



APLICACIONES DE ZEOLITAS EN LA DESCONTAMINACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE

Por: Nicolás Del Campo J.

Enero, 2004

INDICE

1. BACKGROUD.....	3
2. INTRODUCCIÓN.....	4
3. OBJETIVOS.....	4
4. TIPOS Y USOS DE LAS ZEOLITAS.....	4
5. ZEOLITAS EN LA REMOCIÓN DE AMONIO.....	5
6. ZEOLITAS EN LA REMOCIÓN DE FÓSFORO.....	6
7. ZEOLITAS EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN LODOS PROVENIENTES DE AGUAS SERVIDAS	7
8. ZEOLITAS MINERA FORMAS.....	9
9. CONCLUSIONES	10
10. REFERENCIAS	11

1. BACKGROUD

Las Zeolitas son minerales de aluminosilicatos hidratados de Sodio, Calcio, Magnesio, Potasio y otros alcalinos y alcalinos terreos que se encuentran en forma natural en la tierra. Poseen una estructura cristalina eléctricamente cargada que puede ser utilizada para retener cationes y aniones en las aguas servidas. Durante su formación, algunos de los compuestos de aluminio son reemplazados por silicatos en la superficie de las Zeolitas. Cada una de estas sustituciones crea una carga negativa en la superficie de la Zeolita, que requerirá un catión (ion cargado positivamente, como por ejemplo, el amonio) , para balancear las cargas. Mientras mayor sea la densidad de las cargas negativas en la superficie de la Zeolita, mayor será su afinidad por el amonio [7,8]. Existen diferentes tipos de Zeolitas naturales de acuerdo a su composición mineralógica, Clinoptilotita, Chabatiza, Heulandita, Modernita, Filipsita, Silicalita y Heroinita y otras.

Las Zeolitas son producidas a nivel mundial por USA, Cuba, Japón, Hungría y China, siendo el principal productor China. Los principales usos de las Zeolitas hoy en día son:

- Acuicultura: Filtración de amonio en pisciculturas, medio para biofiltros.
- Agricultura: Control de olores, control medio ambiental de animales confinados, alimentación.
- Horticultura: Flores, vegetales, follajes, crecimiento hidropónico.
- Casas: Control de olores de mascotas.
- Productos Industriales: Absorbente de aceites, separador de gases.
- Residuos Radiactivos: Descontaminación y remediación de lugares contaminados.
- Tratamiento de agua: Filtración, remoción de metales pesados, piscinas.
- Aguas Servidas: Remoción de amonio, fósforo y metales pesados en aguas servidas y lodos.

2. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo pretende mostrar los usos y tecnologías existentes en el uso de Zeolitas naturales, específicamente la Clinoptilotita, debido a sus propiedades selectivas con ciertos iones de carga positiva. Varios estudios han sido realizados en lo que respecta al uso de las Zeolitas en el tratamiento de aguas servidas y lodos, específicamente en la absorción de amonio, fósforo y metales pesados, a continuación se presentaran algunos de estos trabajos con el fin de mostrar los beneficios que presentan el uso de Zeolitas naturales en el tratamiento de aguas y su aporte al medio ambiente.

3. OBJETIVOS

- Mostrar los potenciales usos de Zeolitas naturales y sus aplicaciones en el tratamiento de aguas servidas y lodos.

4. TIPOS Y USOS DE LAS ZEOLITAS

Como se menciono anteriormente, existen diferentes tipos de Zeolitas naturales al igual que Zeolitas manufacturadas sintéticamente. Se ha demostrado que la Clinoptilolita tiene una mejor tasa de rendimiento para la remoción de amonio en aguas servidas [8] , en comparación a la Modernita. Según la EPA (Environmental Protection Agency), Clinoptilolita es la zeolita que mejor se comporta en la remoción de nitrógeno amoniacial, debido a que esta tiene la habilidad de absorber de manera rápida amonio y desorber lentamente a través del tiempo. La tasa de intercambio puede ser controlada por el tamaño de la Zeolita, mientras esta es más pequeña, más rápida ocurrirá la desorción de Nitrógeno a la tierra . El amonio de las Zeolitas liberado a la tierra puede ser utilizado por la vegetación circundante.

Las Zeolitas han sido utilizadas de diferentes maneras en el tratamiento de aguas servidas, dentro de las cuales se encuentran los sistemas de filtración, filtros de arena, como substratos en tierras húmedas y la absorción de metales pesados en compost de lodos provenientes de aguas servidas.

5. ZEOLITAS EN LA REMOCIÓN DE AMONIO

La Clinoptilolita remueve contaminantes de aguas servidas a través de una combinación de procesos de adsorción e intercambio iónico. La adsorción incluye el movimiento y la acumulación de sustancia, conocida como adsorbente. La tasa y la magnitud de adsorción es proporcional al área superficial del material adsorbente y es mayor con aumentos en la temperatura [11].

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de una Zeolita, es uno de los principales parámetros mediante la cual se evalúa la calidad de un mineral zeolítico, es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad esta directamente relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química [12]. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [13]. Una zeolita natural con (CIC) mayor a 120 meq/100g, es una zeolita con un buen intercambio iónico, frente a otros materiales arcillosos que no sobrepasan de los 30 a 50 meq/100g.

El intercambio iónico, entonces, implica la adsorción de ciertos iones en forma selectiva, como el amonio, por medio de Zeolitas, debido a la carga y características estructurales de ambas sustancias. En el caso de las aguas servidas, iones específicos presentes en las aguas son atraídos para ser intercambiados. Un orden de selectividad de captación de cationes es el siguiente Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Li^+ , NH^{+4} , Na^+ , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} [4,5]. Otra clasificación realizada

para la selectividad de la Zeolita en forma sódica tiene el siguiente orden descendiente [16]: $\text{Pb}^{+2} > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{+2} > \text{Cu}^{+2}, \text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Co}^{+2}$.

Estudios realizados en 1998 revelaron que el 98% del amonio proveniente de las aguas servidas (agua de entrada con una concentración de 100 mg NH_4^+ -N/L), al ser pasada por una columna con 100g de Zeolitas, fue removido por la Clinoptilolita, incluso después de haber recibido varias cargas de agua servida [8]. A su vez, la eficiencia en la remoción de amonio se incrementaba con tiempos de contacto mayores. La Clinoptilolita tiene una enorme capacidad para la remoción de amonio con rangos de retención que van desde los 1.63 kg a 13.05 kg NH_4^+ -N por tonelada de Zeolita [7]. La capacidad de saturación teórica de la Clinoptilolita es alrededor de 15 kg NH_4^+ -N por tonelada de Zeolita y al utilizar Zeolitas finas (0.25-0.50mm), estas son más efectivas que las Zeolitas gruesas (2.0-2.8mm), al momento de remover amonio (95% y 55% respectivamente) [8]. Esta conclusión esta respaldada por los estudios realizados por Jorgensen y cols. (1979), donde encontró que el tamaño más eficiente para la remoción de amonio era entre 1.4 y 2.0mm.

La Clinoptilolita puede ser regenerada una vez que se encuentra saturada por medio de dos procesos conocidos como la regeneración química y la regeneración biológica.

6. ZEOLITAS EN LA REMOCIÓN DE FÓSFORO

La eutroficación es un problema mundial en la contaminación de aguas y el control en el acceso de fósforo a medio ambientes acuáticos, es mundialmente utilizado como una estrategia para controlar la eutroficación. Por este motivo la remoción de fósforos de los efluentes es llevada a cabo por medio de tratamientos químicos y/o biológicos.

En el año 2003, se realizó un estudio para obtener mejores niveles de remoción de fósforo en el proceso biológico en el tratamiento de aguas servidas, mejorando el sistema con diferentes

cantidades de Zeolitas naturales. Las Zeolitas fueron machacadas a diferentes diámetros y aplicadas en diferentes concentraciones en la fase aeróbica del tratamiento biológico. Se utilizaron Zeolitas de Turquía, con un 70 % de Clinoptilolita Heulandita + Modernita. Los resultados arrojaron un significativo aumento en la remoción de fósforo total al final de la fase aeróbica, mientras mayores cantidades de Zeolitas eran aplicadas (se utilizaron dos rangos, 5 y 15 g/L de Zeolitas naturales), mayor fue la remoción de fósforo total [1]. Además, las propiedades en la decantación de los lodos activados fueron mejores en aquellos reactores con Zeolitas naturales. Los niveles de Demanda Química de Oxígeno (COD), disminuyeron en aquellos reactores con Zeolitas naturales, siendo estos menores a medida que las dosis de Zeolitas aplicadas aumentaban (5 y 15 g/L, respectivamente).

Este estudio concluyó que la aplicación de Zeolitas naturales en lodos activados contribuyó significativamente en la mejora para la remoción de fósforo total y COD, y en la decantación de lodos activados, sin influir en cambios del pH del medio. Al incorporar Zeolitas, una mejora de un 50% en aguas con concentraciones de 100 mg/L T-P puede ser alcanzada.

La aplicación de Zeolitas en el tratamiento de aguas servidas puede ser utilizada como una forma económica y de bajo consumo energético, en la remoción de fósforo.

7. ZEOLITAS EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN LODOS PROVENIENTES DE AGUAS SERVIDAS

Al realizar Compost de lodos proveniente de aguas servidas se puede mejorar su calidad y su posterior utilización como fertilizante en la agricultura. Sin embargo la presencia de metales pesados en la materia prima es una de los problemas más serios para la utilización de estos lodos en la agricultura.

La mineralización de sustancias biogenéticas es parte del proceso de recirculación que ocurre en forma natural en cualquier parte donde materia orgánica es sintetizada por plantas y degradados por los animales y microflora. Este mecanismo permite que exista un balance a nivel global. La utilización de compost en lodos provenientes de aguas servidas a sido utilizada a nivel mundial por dos motivos principales, el primero es debido a que al parecer no existe un método económicamente viable en concordancia con el medio ambiente para la utilización de compost, ya que los rellenos sanitarios han sido encontrados potenciales fuentes de contaminación medio ambiental y de costos elevados. Por otro lado, la tierra está perdiendo su materia orgánica debido a su deterioramiento a través del tiempo.

La disposición de lodos en las grandes ciudades provenientes de las plantas de tratamiento de aguas servidas es uno de los grandes problemas medio ambientales de hoy. Si tomamos en cuenta que la población de Santiago es de 6.189.964 (Censo, 2001), y que cada ciudadano produce un promedio de 1.125 kg/día desperdicio, tenemos una suma considerable de aguas servidas (aproximadamente 7.000 Ton/día), de este total 65% corresponde a materia orgánica.

Uno de los principales problemas de los compost de lodo es el posible alto contenido de metales pesados provenientes del lodo original. La Zeolita natural, Clinoptilolita, tiene la capacidad de absorber estos metales.

Zorpas y cols. (2000), realizaron un estudio de la calidad del compost y su uso utilizando lodo estabilizado del tratamiento primario anaeróbico y una fracción orgánica de desechos sólidos municipales provenientes de una planta de tratamiento de aguas servidas de la región de Atenas. Las Zeolitas utilizadas fueron Clinoptilolita (25% de Clinoptilolita durante el proceso de compost), y los resultados obtenidos demostraron una remoción del 100% de Cd, 27% Cu, 13% de Cr, 29% de Fe, 30% de Mn, 37% de Ni, 50% de Pb y 55% de Zn (Tabla 7.1). La Clinoptilolita incrementa sus niveles de metales pesados mientras que disminuyen en el compost final.

TABLA 7.1. Concentración de metales en materia prima y producto final.

	Materia Prima (*)	25% Clinoptilolita
Cd	0.002	-
Cu	0.258	0.186
Cr	0.552	0.481
Fe	5.098	4.099
Mn	0.150	0.115
Ni	0.041	0.026
Pb	0.326	0.166
Zn	1.739	0.784
Na	0.723	0.884
K	0.724	0.989

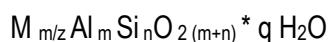
*Todos los metales en mg/g, muestras seca.

A través de un proceso de neutralización ácida, aplicado a las Zeolitas una vez que estas se encontraban saturadas con metales pesados, se estudio la capacidad de desorber estos metales, encontrándose que las Zeolitas tienen la capacidad de retener estos metales pesados evitando su infiltración en aguas subterráneas.

Al utilizar el compost en plantas de pimienta, se observó un incremento de la producción de un 20%, mientras que a su vez las Zeolitas eran capaces de retener los metales pesados impidiendo su paso a las raíces de las plantas.

8. ZEOLITAS MINERA FORMAS

La formula química general de las zeolitas (Break, 1974) es:



Donde: $M_{m/z}$ son los cationes intercambiables monovalentes y bivalentes
 $Al_m Si_n O_{2(m+n)}$ es el enrejado aniónico
 q es el agua absorbida

Las zeolitas, clinoptilolitas y mordenita son las más comunes en la naturaleza y sus fórmulas respectivas son:



Minera Formas cuenta con un yacimiento de Zeolitas ubicado en Parral, compuesto principalmente por clinoptilolita y mordenita. Las características de estos minerales se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 8.1. Capacidad de Intercambio Catiónico.

Nombre	Composición Principal	Factor de Intercambio [meq/g]
C-40	86.0% Mordenita 14% Cuarzo	1.56
MN15	59.8% Clinoptilotita 19.9% Mordenita 16.7% Anortita 3.7% Cuarzo	1.57

Fuente: Minera Formas

9. CONCLUSIONES

El uso de Zeolitas en el tratamiento de aguas servidas y lodos está siendo utilizado hoy en día a nivel mundial, Australia ya utiliza en algunas de sus plantas de tratamiento de aguas servidas esta tecnología con el fin de aumentar su capacidad de tratamiento, estas facilidades atienden a más de 360.000 residentes.

La utilización de Zeolitas naturales en los procesos de remoción de amonio y fósforo se presenta como una alternativa prometedora, de bajo costo y gran alcance.

Los metales pesados siempre han presentado problemas para su remoción, siendo las tecnologías viables de costos elevados, las Zeolitas naturales, sin embargo, son una excelente alternativa como material absorbente de estos metales.

En el caso específico del compost de lodos, las Zeolitas son capaces de retener metales pesados, evitando que estos sean transferidos por medio de las raíces a las plantas, y así evitar el traspaso a frutas y verduras de consumo masivo. A su vez, retienen parte del Nitrógeno y Fósforo existente en los lodos, compuestos vitales para el crecimiento vegetal, y lo liberan lentamente a través del tiempo, optimizando su utilización.

10. REFERENCIAS

- [1] *Jasna Hrenovi, Hanife Büyükgüngörz and Yiiksel Orhan.* “Use of Natural Zeolite to Upgrade Activated Sludge Process”. Food Technol. Biotechnol. 41 (2) 157–165 (2003).
- [2] *Pak, D; Chang, W; Hong, S.* “Use of natural Zeolite to enhanced nitrification in biofilter”. Environmental Technology, Vol 23. Nº7, pp. 791-798. Jul 2002.
- [3] *Parkpian, P; Leon, ST; Laortanakul, P; Poonpolwatanaporn, P.* “Environmental applicability of chitosan and zeolite for amending sewage sludge” Journal of Environmental Science and Health, Part A. Vol A37, Nº10, pp.1855-1870, 2002.
- [4] *Yun-Chul Chung, Dae-Hee Son, Myong-Jin You.* “Treatment of ammonium rich wastewater using natural zeolite as a medium in biofilter” Water and Environmental Research Center (2001).
- [5] *Zorpas, Antonis A; Kapetanios, Evangelos; Zorpas, Giovanis A; Karlis, Panagiotis; Vlyssides, Apostolos; Haralambous, Ioanna; Loizidou, Maria.* “Compost produced from organic fraction of municipal solid waste, primary stabilized sewage sludge and natural zeolite”. Journal of Hazardous Materials Vol. 77, no. 1, pp. 149-159. Oct 2000.
- [6] *Ori Lahav and Michel Green.* “Bioregeneration ion-exchange process: The effect of the biofilm on the ion-exchange capacity and kinetics”. Water SA Vol. 26, Nº1. January 2000.
- [7] *NS Bolan, C Mowatt .* “Potential Value of Zeolite in the Removal of Contaminants from Wastewater Stream” New Zealand Water and Waste Association, 2000.
- [8] *M. L. Nguyen, N. N. Tanner.* “Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand Zeolite”. New Zealand Journal of Agricultural Research [N. Z. J. Agric. Res.]. Vol. 41, no. 3, pp. 427-446. Sep 1998.
- [9] *Syed R. Qasim.* Wastewater Treatment Plants: Planning, Desing and Operation. Second Edition, 1999

- [10] *N.A. Booker, E.L. Cooney and A.J Priestley.* "Ammonia removal from sewage using natural Australian Zeolite" Water Science Technology Vol. 34, Nº9, pp. 17-24, 1996.
- [11] *Jorgensen, S.E., Libor, O., Graber, K.L. and Barkacs, K.* "Ammonia Removal by Use of Clinoptilolite", *Water Research*, 10, 213-224, (1976).
- [12] *Breck, D.W.* Estructura de Tamiz molecular de la Zeolita. Chemistry and Use. John Wiley & sons. 1974, pag. 771.
- [13] *Hanson, A.* Natural Zeolites Many Merits, Meagre Market. Industrial Minerals. 1995, 339 pag. 40-53.
- [14] Zeolites. The Industrial Minerals HandyBook III, 1999, pag 233-238.
- [15] *Cadena, F. & Cazares, E.* (1995) Zeolitas Propiedades, Ocurrencias y usos (Int. Comm. Nat. Zeolites, Brockport, NY), pp 309-324.
- [16] *Roberto Leyva Ramos, Marco Antonia Sánchez Castillo, María Violeta Hernández Sánchez, Rosa María Guerrero Colorado.* "Remoción de metales pesados en solución acuosa por medio de Clinoptilolitas naturales" Int. Cont. Ambiental 17 (3) 129-136, 2001.