

Producción de sulfato de aluminio y zeolita a partir de los lodos residuales de la empresa Extralum S.A.

Carlos Carranza¹
Mavis L. Montero¹

Resumen

Se identificó los lodos residuos de la empresa Extralum S.A. como bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$ y bohemita $\text{AlO}(\text{OH})$. Se sintetizó a partir de estos y por medios hidrotermales la zeolita A y el sulfato de aluminio. La zeolita A fue identificada por difracción de rayos X en polvo. La microscopia de barrido de la zeolita A muestra un alto grado de cristalinidad.

Abstract

As part of our research on alternative raw materials for the chemical industry we studied sludge from an anodizing process at Extralum S.A. The sludge contains mainly bayerite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ and bohemite $\text{AlO}(\text{OH})$. Starting from these we developed a hydrothermal synthesis of Aluminium sulphate and Zeolite A. The Zeolite A was identified by Powder X-ray crystallography. The scanning electron microscope image of the Zeolite A shows a very high degree of crystallinity.

Palabras clave: Anodizado, lodos residuales, floculante, zeolitas.

Introducción

Los residuos generan un riesgo definido por sus características toxicológicas y de exposición, con base en las cuales se da la administración del riesgo; sin embargo, la generación de residuos industriales es inevitable, pues no hay procesos perfectos, pero es posible trabajar para minimizarlos.

La empresa Extralum S.A., ubicada en Tejar de El Guarco, Cartago, se dedica a la manufactura de aluminio para uso arquitectónico, tanto crudo, como anodizado y pintado.

Inicialmente, el metal es sometido a una *limpieza alcalina* o *enjuague* con el objetivo de eliminar residuos de aceites, grasas, polvo y suciedad en general adheridas a este por la manipulación propia del proceso. A este proceso se le llama *decapado*, y durante este parte del

¹ Escuela de Química, Universidad de Costa Rica.

aluminio se disuelve en el medio básico. El anodizado es un proceso para producir capas decorativas y protectoras en artículos hechos de aluminio y sus aleaciones¹. Esencialmente, consiste en producir una capa de óxido de aluminio que se forma a partir del metal cuando se hace pasar corriente, a un voltaje adecuado, a través de un electrolito en donde el aluminio funciona como ánodo y un material adecuado como cátodo. El electrolito mayormente usado es una disolución acuosa de ácido sulfúrico (15-20%)². La empresa Extralum S.A., al mezclar las aguas básicas y ácidas provenientes de estos procesos para neutralizarlas, produce un precipitado que representa mensualmente entre 80 y 90 toneladas. Este precipitado es un material rico en óxido de aluminio hidratados, los cuales actualmente se desechan en los rellenos sanitarios municipales³.

La citada fuente de óxido de aluminio podría convertirse junto con otros materiales en productos de alto interés tecnológico, como ladrillos refractarios y zeolitas. Algunas empresas anodizadoras han optado por enviar estos desechos a plantas donde son convertidos a sulfato de aluminio, conocido floculante⁴.

Las zeolitas son aluminosilicatos tridimensionales, cuya composición es del tipo $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$, donde n es la carga del catión metálico M^{n+} y z es el número de agua de hidratación que es altamente variable⁵.

Estas estructuras se caracterizan por una disposición espacial reflejada en la apertura del armazón $[(Al,Si)O_2]$. La apertura de estas estructuras origina la formación de canales y cavidades de tamaños diferentes que oscilan entre 2 y 11 Å de diámetro. De este modo, pueden quedar atrapadas en los huecos moléculas de tamaños adecuados, siendo esta la propiedad que hace posible su

uso como absorbentes selectivos. Estas zeolitas se llaman tamices moleculares.

Una de las propiedades particulares de estos tamices es el intercambio iónico, utilizándose para el ablandamiento de aguas duras. La zeolita sintética tipo A presenta por ejemplo la máxima capacidad de intercambio iónico y una alta selectividad estructural para el catión calcio, dándole una ventaja única para esta aplicación.

Su uso se ha diversificado y ha encontrado aplicación hasta en los detergentes, donde las zeolitas sintéticas A y X han sustituido a los fosfatos, en algunas partes del mundo donde el empleo de estos se ha restringido por razones ambientales, por su capacidad de remoción de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} .

La síntesis de zeolitas está determinada por la relación molar AlO_2^-/SiO_2 , que no puede ser menor que 1, y el catión complementario. Estos dos factores determinan las propiedades físicas y químicas de estas sustancias⁶.

Una fuente barata de aluminato es precisamente el lodo residual de Extralum S.A., que, sumado a metasilicato de sodio, puede ser convertido, por ejemplo, en zeolitas, la cual posee un alto valor agregado.

En este artículo se presentan los resultados del aprovechamiento de los residuos de la empresa Extralum S.A en la producción de Zeolita tipo A.

Parte experimental

Análisis químico de los lodos residuales

El lodo residual tiene un porcentaje de humedad que oscila entre el 70 y 80%. Luego de ser secado a 110 °C por 24 horas, se obtiene un sólido polvoriento blanco que

posee una composición química de 16% en aluminio en forma de óxidos hidratados de aluminio y 6,5 % en sulfatos en forma de sulfato de sodio.

Análisis mineralógico de los lodos residuales

La identificación de las fases cristalinas tanto del lodo residual seco a 110 °C, como de las zeolitas sintetizadas fueron realizadas por difracción de rayos X, en un difractómetro de polvos de rayos X marca Siemens modelo D5000. Las muestras de zeolitas sintetizadas se observaron en un microscopio electrónico de barrido (MEB) de bajo vacío Jeol JSM-5900LV sin preparación alguna.

Síntesis de Sulfato de Aluminio

Se hicieron reaccionar 20 g del residuo seco con 200 mL de ácido sulfúrico al 5%, 25% y 50% por 5 horas a 90 °C. Se enfrió la disolución a temperatura ambiente, obteniéndose un precipitado que se aisló y caracterizó. (Cuadro 1) Se repitió el experimento con ácido sulfúrico al 25% con tiempos de reacción de 2,5, 3, 4 y 5 horas (Cuadro 2).

El análisis químico de los productos indican un contenido de aluminio de 8,9% y de sulfatos del 52%, lo cual es consistente con una relación 2:3:12 aluminio : sulfato : agua, propia del sulfato de aluminio dodecahidratado.

Síntesis de Zeolita A

Procedimiento 1

Se realizó la síntesis de la zeolita tipo A, modificando el proceso sugerido por Kummer⁹. Se disolvieron 100 g del lodo residual sin secar, en una disolución de 40g de NaOH en 350 mL de agua. Esta mezcla se le agregó, con vigorosa agitación, a una disolución de 50 mL de metasilicato de sodio (*water glass*) en 200 mL de agua previamente calentado a 90 °C, y esta mezcla final se calentó por 3 horas a 90 °C. La suspensión resultante se filtró en caliente, y se lavó con 4 porciones de 100 mL de agua. El sólido resultante se secó en una estufa a 110 °C.

Procedimiento 2

Se disolvió en 200 mL del baño de decapado (equivalente a 2,5 g de aluminio y 2,5 g de NaOH, 20 g del lodo seco (65 g del lodo húmedo) y 37,5 g de NaOH. Siguiendo luego las condiciones experimentales descritas anteriormente. La disolución resultante (licor madre) después de filtrar la zeolita A, se valoró para determinar la concentración de NaOH, la cual se encuentra entre 90-100 g/L.

Discusión

El análisis por rayos X del lodo residual seco a 110 °C (Fig. 1) muestra que el lodo residual está compuesto por dos minerales: la bayerita $Al(OH)_3$ y bohemitita $AlO(OH)$; ambos hidróxidos de aluminio;

Cuadro 1
Variación de los porcentajes de recuperación de sulfato de aluminio en función de la concentración de ácido sulfúrico

Concentración de H ₂ SO ₄	Características	Porcentaje de recuperación
10%	Sólido aceitoso	27%
25%	Sólido cristalino en forma de hojuelas	75%
50%	Sólido cristalino en forma de hojuelas	78%

Cuadro 2
Variación de los porcentajes de recuperación de sulfato de aluminio en función de la concentración de ácido sulfúrico

Tiempo de reacción/h	Características	Porcentaje de recuperación
2,5	Sólido cristalino poco voluminoso	<38%
3	Sólido cristalino en forma de hojuelas color crema	53%
4	Sólido cristalino en forma de hojuelas blancas, voluminoso	74%
5	Sólido cristalino blanco y poco voluminoso	75%

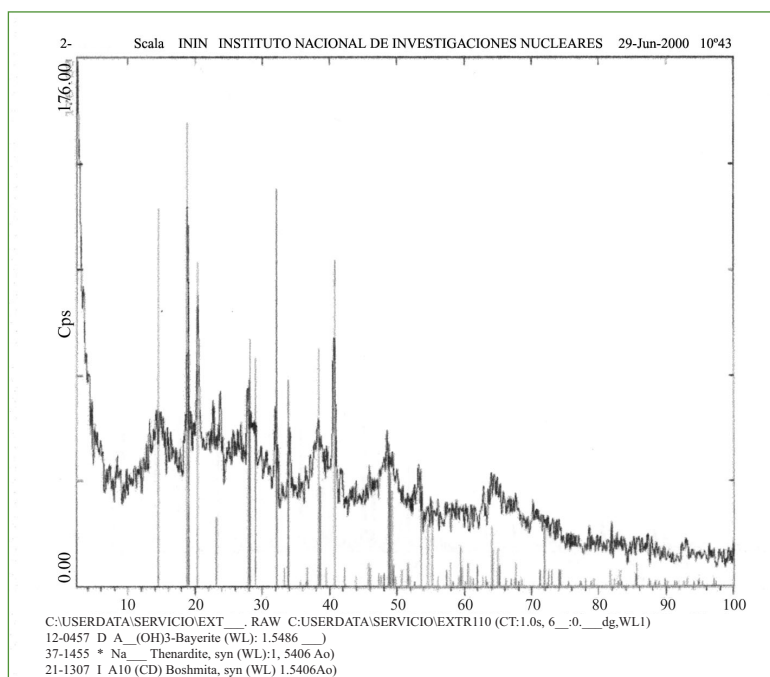


Figura 1
Difractograma de rayos X de los lodos residuales

además, está presente sulfato de sodio. Lo cual demuestra que este material es apto para la producción de aluminatos en medio básico, primer paso en la síntesis de las zeolitas o para su disolución en medio ácido.

En la síntesis de sulfato de aluminio, el sólido aceitoso no fue analizado puesto que por su naturaleza indica la presencia

de mezclas de distintos óxidos hidratados de aluminio y sulfato de aluminio. Esto establece la insuficiencia del medio (10% de H_2SO_4) para la conversión al sulfato. El análisis químico de los sólidos cristalinos producto de los procesos donde se emplea el H_2SO_4 al 25 y 50% producen entonces sulfato de aluminio; sin embargo, a pesar que el porcentaje de recuperación es mayor al emplear el H_2SO_4 al 50%, la diferencia es muy pequeña y el proceso al 25% supone una ventaja económica y es más manejable en términos de seguridad.

Conociendo la concentración óptima del ácido sulfúrico, se estudió el efecto en la variación del tiempo de reacción, y se obtuvo como tiempo mínimo de reacción 4 horas, para que se dé la conversión del 74%, una hora más de reacción no tiene una repercusión significativa en el rendimiento de esta.

La síntesis de la Zeolita A es hidrotermal, en un medio básico, siendo el control de la cristalinidad fundamental para determinar su calidad. El análisis por rayos X de la zeolita sintetizada tanto por el procedimiento 1 como el 2 coincide con el esperado para la zeolita A. (Fig. 2); además, presenta señales de mucho menor intensidad de la zeolita X. La microscopía de barrido SEM muestra la cristalinidad del material, existiendo cristales cúbicos, propios del hábito cristalino de

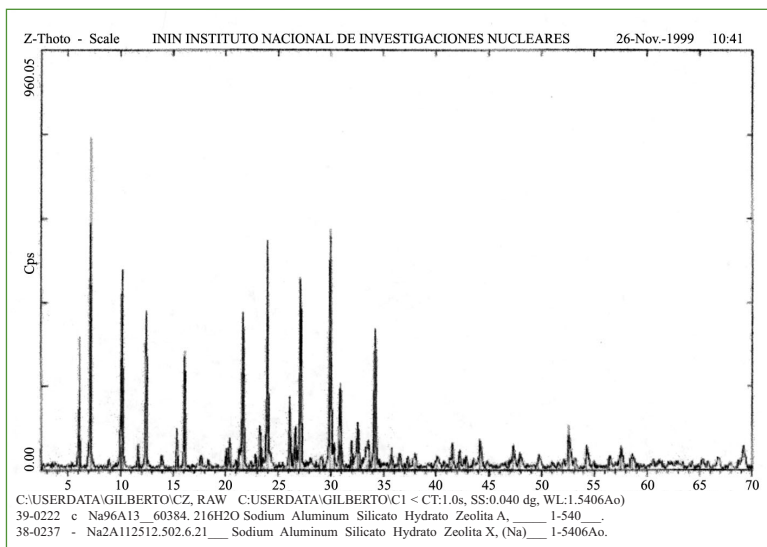


Figura 2

Difractograma de rayos X de la zeolita A sintetizada a partir de los residuos de la empresa Extralum S.A.

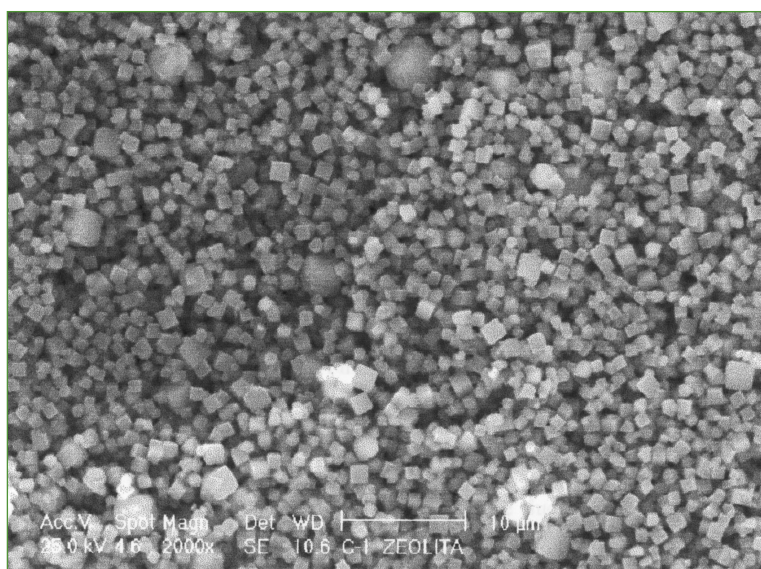


Figura 3

Imagen de SEM de la zeolita A

la zeolita A, de aproximadamente 1,5 μm de lados. (Fig. 3).

El procedimiento 2 demuestra la posibilidad de utilizar el baño básico del

decapado como medio de disolución de los lodos residuales. Se produce zeolita A, aprovechando estos en el proceso. El empleo del baño supone una gran ventaja en el sentido de tener los componentes en disolución, y requerir menos adición de hidróxido de sodio, y una potencial reducción en la fuente de los residuos sólidos, al extraerse el aluminio, metal base de estos. Además, esta disolución podría ser reincorporada al proceso de *decapado*.

Conclusiones

Los lodos residuales de la Empresa Extralum S.A. están constituidos por la bayerita $Al(OH)_3$ y bohemitita $AlO(OH)$, que puede ser aprovechada como reactivo.

Es posible producir sulfato de aluminio dodecahidratado a partir de estos residuos mediante el empleo de ácido sulfúrico al 25%, en condiciones de 90 °C de temperatura y 4 horas de reacción.

También se sintetizó zeolita A a partir de los lodos residuales, tanto de los residuos propiamente como de su disolución en el baños de *decapado*. Esta zeolita es altamente cristalina, lo que indica su buena calidad y constituye un producto de alto valor agregado y una alternativa para el aprovechamiento de los residuos de la empresa.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONICIT) por el financiamiento. Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares de México, donde fueron realizados los EDS, SEM y Rayos X. Al M.Sc. Alejandro Sáenz y al técnico Carlos Edo. Solano por su apoyo.

Bibliografía

1. Brace, A.W. y Sheasby, P.G. *The Technology of the Anodizing Aluminium*. 2nd Ed. Technicity Limited: Gloucestershire, Inglaterra.1978.
2. *Procesos Anódicos del Anodizado del Aluminio. Anodizado del Aluminio: Concepto del Anodizado*. AIMME. Programa CITIE, España: 1998.
3. Comunicación personal.
4. Bellei, S. y Strazzi, E. *Alkaline etching of aluminium and its alloys: a new hypothesis of soda recovery sistem*. 4th World Congress Aluminium 200, Modena, 2000.
5. NATO ASI. *Zeolites: Science and Technology*. Martinus Nijhoff Publisher. The Hague, Holanda:1984, pp. 14-25.
6. Büchner, W. et al. *Industrial Inorganic Chemistry*. VCH, Alemania, 1989.
7. Kummer, J.T. *Inorg. Synth.* 19, 51 (1979).