

Síntesis hidrotermal de zeolitas a partir de ceniza volcánica mediante tratamiento alcalino y su potencial aplicación en la remoción de NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+}

Hydrothermal synthesis of zeolites from a volcanic ash by alkaline treatment and their potential application in the removal of NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+}

Marcelo Rodríguez Valdivia¹

¹Programa Profesional de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería de Procesos FIP, Av. Independencia s/n-Pab. Ing. de Materiales, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa (UNSA), Arequipa, Perú
e-mail: mrodriguezv@unsa.edu.pe

RESUMEN

Este artículo reporta los resultados de una investigación realizada para examinar la posibilidad de obtener material zeolítico de alta capacidad de adsorción a partir de una ceniza volcánica peruana. La aplicación directa del producto zeolítico es en el tratamiento de efluentes provenientes de plantas industriales y operaciones mineras. Los experimentos se realizaron en un reactor autoclave utilizando soluciones con diferentes concentraciones de NaOH, variando la temperatura (entre 25 y 200°C) y el tiempo de contacto entre el material volcánico y la solución (entre 4 y 24 horas). El producto obtenido se caracterizó mediante análisis difractométrico, análisis microscópico de barrido (SEM), determinación de la superficie específica y la capacidad de intercambio catiónico (CIC). Los resultados obtenidos mostraron que se producen diferentes tipos de zeolitas sintéticas en función de la temperatura. Entre 80 y 100°C se forma zeolita sintética NaP₁, mientras que a temperaturas más altas; analcima e hidroxicantrinita. La mayor capacidad de intercambio catiónico (CIC), igual a 410 meq/100g; corresponde al producto obtenido a 100°C con alta formación de zeolita NaP₁. Con el producto zeolítico obtenido, después de atacar muestras de material volcánico con una solución de NaOH 2,5M, variando la temperatura y el tiempo de contacto entre la solución y el material volcánico; se realizaron pruebas de intercambio catiónico utilizando soluciones que contienen cationes NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} .

Palabras clave: ceniza volcánica; zeolita sintética; capacidad de intercambio catiónico, analcima, hidroxicantrinita

ABSTRACT

This paper reports the results of an investigation carried out to examine the possibility of obtaining zeolitic material with high adsorption capacity from a Peruvian volcanic ash. The direct application of the zeolitic product is in the treatment of effluents from industrial plants and mining operations. The experiments were carried out in an autoclave reactor using solutions with different concentrations of NaOH, varying temperature (over the range 25-200°C) and the contact time between the volcanic material and the solution over the range 4-24 hours. The product obtained was characterized by means of diffractometric and scanning microscopic analysis (SEM) as well as specific surface area and cation exchange capacity (C.E.C.) determinations. The results showed that different types of synthetic zeolites are produced as a function on the temperature, NaP₁ zeolite at temperatures of 80-100°C and analcime and hydroxycancrinite at higher temperatures. The highest C.E.C., around 410 meq/100g, corresponds to the product obtained at 100 °C with high formation of NaP₁ zeolite. With the zeolitic product obtained after attack with a 2,5 M NaOH solution, varying temperature and solution/volcanic material contact time, were further characterized by cation exchange tests using solutions containing NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} .

Keywords: volcanic ash; synthetic zeolite; cation exchange capacity, analcime, hydroxycancrinite

1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de materiales de alta capacidad de intercambio catiónico para su uso en diversos sectores industriales, está impulsando el desarrollo de investigaciones y estudios en esta área; y en particular en el campo de los materiales zeolíticos. Las zeolitas se pueden sintetizar obteniendo productos que sean comparables o mucho mejores que las naturales, especialmente en sus propiedades de intercambio catiónico y adsorción.

Las zeolitas sintéticas se obtienen utilizando especies químicas puras o precursores naturales como: arcillas, caolín, bentonita, perlita, cenizas volantes provenientes de centrales termoeléctricas. [1, 2].

Dependiendo de sus propiedades químico-estructurales, los materiales zeolíticos se pueden utilizar en el proceso de remoción de NH_4^+ , elementos radioactivos tales como Cs, Sr, cationes metálicos Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , etc. Fabricación de filtros y biofiltros para la retención de sólidos en suspensión, microorganismos y otros materiales. Aplicaciones tales como el tratamiento de gases [3], agricultura, acuicultura [4], alimentación animal, industrias farmacéutica y del cemento, generación de energía solar, etc. Las zeolitas, particularmente las sintéticas; son también utilizadas en la industria petroquímica, detergentes, producción de combustibles, ablandamiento de aguas duras, remoción de contaminantes gaseosos, catálisis [5], etc.

Considerando este escenario, se ha creído oportuno efectuar un estudio a fin de explorar la posibilidad de valorizar los depósitos de ceniza volcánica existentes en la provincia de Arequipa- Perú, mediante su conversión por tratamiento hidrotermal en medio alcalino para obtener materiales adsorbentes de alta capacidad de intercambio catiónico. Se considera además, evaluar su aplicación en la remediación ambiental para el tratamiento de efluentes provenientes del procesamiento de minerales y aguas ácidas de mina [6].

El presente estudio se ha dividido en dos fases. En la primera, se ha realizado la caracterización de la ceniza volcánica mediante análisis químicos y físicos. A continuación, se llevó a cabo el tratamiento hidrotermal utilizando un reactor autoclave que contenía soluciones alcalinas de NaOH. Se utilizaron diversas concentraciones, temperaturas y tiempos de contacto. Los productos zeolíticos resultantes se analizaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica (SEM), análisis de superficie específica y capacidad de intercambio catiónico (CIC).

En la segunda fase, se realizaron pruebas de intercambio sobre los productos más significativos utilizando soluciones que contenían NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} .

Los resultados obtenidos, nos permiten considerar la posibilidad de analizar las consideraciones técnicas y económicas en cuanto a la zeolitización de la ceniza volcánica y su posterior producción.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Material

El material objeto de estudio proviene de la zona de Mejía, localidad ubicada en la costa sur del Perú a pocos kilómetros al sur-oeste de la ciudad de Arequipa-Perú. Se encuentra localizado sobre una formación precambriana que consiste en una secuencia de rocas metamórficas y un complejo magmático intrusivo de granito-diorítico de edad cretácea. En esta zona, se encuentran depósitos de color blanco amarillento de una potencia estimada de diez metros; constituidos esencialmente por fragmentos vítreos cuyo origen se debe a la caída de ceniza volcánica.

2.2 Reactivos

Hidróxido de Sodio, NaOH (97.0%). Cloruro de amonio, NH_4Cl (99,5%), Acetato de Plomo, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (99,5%), Acetato de Zinc, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,5%), Cloruro de Manganeseo $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,0%). Agua destilada para la preparación de soluciones. Todos los reactivos químicos están disponibles comercialmente y se compraron de Carlo Erba Reagents (Italia).

2.3 Técnicas de caracterización

El análisis químico de la ceniza volcánica se realizó usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) S4 Explorer fabricado por Bruker AXS. Los cristales de zeolita se identificaron mediante un difractor Siemens D5000.

Para la caracterización morfológica se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) LEO EVO 50VP de Oxford Instruments con un dispositivo de microanálisis de energía dispersiva (EDS).

La gravedad específica de la ceniza volcánica, se determinó con un Pycnómetro a gas AccuPyc 1330 fabricado por Micrometrics Instruments.

Se realizaron mediciones de superficie específica mediante un analizador Autosorb-1. Quantachrome Instrument Autosorb-1, que utiliza el método multipuntos BET con las siguientes condiciones de funciona-

miento: temperatura de gases de salida = 100°C, tiempo de ensayo = 3 horas; valores de P/P_0 oscilan entre 0,05 y 0,3 (donde P_0 es la presión del gas utilizado a la temperatura de prueba).

2.4 Síntesis de zeolitas

La conversión hidrotérmica de la ceniza volcánica se realizó empleando un reactor autoclave MEDIMEX SCHLAGETER & PREUSS modelo HPM-T, con una capacidad de 0,75 L, dotado de un agitador mecánico con una velocidad de rotación variable (0 – 1300 rpm) y de un sistema MEDIMEX C-AE 3L con regulación de la temperatura hasta 300°C. Todas las pruebas se realizaron a una velocidad de agitación constante de 220 rpm. Para cada prueba se utilizó 20 g. de ceniza volcánica y 250 mL de NaOH.

Se consideraron como variables independientes, la concentración de NaOH de la solución alcalina, la temperatura y el tiempo de contacto entre el sólido y la solución de NaOH. La variable dependiente o respuesta, la capacidad de intercambio catiónico (C.I.C). Al final de cada prueba, el material resultante fue retirado del reactor y filtrado utilizando papel filtro Whatman Nro. 41. A continuación, el sólido se lavó varias veces con agua destilada y se secó en una estufa a 80°C.

2.4.1 Pruebas a diferentes concentraciones de NaOH

Se realizaron pruebas con concentraciones de NaOH en las soluciones de ataque que van desde 0, 1, 2,5 y 3,5 M respectivamente. Estas pruebas se realizaron conservando constantes el tiempo de contacto entre el sólido y la solución (8 horas) y la temperatura (100°C).

2.4.2 Pruebas a diferentes temperaturas

Las pruebas se llevaron a cabo considerando temperaturas de 80, 100, 125 y 200°C. Se emplearon concentraciones de NaOH en la solución de ataque de 1 y 2,5 M respectivamente. El tiempo de contacto entre el sólido y la solución se mantuvo constante en 8 horas.

2.4.3 Pruebas a diferentes tiempos de contacto

Las pruebas se efectuaron empleando 4, 8, 16 y 24 horas de contacto entre el sólido y la solución. Para una concentración de solución de NaOH 2,5M y una temperatura de 100°C.

2.4.4 Análisis de la capacidad de intercambio catiónico (C.I.C)

El método de intercambio catiónico [7], consiste en someter una cantidad de muestra a un proceso de intercambio catiónico doble, primero con acetato de amonio 1N y luego con cloruro de potasio al 10%. SZEREMEN, *et al.*, [8] refieren que la capacidad de intercambio catiónico es función de la densidad de carga aniónica de la estructura zeolítica, es decir; es el grado de sustitución de Al^{3+} y Si^{4+} . Cuanto mayor sea la sustitución de Al^{3+} , se necesitarán más cationes para mantener la neutralidad de la estructura.

2.5 Intercambio catiónico con NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+}

Las pruebas se realizaron empleando los productos zeolíticos obtenidos por tratamiento hidrotérmico del material volcánico con solución alcalina NaOH 2,5M., y de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente.

Los experimentos se ejecutaron a temperatura ambiente en recipientes puestos en agitación (160 giros/minuto) por 24 horas, mediante un dispositivo G24 Environmental incubator shaker “New brunswick Scientific”, utilizando 1 gramo de zeolita y 100 ml de solución. Las soluciones iniciales contienen 1003 mg/L de NH_4^+ , 1050 mg/L de Pb^{2+} , 1009 mg/L de Zn^{2+} y 996 mg/L de Mn^{2+} .

Al final de cada prueba, el sólido y el líquido se separaron mediante filtración al vacío usando un dispositivo Buchner Funnel con filtro de 0,45 μm . La cantidad de cationes retenidos por la zeolita se evaluó como la diferencia entre lo que se determinó en la solución inicial y la solución final. En el caso de los cationes metálicos, el análisis químico se efectuó mediante un espectrómetro de masas de plasma ICP OPTIMA-2100-DV Perkin Elmer. La presencia de amonio se determinó mediante destilación y titulación según el método Kjeldahl, [9]. Las pruebas duraron 24 horas. En todos los casos, se realizaron análisis por duplicado a fin de minimizar los errores de medición.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Composición Química Ceniza Volcánica

La Tabla 1, muestra la composición química y las propiedades físicas del material volcánico. Los contenidos de SiO_2 (69,53%) y Al_2O_3 (13,76%) presentes, son próximos a los reportados por [10] que consigna SiO_2 (51,63%) y Al_2O_3 (35,00%); y enfatizan que éstos favorecen la síntesis de zeolitas. LANGAUER *et al.*, [11] hacen notar que la presencia de altos contenidos de CaO y Fe_2O_3 , pueden afectar negativamente el proceso

hidrotermal debido a sus fases no reactivas.

Tabla 1: Análisis químico y propiedades físicas.

Composición Química	(%)
Na ₂ O	4,49
MgO	0,55
Al ₂ O ₃	13,76
SiO ₂	69,53
P ₂ O ₅	<0,10
K ₂ O	3,38
CaO	1,67
TiO ₂	0,27
MnO	<0,10
Fe ₂ O ₃	1,66
Pérdida por ignición	3,51
Propiedades Físicas	
Gravedad específica (g/cm ³)	2,31
Superficie específica (m ² /g)	1,9

3.2 Síntesis por conversión hidrotermal

3.2.1 Efecto de la concentración de NaOH

La Figura 1, muestra la capacidad de intercambio catiónico (CIC) expresada en miliequivalentes por 100 g de sólido en función de la concentración de NaOH en la solución de ataque. Tiempo de contacto 8 horas, Temperatura 100°C

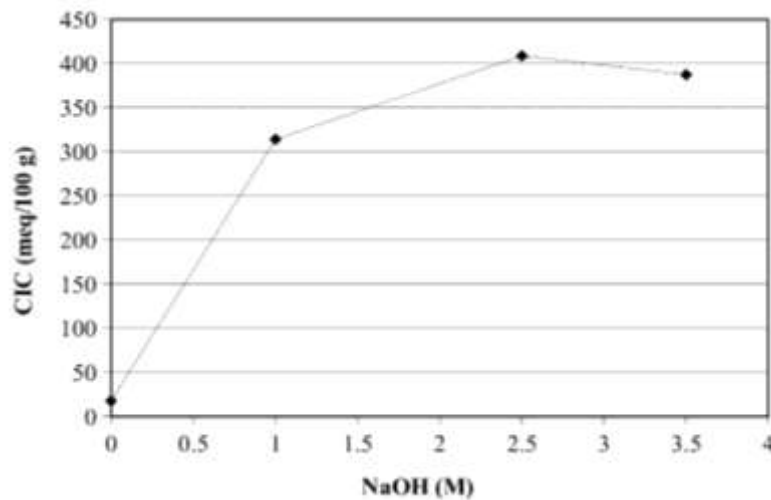


Figura 1: Capacidad de intercambio catiónico (CIC) en función de la concentración de NaOH.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC), se maximiza para soluciones de ataque de NaOH en concentraciones iguales a 2,5 M. En estas condiciones de prueba, la solución alcanza una alta alcalinidad ($\text{pH} > 12,0$) causada por la disolución de fases mineralógicas con contenidos de Si y Al [12] y promueve la cristalización de productos zeolíticos [13]. En el caso estudiado, a una concentración de 3,5 M la capacidad de intercambio catiónico se reduce, comportamiento similar al reportado por otros autores [14].

3.2.2 Efecto de la temperatura

La Figura 2, presenta la capacidad de intercambio catiónico en función de la temperatura para las concentraciones de NaOH 1 y 2,5M en la solución de ataque. Tiempo de contacto 8 horas.

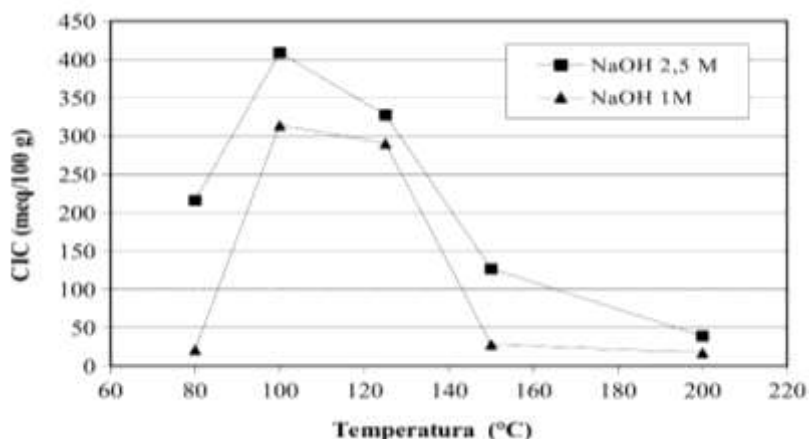


Figura 2: Capacidad de intercambio catiónico (CIC) en función de la temperatura.

La capacidad de intercambio catiónico más alta se alcanza en condiciones de prueba NaOH 2,5 M y 100°C, (410 meq/100g). A esta temperatura, se encuentran presentes un gran número de cristales de zeolita debido a la reacción completa entre el NaOH y las fases sólidas presentes en el material de partida. UTAMI *et. al.*, [15] afirman que el incremento de la CIC se debe a la alta cristalinidad de la zeolita con porosidad limpia y superficies de intercambio libres de óxidos metálicos. A temperaturas superiores a 100°C, la formación de zeolitas de diferentes tipos da como resultado una disminución significativa de la CIC a pesar de un aumento de la superficie específica.

3.2.3 Efecto del tiempo de contacto

La Figura 3, muestra la capacidad de intercambio catiónico (CIC), expresada en miliequivalentes de catión intercambiado por 100 g de sólido en función del tiempo de contacto. Temperatura 100°C. Concentración NaOH 2,5M.

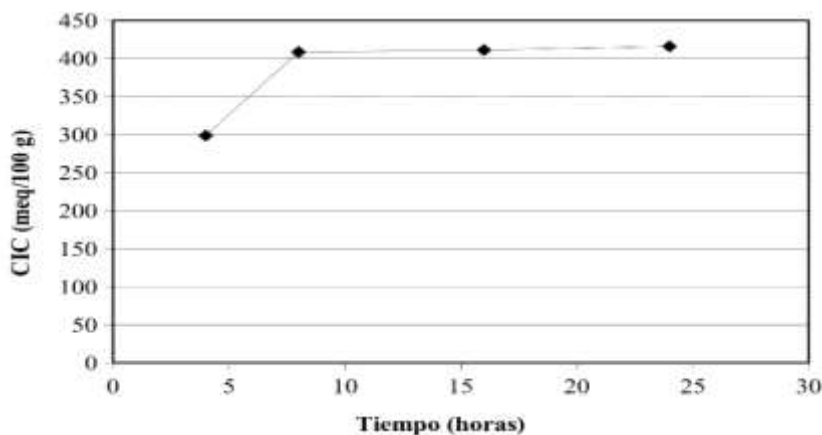


Figura 3: Capacidad de intercambio catiónico (CIC) en función del tiempo de contacto.

La variación del tiempo de contacto entre 8 y 24 horas, manteniendo constantes la concentración de NaOH en la solución de ataque 2,5M y la temperatura a 100°C; no produce variaciones significativas en la capacidad de intercambio catiónico. REN *et. al.*, [16] mencionan que se puede lograr una capacidad de intercambio catiónico de 411 meq/100g correspondiente a la zeolita NaP₁ de alta pureza a partir de la adaptación de condiciones experimentales y precursores adecuados. Por otro lado, MESA *et. al.*, [17] concluyen que el aumento del tiempo y la concentración de NaOH, tiene un efecto positivo en la cantidad de cristales de zeolita formados debido al Si lixiviado.

3.2.4 Efecto de la temperatura sobre la superficie específica

Sobre el producto obtenido con la solución de ataque NaOH 2,5 M; se determinó la superficie específica mediante un analizador automático de área superficial. La Figura 4, muestra la superficie específica expresada en m^2 por gramo de material del producto obtenido a diferentes temperaturas, teniendo constantes los otros parámetros operativos y con un tiempo de contacto sólido-líquido de 8 horas.

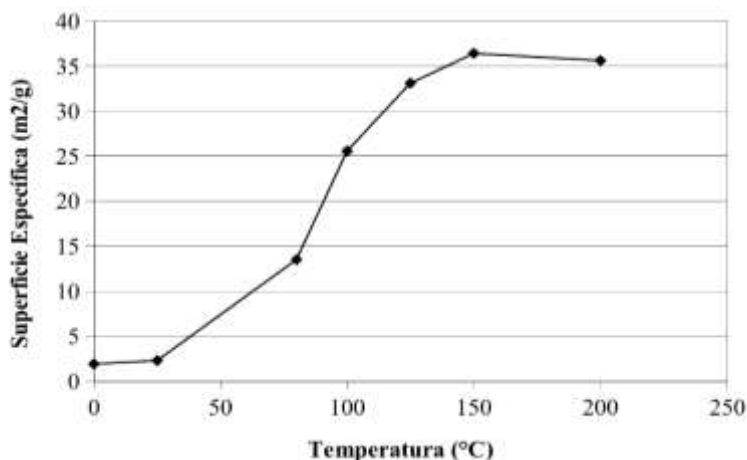


Figura 4. Superficie específica de los productos obtenidos a diferentes temperaturas.

La superficie específica aumenta a un valor constante (aproximadamente $35 \text{ m}^2/\text{g}$) con el aumento de la temperatura entre 125 y 200°C . Estos resultados indican que los procesos de intercambio catiónico se ven favorecidos al lograrse un incremento en las propiedades texturales de la zeolita sintética. SHABAN *et al.*, [18] hacen referencia que la mejora de la capacidad de adsorción puede deberse al aumento de la superficie específica y la activación de sitios receptores de cationes.

3.3 Caracterización de los productos zeolíticos

3.3.1 Difracción de Rayos X y Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 5, muestra el análisis de difracción de Rayos X efectuado sobre el material sin tratamiento y los productos obtenidos a diversas temperaturas con una solución NaOH 2,5 M y un tiempo de contacto sólido-líquido de 8 horas.

Las Figuras 6a, 6b, 6c, 6d, 6e, 6f; muestran las imágenes al microscopio electrónico (SEM) de la ceniza volcánica y de los productos obtenidos a 80, 100, 125, 150 y 200°C con una solución NaOH 2,5 M y un tiempo de contacto sólido-líquido de 8 horas

El análisis del material sin tratar, muestra una estructura vítrea que consta de fragmentos de shards, pómez, cuarzo, anfíbole y biotita.

A una temperatura de 80°C , se observa la formación de zeolita NaP_1 a expensas de la disolución de la masa vítrea en forma de microesferas [19]. CZUMA *et al.*, [12] afirman que las primeras fases vítreas de aluminosilicatos en disolverse son el cuarzo y la mullita.

A temperaturas de 100°C , la parte vítrea desaparece y se forman esferas de NaP_1 debido a la alta presencia de iones sílice y alúmina que tienen una influencia positiva en la cristalización de este tipo de zeolita [12]. Un proceso similar de formación para cristales de zeolita NaP_1 es reportado por [19], y otros como CZARNA-JUSZKIEWICZ *et al.*, [20] quienes afirman que se forman gracias a un mecanismo heterofásico de nucleación y cristalización. En un estudio realizado por NOVEMBRE *et al.*, [21] confirman alta cristalización de zeolita NaP_1 en pruebas de síntesis a una temperatura de 100°C durante 22 horas.

A una temperatura de 125°C se forma analcima (An) [22], la cantidad de zeolita NaP_1 se reduce y la fase vítrea comienza a disolverse.

A 150°C , inicia a formarse cristales de hidroxiancricnita (H-Can) debido a la disolución parcial de la analcima (An). Estas formaciones constituyen la fase predominante mientras que la zeolita NaP_1 desaparece por completo.

A 200°C, continúa la formación de cristales de hidroxicancrinita (H-Can) [23, 24]. Este tipo de zeolita se incrementa debido a la mayor disolución de la analcima (An).

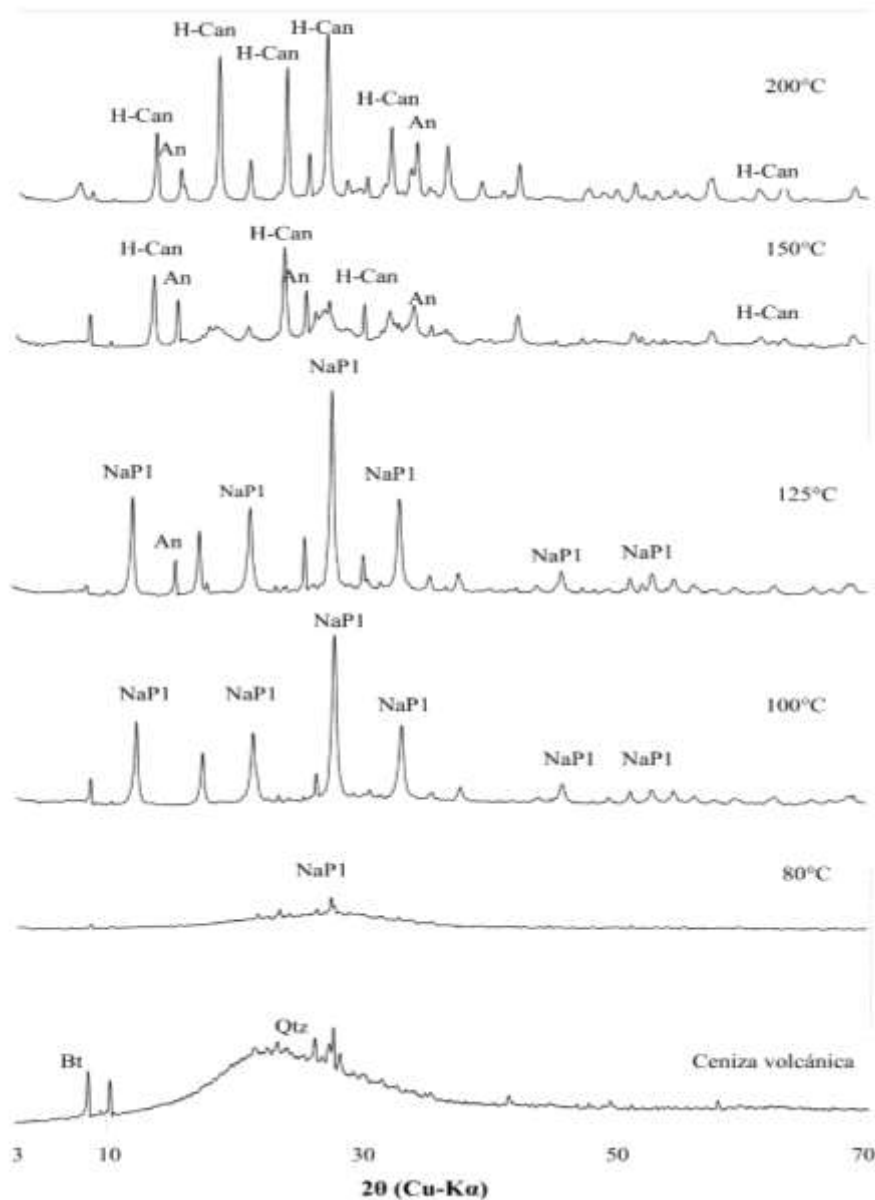
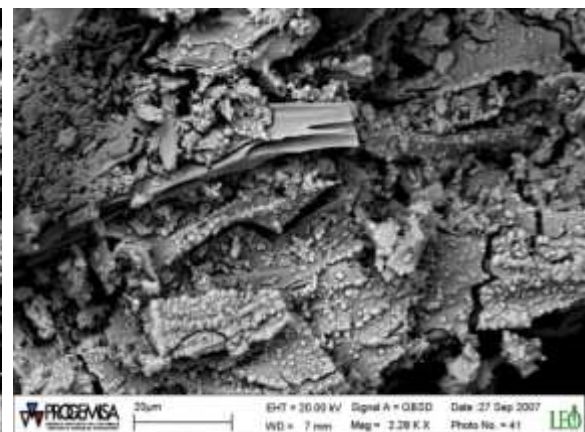
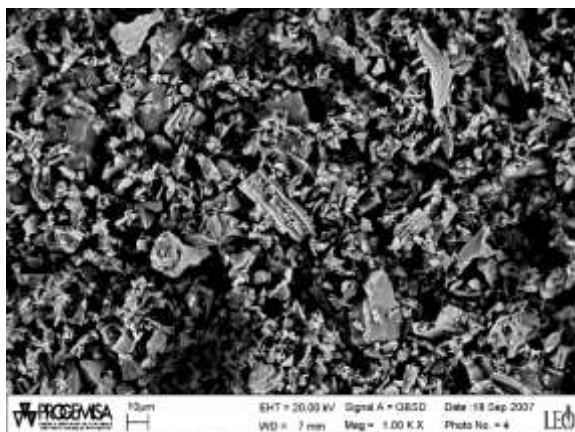


Figura 5. Análisis al difractor realizado sobre el material sin tratamiento y sobre los productos obtenidos a diversas temperaturas. Bt = Biotita; Qtz = Cuarzo; NaP1 = Zeolita P1 (Powder Diffraction File 071-069); An = Analcima (PDF 076-0906); H-Can = Hidroxicancrinita (PDF 046-1454).

(a)

(b)



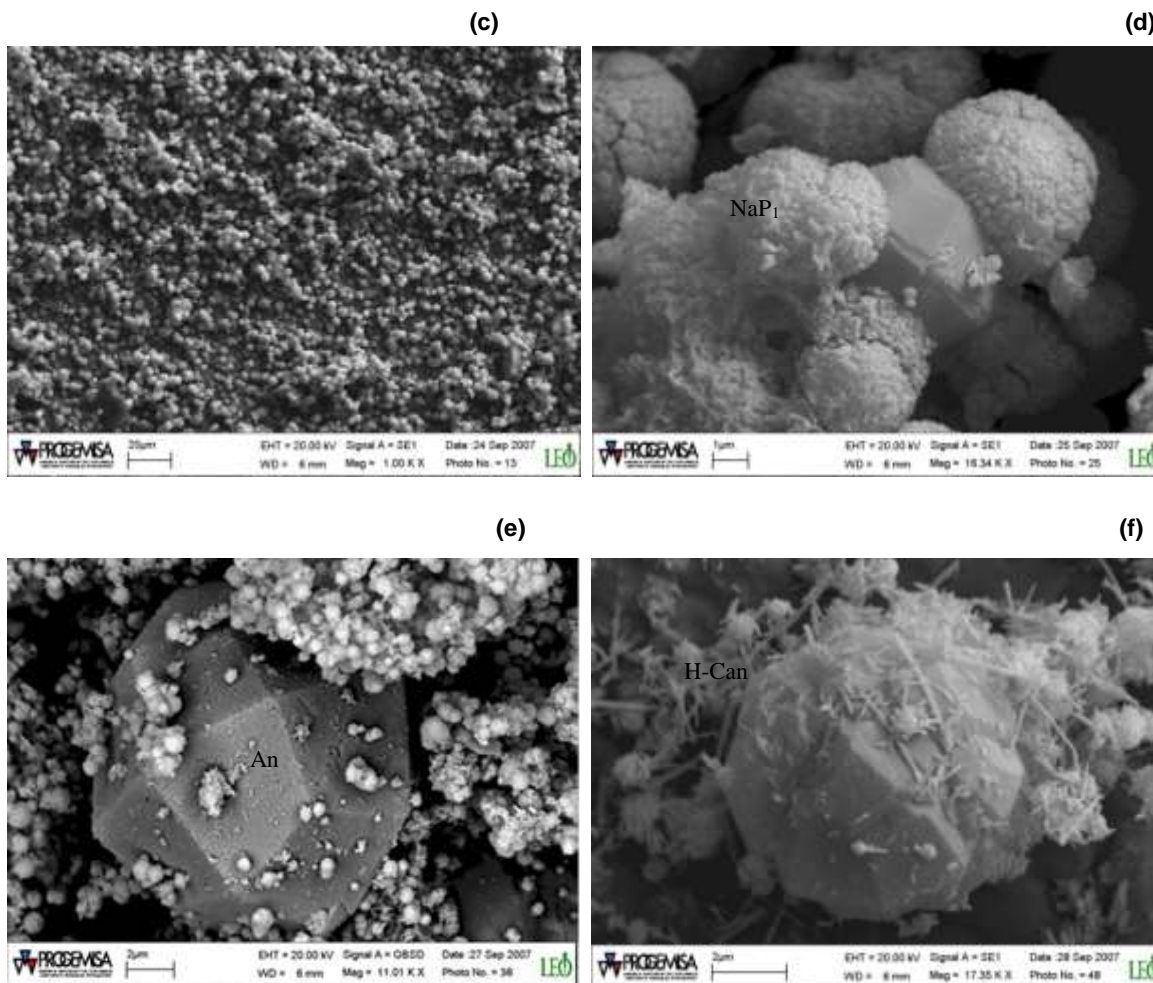


Figura 6. Imágenes al microscopio electrónico de barrido. (a) Ceniza volcánica; (b) Muestra tratada con NaOH 2,5 M a 80°C; (c) Muestra tratada con NaOH 2,5 M a 100°C; (d) Muestra tratada con NaOH 2,5 M a 125°C; (e) Muestra tratada con NaOH 2,5 M a 150°C; (f) Muestra tratada con NaOH 2,5 M a 200°C.

3. 4 Intercambio catiónico de Zn²⁺ en función del tiempo

La Figura 7, muestra los resultados obtenidos en el caso de una solución conteniendo Zn²⁺ considerando el producto zeolítico obtenido a 100°C con una solución de NaOH 2,5 M y un tiempo de contacto igual a 8 horas.

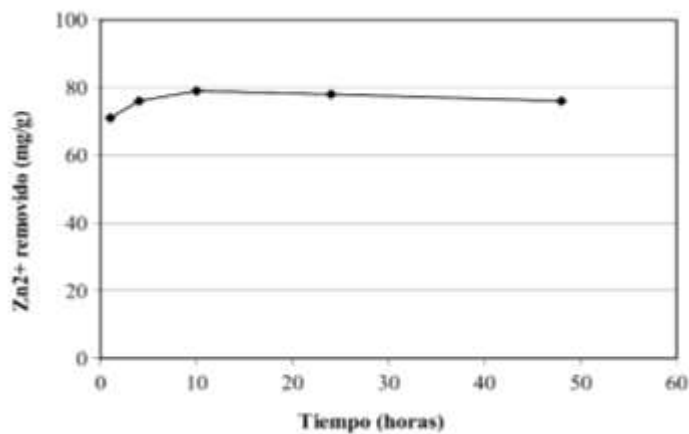


Figura 7. Zn²⁺ removido en función del tiempo

3. 5 Intercambio catiónico de NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} en función del tiempo y temperatura

Las Figuras 8 y 9, muestran las cantidades de NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} , y Mn^{2+} removidos por gramo de zeolita sintética obtenidos al variar el tiempo de contacto y manteniendo constante la temperatura a 100°C , y al variar la temperatura con un tiempo de contacto igual a 8 horas.

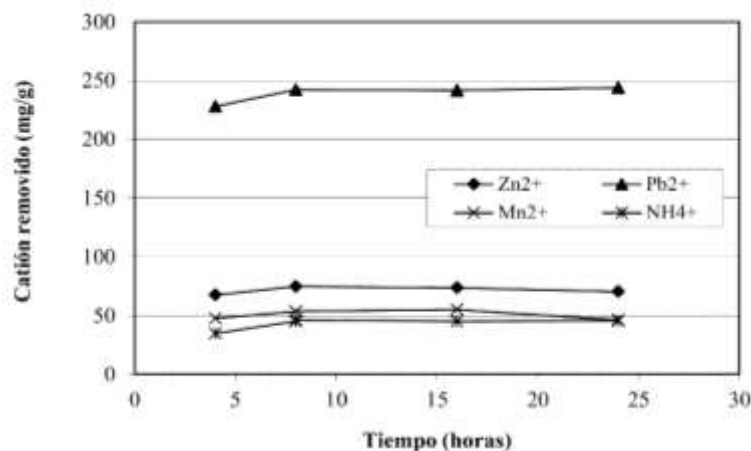


Figura 8. NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} removido por gramo de material zeolítico obtenido variando el tiempo de contacto sólido-líquido.

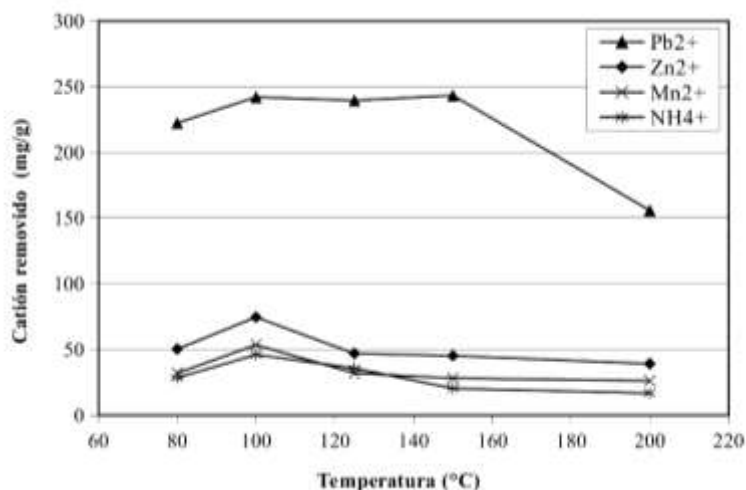


Figura 9. NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} removido por gramo de material zeolítico obtenido variando la temperatura

La máxima capacidad de intercambio de los cationes Zn^{2+} , Mn^{2+} y NH_4^+ es proporcionada por el producto zeolítico obtenido a 100°C , y es similar a la observada en la CIC. En el caso del Pb^{2+} , la capacidad de intercambio es muy similar a los productos zeolíticos obtenidos a temperaturas de transformación comprendidas entre 100 y 150°C .

Para tiempos de contacto superiores a 8 horas, la capacidad de intercambio de los cationes Zn^{2+} , Mn^{2+} y NH_4^+ no varía significativamente para los productos obtenidos; teniendo en cuenta todos los demás parámetros experimentales iguales. TANG *et al.*, [25] refieren que el amonio es adsorbido por el mecanismo de fisorción al nivel de los poros presentes en la zeolita. La estructura interna de la zeolita posee una carga negativa y de acuerdo a la conservación de cargas; intentará equilibrarse con cationes positivos (NH_4^+). Además, hay una leve acción electrostática en la superficie que luego se convierte en una fuerte capacidad de intercambio catiónico. Por otro lado, ELBOUGHDIRI *et al.*, [26], señalan que durante la etapa inicial del proceso de adsorción los cationes metálicos (Pb^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+}) se intercambian fácilmente en la superficie de la zeolita debido a la alta disponibilidad de sitios intercambiables. En el caso del Mn^{2+} , hay una disminución en la remoción después de un periodo de 16 horas debido a la falta de sitios activos de intercambio.

En términos de mg de catión removido por gramo de sólido, para el producto zeolítico obtenido a 100°C y ataque con solución $2,5\text{M NaOH}$; se observa una alta capacidad de intercambio para el caso del NH_4^+ .

A temperaturas superiores a 125°C, se producen materiales zeolíticos con diferentes características estructurales y texturales, que evidencian una disminución significativa en la capacidad de intercambio catiónico. Los cationes metálicos presentan mayores capacidades de remoción en comparación con el NH_4^+ . Este comportamiento podría deberse al hecho de que también tiene lugar una rápida precipitación de óxidos/hidróxidos metálicos sobre la superficie de la zeolita. ZHANG *et al.*, [27] explican que la remoción aumenta cuando el pH de la solución está entre 2 y 10 y se atribuye a la formación de hidróxidos en condiciones alcalinas.

Con respecto a los cationes metálicos, los resultados mostraron una mayor afinidad por el Pb^{2+} en comparación con los cationes Zn^{2+} , Mn^{2+} . Otros investigadores han reportado resultados similares [28, 29] y sugieren que la adsorción está influenciada por la densidad de carga, el radio iónico y la energía de hidratación de los cationes. Por lo tanto, la capacidad de intercambio disminuye con el radio iónico, cuanto mayor sea el radio iónico (Pb^{2+}), mayor será la capacidad de intercambio. Con la misma densidad de carga, los cationes de menor radio iónico (Mn^{2+}) tienen una alta carga eléctrica y se hidratan más fácilmente, lo que dificulta su ingreso en los poros de la zeolita para llegar a los sitios de intercambio disponibles.

4. CONCLUSIONES

El tratamiento alcalino de la ceniza volcánica proveniente de la zona de Mejía en la provincia de Arequipa, localidad ubicada en la costa sur del Perú; a diversas temperaturas, producen materiales zeolíticos con diferentes características estructurales y texturales.

El producto obtenido después del ataque con una solución NaOH 2,5 M, a temperaturas de 100°C y un tiempo de contacto sólido-líquido de 8 horas; contiene principalmente zeolita NaP₁ que tiene una capacidad de intercambio catiónico superior a 400 meq/100 g y una buena capacidad de intercambio para los cationes Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y NH_4^+ .

No se observó ninguna mejora en la CIC a temperaturas superiores a 120°C. Por el contrario, con la formación de la analcima y, posteriormente, de la hidroxicantrinita; la capacidad de intercambiar cationes disminuye.

Las considerables reservas de mineral disponibles, la temperatura requerida para la transformación (100°C), así como la excelente capacidad de intercambio mostrada por los productos zeolíticos obtenidos, demuestran la posibilidad de transformar este material volcánico en zeolitas sintéticas con potenciales aplicaciones en diversos sectores productivos.

5. AGRADECIMIENTOS

El autor expresa su agradecimiento al Departamento de Geingeniería y Tecnologías Ambientales de la Universidad de Cagliari-Italia, y de manera especial agradecimiento al Dr. Antonio Zucca por su valioso apoyo en la realización de este trabajo de investigación

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] GJYLI, S., KORPA, A., TENEQJA, V., *et al.*, “Siliceous Fly Ash Utilization Conditions for Zeolites Synthesis”, doi: <https://doi.org/10.3390/iecms2021-09359>, *Environmental Sciences Proceedings*, v. 6, n. 24, pp. 1-8, 2021.
- [2] PANEK, R., MADEJ, J., BANDURA, L., *et al.*, “Recycling of Waste Solution after Hydrothermal Conversion of Fly Ash on a Semi-Technical Scale for Zeolite Synthesis”, doi: <https://doi.org/10.3390/ma14061413>, *Materials*, v. 14, n. 1413, pp. 1-16, 2021.
- [3] BOYCHEVA, S., *et al.*, “Progress in the Utilization of Coal Fly Ash by Conversion to Zeolites with Green Energy Applications”, doi: [10.3390/ma13092014](https://doi.org/10.3390/ma13092014), *Materials*, v. 13, pp. 2-16, 2020.
- [4] NOWAK, P., MUIR, B., SOLI, A., *et al.*, “Synthesis and Characterization of Zeolites Produced from Low-Quality Coal Fly Ash and Wet Flue Gas Desulphurization Wastewater”, doi: <https://doi.org/10.3390/ma14061558>, *Materials*, v. 14, n. 1558, pp. 1-16, 2021.
- [5] MIRICIOIU, M.G., NICULESCU, V.C., “Fly Ash, from Recycling to Potential Raw Material for Mesoporous Silica Synthesis”, doi: [10.3390/nano10030474](https://doi.org/10.3390/nano10030474), *Nanomaterials*, v. 10, n. 474, pp. 1-14, 2020.
- [6] CARVALHO, J., *et al.* “Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment”, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.11.001>, *Journal of Sustainable Mining*, v. 18, pp. 277-286, 2019.

- [7] WIYANTOKO, B., RAHMAH, N., “Measurement of cation exchange capacity (CEC) on natural zeolite by percolation method”, doi: <https://doi.org/10.1063/1.5016014>, *AIP Conference Proceedings*, v. 1911, pp. 1-7, 2017.
- [8] SZEREMENT, J., SZTANIK-KLOC, A., JAROSZ, R., *et al.*, “Contemporary applications of natural and synthetic zeolites from fly ash in agriculture and environmental protection”, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127461>, *Journal of Cleaner Production*, v. 311, pp. 1-19, 2021.
- [9] ELLERSDORFER, M., PESENDORFER, S., STOCKER, K., “Nitrogen Recovery from Swine Manure Using a Zeolite-Based Process”, doi:10.3390/pr8111515, *Processes*, v.8, n. 1515, pp. 1-12, 2020.
- [10] SONG, H., ZHENG, N., XUE, F., *et al.*, “Study on Thermal Insulation Zeolite by Coal Fly Ash”, doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/875940>, *Journal of Nanomaterials*, v. 2014, Article ID 875940, pp. 1-6, 2014.
- [11] LANGAUER, D., *et al.*, “Preparation of Synthetic Zeolites from Coal Fly Ash by Hydrothermal Synthesis”, doi: <https://doi.org/10.3390/ma14051267>, *Materials*, v. 14, n. 1267, pp. 1-25, 2021.
- [12] CZUMA, N., BARAN, P., “Synthesis of zeolites from fly ash with the use of modified two-step hydrothermal method and preliminary SO₂ sorption tests”, doi: 10.1177/0263617418810607, *Adsorption Science & Technology*, v. 37, pp. 61-76, 2018.
- [13] DA SILVA, S., *et al.*, “Study on the NaOH /metakaolin Ratio and Crystallization Time for Zeolite a Synthesis from Kaolin Using Statistical Design”, doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0631>, *Materials Research*, v. 20, n. 3, pp. 761-767, 2017.
- [14] RYU, U., KHALID, H.R., LEE, N., *et al.*, “The Effects of NaOH Concentration on the Hydrothermal Synthesis of a Hydroxyapatite-Zeolite Composite Using Blast Furnace Slag”, doi: <https://dx.doi.org/10.3390/min11010021>, *Minerals*, v. 11, n. 21, pp. 1-13, 2021.
- [15] UTAMI, A.R., SUGIARTI, S., SUGITA, P., “Synthesis of NaP1 and Faujasite Zeolite from Natural Zeolite of ENDE-NTT as Lead (Pb(II)) Adsorbent”, doi: <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2019.1222056>, *Rasayan J. Chem.*, v. 12, n. 2, pp. 650-658, 2019.
- [16] REN, X., *et al.*, “Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash for the Removal of Harmful Gaseous Pollutants: A Review”, doi: 10.4209/aaqr.2019.12.0651, *Aerosol and Air Quality Research*, v. 20, pp. 1127-1144, 2020.
- [17] MESA HOLMAN, J., FARO, A., RODRIGUES, V.O., “Optimization and Study of the Response Surface of Properties for the Synthesis of ZSM-5 Zeolites with Hierarchical Pore Structure Obtained by Desilication”, doi: <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20210020>, *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 32, n. 6, pp: 1193-1201, 2021.
- [18] SHABAN, M., ABUKHADRA, M.R., NASIEF, F., *et al.*, “Removal of Ammonia from Aqueous Solutions, Ground Water, and Wastewater Using Mechanically Activated Clinoptilolite and Synthetic Zeolite-A: Kinetic and Equilibrium Studies”, doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3643-7>, *Water Air Soil Pollut.*, v. 228, n. 450, pp. 1-16, 2017.
- [19] KUNECKI, P., PANEK, R., WDOWN, M., *et al.*, “Influence of the fly ash fraction after grinding process on the hydrothermal synthesis efficiency of Na-A, Na-P₁, Na-X and sodalite zeolite types”, doi: <https://doi.org/10.1007/s40789-020-00332-1>, *Int. J. Coal Sci. Technol.*, v. 8, n. 2, pp. 291-311, 2021.
- [20] CZARNA-JUSZKIEWICZ, D., KUNECKI, P., PANEK, R., *et al.*, “Impact of Fly Ash Fractionation on the Zeolitization Process”, doi:10.3390/ma13051035, *Materials*, v. 2020, n. 13, pp. 1-13, 2020.
- [21] NOVEMBRE, D., GIMENO, D., DEL VECCHIO, A., “Synthesis and characterization of Na-P1 (GIS) zeolite using a kaolinitic rock”, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84383-7>, *Scientific Reports*, v. 11, n. 4872, pp. 1-11, 2021.
- [22] CHEN, J., MA, H., LIU, CH., *et al.*, “Synthesis of Analcime Crystals and Simultaneous Potassium Extraction from Natrolite Syenite”, doi: <https://doi.org/10.1155/2017/2617597>, *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2017, Article ID 2617597, pp. 1-9, 2017.
- [23] ESAIFAN, M., *et al.*, “Synthesis of Hydroxy-Sodalite/Cancrinite Zeolites from Calcite-Bearing Kaolin for the Removal of Heavy Metal Ions in Aqueous Media”, doi:10.3390/min9080484, *Minerals*, v. 9, n. 489, pp. 1-13, 2019.
- [24] SELIM, A.Q., MOHAMED, E.A., SELIEM, M.K., *et al.*, “Synthesis of sole cancrinite phase from raw muscovite: Characterization and optimization”, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.195>, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 762, pp. 653-667, 2018.
- [25] TANG, H., XU, X., WANG, B., *et al.*, “Removal of Ammonium from SwineWastewater Using Synthesized Zeolite from Fly Ash”, doi:10.3390/su12083423, *Sustainability*, v. 12, n. 3423, pp. 1-15, 2020.
- [26] ELBOUGHDIRI, N., “The use of natural zeolite to remove heavy metals Cu (II), Pb (II) and Cd (II), from industrial wastewater”, doi: <https://doi.org/10.1080/23311916.2020.1782623>, *Cogent Engineering*, v. 7, pp. 1-13, 2020.

- [27] ZHANG, Y., *et al.*, “Spectroscopic and Modeling Investigation of Sorption of Pb(II) to ZSM-5 Zeolites”, doi: <https://dx.doi.org/10.1021/acsestwater.0c00010>, *ACS EST Water*, v. 1, pp. 108-116, 2021.
- [28] BORHADE, A.V., KSHIRSAGAR, T.A., DHOLI. A.G., *et al.*, “Removal of Heavy Metals Cd²⁺, Pb²⁺, and Ni²⁺ From Aqueous Solutions Using Synthesized Azide Cancrinite, Na₈[AlSiO₄]₆(N₃)_{2.4}(H₂O)_{4.6}”, doi: 10.1021/je500698x, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 60, n.3, pp. 586-593, 2015.
- [29] JI. X.D., MA, Y.Y., PENG, S.H., *et al.*, “Simultaneous removal of aqueous Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ash”, doi: 10.2166/wst.2017.361, *Water Science & Technology*, v. 76, n.8, pp. 2106-2119, 2017.

ORCID

Marcelo Rodríguez Valdivia

<https://orcid.org/0000-0002-3018-9217>