

Compositos de ceniza volcánica para la remoción de contaminantes tóxicos en agua

Volcanic ash composites for the removal of toxic contaminants in water

A. M. Gámez-Morales¹, E. Campos-Bustos², V.P. Laurel-Hernández³, V. Méndez-Rocha², A. T. Jimenez-Jacobo¹, E.C. Bernal-Silva², P. Ortega-Rivera¹, E. Ramírez-Torres¹, B. González-Cárdenas¹, I.P. Castro-Becerra¹ y A. Jacobo-Azuara^{*1}

¹División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Col. Noria Alta s/n CP 36050, Guanajuato, Gto., México

²División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Farmacia, Col. Noria Alta s/n CP 36050, Guanajuato, Gto., México

³Departamento de Ingeniería Agroindustrial, Guanajuato, Gto., México

*azuara@ugto.mx¹

Resumen

En este trabajo se realizó la síntesis de un composito poroso a partir de ceniza volcánica proveniente de la exhalación del volcán Popocatepetl en el mes de mayo del 2023. La síntesis de los compositos se realizó mediante una reacción de geopolimerización en medio alcalino. Los datos de equilibrio y cinética de adsorción se obtuvieron en un adsorbedor de lote y en una columna de adsorción, respectivamente. Los experimentos se realizaron a pH =5 y T = 25 °C y se usaron concentraciones entre 20 y 200 ppm de cada uno de los contaminantes. Los datos experimentales se interpretaron con el modelo de la isoterma de Langmuir y se observó que el equilibrio de adsorción de los metales la adsorción sobre los compositos se favorece de acuerdo con la siguiente relación Cu > Pb > Cd, para los iones de carga negativa la capacidad de adsorción fue de 5 mg/g para el Flúor y de 1.8 mg/g para el Cromo VI. Para el caso de los colorantes azul de metileno y naranja de metilo, el porcentaje de remoción fue del 95 %.

Palabras clave: ceniza volcánica, adsorción, contaminantes tóxicos, agua

Introducción

La contaminación del agua es una problemática que amenaza cada día más la salud humana y el medio ambiente. La alteración del ciclo del nitrógeno es una de las problemáticas más comunes actualmente debido a actividades antropogénicas como la agricultura industrializada. La presencia de metales pesados, colorantes textiles, así como de Flúor y Cromo VI son comunes en aguas residuales causando eutroficación, problemas ambientales y de salud. Es por ello la importancia del desarrollo de técnicas que mitiguen dicha contaminación, y aunque la adsorción no es un proceso nuevo en el tema, gana ventajas sobre otras técnicas debido a su fácil manejo, alta selectividad y gran variedad de adsorbentes. Sin embargo, los adsorbentes convencionales resultan ser costosos por la complejidad de la síntesis y las altas temperaturas de activación, ocasionando un gran consumo de energía, originando que en los últimos años se estén desarrollando nuevos adsorbentes con características sustentables y de bajo costo, entre este tipo de materiales se encuentran los compositos a base de fuentes de sílice como la ceniza volcánica, que aunque ya han sido estudiados como materiales adsorbentes de distintos contaminantes como metales pesados y colorantes azoicos, sus propiedades fisicoquímicas como su capacidad de intercambio catiónico, porosidad, estabilidad térmica y mecánica favorecen la capacidad de adsorción con respecto a los adsorbentes convencionales.

La adsorción se define como un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interface. El compuesto que es adsorbido se le llama adsorbato y la fase o material donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente (Leyva, 2007). La adsorción de metales pesados se presenta cuando se lleva a cabo la interacción de la superficie de un sólido con los cationes metálicos en solución por las distintas fuerzas de atracción entre sí. La separación por adsorción ha sido ampliamente utilizada en la química ambiental, debido a su costo relativamente bajo, la simplicidad del diseño de operación y la eliminación de contaminantes a bajas concentraciones (Albadarina, y cols., 2012), así que representa una buena ventaja en comparación con los métodos anteriormente descritos. Los materiales adsorbentes más empleados en la remoción de múltiples compuestos son, el carbón activado arcillas y minerales. El material adsorbente más utilizado ha sido el carbón activado por ser de bajo costo de producción al obtenerse como un residuo, aunque el carbón se puede regenerar para su uso posterior el producto

regenerado puede tener una adsorción ligeramente en menor capacidad. Esto ha resultado en los intentos para preparar adsorbentes alternativos de bajos costos que se pueden sustituir los carbones activados en control de la contaminación a través del proceso de adsorción y superar sus desventajas económicas.

Los compositos de ceniza volcánica son obtenidos a partir de la mezcla en óptimas proporciones de un mineral de aluminosilicatos, tales como arcillas naturales, calcinadas o diferentes subproductos industriales (precursor) y una solución altamente alcalina denominada activador, la cual da origen a un material de características cementantes. Como principal producto se obtiene un gel de aluminosilicato (N-A-S-H), y en algunos casos se generan fases zeolíticas con ordenamiento de corto alcance como producto secundario. La mezcla entre el precursor y el activador genera una serie de reacciones (geopolimerización) que se desarrollan a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, y el producto obtenido presenta propiedades comparables e incluso superiores a materiales cerámicos tradicionales.

La estructura del composito es principalmente una estructura tipo gel aluminosilicato, conformados por tetraedros de Si^{4+} con sustitución parcial por Al^{3+} donde el balance de carga se logra con la presencia de los cationes alcalinos, Na^+ o K^+ . En general, se emplean como activantes silicatos de sodio o potasio mezclados con hidróxidos de metales alcalinos. No obstante, se sugieren otras fuentes de sílice alternativas de menor impacto ambiental como la ceniza de cascarilla de arroz, humo de sílice o ceniza volcánica.

En este proyecto se utilizarán compositos sintetizados a base de ceniza volcánica con una geometría definida para su uso como adsorbente en la remoción de contaminantes tóxicos en agua.

Metodología

Síntesis de compositos de ceniza volcánica y sílice

La síntesis de los compositos espumados por microondas se muestra en la Figura 1 donde primero se llevó a cabo la activación alcalina de la sílice de la ceniza volcánica en una solución de NaOH con una relación molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.3$ en agua desionizada, la mezcla se homogeneizo completamente con agitación magnética y después se llevó a cabo la adición del metacaolín en relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$. Se homogeneizo con agitación magnética con una relación molar de agua de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 14$. Después se llevó el paso de espumado y fraguado con ayuda de un horno de microondas convencional y con un molde de silicón de 1x1 cm, se adiciono aproximadamente 2 mL de gel anteriormente homogeneizado y se llevó a el horno calentando aproximadamente 1 min o más y con ayuda de unos guastes de protección para altas temperaturas se retiró con cuidado del molde y se deja unos momentos enfriar por completo (ver Figura 2). Después se llevó a lavar para retirar el exceso de material sin reaccionar y de NaOH hasta pH = 7 y al final se llevó a secar para tener el material listo para su aplicación.

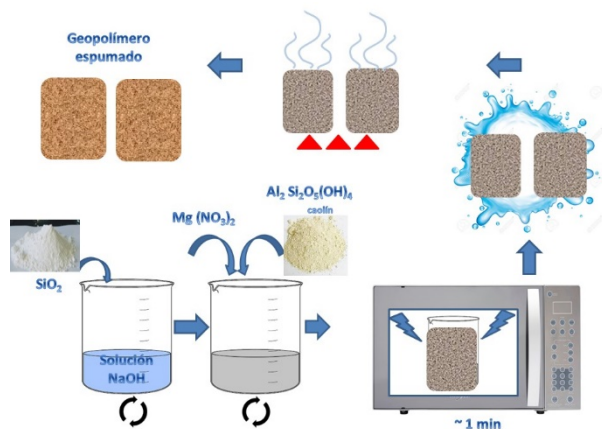


Figura 1. Síntesis del composito de ceniza volcánica o sílice



Figura 2. Compositos de Ceniza Volcánica y Sílice

Equilibrio de adsorción

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de los geopolímeros sobre las diferentes concentraciones de amonio en solución acuosa se obtuvieron en un adsorbedor en lote, en cual se presenta en la Figura 3 y la metodología se detalla a continuación. Para los experimentos en batch o lotes se utilizaron los compositos de 1 x 1 cm. Se pesó 0.5 g del material poniéndolo en tubos Falcon de 50 mL en contacto con 40 ml de una solución del contaminante (Pb, Cd, Cu, F, CrVI, Azul de Metileno y Naranja de Metilo) a diferentes concentraciones (200,100, 50, 20 ppm). Se ajusto el pH a 5. La temperatura se mantuvo a 25°C de manera constante durante 5 días, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. Diariamente se realizó el control de pH, el cual se midió por medio de electrodo y para el ajuste el mismo se utilizaron soluciones de HCL a 0.1M y 1M y de NaOH a 0.1M y 1M. Transcurridos los 5 días se tomaron alícuotas de 10 ml de la solución para posteriormente cuantificar la concentración de cada uno de los contaminantes. Para la determinación de la concentración de los contaminantes se utilizaron diferentes métodos de medición de acuerdo con el tipo de compuesto tóxico. Se utilizó la espectrometría de UV-Visible, Absorción Atómica y Electrodo de Ion Selectivo, para los colorantes, Cromo VI, metales pesados (Plomo, Cadmio y Cobre) y Flúor, respectivamente.

Los datos de equilibrio de adsorción se calcularon por la siguiente ecuación:

$$qe = \frac{V(C_o - C_e)}{M} \quad (\text{Ec. 1})$$

Dónde:

C_o y C_e = Concentración inicial y en equilibrio, mg/L

V= Volumen de la solución, L

M= Masa del adsorbente, g



Figura 3. Proceso del experimento de adsorción en lote

Cinética de adsorción

Los datos experimentales de la cinética de adsorción se obtuvieron utilizando una columna de vidrio empacada con el composito (ver Figura 4). Se utilizaron 15 g del composito de ceniza volcánica para empacar la columna y se le hizo pasar 1000 mL de una solución de 20 ppm del contaminante en flujo ascendente a una velocidad de 5 mL/min, se tomaron alícuotas de 5 mL cada minuto los primeros 5 minutos y posteriormente cada 5 minutos hasta llegar a los 60 minutos para continuar tomando muestra cada 30 minutos, hasta alcanzar el equilibrio de adsorción, en el caso de los colorantes el experimento se detuvo hasta que disminuyó la coloración.

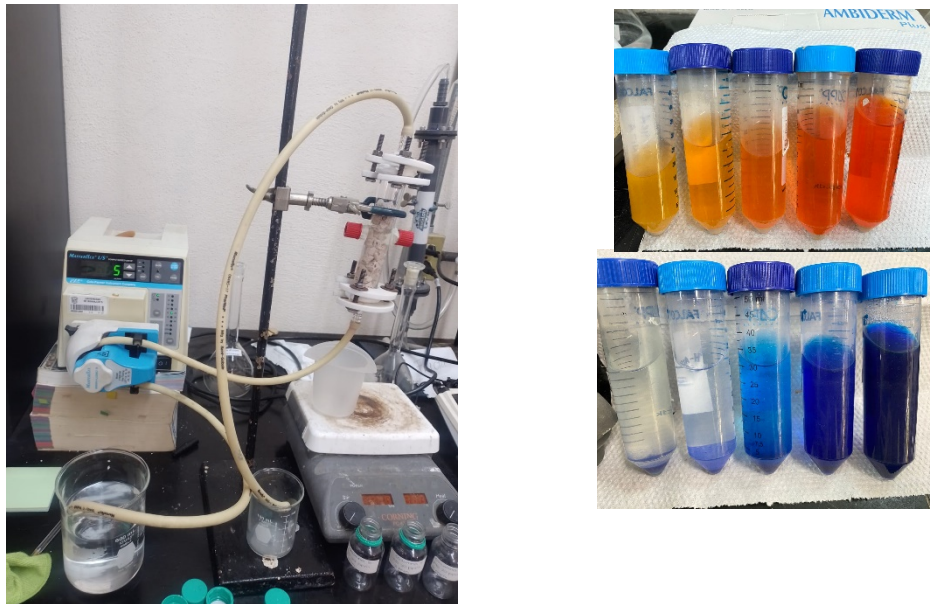


Figura 4. Proceso del experimento de adsorción en columna y remoción de los colorantes naranja de metilo y azul de metileno

Discusión de Resultados

Los resultados de Infrarrojo se muestran en la Figura 5. Se observa que las bandas que aparecen a los 3400 cm^{-1} y a los 1630 cm^{-1} en todos los materiales después del lavado y del proceso de adsorción hacen referencia a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces H-O-H. La banda que aparece entre los 2900 y 2800 cm^{-1} en los compositos después del lavado es asociada a las vibraciones de los enlaces C-H, el hecho de que aparezca puede ser atribuido a la utilización del ácido acético cuyo espectro presenta esta misma banda.

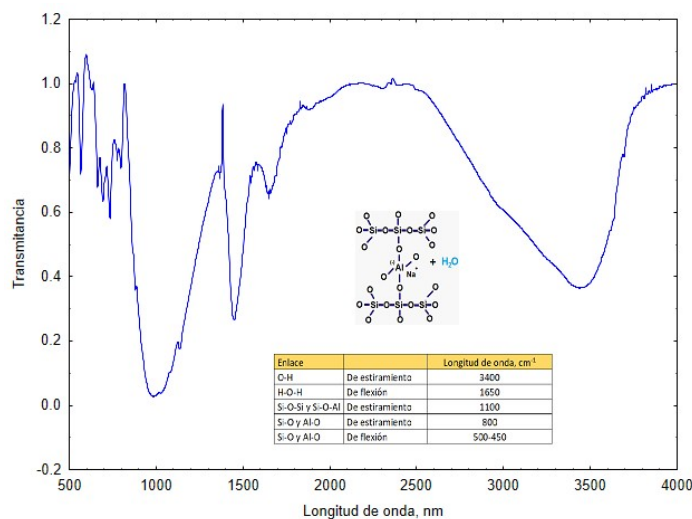


Figura 5. Espectro de Infrarrojo para el composito de ceniza volcánica

Adsorción de contaminantes en los compositos de ceniza volcánica

Los resultados experimentales de equilibrio de adsorción para los metales catiónicos (Plomo, Cadmio y Cobre), los aniones Flúor y Cromo VI, así como de los colorantes azul de metileno y naranja de metilo se muestran en las Figuras 6,7 y 8, respectivamente. Los datos experimentales se obtuvieron a condiciones constantes de pH = 5 y T = 25 °C en un tiempo de equilibrio de 5 días. Se observa que para los metales la máxima capacidad de adsorción fue de 8 mg/g para la adsorción de Cobre y la mínima de 4 mg/g para el Plomo y Cadmio (ver Figura 6) a una concentración en equilibrio de 150 mg/L aproximadamente. La afinidad del composito por los metales tuvo el siguiente comportamiento Cu > Pb > Cd, es probable que el tamaño del radio iónico de cada uno de los metales, así como la electronegatividad influyan en la movilidad y atracción de los iones metálicos en solución sobre los sitios activos del composito.

La isoterma de adsorción de los aniones de Flúor y Cromo VI se muestran en la Figura 7, se observa una mayor capacidad de adsorción para el Flúor de 2.7 veces con respecto al ion cromato para una concentración en equilibrio de 40 mg/g, esto puede ser debido al tamaño del ion.

En el caso de la adsorción de los colorantes azul de metileno y naranja de metilo (ver Figura 8), se observa que a concentraciones en equilibrio menores de 5 mg/L, la capacidad de adsorción del composito es similar para los dos compuestos, pero al aumentar la concentración se ve incrementada la capacidad de adsorción del naranja de metilo hasta 2 veces más que la del azul de metileno. En este caso, la adsorción puede deberse a la afinidad química entre las moléculas orgánicas que ya se adsorbieron dentro de los mesoporos del composito de ceniza volcánica.

Los resultados experimentales del equilibrio de adsorción se interpretaron con el modelo de la isoterma de Langmuir y en función de la constante de Langmuir (K_L) que se refiere a la afinidad de adsorción entre el composito y el adsorbato, en este caso de cada uno de los contaminantes usados en este trabajo. En la Tabla 1, se muestra la relación del parámetro R_L con respecto al tipo de isoterma. En todos los casos el valor de este parámetro está en un intervalo de 0.03-0.7, por lo que se considera una isoterma de adsorción favorable a las condiciones de pH = 5 y T = 25 °C.

Tabla 1. Parámetro de Langmuir (R_L)

$R_L > 1$	Isoterma no favorable
$R_L = 1$	Isoterma lineal
$0 < R_L < 1$	Isoterma favorable
$R_L = 0$	Isoterma irreversible

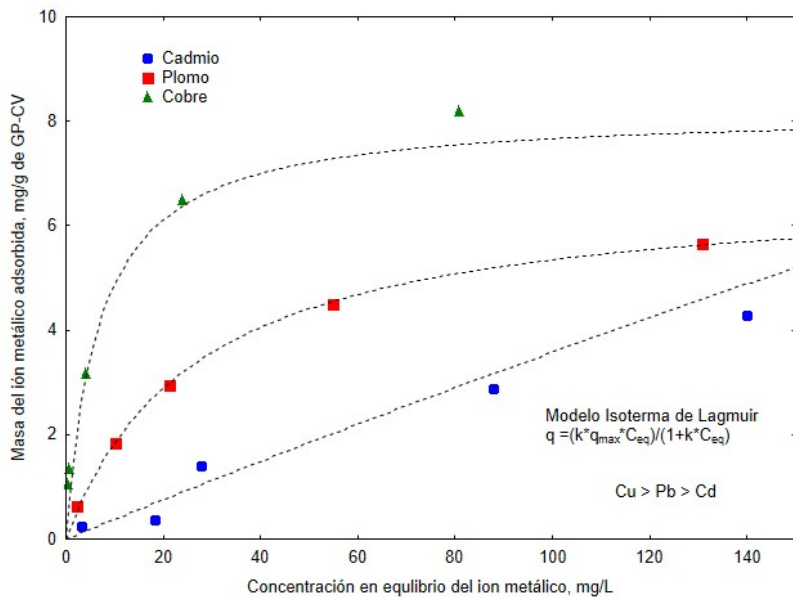


Figura 6. Isoterma de adsorción de Plomo, Cobre y Cadmio sobre un composito de ceniza volcánica, a pH = 5 y T = 25 °C.

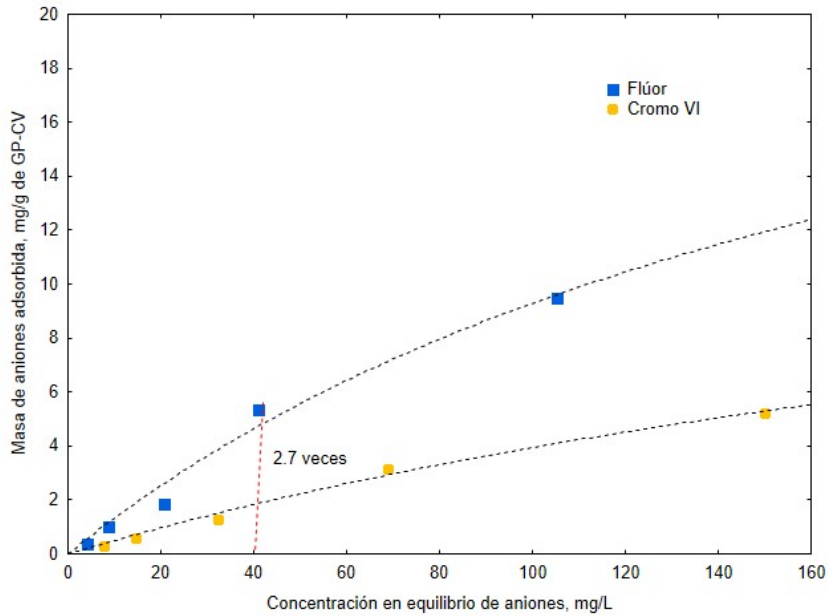


Figura 7. Isoterma de adsorción de Fluór y Cromo VI sobre un compuesto de ceniza volcánica, a pH = 5 y T = 25.

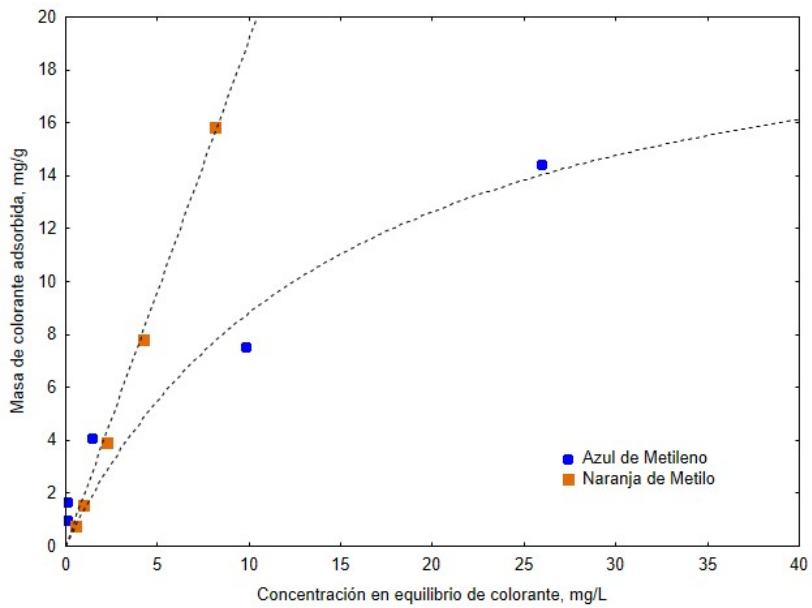


Figura 8. Isoterma de adsorción de los colorantes Azul de Metileno y Naranja de Metilo sobre un compuesto de ceniza volcánica, a pH = 5 y T = 25

Porcentaje de remoción y tipo de isoterma de adsorción

El porcentaje de remoción de cada uno de los compuestos se obtuvo mediante el uso de una columna empacada con los compositos, utilizando una velocidad de flujo ascendente de 5 mL/min y con una concentración inicial de 20 mg/L. En la Figura 9 se muestran los porcentajes obtenidos para cada compuesto y se observa que el porcentaje de remoción fue mayor para los colorantes, seguido del flúor y el cadmio, el cromo VI fue el que presentó un menor porcentaje de remoción.

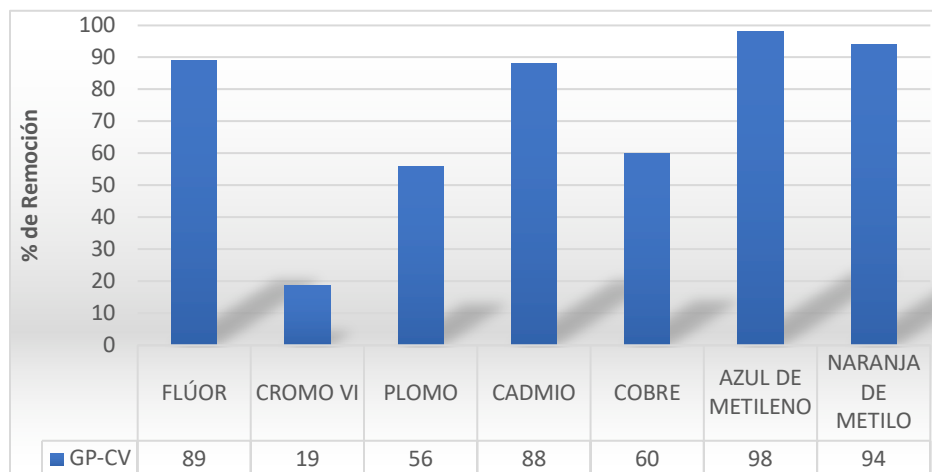


Figura 9. Porcentaje de remoción para la adsorción de compuestos tóxicos en agua sobre compositos de ceniza volcánica

Conclusiones

- Se obtuvo una metodología confiable y reproducible para la síntesis de un composito a base de ceniza volcánica mediante una reacción de geopolimerización en medio alcalino, el cual puede ser utilizado como adsorbente debido a la presencia de grupos funcionales como Fe-OH, Si-OH, Al-OH que favorecen que el composito tenga una carga residual positiva.
- La adsorción de compuestos tóxicos como Plomo, Cadmio y Cobre es favorable a pH = 5 y T = 25 °C, debido a las atracciones electrostáticas tipo Van der Waals originadas por la carga negativa de la superficie del composito y la carga positiva de los cationes metálicos al pH de trabajo. En el caso de los iones de Flúor y Cromo VI, ocurre el mismo mecanismo de adsorción, pero por la presencia de sitios activos positivos debido al Fe de la ceniza volcánica.
- Los datos de equilibrio de adsorción se interpretaron satisfactoriamente por el modelo de la isoterma de Langmuir, con una correlación $R^2 = 0.97$

Bibliografía

- Albadarina Ahmad B, Chirangano Mangwandia Ala'a H. Al-Muhtaseb, Walkera Gavin M. y Allena Stephen J. Ahmada Mohammad N.M. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent [Publicación periódica], *Chemical Engineering Journal*.- 2012.- Vol. 179.- págs. 193–202.
- Leyva-Ramos, R. Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida: sólidos porosos, preparación, caracterización y aplicaciones [libro]. - bogota, colombia : ediciones uniandes, 2007.
- N. Ranjbar, M. Mehrali, M. Mehrali, U. J. Alengaram, and M. Z. Jumaat, "Graphene nanoplatelet-fly ash based geopolymer composites," *Cem Concr Res*, vol. 76, pp. 222–231, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.06.003.
- F. J. López, S. Sugita, M. Tagaya, and T. Kobayashi, "Metakaolin-Based Geopolymers for Targeted Adsorbents to Heavy Metal Ion Separation," *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, vol. 02, no. 07, pp. 16–27, 2014, doi: 10.4236/msce.2014.27002.