

Influencia de la proporción de hidróxido de sodio a cenizas volantes en la obtención de zeolitas para purificar efluentes acuosos contaminados con metales pesados

Nelson W. Farro Pérez¹, Wilson Reyes Lázaro², Juan Díaz Camacho³, Jorge Mendoza Bobadilla⁴, Betty Chuquimango Infantes⁵, Carlos Araujo Yaipén⁶

¹Departamento de Química - Universidad Nacional de Trujillo. nfarro@unitru.edu.pe

²Departamento de Química - Universidad Nacional de Trujillo. wirela54@gmail.com

³Departamento de Química - Universidad Nacional de Trujillo. juandica75@hotmail.com

⁴Departamento de Química - Universidad Nacional de Trujillo. jlmb76@hotmail.com

⁵Escuela de Ingeniería Química - Universidad Nacional de Trujillo. isbetty_6_06@hotmail.com

⁶Escuela de Ingeniería Química - Universidad Nacional de Trujillo. araujoquimica13@hotmail.com

Recibido: 20-05-2015

Aceptado: 20-08-2015

RESUMEN

Las cenizas volantes (CV) son desechos industriales tóxicos, que amenazan al medio ambiente. El presente trabajo presenta una alternativa para su utilización en la síntesis de zeolitas capaces de adsorber cationes de metales pesados pululantes en aguas ácidas. A las cenizas, se les hizo una precalcificación a 800°C y luego un lavado con HCl al 10%, para conseguir la ceniza pretratada (CVP). Se utilizó el método de la fusión alcalina para la síntesis de las zeolitas, usando proporciones en masa de NaOH/CVP = 0,5/1; 1,0/1; 1,5/1; 2,0/1 y 2,5/1 e identificando a las zeolitas resultantes como Z05, Z10, Z15, Z20 y Z25, respectivamente. La fusión se hizo a 550°C durante 1 hora y el proceso de cristalización, a 90°C, durante 2 h. Como soluciones acuosas de metales pesados, para la extracción, se usaron, una de [Cu²⁺] = 275,7 mg/L, y otra de [Pb²⁺] = 871,5 mg/L, ambas a pH = 5. A las zeolitas de un primer proceso de extracción se les regeneró con NaCl al 5%, para ser reutilizadas en una segunda extracción de iones. Con 1,5 g de zeolita Z25 se logró remover el 99,9 % de Cu²⁺ contenido en 100 mL de su solución. Mientras que con 2,0 g de Z15, logró removerse tanto en la primera como en la segunda extracción, el 99,9 % del Pb²⁺ contenido en 100 mL de su solución, a pesar del escaso grado de regeneración de las zeolitas.

Palabras clave: cenizas volantes; zeolitas; fusión alcalina; aguas ácidas de metales pesados

ABSTRACT

The fly ash (FA) are toxic industrial wastes that threaten the environment. This paper presents an alternative for use in the synthesis of zeolites able to adsorb heavy metal cations in acidic wastewaters. The FA were precalciner at 800° C and then washing with 10% HCl to achieve the pretreated ash (PFA). The alkali fusion method for the synthesis of zeolites are used, mass fractions using of NaOH /PFA = 0.5 / 1; 1.0 / 1; 1.5 / 1; 2.0 / 1 to 2.5 / 1 and identifying the resulting zeolites as Z05, Z10, Z15, Z20 and Z25, respectively. The fusion was done at 550°C for 1 hour and the crystallization process at 90°C for 2 h. Solutions of heavy metals for the extraction, one of [Cu²⁺] = 275.7 mg / L, and other of [Pb²⁺] = 871.5 mg / L, both at pH = 5, were used. Zeolites of the first extraction process were regenerated with 5% NaCl, for reuse in a second ion extraction. With 1.5 g of Z25 zeolite was achieved remove 99.9% of Cu²⁺ content in 100 mL of solution. While with 2.0g of Z15 zeolite was removed 99.9% of Pb²⁺ in both the first and second extraction, of ion content in 100 mL of solution, despite the low degree of zeolites regeneration.

Keywords: fly ash; zeolites; alkaline fusion; acid wastewaters

I. INTRODUCCIÓN

Las cenizas volantes (*fly ash*, FA) son un residuo de grano muy fino, producto de la combustión de carbón pulverizado usado como combustible en calderos de centrales térmicas. En dichas centrales, las cenizas se acumulan diariamente, mezcladas con metales pesados y toxinas, creando uno de los problemas de gestión de residuos, más difíciles del mundo desarrollado.

Las cenizas volantes y otros residuos de la quema del carbón, suman entre Estados Unidos y Europa, más de 236 millones de toneladas al año, y en China se estima que su acumulación es de alrededor de 2500 millones de toneladas (National Geographic, 2011). La acumulación de cenizas es muy peligrosa, tal como nos lo recuerda el suceso del 22 de diciembre de 2008, en que se rompió el muro de contención de desechos de la planta termoeléctrica Kingston, en el valle del río Emory, estado de Tennessee-Estados Unidos. Más de cuatro mil millones de litros de lodo de ceniza de carbón humedecida, mezclado con la escoria de metales pesados y materiales tóxicos, se desparramaron contaminando los ríos Clinch y Emory y todo el paisaje circundante, además de destruir y dañar muchas viviendas. Se catalogó como el peor desastre ambiental desde Chernóbil, y obligando a la Environmental Protection Agency (EPA) de los EEUU a realizar una masiva reevaluación de las regulaciones aplicables a las cenizas del carbón (Karam, 2009; The Cumberland, 2009).

Las cenizas volantes pueden ser de naturaleza silíceo o calcárea. El primero tiene sólo propiedades puzolánicas, mientras que este último puede tener adicionalmente propiedades hidráulicas (ASTM C 618, 2003). Tener propiedades puzolánicas significa comportarse como una puzolana, es decir, que siendo un material silíceo o silíco-aluminoso, finamente dividido y en presencia de humedad e hidróxido de calcio puede formar, a temperatura ambiente, compuestos con propiedades cementantes similares al clinker de cemento Portland (ASTM C 219: 3). Debido a esta característica, es que, desde los años 60' del siglo pasado comenzaron las investigaciones para que las cenizas volantes, sean añadidas al concreto, como un relleno o *filler*.

Pero, las cenizas volantes tienen otras aplicaciones y usos. A mediados de los años 80', se descubrió una nueva aplicación de este desecho industrial, cuya manipulación y almacenamiento de por sí constituye un material contaminante para el medio y nocivo para salud de los humanos. Con un tratamiento con álcalis y procesos hidrotérmicos, se lograron obtener zeolitas adsorbentes de cationes metálicos para conseguir la purificación de aguas contaminadas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, microporosos, constituidas de un entramado tridimensional de aniones tetraédricos de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (ver Fig.1) que se unen por compartición de átomos de oxígeno, y débilmente unidos con cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} y moléculas de H_2O , –los que son fácilmente intercambiables–, en los poros y huecos de la estructura. Dentro de estas cavidades, que se representan por los espacios A y B en la Figura 2, no solo pueden alojarse moléculas de agua, sino también de CO_2 , NH_3 , alcohol e incluso mercurio e hidrocarburos, dependiendo de los diámetros de los poros (Well, 1975: 827; Housecroft y Sharpe, 2006: 372–373).

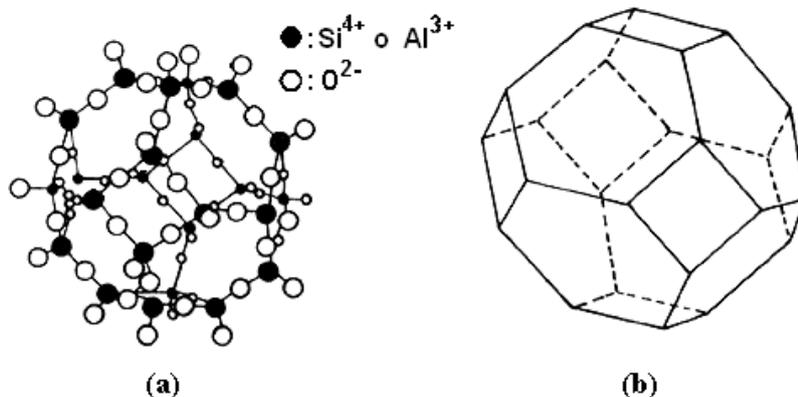


Fig. 1 (a) Uniones de silicatos y aluminatos, que se simplifican en la estructura como la de (b), donde las líneas representan puentes de oxígeno (–O–) y las intersecciones de las líneas, las posiciones de los átomos de aluminio o de silicio.

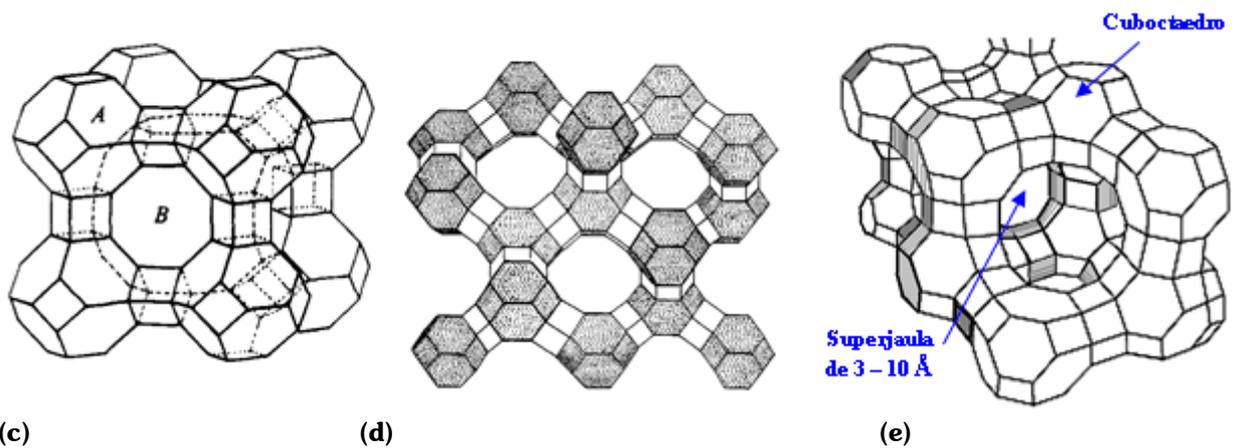


Fig. 2 (a) Uniones de silicatos y aluminatos, que se simplifican en la estructura como la de (b), donde las líneas representan puentes de oxígeno (-O-) y las intersecciones de las líneas, las posiciones de los átomos de aluminio y silicio. Las estructuras mostradas en (c) y (d) se forman por la diversidad de uniones entre unidades de (b). En (e), se tiene la estructura en Y, de un cristal de zeolita mostrando ventanas, jaulas y superjaulas.

Querol y *col.* (1999) estudiaron el efecto de agente activador, NaOH y KOH; la temperatura de activación, de 150°C y 200°C; el tiempo de conversión en autoclave, de 3 a 48 horas; la concentración del activador, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 y 5,0 M; la presión de activación, 4,7 atm a 15,3 atm; y la relación solución/peso de muestra, de 2 a 18 mL/g. El método usado fue la conversión hidrotérmica alcalina. Usando diferentes combinaciones de las variables antes mencionadas, obtuvieron diversos tipos de zeolitas, siendo las de mayor interés, las de tipo herschelita, NaP1, faujasita, Linde F, Chabazite K y zeolita A, debido a su alta capacidad de intercambio iónico.

Las condiciones altamente reproducibles y con alto rendimiento de zeolita NaP1, fueron la activación térmica con NaOH 2,0 M en proporción de 18 mL/gramo de FA, sometido a la autoclave durante 8 a 24 h, y a 150°C.

Senades Ferret *et.al* (1999), usaron dos tipos de cenizas, una derivada de la combustión de carbón por lecho fluidizado (FB) y otra obtenida de lecho pulverizado (CL). Ambas muestras fueron activadas mediante NaOH 3,5 M, en sistema abierto. Estudiaron la formación de zeolita a 40, 60 y 100°C, con tiempos de reacción de 1, 3, 6, 7 y 10 días, y usando una relación de cenizas a solución de 1,25g/10 mL. Reportaron que la formación de zeolitas se producía solo a partir de los 60°C. Además a 100°C y 10 días de activación las cenizas CL, producían principalmente hidroxisodalita, mientras que las cenizas FB, cancrinita, como principal estructura cristalina. Observaron además que las cenizas producidas a bajas temperaturas de combustión (FB), aparentemente son más reactivas que las producidas a altas temperaturas, (CL).

Woolard, Petrus y van der Horst (2000), usaron como activantes, soluciones de NaOH de 1 a 8 M y con relaciones de ceniza a solución de 1g/10 mL. El análisis por difracción de rayos X, reflejó la formación de zeolita Na-P1 para concentraciones de NaOH entre 1 y 3 M, mientras que para concentraciones mayores, la hidroxisodalita, fue la fase mayoritaria. Estudiaron la adsorción de Pb²⁺ a pH ajustados entre 2 y 8. Reportaron las más altas adsorciones de Pb²⁺ con la ceniza activada por NaOH 3M y a pH = 5, donde además la zeolita obtenida tenía con más baja relación Si/Al ≈ 1,1.

Moreno *et.al* (2001), consideraron que las zeolitas sintetizadas a partir de las cenizas de carbón, deben ser de alta pureza, ya que serían usadas en procesos de purificación de aguas de desecho. La sílice fue extraída de las cenizas, usando NaOH 2M, y usando una proporción de solución a cenizas de 3 L/kg, con agitación constante durante 6 horas y a temperatura de 96°C. Filtraron la solución con alto contenido de sílice, y la almacenaron a 4°C, para posteriormente mezclarla con una solución que contenía Al y NaOH, y luego mantenerla en agitación durante 33 horas. Obtuvieron una mezcla de dos zeolitas: tipo 4A y zeolita-X, en proporciones 60/40 con una alta capacidad de intercambio catiónico, de 4,7 meq/g.

En la revisión de trabajos sobre la conversión alcalina de las cenizas en zeolitas, Querol, *et.al.* (2002: 417-420) hicieron un resumen de experiencias conseguidas hasta ese entonces:

- La activación de las cenizas se lleva a cabo en una bomba de digestión o autoclave, usando como activantes, NaOH o KOH; a temperaturas entre 100 y 200°C; usando tiempos de residencias entre 3 a 48 horas; concentraciones del activante, entre 0,5 y 5,0 M; a la presión de vapor de la temperatura seleccionada, y con una relación de solución/peso de muestra en proporción de 1 a 20 mL/g
- Las soluciones de NaOH, generan más alta eficiencia de conversión que las soluciones de KOH, a la misma temperatura.
- El tiempo de reacción para lograr rendimientos de síntesis, aceptables, es inversamente proporcional al contenido Al/Si, en las cenizas. Igualmente, si la proporción Al/Si es alta, se requieren bajas proporciones de solución/peso de muestra de cenizas para logra altos rendimientos en la síntesis de zeolitas.
- La eficiencia de la conversión también depende de la presencia de fases inertes, no reactivas, como mullita, cuarzo, hematita, magnetita, cal, y de la distribución de tamaños de grano.
- Altos rendimientos de síntesis pueden lograrse en 12 a 24 horas, con altas relaciones de solución activante/peso de cenizas (10 a 20 mL/g) debido a la disolución de la mullita, del cuarzo y de la matriz vítrea. Pero, esto implica un alto consumo de agua para la limpieza y secado de la zeolita.

Keka Ojha, *et.al.* (2004), describieron un método de obtención de zeolitas usando tres tipos de cenizas. Calcaron las muestras a 800°C para eliminar el carbón remanente y luego las trataron con HCl para disolver óxidos de hierro e incrementar su actividad. Luego las muestras secas, las mezclaron con NaOH, en proporciones en peso de NaOH a cenizas de 1:0 hasta 1:5. Las molieron y luego llevaron a fusión en un recipiente de acero a temperaturas de entre 500 – 650°C, durante 1 hora. Las mezclas fundidas las enfriaron a temperatura ambiente; las molieron y colocaron en agua en una proporción de 10 g por 100 mL. Las mezclas viscosas que consiguieron, las homogenizaron con agitación mecánica por varias horas y luego las dejaron en reposo por 6 horas a 90°C. El método, fue llamado, de fusión alcalina. Reportaron la formación de buena calidad zeolitas, del tipo Na-X, bajo condiciones de: relación NaOH/cenizas, 1:3; temperatura de fusión, 550°C; tiempo de reacción 24 h, asimismo, 6 h de tratamiento hidrotérmico.

Adamczyk y Bialecka (2005) usaron un equipo de autoclave con agitación para obtener zeolitas en corto tiempo. Las cenizas usadas contenían una razón en peso de $Al_2O_3/SiO_2 = 0,70$, relativamente alta y favorable para la obtención de zeolitas. Las condiciones de estudio fueron: tiempo de reacción en autoclave, 6 h; concentración de activante, NaOH 1,16 M; volumen de solución a peso de cenizas, 6 mL/g. Usaron temperaturas variables de síntesis en autoclave, de 80 a 320°C. Encontraron como zeolitas formadas, NaP1 y analcita, a 200 y 320°C, con la consecuente desaparición de las fases mullita y vidrio, con el incremento de la temperatura.

Hui, Chao y Kot (2005), sintetizaron zeolita 4A, usando una mezcla de 30 g de cenizas y 300 mL de NaOH 2 M; con agitación constante y en baño de aceite, mantuvieron la mezcla a 100°C durante 2 horas. La solución conseguida, por filtración, la enriquecieron con una solución de Al^{3+} a fin de conseguir una proporción molar adecuada para la formación de la zeolita 4A. A esta solución la mantuvieron con agitación constante durante 30 min a temperatura ambiente. Luego sintetizaron a 90°C, por 1,5 horas y seguidamente, a 95°C, durante 2,5 horas. Antes de los ensayos de adsorción, acondicionaron la zeolita con NaCl 1 M, a 25°C por 24 horas. Reportaron que la mayor velocidad de adsorción fue a pH = 4, con diferentes porcentajes de eficiencia de capacidad de adsorción para los cationes ensayados: $Cu^{2+} = 98,42 \%$, $Cr^{3+} = 87,33 \%$, $Zn^{2+} = 66,42 \%$, $Co^{2+} = 32,75 \%$ y $Ni^{2+} = 21,06 \%$, cuando la concentración inicial de la mezcla de iones fue de 200 mg/L.

Querol *et.al.* (2007), reportaron la síntesis zeolitas a nivel de planta piloto, usando dos tipos de cenizas. Para las cenizas de Al/Si = 0,56, usaron NaOH 2 M con una proporción volumen de solución/cenizas de 20 mL/10 g; reacción, entre 125 – 150°C y 8 – 24 h de activación con agitación constante en un reactor autoclave. Mientras que para cenizas de Al/Si = 0,48, usaron NaOH 3 M, con la misma relación de volumen/cenizas, además de 125 – 150°C y 8 h de activación. Para el

primer tipo de cenizas, reportaron formación de zeolita Na-P1 a 125°C y 24 h. Para el segundo, reportaron analcita y Na-P1, a 150°C, mientras que a 125°C, casi exclusivamente se formó Na-P1.

Wu, *et.al* (2008) fabricaron zeolitas de las cenizas, para remover Cr(III) de soluciones acuosas. La metodología de la preparación es similar a las ya conocidas: solución activante, NaOH 2 M, aplicado en una relación de volumen de solución/peso de cenizas, de 150 ml/25 g. El lodo formado, lo hirvieron con reflujo y agitación durante 48 h. El sólido formado, lo separaron y lavaron con agua y alcohol; secaron y luego molieron a malla 80. Concluyeron que zeolitas derivadas de cenizas con contenidos de CaO > 16%, forma principalmente hidroxisodalita con una capacidad máxima de adsorción de 75,5 mg de Cr (III) por gramo de zeolita, a pH = 3,4 y 20°C.

Goñi, Peña y Guerrero (2010: 53) estudiaron el efecto de la temperatura en la formación de zeolitas a partir cenizas volantes tipo F (ASTM C 618, 2003: 1-2), usando el método hidrotérmico alcalino de activación. Mediante el seguimiento por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y análisis térmico, detectaron que usando NaOH 1 M, con una relación de líquido/ceniza de 10 mL/g y 12 horas de activación, se formaba zeolita tipo Na-P1 a partir de 100°C, incrementándose hasta los 150°C. Además, determinaron que la zeolita analcime C, se produce a partir de los 200°C, por transformación de la zeolita Na-P1. Este último detalle, fue similar al reportado en la investigación de Querol, *et.al.* (2007: 52) con soluciones de NaOH 3M y cuando aumenta la temperatura de 125°C a 150°C.

Biesekia, Garcia Penha y Pergher (2013), teniendo en cuenta que la síntesis de zeolitas por fusión alcalina, requieren de altas cantidades de NaOH y de altas temperaturas, usaron un método modificado del proceso estándar IZA, de obtención de la zeolita A, el cual es apropiado cuando la razón molar de Si/Al = 1, en las cenizas (Robson and Lellerud, 2001: 179). Reemplazaron parcialmente a los clásicos reactivos de la síntesis, aluminato de sodio y sílice, por las cenizas volantes; ajustando además el aluminato de sodio, para conseguir la relación molar de Si/Al = 1. Reportaron que para ensayos de adsorción del ion Ca²⁺, la zeolita obtenida, tenía una capacidad, casi igual a la mitad, de una zeolita comercial.

Shoumkova y Stoyanova (2013), usaron cenizas de carbón con un contenido en peso de 42% de SiO₂ y 20% de Al₂O₃, para activación hidrotérmica con soluciones de NaOH y KOH, 1,6, 3,1, 6,2 y 12,5 molal, y usando proporciones de 10 g de cenizas por cada 100 mL de álcali. Confirmaron lo observado en trabajos previos, que el NaOH es el mejor agente de zeolitización formándose la zeolita altamente amorfa. Hallaron además que usando concentraciones de NaOH > 3 m y temperaturas de 80 y 110°C se formaban en zeolitas tipo Linde F, una mezcla de Tipo A y P, o hidroxizeolitas, HS. Para una activación a 80 °C durante 7 horas obtuvieron zeolitas tipo A y P sodio-cálcica, especial para la purificación de efluentes contaminados con amoníaco, metales pesados y fosfatos.

En nuestro medio, existen dos plantas térmicas de lecho fluidizado, una en Casagrande y otra en la Planta Papelera Trupal, que generan vapor de 600 bar. En ésta última el consumo de carbón es a razón de 1,2 ton/ton papel, generando a la vez, una cantidad de cenizas que representan entre 18 – 20% del peso de carbón quemado. Por ahora, esto dará lugar a un volumen de cenizas volantes no muy considerable; sin embargo, se revertirá con el tiempo, si las empresas, optan tan sólo por su almacenamiento. En consecuencia, será necesario buscar las formas de reusar estos desechos para evitar un posterior daño al medioambiente. La presente investigación, muestra la alternativa de transformar a las cenizas en zeolitas adsorbentes, mediante un proceso de fusión alcalina, para aprovechar un desecho industrial y convertirlo en un material útil capaz de adsorber metales pesados contaminantes de las aguas, como la de las minas. El beneficio es pues doble porque se reduce el volumen de un nocivo desecho y a la vez se logra la remediación de efluentes contaminados de cationes metálicos, como son las aguas de desecho de los asientos mineros. La investigación está direccionada a conseguir zeolitas de alta capacidad de intercambio catiónico, como son las del tipo NaP1, 4A, X, KM, F y otras

II. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Material de estudio

Se usaron las cenizas volantes (CV) del caldero de lecho fluidizado de la Empresa TRUPAL S.A, dedicada a la fabricación de papeles y cartones a partir de bagazo desmedulado de caña de azúcar. Dicha fábrica está ubicada en el distrito de Santiago de Cao, provincia de Ascope, departamento de La Libertad. La composición de las cenizas se muestra en la Tabla 1. Estas cenizas poseen inquemados, es decir partículas de carbón que por características del mismo proceso de combustión en el caldero, salen en un porcentaje entre 15 -18% en peso del total de las cenizas. La presencia de inquemados en la CV, son perjudiciales para su posterior utilización, tanto para su uso como aditivo al cemento, como para la formación de zeolitas.

TABLA 1. Composición química de las cenizas volantes de Trupal SA (*)

COMPONENTE / PROPIEDAD	% EN PESO
SiO ₂	44,5
Al ₂ O ₃	27,38
Fe ₂ O ₃	1,63
CaO	0,63
MgO	0,59
SO ₃	0,45
Na ₂ O	0,36
K ₂ O	1,87
TiO ₂	1,44
P ₂ O ₅	0,22
Cr ₂ O ₃	0,02
MnO	0,08
Pérdidas al fuego	20,82
Humedad ADL (<i>Air-dry loss</i>)	0,6
Humedad residual	0,68
Humedad total	1,28%
Poder calorífico (kcal/kg)	1340,33

(*) Reporte de la Unidad Laboratorio de Cementos YURA S.A



Fig. 3. A la izquierda, una muestra de las cenizas volantes usadas en el estudio. El color gris oscuro es por la notable presencia de inquemados. A la derecha, cenizas precalcinadas a 800°C. El color rojizo se debe posiblemente a la presencia del óxido férrico.

2.2 Metodología

La eliminación de los inquemados se realizó por precalcación de la CV, a 800°C en un horno Barnstead International, modelo N° 3513-1, durante 1 hora. Al cabo de ello, se realizó el enfriamiento del material precalcado, dentro del horno y con la portezuela abierta. Las cenizas precalcadas fueron luego molidas en un mortero de porcelana, hasta una granulometría de malla ASTM N° 80. Luego fueron lavadas con HCl al 10% en una proporción ácido/cenizas de 25/1 (ml/g), a fin de remover en cierto grado al Fe y así incrementar la actividad, estabilidad térmica y acidez de la zeolita (Keka O. *et.al.*, 2004:557). El lavado se hizo con agitación magnética y calentamiento constante a 80 °C, durante 2 horas. Luego se hizo una filtración al vacío y al sólido retenido, se le lavó repetidas veces con agua destilada, hasta la eliminación completa de cloruros, usando AgNO₃ como indicador de precipitación. Las cenizas se secaron en una estufa a 105°C, durante 24 h, y finalmente, al material obtenido fue identificado como cenizas volantes pretratadas, CVP.

Para la síntesis de la zeolita se usó el método de la fusión alcalina propuesto por Molina y Poole (2004:167-173) y seguido por Doungmanee *et al.* (2006: 2). Se mezclaron lentejas de NaOH (grado ACS, máx. 0,0%K, Merck) con la CVP, en proporciones en masa de NaOH/CVP, = 0,5/1, 1/1, 1,5/1, 2/1 y 2,5/1. Estas proporciones representaron la variable de estudio. Para todos los casos, se usaron 20,0 g de CVP. Las mezclas se fusionaron en recipientes de acero inoxidable, a temperatura de 550 °C durante 1h, dentro del horno (Duangkamol *et.al.* 2009:1144). El producto frío, se molió en un mortero, colocándose en un vaso de 300 ml y diluyéndose con 170 mL de agua destilada. Luego a la mezcla se le mantuvo en agitación magnética a 1200 rpm, a temperatura ambiente y durante 24 h.

Al cabo de la agitación, la mezcla fue cristalizada en condiciones estáticas, dentro de una estufa a 90°C y durante de 2 h, temperatura y tiempo a los que, se estima, se produciría la máxima formación de cristales de zeolitas tipo X, cuando se usa el método de la fusión alcalina, (Molina y Poole, 2004:171-172).

Los cristales obtenidos se separaron por filtración, se lavaron varias veces con agua destilada hasta lograr un pH = 10 y luego se secaron a 105°C, en una estufa y durante toda la noche. Los cristales de zeolitas, ya secos, se molieron hasta granulometría de malla ASTM N° 200 y se identificó a cada una de ellas como Z05, Z10, Z15, Z20 y Z25, según correspondieron al orden de incremento de las proporciones de NaOH/CVP, descrito en líneas anteriores.

Para simular un efluente ácido que contiene cationes metálicos, se fabricaron dos soluciones de control, una de [Cu²⁺] = 275,72 mg/L y otra de [Pb²⁺] = 871,50 mg/L, a partir de Cu(NO₃)₂ y Pb(NO₃)₂ grado QP Merck, respectivamente. Primeramente, se tomaron dos matraces erlenmeyer de 250 mL y se colocaron 100,0 mL de la solución estándar de Cu²⁺, en cada uno de ellos, ajustándoseles su pH a 5,0, con ayuda de HNO₃ al 2% y/o NaOH 1,0 M. Luego se añadió la zeolita Z05, en cantidades de 1,500 g al primer matraz y 2,000 g al segundo. A ambas soluciones se les mantuvo en agitación constante durante 4 horas con ayuda de un agitador magnético a 1200 rpm y a temperatura ambiente. Al término de la agitación, la mezcla fue separada por centrifugación usando una centrifuga HETTICH modelo EBA 20. Los líquidos sobrenadantes fueron separados para analizar la concentración residual de Cu²⁺ usando un espectrofotómetro de absorción atómica Avanta PM-GBS. Con idénticos volúmenes de solución control de Cu²⁺ se siguió el mismo procedimiento para las zeolitas Z10, Z15, Z20 y Z25, añadiendo 1,500 g y 2,000 g de cada una de ellas, en los respectivos matraces, y separando muestras de los líquidos sobrenadantes para su análisis espectrofotométrico.

Seguidamente, se procedió con los ensayos de adsorción para la solución estándar de Pb²⁺ de la misma manera que se realizaron para la solución de Cu²⁺, analizándose también, al catión Pb²⁺ residual, con el espectrofotómetro de absorción atómica Avanta PM-GBS.

Finalmente, se determinó el porcentaje de eficiencia de remoción de los cationes Cu²⁺ y Pb²⁺, de cada muestra de zeolitas, tanto para el peso de 1,500 g como de 2,000 g, usando la ecuación:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_o - C_i)}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Donde, C_o : concentración del catión en la solución inicial o estándar; y C_i : concentración del catión en la solución final sobrenadante luego de su agitación con la zeolita.

Para determinar la capacidad de regenerar la zeolita adsorbente saturada o gastada, se usó una solución de NaCl al 5 % en peso (Wang *et.al.* 2009: 129), para extraer al catión impregnado en las zeolitas. Se agitó durante 1 hora a 1000 rpm, 33,5 mL de la solución de NaCl por cada gramo de zeolita gastada. Luego la zeolita regenerada se separó por filtración y secó a 100°C; al cabo de ello se volvió a utilizar en una segunda operación de adsorción. A la solución remanente de la elución se le midió nuevamente la concentración de iones Cu^{2+} y Pb^{2+} , mediante el espectrofotómetro de absorción atómica Avanta PM-GBS. La eficiencia de recuperación (% Rec) del ion metálico fue calculada según:

$$\%Rec = \frac{(C_m \times V)}{q_e \times W} \times 100 \quad (2)$$

Donde, C_m : concentración del catión (Cu^{2+} o Pb^{2+}) en la solución 5% NaCl, en mg/L; V: volumen de solución 5% NaCl, en L; q_e : cantidad adsorbida del catión por peso de zeolita, en mg/g; y W: cantidad usada de zeolita adsorbente, en g.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de las concentraciones finales de Cu^{2+} , al cabo de una primera extracción con las zeolitas obtenidas, y luego de la regeneración de éstas para una segunda extracción, se muestran en la Tabla 2. En todos los casos de extracción se usaron soluciones frescas del estándar de $[Cu^{2+}] = 275,72$ mg/L. En la Tabla 2 se muestran también, los % de remoción (% Rem) Las magnitudes de la adsorción se visualizan en la Fig. 4, para cada tipo y peso de zeolita utilizada. El pH al final de la primera extracción ascendió entre 6 a 8 unidades, para las diferentes soluciones. Esto, debido a que las zeolitas fueron secadas a pH = 10 de su solución de obtención, y, aunque las soluciones estandarizadas de los cationes se ajustaron a pH = 5, la alcalinidad interior en la zeolita es tan alta que no solamente neutralizó los 100 mL de solución iónica, sino que hasta la alcaliniza ligeramente en algunos casos.

En la Tabla 2, tomando en cuenta la primera extracción con 1,5 y 2,0 g de las zeolitas obtenidas, se observa que todas las soluciones residuales tiene una $[Cu^{2+}] < 2,0$ mg/L. Y, considerando que dentro de los estándares de calidad ambiental, en aguas potabilizables por métodos convencionales, el límite máximo permisible, LMP, para el Cu^{2+} es de 2,0 mg/L, (DS N° 002-2008-MINAM, 2008: 2), entonces, todas las muestras de zeolitas obtenidas, logran remediar las aguas contaminadas inicialmente con $[Cu^{2+}] = 275.7$ mg/l, en una primera adsorción, usando 1,5 – 2,0 g de zeolita por cada 100mL de solución contaminada de Cu^{2+} . Excepcionalmente, las muestras Z10-2, Z20-2, Z25-1 y Z25-2, logran además una segunda extracción de Cu^{2+} , hasta por debajo del LMP; y dentro de éstas, la del tipo Z25, (2,5 g NaOH/1,0 g CVP) logran concentraciones remanentes de Cu^{2+} , menores a 0,5 mg/L.

TABLA 2. Concentraciones remanentes de Cu^{2+} , luego que volúmenes de 100 mL de solución estándar de $[Cu^{2+}] = 275,72$ mg/L fueron agitados con 1,5 y 2,0 g de cada tipo de zeolitas obtenidas. La segunda extracción fue realizada con zeolita regenerada con NaCl 5%.

Tipo de zeolita	$[Cu^{2+}]$, mg/L							
	Primera extracción				Segunda extracción			
	1,5 g	% Rem	2,0 g	% Rem	1,5 g	% Rem	2,0 g	% Rem
Z05	1,12	99,59	0,05	99,98	273,81	0,69	256,80	6,86
Z10	0,06	99,98	0,08	99,97	5,58	99,98	0,21	99,93
Z15	0,13	99,95	0,08	99,97	2,16	99,22	6,80	97,54
Z20	0,26	99,91	0,10	99,96	168,58	38,96	0,15	99,95
Z25	0,05	99,98	0,11	99,96	0,26	99,91	0,32	99,88

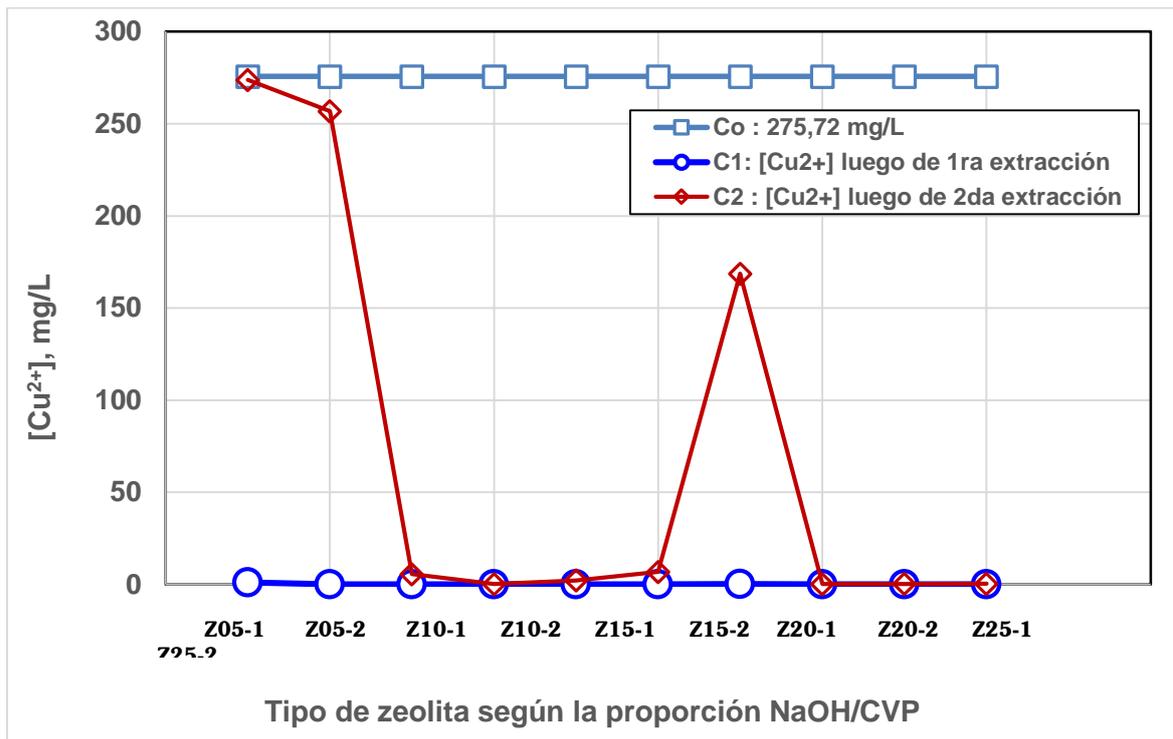


Fig. 4 Concentraciones remanentes de Cu²⁺, luego de 4 h de agitación con 1,5 g (sufijo -1) y 2,0 g (sufijo -2) de zeolita, respectivamente. (Z05, Z10, Z15, Z20 y Z25, zeolitas provenientes de la proporción en masa de NaOH/CVP= 0,5/1 ; 1,0/1 ; 1,5 /1; 2,0/1 y 2,5 /1, respectivamente).

Al respecto, Doungmanee R. *et al* (2006: 3), bajo condiciones similares de síntesis al presente trabajo, obtuvieron zeolitas con una capacidad de intercambio catiónico de 154,7 meq/100g, la más alta, y que correspondía a la combinación de 2,25 g NaOH/1,0 g CV, casi del mismo orden a la de Z25, del presente trabajo. Aunque las CV que utilizaron tuvo una relación molar Si/Al = 1,71 y la de Z25 fue de Si/Al = 1,38, esta última relación debe haberse incrementado al efectuar el lavado de las CV con HCl al 10%, en la etapa del pretratamiento, antes de la síntesis, ya que el HCl disuelve no solo al hierro, sino también parte del aluminio presente en las CV. Eso explicaría el comportamiento similar.

Por otro lado, Molina y Poole (2004: 168-170), utilizando cenizas con una relación molar de Si/Al = 1,4, hallaron que por el método de fusión alcalina, la proporción en masa NaOH/CV = 1,20/1,0 genera mayormente, zeolita X, con capacidades de intercambio catiónico de 250 meq/100g. Mediante estudios de difracción de RX demostraron que al incrementar la proporción NaOH/CV a 2,0, la zeolita que mayormente se produjo fue la del tipo HS (*high silica*) que posee menor capacidad de intercambio iónico.

También, Rayalu *et al.* (2000:125) sugirieron que cuando la razón molar de Si/Al se encuentra entre 1,50 – 1,75, se pueden conseguir zeolitas tipo Y, que pueden lograr una capacidad de enlazamiento de calcio, de 420 meq/100g, requiriendo un tratamiento adicional para mejorar el contenido de sílice, lo cual ocurrió con la etapa de lavado de las cenizas con HCl al 10%, en el presente trabajo.

Para el caso del tratamiento de soluciones con Pb²⁺, los resultados se muestran en la Tabla 3. También se usaron volúmenes de 100 mL de tratamiento, aunque la concentración para este catión fue [Pb²⁺] = 871,50 mg/L. Igualmente, el tratamiento fue comparar la extracción cuando se añadieron 1,5 g y 2,0 g de las zeolitas obtenidas, y con agitación magnética durante 4 h. El pH final de las soluciones al cabo de la primera extracción ascendió hasta 6,5 a 7,8 unidades. La segunda extracción se realizó con zeolita regenerada por elución con NaCl al 5%. En la Tabla 3, se muestran también los diversos porcentajes de remoción (% Rem) del catión en la solución acuosa, por efecto de su agitación con los pesos de zeolita, tanto para la primera como para la segunda extracción,

luego de regenerarlas. Para la segunda extracción también se usó solución estándar de Pb^{2+} , fresca. La Fig. 5 ayuda a visualizar la magnitud de remoción de Pb^{2+} , conforme se incrementa la proporción de NaOH/CVP, en la formación de las zeolitas

TABLA 3. Concentraciones remanentes de Pb^{2+} , al cabo de la agitación de 100 mL de solución estándar de $[Pb^{2+}] = 871,50$ mg/L, con 1,50 y 2,0 g de cada una de las clases de zeolitas obtenidas. La segunda extracción fue realizada con zeolita regenerada con NaCl al 5%

Tipo de zeolita	[Pb^{2+}], mg/L							
	Primera extracción				Segunda extracción			
	1,5 g	% Rem	2,0 g	% Rem	1,5 g	% Rem	2,0 g	% Rem
Z05	628,99	27,83	0,88	99,90	915,30	-	919,88	-
Z10	86,07	90,12	0,52	99,94	710,42	18,48	0,84	99,90
Z15	0,16	99,98	0,15	99,98	222,60	74,45	0,41	99,96
Z20	1,73	99,80	0,48	99,94	3,14	99,64	83,09	90,46
Z25	1,31	99,85	0,17	99,98	105,94	87,93	0,58	99,93

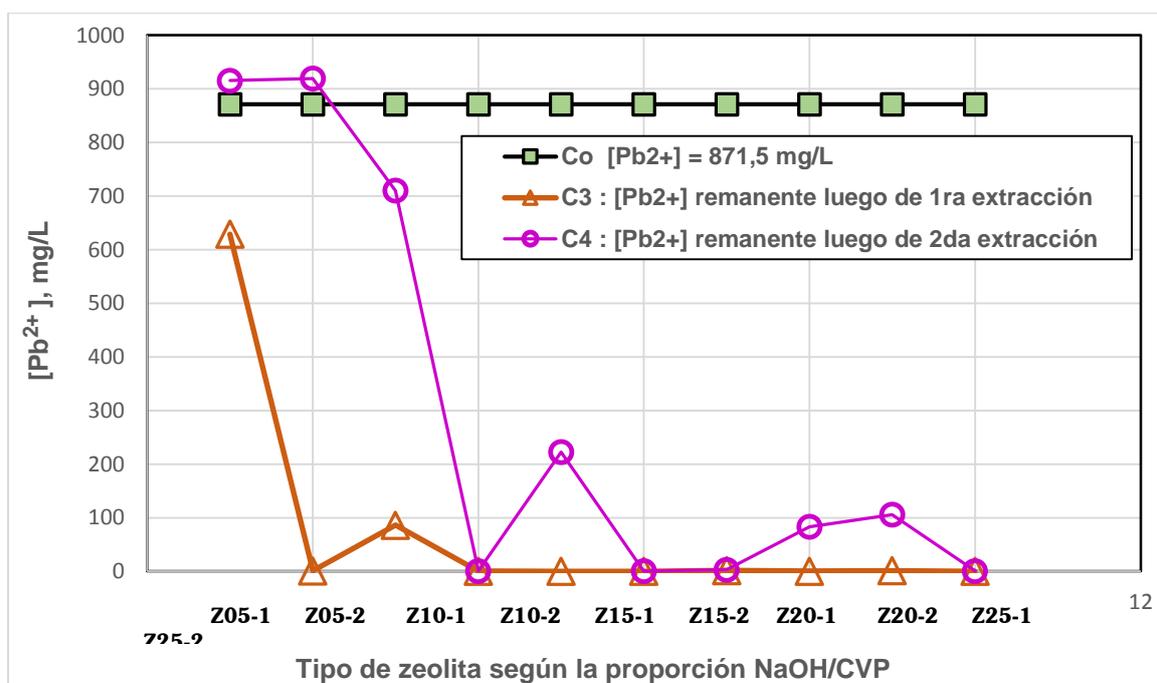


Fig. 5. Concentraciones finales remanentes de Pb^{2+} , luego de 4 h de agitación con 1,5 g (sufijo -1) y 2,0 g (sufijo -2) de zeolita, respectivamente.

En la Fig. 5, al observar el comportamiento del Pb^{2+} remanente luego de la primera extracción, se puede deducir que el porcentaje de remoción del ion se incrementa conforme aumenta la razón NaOH/CVP en la formación de la zeolita. Sin embargo, ni aun usando 2,0 g de zeolita se logra llegar a concentraciones por debajo del LMP, para el Pb^{2+} , que en aguas potabilizables por métodos convencionales es de 0,05 mg/L, (DS N° 002-2008-MINAM, 2008: 2). Lo más probable es que, con cantidades mayores a 2,0 g por cada 100 mL de solución, se puede lograr alcanzar las concentraciones permisibles.

La Fig. 5, también muestra que, en el caso de zeolitas con las más bajas relaciones NaOH/CVP, es decir Z05 y Z10, la diferencia entre la remoción con 1,5 y 2,0 g de zeolita, es muy notable: es la cantidad de zeolita lo que aumenta la adsorción, claro está, por el aumento de superficie y poros activos disponibles para la operación. Esta característica no se observa en las zeolitas que proceden

de relaciones NaOH/CVP $\geq 1,5$, donde los % de remoción son muy similares entre sí y del orden de 99%, tanto para 1,5 g como 2,0 g de zeolita usada. Esto puede deberse a que cuando las proporciones de NaOH/CVP son $\leq 1,0$, que es el caso de las muestras Z05 y Z10, la cristalización de la zeolita no es la suficiente, y, es la cantidad, y no la calidad, la que cuantifica la adsorción. Así lo demostró el trabajo de Rayalu *et.al.* (2000:126) quienes determinaron que para una ceniza de relación molar Si/Al = 1,70 la proporción mínima de NaOH/CV debe ser igual 1,20/1, y con 24 horas de reposo a 105°C, se produce zeolita-Y, con 98 % de cristalización; por debajo de esa proporción la cristalinidad disminuyó dramáticamente.

Ahora comparemos las magnitudes de los % de remoción de los cationes Cu²⁺ y Pb²⁺ para la primera extracción. De las Figs. 4 y 5, observamos que en el caso del Pb²⁺, la adsorción no es tan simple, especialmente en las dos primeras zeolitas, como aparentemente ocurre con el Cu²⁺, para quien todos los % de remoción superan el 99%. Esto puede deberse a que se usó una solución estándar de Pb²⁺, tres veces más concentrada que la del Cu²⁺. Pero, también es importante saber que las zeolitas tienen una alta capacidad de adsorción con aquellos iones metálicos que poseen bajos valores de p*Kh* (Mishra y Tiwari, 2006:301). Según ello, para el Cu²⁺, p*Kh* = 7,53, mientras que la del Pb²⁺, p*Kh* = 7,78 (HUHEEY y col. 1997:347). En consecuencia, ya que ambos iones tienen p*Kh* ligeramente disímiles, entonces es la alta concentración de Pb²⁺, y las proporciones de NaOH/CVP $\leq 1,0$, en las zeolitas Z05 y Z10, los factores que al parecer, dificultan la capacidad de adsorción de este ion en las primeras zeolitas específicamente.

En el proceso de la segunda extracción se observa algo insólito en las [Pb²⁺] de la solución remanente. En las dos primeras muestras, Z05-1 y Z05-2, las soluciones remanentes superaron la concentración de la solución estándar de 871,50 mg/L. Eso puede significar que en vez de adsorber a los cationes, la zeolita desprendió los Pb²⁺ del primer proceso y en la práctica, la regeneración de estas zeolitas con NaCl al 5%, no funcionó. La Tabla 4 muestra las concentraciones de los cationes Cu²⁺ y Pb²⁺ luego de que las zeolitas fueron regeneradas con NaCl 5%, usando 33,5 mL por cada gramo de zeolita a regenerar.

Tabla 4. Concentraciones de Cu²⁺ y Pb²⁺ en el líquido remanente luego de regenerar las zeolitas de la primera extracción con NaCl al 5%, usando la Ec (2)

	TIPOS DE ZEOLITAS									
	Z05-1	Z05-2	Z10-1	Z10-2	Z15-1	Z15-2	Z20-1	Z20-2	Z25-1	Z25-2
[Cu ²⁺], mg/L	89,5	124,0	98,7	131,2	88,7	125,5	112,8	128,8	89,6	100,8
[Pb ²⁺], mg/L	78,9	89,7	167,8	189,9	145,9	289,8	317,9	389,6	289,9	348,6

Tal como se observa, en la Tabla 4, en todos los casos, la recuperación de cationes no llega ni al 50% respecto a la cantidad inicial, en consecuencia, la regeneración de las zeolitas con NaCl al 5 %, bajo las condiciones realizadas, deberá revisarse para mejorar la recuperación. No obstante, este hecho, muchas de ellas muestran la recuperación de su capacidad adsorbente, luego de unos días de reposo, en que ocurre la siguiente operación de adsorción.

Si se tiene en cuenta que la adsorción de Pb²⁺ en diversos tipos de zeolitas involucra una competencia de tres procesos: (a) precipitación de algunos cationes de Pb²⁺ como hidróxidos, (b) intercambio iónico y (c) quimisorción de Pb²⁺ sobre la superficie de la zeolita, (Doaa M. *et.al.* 2014:729), entonces es posible que en la primera extracción, parte del Pb²⁺ haya quedado adherido como un hidróxido, al encontrar el medio básico en el interior de la zeolita. El medio interno de las zeolitas, es tan básico que lograr incrementar el pH de las soluciones estándar de 5, hasta 6,5 a 7,8 unidades del tipo de zeolita. Esto es lo que debe ocurrir en la zeolitas Z05, pues al usarse para la segunda extracción y encontrar el pH = 5 de la solución estándar, el hidróxido de Pb(II) se disuelve, incrementando así la concentración inicial del Pb²⁺ de la solución estándar.

A la luz de los resultados, se observa que aunque las zeolitas no fueron regeneradas completamente, muchas de ellas mantiene su área superficial y poros, activos, conservando su propiedad adsorbente para ser utilizadas en una segunda oportunidad y con una capacidad de remoción de cationes de más de 99%, usando 2,0 g de zeolita, como en el caso de Z10, Z20 y Z25 para el Cu²⁺ y de las zeolitas Z10, Z15 y Z25, para el Pb²⁺.

IV. CONCLUSIONES

1. Las cenizas volantes que contienen inquemados, luego de una precalcificación (CVP) pueden utilizarse para generar materiales zeolíticos con propiedades adsorbentes, capaces de remover cationes metálicos de soluciones acuosas de $\text{pH} = 5$
2. Usando el método de la fusión alcalina y con proporciones en masa de $\text{NaOH/CVP} = 0,5/1; 1,0/1; 1,5/1; 2,0/1$ y $2,5/1$, se han logrado obtener materiales zeolíticos, capaces de remover hasta el 99% de Cu^{2+} de una solución inicialmente $275,72 \text{ mg/L}$ de Cu^{2+} , cuando se usó $1,5 \text{ g}$ de material zeolítico, por cada 100 mL de solución iónica. Todas las zeolitas, excepto la obtenida usando la proporción $\text{NaOH/CVP} = 0,5/1$, lograron disminuir las concentraciones de Cu^{2+} , por debajo del límite máximos permisibles. El % de remoción se incrementa ligeramente, cuando se usan $2,0 \text{ g}$ zeolita/ 100 mL de la solución iónica. Cuando se usa el material zeolítico para una primera extracción de Cu^{2+} , no se observa la influencia del incremento de la proporción NaOH/CVP en la calidad de la zeolita, como sí parece ocurrir cuando se procede con la segunda extracción.
3. Para los procesos de extracción de Pb^{2+} , se requiere que el material zeolítico sea preparado con la proporción $\text{NaOH/CVP} \geq 1,0$, ya que a menor proporción no hay suficiente cristalización, y por consiguiente, la capacidad de adsorción es baja.
4. Con la proporción $\text{NaOH/CVP} = 2,5 \text{ g}/1,0 \text{ g}$, las zeolitas obtenidas pueden remover hasta el 99,9 % del Pb^{2+} contenido en una solución inicial de $871,5 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{L}$, usando $2,0 \text{ g}$ de la zeolita por cada 100 mL de la solución iónica, a $\text{pH} = 5$.

AGRADECIMIENTO

A la PNP III DIRTEPOL- Laboratorio de Absorción Atómica - OFICRI - Trujillo, en la persona del Ing. Manuel Sánchez Pereda por su confianza, y apoyo para facilitarnos el uso del equipo de absorción atómica, para los análisis respectivos

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMCZYK Z., BIALECKA B. (2005). **Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Polish Coal Fly Ash**. *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 14, No 6 (2005): 713-719
- ASTM C 219 – 03 (2003). Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement. *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02, p: 3. Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- ASTM C 618 – 03 (2003). “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete”. *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02, p: 1. Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- BIESEKIA L., GARCIA PENHA F., PERGHER S.B.C. (2013). **Zeolite A Synthesis Employing a Brazilian Coal Ash as the Silicon and Aluminum Source and its Applications in Adsorption and Pigment Formulation**. *Materials Research*. 2013; 16(1): 38-43.
- DECRETO SUPREMO N° 002-2008-MINAM. 2008. **Aprueban los Estándares nacionales de calidad ambiental para agua**. (http://www.ana.gob.pe/media/664662/ds_002_2008_minam.pdf, consultado el 28 de marzo, 2015)
- DOAA M. EL-MEKKAWI, MOHAMED M. SELIM (2014). **Removal of Pb^{2+} from water by using Na-Y zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources**; *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014): 723–730
- DOUNGMANEE RUNGSUK, RONBANJOB APIRATUKUL, VARONG PAVARAJARN and PRASERT PAVASANT. (2006). **Zeolite synthesis from fly ash from coal-fired Power plant by**

- fusion method.** E-042. The 2nd Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment (SEE 2006)”. Bangkok, Thailand, p: 1-4.
- DUANGKAMOL RUEN-NGAM AND DOUNGMANEE RUNGSUK, RONBANCHOB APIRATIKUL, PRASERT PAVASANT. (2009). “Zeolite Formation from Coal Fly Ash and Its Adsorption Potential”. *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 59, p: 1140 – 1147
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 9081 (<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-9081.pdf>, consultado el 13 de agosto, 2014)
- GOÑI S., PEÑA R. Y GUERRERO A. (2010). **Síntesis hidrotermal de zeolita a partir de ceniza volante tipo F: Influencia de la temperatura.** *Materiales de Construcción*. Vol. 60, N° 298; ISSN: 0465-2746, abril-junio 2010: 51-60
- HOUSECROFT, CATHERINE y SHARPE, ALAN (2006). **Química Inorgánica.** 2da. Edición. Editorial Pearson-Prentice Hall, Madrid, 956 págs.
- HUHEEY JAMES, KEITER ELLEN y KEITER RICHARD (1997). **QUÍMICA INORGÁNICA. Principios de estructura y reactividad.** 4ta. Edición. Oxford University Press, Harla México; 1023 págs.
- HUI K.S., CHAO C.Y.H., KOT S.C. (2005). **Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash.** *Journal of Hazardous Materials*, B-127 (2005) p: 89–101
- KARAM ENRÍQUEZ VERÓNICA ASTRID (2009). “Doble desafío para Obama. La mega catástrofe”. (http://www.mexicodiplomatico.org/noticias/castastofre_ambiental_obama.pdf, consultado el 13 de Agosto, 2014)
- KEKA OJHA, NARAYAN C PRADHAN and AMAR NATH SAMANTA (2004). **Zeolite from fly ash: Synthesis and Characterization.** *Bull. Mater. Sci.*, © Indian Academy of Sciences, Vol. 27, No. 6, December 2004 : 555–564.
- MISHRA T., TIWARI (2006). “Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash”. *Journal of Hazardous Materials* B137 :299–303
- MOLINA A., and POOLE C. (2004). **A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash.** *Minerals Engineering*. Vol 17: 167–173.
- MORENO, N., QUEROL X., AYORA C., ALASTUEY A, FERNANDEZ-PEREIRA C., and JANSSEN-JURKOVICOVÁ M., (2001). **Potential Environment Applications of Pure Zeolitic Material Synthesized From Fly Ash.** *Journal of Environment Engineering*. November 2001, p: 994 – 1002.
- NATIONAL GEOGRAFIC Noticias (2011). **Buscando un Futuro más Seguro para la Ceniza desechada de las Centrales Eléctricas de Carbón.** (<http://www.nationalgeographic.es/noticias/futuro-seguro-cenizas-desechables-carbon>, consultado el 13 de agosto, 2014)
- QUEROL X, UMAÑA J, PLANA F, ALASTUEY A, LOPEZ-SOLER A, MEDINACELI A, *et.* (1999). **Synthesis of Zeolites from Fly Ash in a Pilot Plant Scale. Examples of Potencial Environmental applications.** International Ash Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper # 12, p: 1- 8. Copyright is held by Authors <http://www.flyash.info>
- QUEROL X, MORENO N., UMAÑA JC., ALASTUEY A, HERNÁNDEZ E., LOPEZ-SOLER A, PLANA F. (2002). **Synthesis of Zeolites from Fly Ash: an overview.** *International Journal of Coal Geology*, Vol. 50: 413 – 423.
- QUEROL X, MORENO N., ALASTUEY A, JUAN R., ANDRÉS JM., LOPEZ-SOLER A, AYORA C., MEDINACELI A., and VALERO A. (2007). **Synthesis of high ion Exchange Zeolites from Fly Ash.** *Geologica Acta*. Vol. 5, N° 1: 49 – 57.
- RAYALU S., MESHARAM S.U., HASAN M.Z. (2000). **Highly crystalline faujasitic from fly ash.** *Journal of Hazardous Material* B77 : 123-131

- ROBSON H. and LILLERUD K.P. (2001). **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Second Edition Revised. International Zeolite Association / Elsevier. Amsterdam, 265 pags.
- SENANDES FERRET L., FERNANDES, I., KHAHL, C., ENDRES, J.C., MAEGAWA, A. (1999). **Zeolification of Ashes obtained from the Combustion of Southern's Brazil candiota Coal**. *International Ash Symposium*, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper #89, p: 1- 6. Copyright is held by Authors <http://www.flyash.info>
- SHOUMKOVA A., STOYANOVA V. (2013). **Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from termal power station "Maritsa 3", Bulgaria**. *Fuel*, Vol. 103: 533–541.
- THE CUMBERLAND Sierra Club • Kentucky (2009). "The Worst Environmental Disaster Since Chernobyl". February 2009, p:1,6,7 Disponible en: <http://kentucky.sierraclub.org/newsroom/newsletter/pdf/news0209.pdf>, consultado el 13 de Agosto, 2014)
- WANG CHUNFENG, LI JIANSHENG, SUN XIA, WANG LIANJUN, SUN XIUYUN (2009). **Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals**. *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 21: 127 – 136.
- WELLS A.F. (1975). **Structural Inorganic Chemistry**. 4th. Edition. CLARENDON PRESS – OXFORD. Oxford University Press. Ely House, London W1, 1095 pág.
- WOOLARD C.D., PETRUS K. and VAN DER HORST M. (2000). **The use of a modified fly ash as an adsorbent for lead**. *Water SA*, Vol.26, N°4, October 2000. (http://www.wrc.org.za/Knowledge%20Hub%20Documents/Water%20SA%20Journals/Manuscripts/2000/04/WaterSA_2000_04_1292.pdf, consultado el 18 agosto, 2014)
- WU D., SUI Y., HE S., WANG X., LI CH., KONG H. (2008). **Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash**. *Journal of Hazardous Materials* Vol. 155 (2008), p: 415–423.