.6	0.8	0.9	0.5	0.3	0.2	0.9	0.3	0.1	0.8	0.8	2	1.6	1.5	1.2	2.2	2.9
Mn	11	11	11	11	10	8	4	12	12	11	8	1	0.1	8	6	4	1.3	0.5	0.2	0.1	11	11	9	3.2	0.7	0.3	0.2	0.1
Zn	54	51	48	42	33	20	3	55	54	50	12	0.5	0.1	35	25	15	2.8	0.8	0.3	1.1	53	50	25	2.5	0.4	0.2	0.2	0.1
SO ₄ ²⁻	884	843	848	817	833	886	911	840	759	803	859	882	910	746	790	777	791	803	823	840	782	761	775	673	833	911	838	889
SiO ₂	19	80	74	75	73	51	28	156	205	143	54	33	29	163	167	161	128	110	101	95	200	190	70	33	33	28	21	20
µg/L																												
As	955	5	10	10	5	7	8	1	<0.1	<0.1	4	7	3	9	6	4	2	3	4	2	7	6	10	9	7	6	11	12
Cd	186	126	73	12	<0.1	<0.1	<0.1	200	187	147	<0.1	<0.1	<0.1	103	56	21	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	150	122	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Co	751	784	804	788	720	627	236	765	765	755	586	49	2	603	475	360	113	34	7	3	820	809	660	288	24	9	5	2
Ni	316	349	353	360	342	320	188	324	327	328	311	224	65	217	185	169	92	40	17	11	344	352	307	210	174	111	71	49
Pb	240	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	97	37	1	<0.1	<0.1	<0.1	10	4	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Tl	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2	2	1	<0.1	1	1	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ba	14	10	4	3	<0.1	5	17	21	30	18	1	<0.1	<0.1	7	3	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cr	24	12	13	16	18	41	127	<0.1	<0.1	<0.1	3	2	<0.1	3	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2	1	1	6	8	12	20
Mo	13	10	6	8	7	16	16	5	5	6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Sb	17	12	13	11	11	13	11	10	9	9	<0.1	<0.1	<0.1	2	2	2	2	2	2	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
U	15	29	34	51	23	3	11	15	17	9	<0.1	<0.1	<0.1	7	6	5	2	1	1	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
V	54	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
<i>Intercambio catiónico entre Na⁺ y el resto de cationes (meq/g)</i>																												
Na ⁺	2.5	2.3	2.0	1.9	1.7	1.4	6.4	6.2	6.1	5.3	4.4	3.4	4.3	4.0	3.6	2.9	2.3	1.9	1.7	5.3	5.3	4.4	3.3	3.5	3.2	2.8	2.5	
Σ cationes	4.8	3.2	2.9	2.4	1.9	1.4	23.4	9.7	7.1	5.5	4.5	3.4	5.1	4.3	3.8	3.1	2.4	2.0	1.7	9.5	7.0	5.2	4.4	3.6	3.2	2.8	2.5	
<i>Índice de saturación</i>																												
Fe(OH) ₃ (a)	-1.4	-0.5	0.0	0.5	1.1	1.0	-1.0	-0.8	-0.7	1.3	1.7	1.9	-1.2	-1.1	-0.9	-0.2	1.0	0.9	1.1	-0.7	-0.3	1.1	1.6	1.8	1.9	2.4	2.7	
jarosita-Na	0.4	1.4	2.0	3.0	3.7	3.7	0.2	-0.3	-0.6	2.7	2.8	1.9	-0.5	-0.5	-0.4	0.0	2.0	0.7	-0.9	0.1	0.1	2.9	2.6	2.7	2.5	3.2	3.5	
scorodita	-1.3	-0.5	-0.3	-0.4	0.0	0.0	-1.7	-3.0	-3.3	-0.7	-0.4	-1.2	-1.2	-1.4	-1.6	-1.9	-1.0	-1.4	-2.4	-1.0	-1.0	-0.1	-0.3	-0.5	-0.7	-0.2	-0.2	

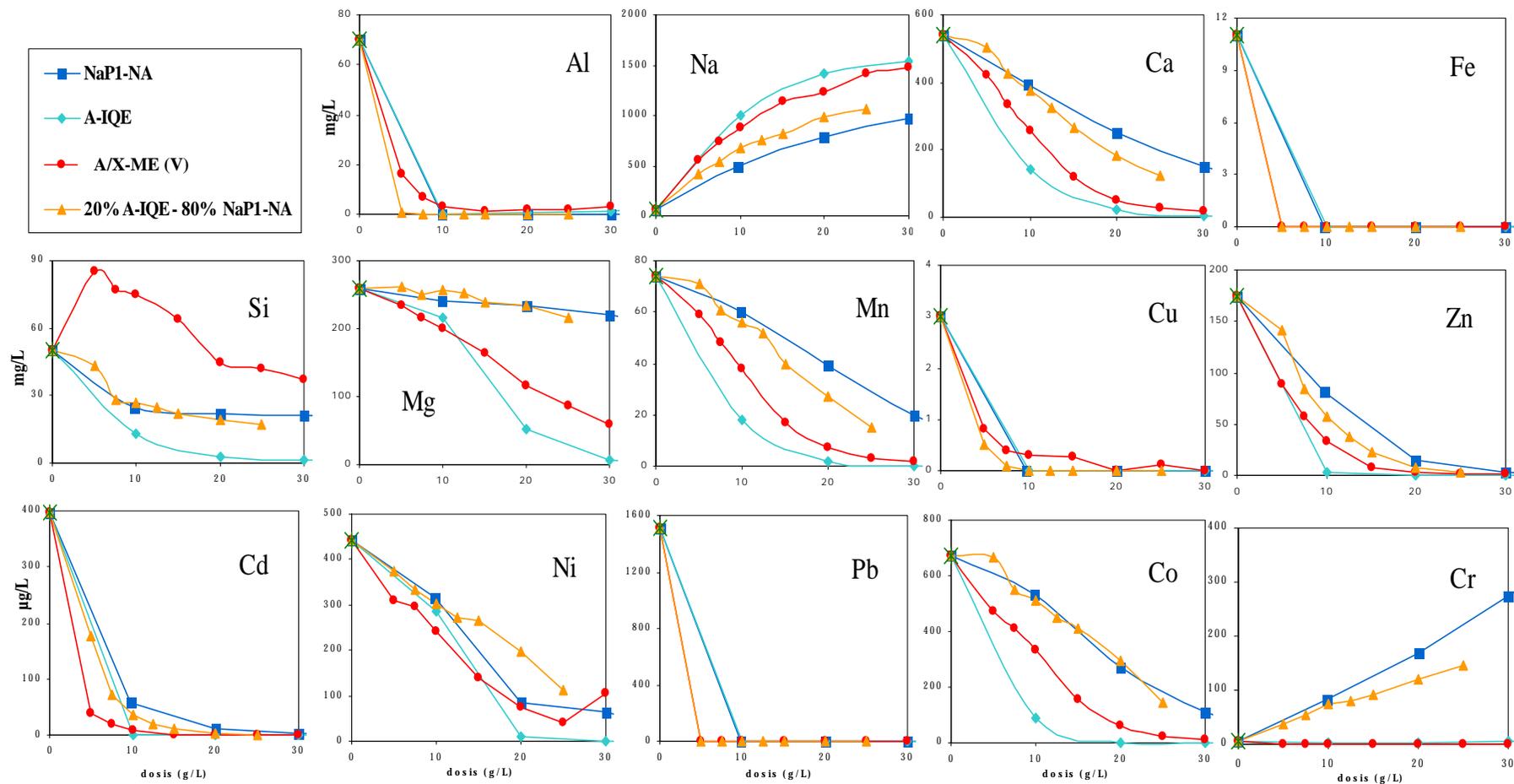


Figura 6.10. Evolución de la concentración de algunos elementos (en mg/L ó µg/L, como se indica) en la muestra de agua del pozo 70 (Aznaicóllar, España), en función de la dosis de zeolita (expresada en g/L).

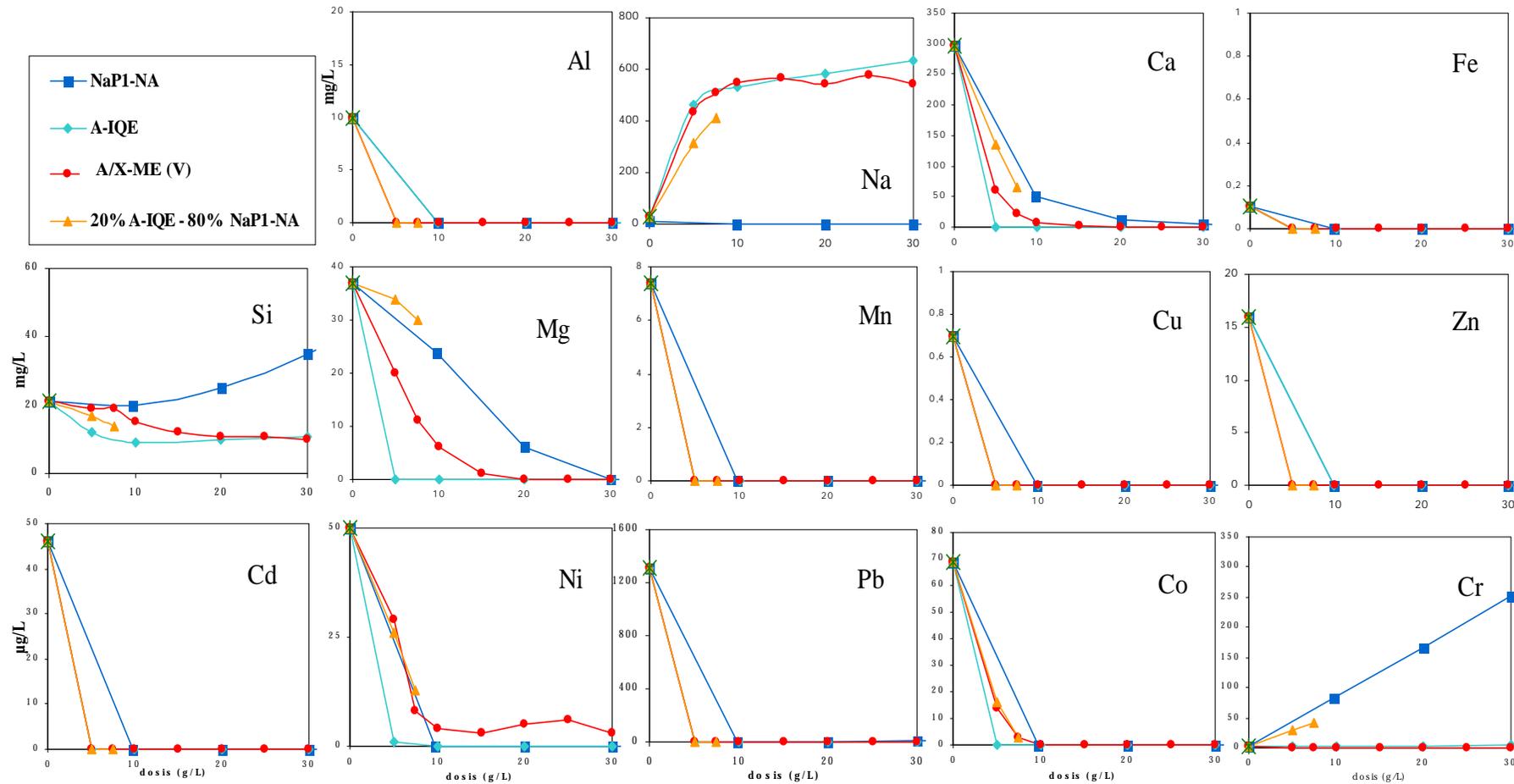


Figura 6.11. Evolución de la concentración de algunos elementos (en mg/L ó µg/L, como se indica) en la muestra de agua del pozo 71 (Aznañcollar, España), en función de la dosis de zeolita (expresada en g/L).

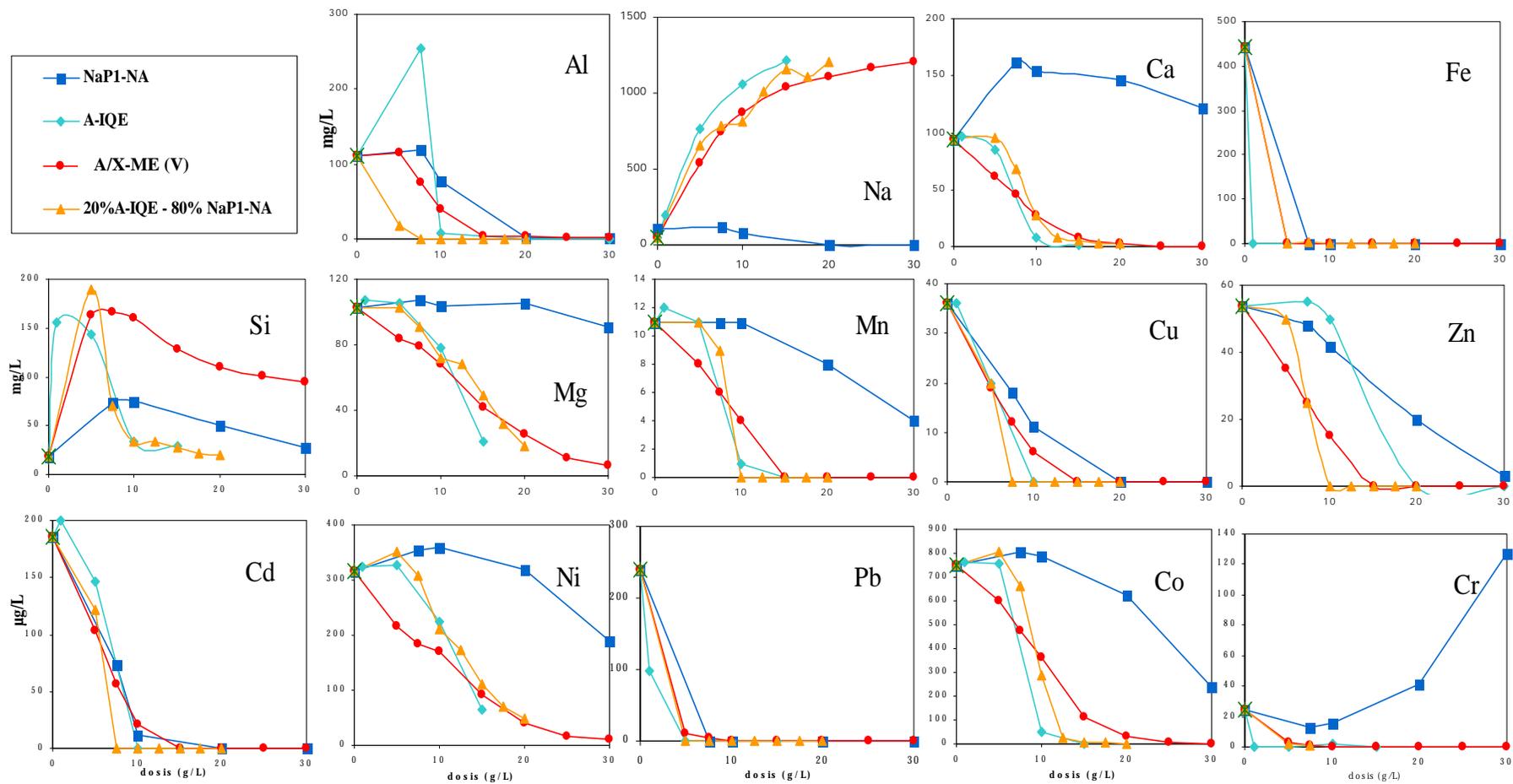


Figura 6.12. Evolución de la concentración de algunos elementos (en mg/L ó µg/L, como se indica) en la muestra de agua del río Tinto (Huelva, España), en función de la dosis de zeolita (expresada en g/L).

Aunque se han tratado las muestras de aguas con intercambiadores iónicos para la extracción de metales, en los casos de las aguas del pozo 70 y del río Tinto debido a la elevada carga de metales, un pre-tratamiento alcalino para la reducción de esta carga de metales por precipitación sería probablemente más adecuado. Contrariamente, la muestra del pozo 71 presenta una carga suficientemente baja de metales para aplicar directamente tratamientos basados en intercambio catiónico.

La extracción de metales de aguas residuales ácidas procedentes de las explotaciones mineras con zeolitas, supondrían la generación de un residuo sólido con un volumen cuatro veces mayor que el que se produce mediante el tratamiento convencional con cal. De manera que, para la extracción total de los metales en un 1 L de agua del río Tinto serían necesarios 4 cm³ de la mezcla de NaP1-NA / A-IQE. En cambio, el tratamiento con cal constaría aproximadamente de 1 cm³ de hidróxidos metálicos y yeso. Sin embargo, el tratamiento con cal, requiere una precisión constante para obtener dosis apropiada. Contrariamente, las zeolitas pueden aplicarse en exceso sin tener en cuenta la calidad del agua.

Consecuentemente, este estudio demuestra que las zeolitas son apropiadas para una descontaminación pasiva de aguas ácidas de minería. La gran cantidad de residuo sólido generado requiere la minimización de la afluencia en carga de metales. Por tanto, las zeolitas, podrían ser especialmente apropiadas para la descontaminación de efluente de sistemas pasivos, tales como barreras reactivas (Younger, 1997 y Benner et al., 1999). De modo que, 4 toneladas de la mezcla zeolítica permitirían la limpieza completa de una descarga de 1 L/s con 10 mg Zn/L durante 1 año. Además, de estas aplicaciones pasivas el tratamiento de aguas con zeolitas puede resultar muy útil en los casos donde no se desee dejar ningún residuo sólido, por ejemplo pueden aplicarse en una bolsa permeable en suspensión en el interior de un pozo, para ser retiradas posteriormente.

6.3. RETENCIÓN DE CONTAMINANTES GASEOSOS

Una de las características más interesantes de las zeolitas es su capacidad para actuar como tamices moleculares dada su propiedad de adsorber moléculas gaseosas dentro de su estructura. Debido a la capacidad de intumescencia que presentan, pueden perder agua con relativa facilidad, dejando de este modo más espacios libres para albergar otras moléculas en su micro-porosidad (Breck, 1974 y Barrer, 1982). Esta propiedad permite el uso de zeolitas en procesos de separación. La capacidad de retención de las zeolitas para los diferentes gases, viene determinada por el tamaño de poro de la zeolita, es decir, por el tipo de zeolita. La Figura 6.13 representa la relación entre el tamaño de poro de los diferentes tipos de zeolitas (Breck, 1974) y el diámetro molecular de algunas moléculas gaseosas. Tal

y como muestra esta Figura, de las zeolitas seleccionadas, la faujasita es la zeolita que presenta mayor diámetro de poro y por tanto cabría esperar una mayor capacidad de adsorción con respecto al resto de zeolitas. Por tanto, debido a su capacidad de adsorción física (fisi-sorción) las zeolitas se emplean para la purificación de gases (Scott, 1980, Maggtore, 1985, Puppe, 1986 y Kirk y Othmer, 1991) tales como CO₂ (eliminando el CO remanente de la combustión incompleta), y en la retención de compuestos azufrados (H₂S y SO₂ generalmente) y nitrogenados (NO_x y NH₃).

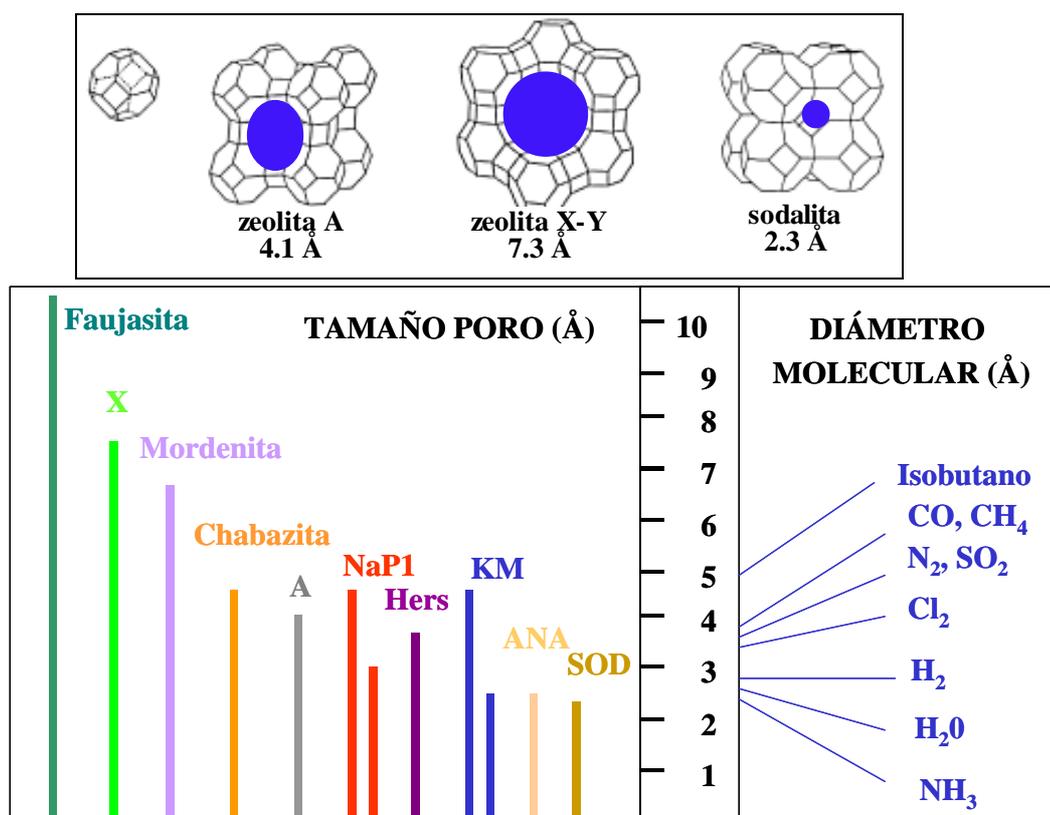


Figura 6.13. Tamaño de poro de algunas zeolitas comparado con el diámetro molecular de algunas especies gaseosas, (Hers, herschelita; KM, philipsita; ANA, analcima; SOD, sodalita).

Srinivasan y Grutzeck (1999) ya estudiaron la capacidad de adsorción de SO₂ mediante zeolitas (A, X, Y, Na-P1, analcima y sodalita) sintetizadas a partir de cenizas volantes. Pero los resultados de este estudio mostraron que la máxima capacidad de adsorción estaba en 6-7 mg SO₂/g de producto zeolítico en el mejor de los casos. Pero otro estudio (García-Martínez, 2000) demostró que la capacidad de adsorción de las zeolitas X, Y y A, sintetizadas a partir de reactivos puros, era 277, 267 y 251 mg SO₂/g de zeolita respectivamente. Por ello en la presente tesis, además de estudiar las posibles aplicaciones

como intercambiadores catiónicos se propone el estudio de la capacidad de adsorción de SO_2 y NH_3 a partir de zeolitas sintetizadas a partir de cenizas volantes.

La Figura 6.13 permite predecir qué tipo de material zeolítico sintetizado en la presente tesis logrará una mayor retención de SO_2 y NH_3 . Debido al mayor diámetro de los canales de las zeolitas A y X, estas alcanzarán posiblemente mayores eficacias de retención.

Se ha propuesto estudiar el dióxido de azufre (SO_2) y el amoníaco (NH_3) debido a que de ambos gases pueden originar problemas de acidificación e impactos ambientales diversos.

El dióxido de azufre (SO_2) se encuentra en la atmósfera principalmente como resultado de la oxidación del azufre contenido en los combustibles fósiles (principalmente carbón y derivados del petróleo), de la fundición de minerales que contienen azufre y de otros procesos industriales. Durante su proceso de oxidación en la atmósfera, este gas forma los sulfatos presentes en el material particulado respirable (PM10 y PM2.5).

El amoníaco (NH_3) se emite a la atmósfera principalmente a partir de fuentes de emisión agropecuarias e industriales. En el caso de la generación eléctrica, el amoníaco no se emite directamente, sino que es el resultante de las tecnologías de eliminación aplicadas a las fuentes para controlar las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) inyectando urea o amoníaco para reducir los NO_x .

6.3.1. Metodología

6.3.1.1. Materiales

El estudio de la capacidad de adsorción de SO_2 y NH_3 se realizó para los siguientes materiales zeolíticos:

- ❑ Un material zeolítico con un 97 % de pureza de una mezcla de zeolita A y X (A/X-ME(V)). En el capítulo 4 se describen las condiciones de síntesis y la pureza de este producto obtenido a partir de los extractos de sílice de la ceniza volante de Meirama.
- ❑ Un material zeolítico con un 98 % en sodalita (llamado SOD-ME), obtenido a partir de los extractos de sílice de la ceniza volante de Meirama.
- ❑ El material zeolítico constituido por un elevado porcentaje de zeolita NaP1 (55 %) sintetizado por el método de conversión directa en planta piloto a partir de la ceniza volante de Narcea (NaP1-NA). Los detalles de las condiciones de síntesis, así como el estudio de su calidad, se describen en el capítulo 5).

- ❑ Un producto zeolítico rico en herschelita (35 %) sintetizado por el método de conversión directa a partir de la ceniza volante de Narcea a 150 °C, 9 h, 5M NaOH y 2L/kg (denominado Hers-NA).
- ❑ Un producto zeolítico rico en philipsita-KM sintetizado por el método de conversión directa a partir de la ceniza volante de Narcea a 150 °C, 24 h, 5M KOH y 2L/kg (denominado KM-NA).
- ❑ Tres zeolitas comerciales suministradas por IQE (A-IQE, X-IQE y NaP1-IQE, ver su caracterización en capítulo 4 y 5).

6.3.1.2. Experimental

La caracterización de la estructura porosa de los materiales zeolíticos seleccionados se llevó a cabo mediante la adsorción física de gases con isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C (Rouquerol et al., 1994) y CO₂ a 0 °C (Cazorla-Amorós et al., 1996 y 1998; Linares-Solano et al., 1998). Según García-Martínez (2000), la utilización de N₂ tiene algunas limitaciones para la caracterización de sólidos con microporosidad estrecha (< 7 Å), presente en la mayoría de zeolitas. Por tanto, para evitar este problema y conseguir una mejor estimación de la porosidad se propuso el estudio con CO₂ a 0 °C (temperatura ligeramente superior a su temperatura de ebullición a la presión de trabajo), que no tiene problemas de difusión para acceder a todo el rango de porosidad (García-Martínez, 2000). Las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C se determinaron a presión subatmosférica mediante un AUTOSORB DEGASSER- 6 stations y un OMNISORB 610, respectivamente (Figura 6.14), en el *Departamento de Química Inorgánica* de la Universidad de Alicante. Como densidad del N₂ se tomó 0.808g/mL y la del CO₂ 1.023 g/mL. Finalmente, el volumen de microporos se calculó a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (Dubinin, 1960 y 1966).

La capacidad de adsorción de SO₂ y NH₃ de los diferentes materiales zeolíticos estudiados se determinó mediante el análisis termogravimétrico (TG) realizados con un equipo TG-ATD STANTON modelo REDCROFT 780 (Figura 6.15), del *Departamento de Química Inorgánica* de la Universidad de Alicante. Los valores de masa recogidos por unidad de control de la balanza y los de la temperatura traducidos en señal eléctrica se recogen en la unidad central conformando las curvas de TG que constituyen el termograma (García-Martínez 2000).



Figura 6.14. Instrumentación utilizada para la determinación de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ mediante un AUTOSORB DEGASSER- 6 stations (izquierda) y de CO_2 a $0^\circ C$ con un OMNISORB 610 (derecha).



Figura 6.15. Analizador termogravimétrico utilizado para el estudio de la capacidad de adsorción de SO_2 y NH_3 de los materiales zeolíticos seleccionados.

La cantidad de material zeolítico utilizada en todos los experimentos fue 10 mg. La temperatura de activación (400 °C). Las condiciones de adsorción utilizadas se seleccionaron con el fin de estudiar la interferencia de las moléculas de agua en la capacidad de adsorción de los diferentes gases. A continuación se describen las diferentes etapas de los experimentos de adsorción:

- ❑ Deshidratación del material zeolítico a 150 y 400 °C (o exclusivamente a 400 °C) en un flujo de N₂. En esta fase se eliminan las moléculas de agua presentes en el interior de los canales, que pueden disminuir la capacidad de retención de las moléculas gaseosas de interés.
- ❑ Tras el enfriamiento de la muestra (hasta temperatura ambiente, 25 °C), empieza la fase de adsorción de SO₂ ó NH₃ a 25 °C (se cierra el flujo de N₂ y se hace pasar un flujo de 0.3 %v de SO₂ ó NH₃ a 60 mL/min) durante 2 h.
- ❑ Una vez alcanzado el máximo de adsorción (que se percibe por la estabilidad de masa), se programa una rampa de calentamiento a 150 °C (de 5 °C/min), de nuevo en un flujo de N₂. Esta fase permite determinar qué proporción de la adsorción se debe a fisisorción y cual a quimisorción, debido a la desorción del SO₂ ó NH₃ fisisorbido. La fisisorción o adsorción física se debe a interacciones gas-sólido débiles del tipo Van der Waals, pudiéndose adsorber varias capas de moléculas y está favorecida a bajas temperaturas. Contrariamente en la quimisorción o adsorción química se produce con el establecimiento de enlaces químicos y solo una capa de moléculas (Gregg y Sing, 1967; Sing et al., 1985). Este fenómeno se favorece a altas temperaturas y depende tanto de la naturaleza del adsorbato (el gas) como del adsorbente (la zeolita).

6.2.3. Resultados

La Figura 6.16 muestra las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C. Según la clasificación de IUPAC (Sing et al., 1985), todas las isotermas son del tipo I, características de sólidos microporosos. La isoterma de adsorción de N₂ (Figura 6.16, superior) únicamente muestra una adsorción significativa para las zeolitas de referencia A y X, probablemente debido a que la adsorción de N₂ a -196 °C presenta limitaciones en la caracterización de sólidos microporosos con tamaño de poro < 7 Å. Contrariamente, la isoterma de adsorción de CO₂ (Figura 6.16, inferior) permite ordenar la capacidad de adsorción para los diferentes productos zeolíticos de la siguiente manera:

X-IQE>A/X-ME(V) >A-IQE>Hers-NA>NaP1-NA≡KM-NA≡NaP1-IQE≡Sod-NA.

Este orden de capacidad de adsorción para los diferentes productos zeolíticos es la que cabía esperar teniendo en cuenta el respectivo tamaño de poro.

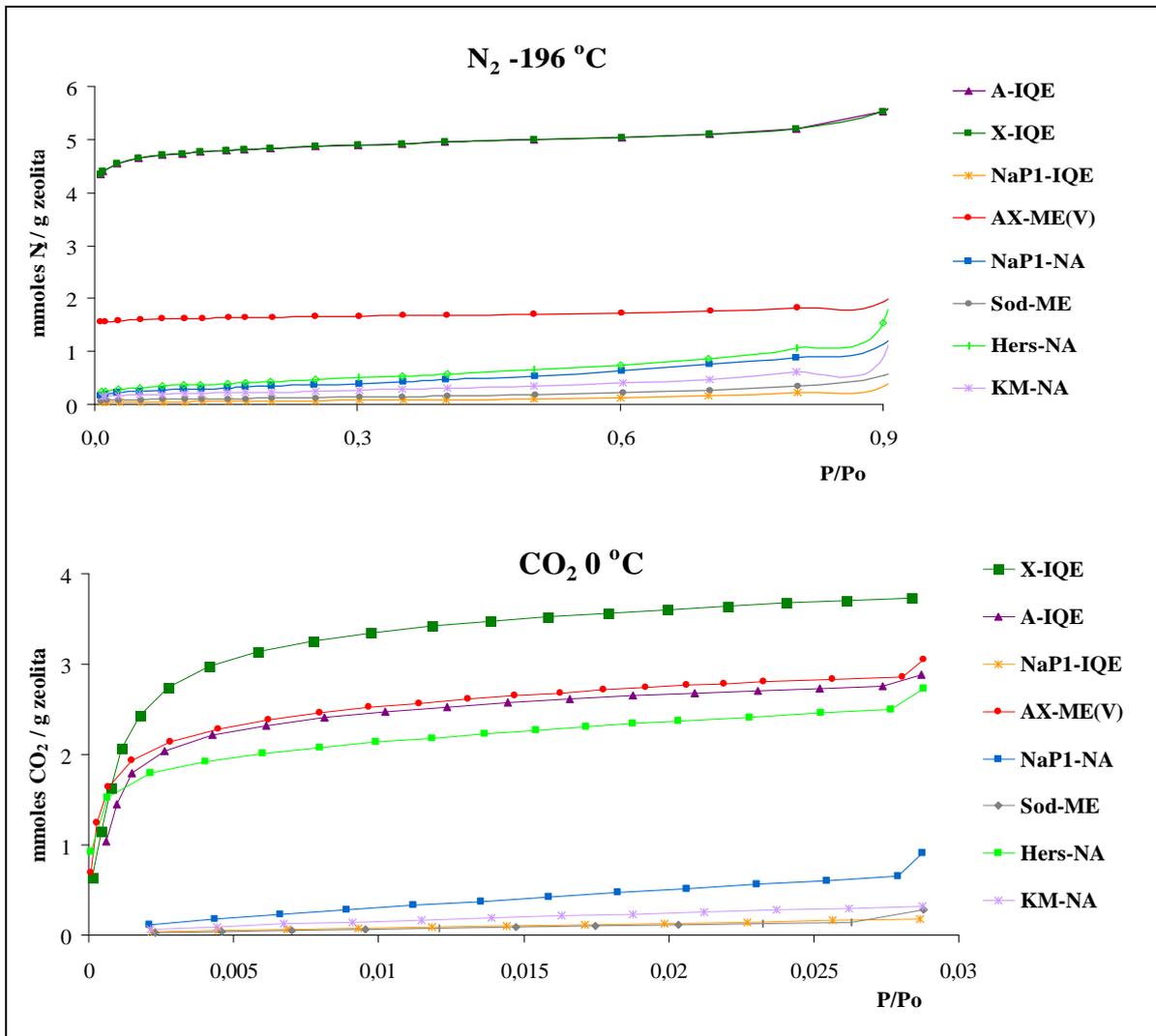


Figura 6.16. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C (arriba) y CO₂ a 0 °C (abajo) para los productos zeolíticos seleccionados.

Los datos de adsorción de N₂ y CO₂ se utilizaron para calcular el volumen de microporos (VN₂ y VCO₂, respectivamente, Tabla 6.9 y Figura 6.17), mediante la ecuación Dubinin-Radushkevich (Dubinin, 1960 y 1966):

$$V/V_o = \exp (-1/(E_o\beta)^2 * (RT \ln(p_o/p))^2)$$

donde V, volumen adsorbido; V_o, volumen de microporos; E_o, energía característica que depende de la estructura porosa; β, coeficiente de afinidad que es característico del

adsorbato; R, constante de los gases perfectos ($R=8.3143 \text{ J/K}\cdot \text{ mol}$); T, temperatura; p_o , presión parcial; p, presión; y el término $RT \ln(p_o/p)$ es el potencial de adsorción, que se denomina generalmente como A.

Tabla 6.9. Datos teóricos de sección de canal⁽¹⁾ y volumen libre⁽²⁾ comparados con los volúmenes de N_2 y CO_2 determinados para los materiales zeolíticos seleccionados (V_{N_2} y V_{CO_2} en cc/g)⁽¹⁾ Atlas de zeolitas (Meier, 1992), ⁽²⁾ Breck (1974).

	Teórico		Experimental		
	Sección de canal ⁽¹⁾ (Å)	Volumen libre ⁽²⁾ (cc/g)	V N_2 (cc/g)	V CO_2 (cc/g)	Retención CO_2 mg CO_2 /g zeolita
A-IQE	4.1	0.24	<0.01	0.15	127
X-IQE	7.4	0.26	0.17	0.20	164
NaP1-IQE	3.1 x 4.5; 2.8 x 4.8	0.20	<0.01	0.02	8
A/X-ME(V)	-	-	0.06	0.14	134
NaP1-NA	3.1 x 4.5; 2.8 x 4.8	0.20	0.01	0.04	40
Hers-NA	3.8 x 3.8	0.22	0.01	0.12	120
Sod-NA	2.2	0.17	<0.01	0.02	13
KM-NA	4.2x4.4; 2.8x4.8	0.10	0.01	0.03	14

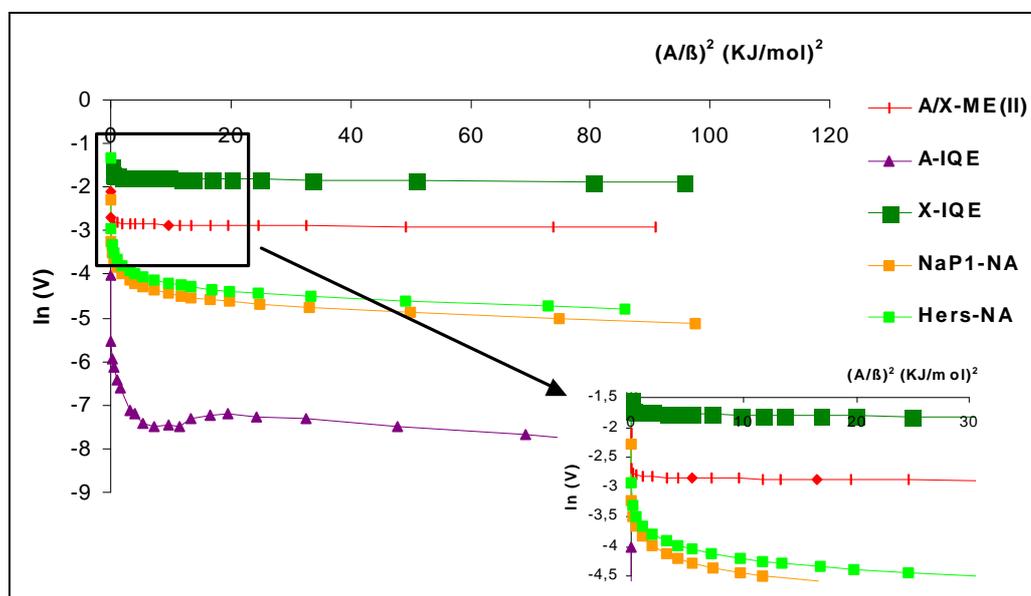


Figura 6.17. Curvas características de algunos de los materiales zeolíticos estudiados, calculados a partir de las isothermas de adsorción y de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (1960 y 1966).

La Tabla 6.10 resume los resultados de la retención de SO₂ y NH₃ obtenidos para todos los productos zeolíticos estudiados. Los resultados sobre la capacidad de adsorción SO₂ y NH₃ obtenidos para las zeolitas comerciales (A-IQE y X-IQE, Tabla 6.10) coinciden con los determinados por Breck (1974, Figura 6.18). De manera que estos productos se han considerado como materiales de referencia o patrones para el resto de materiales zeolíticos sintetizados a partir de cenizas volantes.

Las Figuras 6.19 y 6.20 muestran ejemplos de la retención de SO₂ y NH₃, respectivamente a 25 °C y la posterior regeneración de los materiales zeolíticos A/X-ME(V) y Hers-NA (superior y inferior, respectivamente), obtenidos mediante termogravimetría. Estas Figuras muestran en color rojo el programa de temperaturas en función del tiempo y en color azul la variación de masa del material estudiado.

Tabla 6.10. Cantidad de SO₂ y NH₃ retenido, fisisorbido y quimisorbido expresado en mg/g de zeolita y el porcentaje de regeneración del producto.

	SO ₂				NH ₃			
	retención	fisisorción	quimisorción	regeneración	retención	fisisorción	quimisorción	regeneración
	mg SO ₂ /g zeo			%	mg NH ₃ /g zeo			%
A-IQE	298	197	101	66	93	61	32	66
X- IQE	386	315	71	82	79	60	19	76
NaP1-IQE	19	9	10	47	13	6	7	46
A/X-ME(V)	297	257	40	87	72	60	12	83
NaP1-NA	20	18	2	90	17	6	11	35
Hers-NA	99	71	28	72	38	35	3	92
KM-NA	33	17	16	52	20	16	4	80

La Tabla 6.10 y Figuras 6.19 y 6.20 evidencian que de todos los productos sintetizados a partir de cenizas volantes, la mezcla A/X-ME(V), obtenida a partir de los extractos de sílice de la ceniza de Meirama y con un contenido en zeolita del 97 %, muestra la mayor capacidad de adsorción para todas las moléculas de gas estudiadas. Los resultados obtenidos para este producto fueron similares a los de las zeolita comerciales (A-IQE, en el caso de SO₂, y X-IQE, en el caso de NH₃). El producto A/X-ME(V) mostró una capacidad de adsorción con un grado de magnitud mayor, para los tres tipos de moléculas gaseosas estudiadas (134 mg CO₂/g, 297 mg SO₂/g y 72 mg NH₃/g, Tabla 6.9, 6.10 y Figuras 6.19 y 6.20), con respecto al material zeolítico sintetizado a partir de las cenizas volantes mediante conversión directa. Este hecho se debe probablemente a que las zeolitas X y A tienen mayor tamaño de poro (7.3 y 4.1 Å, respectivamente) que al resto de zeolitas estudiadas generalmente entre 2 y 4 Å), y permiten que las moléculas de los diferentes gases penetren en el interior de los canales de la zeolita. Respecto a las zeolitas sintetizadas por el método de conversión directa, el producto Hers-NA fue el que mostró la capacidad

de adsorción más alta de SO_2 y NH_3 (120 mg CO_2/g , 99 mg SO_2/g y 38 mg NH_3/g , Tabla 6.9, 6.10 y Figuras 6.19 y 6.20), pero con un orden de magnitud menor que el producto A/X-ME(V). Todos los productos obtenidos mediante conversión directa en general, y el producto Hers-NA en particular, tienen una capacidad de adsorción inferior a la que cabía esperar (Tabla 6.10) debido probablemente a la conversión incompleta y al consecuente menor contenido en zeolita (entre 30-40 %). Además, parece obvio pensar que las bajas capacidades de retención obtenidas para NaP1-NA (40 mg CO_2/g , 20 mg SO_2/g y 17 mg NH_3/g) y KM-NA (14 mg CO_2/g , 33 mg SO_2/g y 20 mg NH_3/g) se deban principalmente a la presencia de dos tipos de canales, uno de ellos con un tamaño de poro menor ($< 3 \text{ \AA}$), además de presentar un contenido en zeolita de alrededor del 60% (Tabla 6.9, 6.10 y Figura 6.13). No se estudió la capacidad de retención de SO_2 y NH_3 para el material Sod-ME debido a los bajos valores de tamaño de poro, volumen de poro libre y capacidad de retención de CO_2 que mostró este material (Tabla 6.9 y Figura 6.16).

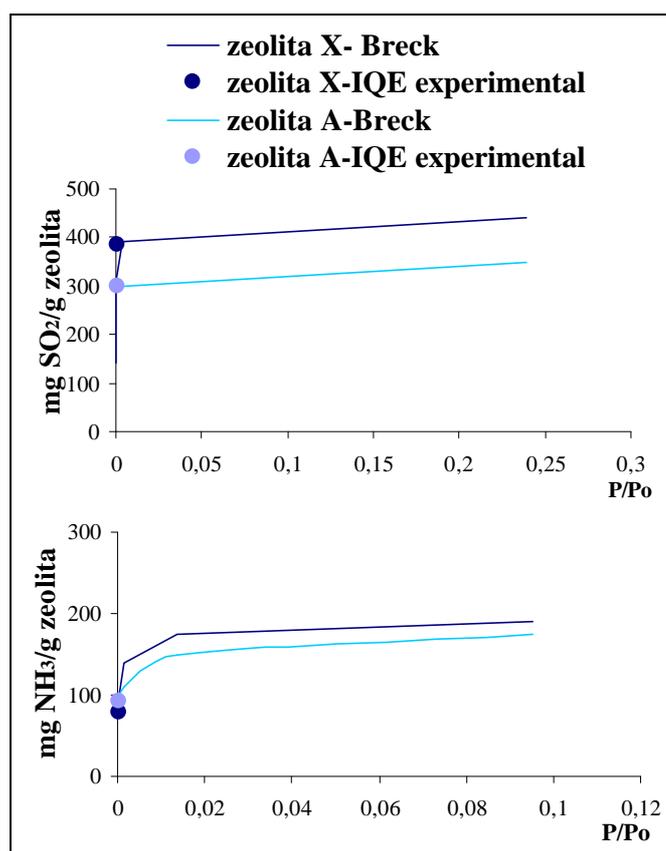


Figura 6.18. Capacidades de adsorción de la zeolita X y A a diferentes presiones determinadas por Breck (1974) y obtenidas en este estudio para las zeolitas de referencia X-IQE y A-IQE.

Si se comparan las capacidades de adsorción obtenidas para SO_2 y NH_3 , puede verse que para todos los materiales zeolíticos estudiados los valores adsorción de SO_2 son mayores que los de NH_3 (Tabla 6.10). Probablemente este hecho se debe principalmente a que el NH_3 es más básico y no tiene tanta afinidad química para los materiales zeolíticos básicos y consecuentemente, se adsorbe menos. Por tanto, podría considerarse la opción de realizar la etapa de adsorción a temperaturas más altas y favorecer así la cinética de adsorción química.

Desde el punto de vista de la capacidad de retención de SO_2 ó NH_3 los productos zeolíticos más interesantes fueron: las zeolitas A y X, seguidas de herschelita. Las dos primeras pueden obtenerse a partir de extractos de sílice de las cenizas volantes, mientras que la herschelita se sintetiza fácilmente por conversión directa. Como se ha mostrado en anteriores capítulos de esta tesis, la limitación que impide la síntesis de zeolitas tipo A y X por conversión directa es la necesidad de utilizar temperaturas de conversión elevadas.

Así pues, a modo de ejemplo, el material A/X-ME(V) presentó una capacidad de adsorción de SO_2 y NH_3 (297 mg SO_2/g y 72 mg NH_3/g) equivalente al de las zeolitas comerciales (A-IQE y X-IQE, respectivamente). Además este estudio permite predecir que entre el 83 y 87 % de esta adsorción de SO_2 y NH_3 era debida a propiamente a fisisorción (257 mg SO_2/g y 60 mg NH_3/g) y tan solo entre el 12 y 14 % era debido al procesos de quimisorción (40 mg SO_2/g y 12 mg NH_3/g , Tabla 6.10, Figuras 6.19 y 6.20). En cambio, el material Hers-NA, sintetizado por conversión directa a partir de la ceniza de Narcea, mostró que la capacidad de retención de SO_2 y NH_3 debida a procesos de fisisorción estaba entre el 72 y 92 % (para SO_2 y NH_3 , respectivamente). De modo que, los datos de fisisorción sugieren una posible relación entre el tamaño de poro y la capacidad de adsorción (a mayor tamaño de poro, mayor fisisorción), independientemente de la pureza del material zeolítico. Además los datos de fisisorción son importantes porque indican la posibilidad de regeneración de los productos estudiados (Tabla 6.10).

En todos los experimentos realizados se ha demostrado que la presencia de agua en efluentes gaseosos es un factor a considerar, ya que reduce considerablemente la capacidad de adsorción de gases en las aplicaciones industriales reales. Así, la pérdida de peso por desorción de H_2O es muy próxima a la posterior capacidad de sorción de SO_2 . Consecuentemente, las principales aplicaciones potenciales de estos materiales en el tratamiento de gases, son la retención de SO_2 ó NH_3 con pequeñas proporciones de vapor de agua o a la retención de vapor de agua de determinadas mezclas gaseosas.

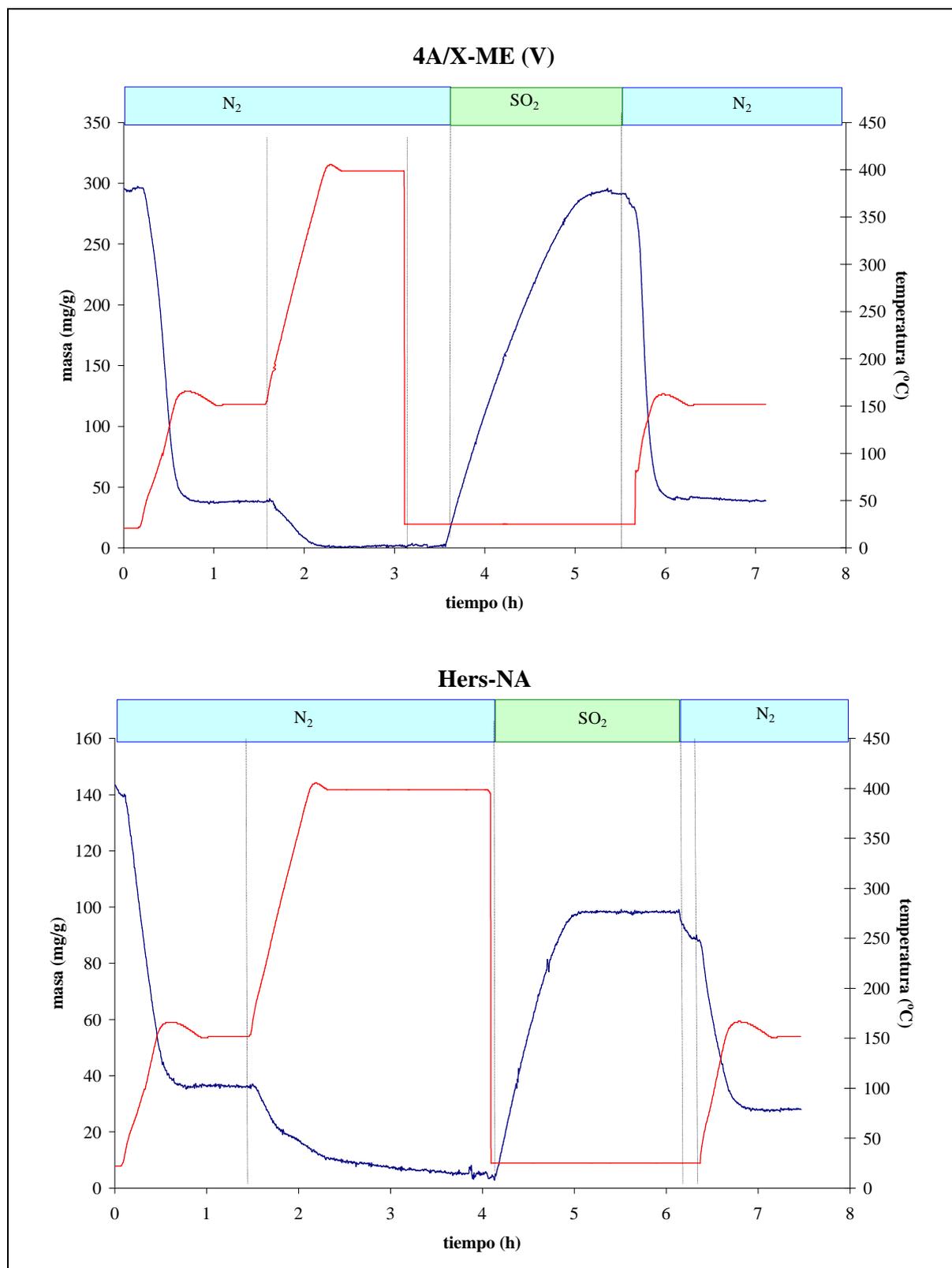


Figura 6.19. Retención de SO₂ a 25 °C y la posterior regeneración obtenido mediante termogravimetría de los materiales zeolíticos A/X-ME (II), sintetizado a partir de los extractos de sílice de la ceniza de Meirama, superior) y Hers-NA (obtenido por conversión directa a partir de la ceniza de Narcea).

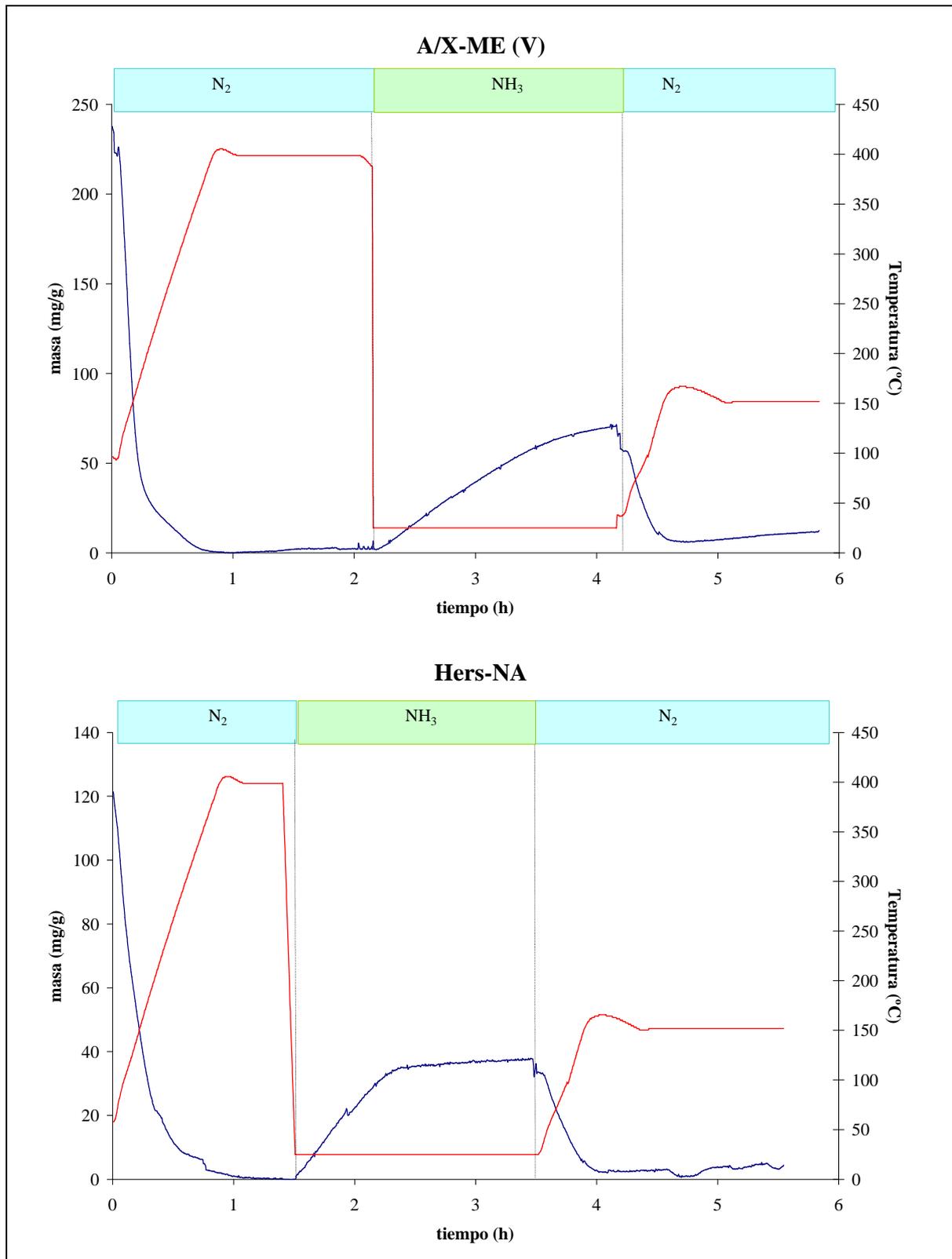


Figura 6.20. Retención de NH_3 a 25°C y la posterior regeneración obtenido mediante termogravimetría de los materiales zeolíticos A/X-ME (V, sintetizado a partir de los extractos de sílice de la ceniza de Meirama, superior) y Hers-NA (obtenido por conversión directa a partir de la ceniza de Narcea).

6.4. CONCLUSIONES

6.4.1. Inmovilización de metales

Este estudio ha permitido probar la eficacia del material zeolítico obtenido a escala de planta piloto por conversión directa a partir de cenizas volantes de carbón como material inmovilizador de metales en suelos contaminados por el vertido tóxico de Aznalcóllar. Los resultados obtenidos demuestran que la aplicación de dichas zeolitas actúan reduciendo considerablemente la lixiviación (de 2 a tres ordenes de magnitud) de determinados metales de interés ambiental, tales como Cd, Co, Cu, Ni, y Zn.

La aplicación de una dosificación baja (15 toneladas/hectárea de suelo) de un material zeolítico con un contenido en NaP1 del 45 % y una capacidad de intercambio catiónico de 2.2 meq/g permite obtener una inmovilización óptima para dichos metales. Además, las impurezas ó elementos con potencial impacto ambiental procedentes del material zeolítico, tales como As, Ba, Cr, Pb, Sr y V, no se lixivian ni en matrices reales con pH ácidos de 3.5.

Este estudio no ha permitido cuantificar los porcentajes de inmovilización debidos a los procesos de intercambio y a los de precipitación. Pero parece obvio pensar que ambos procesos tienen lugar, principalmente a $\text{pH} > 7.4$.

La máxima eficiencia del material zeolítico se completa durante los primeros meses, de modo que, el tiempo de actuación no es un factor determinante en los procesos de inmovilización. Esto se deduce a partir de los resultados que mostraron el mismo grado de inmovilización después de 1 y 2.5 años de la adición del material zeolítico.

Además de la inmovilización de metales pesados, el efecto tampón que realiza el producto zeolítico (disminuyendo la acidez del suelo), favorece el crecimiento de plantas en las parcelas estudiadas.

6.4.2. Retención de metales en aguas

Los experimentos realizados sobre retención de metales en aguas mostraron que las zeolitas sintetizadas son apropiadas para tratamientos pasivos de aguas ácidas de minería. Las dosificaciones de material zeolítico óptimas para la extracción de metales pesados de aguas contaminadas con metales oscilaron entre 5 y 40 g/L, dependiendo del tipo de matriz de agua (principalmente, las concentraciones en Ca^{2+} y Mg^{2+} o Fe^{3+}), el rango de

concentración de metales y el tipo de zeolita. Así pues, para tratar las aguas del pozo 70 y del río Tinto se necesitan dosis más altas de material zeolítico que para el agua del pozo 71 debido a las altas concentraciones de metales.

A partir de una evaluación cualitativa de los resultados obtenidos, se obtuvo la siguiente afinidad para los cationes estudiados: $\text{Fe}^{3+}=\text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}=\text{Tl}^{+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+}=\text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Sin embargo, los fenómenos de precipitación, además de los procesos de intercambio, puede contribuir también decisivamente en este orden de afinidad. Los resultados demostraron también que, todos los materiales zeolíticos estudiados presentan mayor afinidad para los cationes metálicos que para Ca^{2+} y Mg^{2+} (propiedad por la que se comercializan mayoritariamente, con el fin de disminuir la dureza de las aguas).

Además del intercambio catiónico (probablemente el proceso dominante en estos tratamientos), se ha demostrado que los procesos de precipitación de algunas fases sólidas completan este tratamiento (ver Tabla 6.6), especialmente en lo referente a la extracción de especies aniónicas de As y V.

Las zeolitas, podrían ser especialmente apropiadas para la descontaminación de efluente de sistemas pasivos, tales como barreras geoquímicas y para casos en que no se desee ningún residuo sólido remanente en el lugar de tratamiento. Un ejemplo de este último caso sería la retención de metales del agua de un pozo contaminado mediante la introducción de un saco con material zeolítico que fuera permeable al agua y que permitiera el intercambio de iones entre el agua y la zeolita. Tras unos minutos en contacto, se retiraría el saco de material zeolítico con los metales retenidos.

6.4.3. Retención de contaminantes gaseosos

Se seleccionaron diferentes tipos de materiales zeolíticos sintetizados a partir de cenizas volantes, y se compararon con otras zeolitas comerciales para el estudio de la caracterización de la textura porosa mediante N_2 (a $-196\text{ }^\circ\text{C}$) y CO_2 (a $0\text{ }^\circ\text{C}$) y la capacidad de retención de CO_2 , SO_2 y NH_3 . Los materiales zeolíticos seleccionados para este estudio pueden clasificarse en dos grandes grupos:

- Los obtenidos a partir de extractos de sílice de la ceniza de Meirama, con una pureza > 96 : A/X-ME(V) y Sod-ME.
- Los sintetizados por conversión directa a partir de la ceniza volante de Narcea, con contenidos en zeolita entre 30 y 55 %: NaP1-NA, Hers-NA y KM-NA.

A partir la isoterma de adsorción de CO₂ calculada para los diferentes materiales zeolíticos, se pueden distinguir las siguientes capacidades de adsorción para los diferentes productos zeolíticos:



Debido a los bajos valores de tamaño de poro, volumen de poro libre y capacidad de retención de CO₂ que mostró el material Sod-NA, éste no se seleccionó para estudio la capacidad de retención de SO₂ y NH₃.

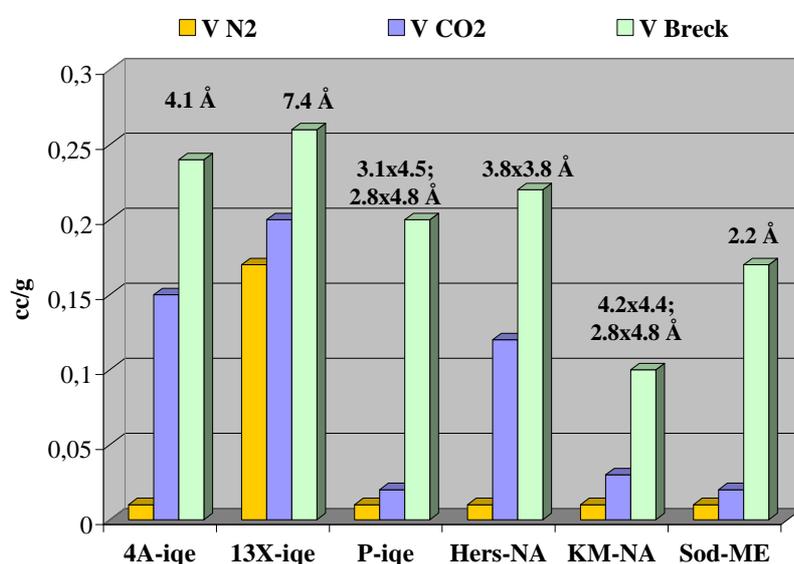


Figura 6.21. Volúmenes libres teóricos (Breck, 1974) y los determinados con N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C para los diferentes materiales zeolíticos estudiados.

Para el resto de los materiales zeolíticos los resultados obtenidos de las experimentaciones sobre la capacidad de retención de CO₂, SO₂ y NH₃ se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- ❑ Todos los materiales zeolíticos estudiados mostraron unos valores de retención mayores para SO₂ que para NH₃. Este hecho se ha atribuido principalmente a que el NH₃ es más básico y presenta menor afinidad para la los materiales zeolíticos.
- ❑ Los resultados obtenidos para las zeolitas comerciales (A-IQE y X-IQE), coinciden con los determinados por Breck (1974). De manera que estos productos se han considerado como materiales de referencia o patrones para el resto de materiales zeolíticos sintetizados a partir de cenizas volantes.

- ❑ El material A/X-ME(V), sintetizado a partir de los extractos de sílice de la ceniza de Meirama y con un contenido en zeolita del 97 %, es el que mostró la mayor capacidad de adsorción para todas las moléculas de gas estudiadas (134 mg CO₂/g, 297 mg SO₂/g y 72 mg NH₃/g). Estos valores son equivalentes a los de las zeolitas comerciales de referencia (A-IQE, en el caso de SO₂, y X-IQE, en el caso de NH₃). Este hecho se debe probablemente a que las zeolitas X y A tienen mayor tamaño de poro (7.3 y 4.1 Å, respectivamente) que al resto de zeolitas estudiadas (generalmente entre 2 y 4 Å).
- ❑ De todas las zeolitas sintetizadas por el método de conversión directa, el producto Hers-NA fue el que mostró la capacidad de adsorción más alta de SO₂ y NH₃ (120 mg CO₂/g, 99 mg SO₂/g y 38 mg NH₃/g), pero con un orden de magnitud menor que el producto A/X-ME(V). Este hecho se debe a que además de presentar el mayor volumen de poro respecto al resto de materiales zeolíticos sintetizado por conversión directa a partir de cenizas, el contenido en zeolita es muy inferior al que presenta el material A/X-ME(V) debido a la conversión incompleta.
- ❑ Las bajas capacidades de retención obtenidas para NaP1-NA (40 mg CO₂/g, 20 mg SO₂/g y 17 mg NH₃/g) y KM-NA (14 mg CO₂/g, 33 mg SO₂/g y 20 mg NH₃/g) probablemente se deben a la presencia de dos tipos de canales, uno de ellos con un tamaño de poro extremadamente bajo (< 3 Å), además de presentar un contenido en relativamente bajo (< 60%).

La adsorción de SO₂ y NH₃ con materiales zeolíticos sintetizados a partir de cenizas, aportan una alternativa interesante en la retención de corrientes de gases debido a la regenerabilidad del sistema. Sin embargo, las moléculas de agua limitan este tipo de aplicación porque tienden a ocupar el volumen de poro libre de las zeolitas. Por tanto, las principales aplicaciones potenciales de estos materiales en el tratamiento de gases, son la retención de SO₂ ó NH₃ con pequeñas proporciones de vapor de agua o a la retención de vapor de agua de determinadas mezclas gaseosas.

