



UNIVERSIDAD DE LEÓN

**CARACTERIZACIÓN Y
ACONDICIONAMIENTO DE CENIZAS
VOLANTES PARA LA ELIMINACIÓN DE
METALES PESADOS EN AGUAS
CONTAMINADAS**

MARÍA ILUMINADA MUÑOZ LUCAS

TESIS DOCTORAL DIRIGIDA POR D. JAVIER ALLER FERNÁNDEZ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA Y FÍSICA APLICADAS

UNIVERSIDAD DE LEÓN. LEÓN, 2012



UNIVERSIDAD DE LEÓN

**CARACTERIZACIÓN Y
ACONDICIONAMIENTO DE CENIZAS
VOLANTES PARA LA ELIMINACIÓN DE
METALES PESADOS EN AGUAS
CONTAMINADAS**

MARÍA ILUMINADA MUÑOZ LUCAS

TESIS DOCTORAL DIRIGIDA POR D. JAVIER ALLER FERNÁNDEZ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA Y FÍSICA APLICADAS

UNIVERSIDAD DE LEÓN. LEÓN, 2012

**CARACTERIZACIÓN Y
ACONDICIONAMIENTO DE CENIZAS
VOLANTES PARA LA ELIMINACIÓN DE
METALES PESADOS EN AGUAS
CONTAMINADAS**

Memoria presentada por Doña MARÍA ILUMINADA
MUÑOZ LUCAS para optar al Grado de Doctor por la
Universidad de León

A mi familia

"La verdadera ciencia enseña, por encima de todo, a dudar y a ser ignorante"

Miguel de Unamuno

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi agradecimiento principalmente a D. Javier Aller, sin su dirección y ayuda la consecución de este Trabajo no hubiera sido posible.

Al resto de profesores del Área de Química Analítica: Cuca, Alfredo, María Jesús, Maite, Luis Carlos y José Cruz. Muchas gracias. Con todos y de todos he aprendido en el transcurso de estos años, y no sólo en materia de Química. Y a Pedro, siempre dispuesto a echar una mano, a escuchar y a hacer más agradable el día a día.

A lo largo de estos años he conocido a dos personas que no sólo me han ayudado con la Tesis, sino que han llegado a formar parte indiscutible de ella. Hablo por supuesto de Geles, que siempre me ha apoyado con la investigación y me ha enseñado, entre otras cosas, en qué consiste esto de la vida; y hablo también de Fernando, una persona que llegó la última al departamento y que a pesar de ello ha conseguido ocupar un lugar prioritario entre todos nosotros. Muchas gracias a los dos.

Quiero mostrar mi agradecimiento a todas las personas del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de León y al Servicio de Microscopía, que me han permitido emplear diversas técnicas analíticas a lo largo de estos años. Gracias también al Ministerio de Educación y Ciencia que financió este trabajo mediante una Beca de de Formación de Profesorado Universitario FPU AP/2004, en Tecnología Química.

Al profesor David Littlejohn, de la Universidad de Strathclyde (Glasgow), por permitirme ampliar esta investigación a través de la estancia llevada a cabo en el

Departamento de Química Pura y Aplicada. Así mismo, agradecerle su paciencia y disponibilidad a la profesora Karen Faulds, que se encargó de mí durante esos meses de estancia en Glasgow.

También quiero agradecer al Doctor D. Dalmacio Bonilla, de la Hullera Vasco-Leonesa, S.A. por proporcionarnos todas las muestras de ceniza que hemos utilizado.

Finalmente quiero darles las gracias a mis amigos y a mi familia.

Una Tesis no existe sólo en horas de trabajo, cada día se vuelve a casa con ella, y con el tiempo se hace más grande, absorbiendo cada vez a más personas. Por eso tengo que darles las gracias a mis amigos, de Plasencia y de León, que de alguna manera se han visto “salpicados” de esta Tesis. No particularizo, para no olvidarme de nadie.

Por último, y sin embargo los más importantes, tengo que agradecer su ilusión, su ánimo, su apoyo y su paciencia a mis padres, Encarni y José y a mi hermana Belén, la mejor hermana. Sin ellos nada hubiera sido posible. Pero como siempre hemos hecho, seguimos adelante juntos, los cuatro, y esta etapa que se cierra es simplemente un hecho más que lo confirma. Gracias por todo, una vez más.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL PLOMO	3
<i>1.1.1. Generalidades sobre la toxicidad del plomo</i>	3
1.1.1.1. Toxicocinética.....	3
1.1.1.2. Mecanismo de acción	4
1.1.1.3. Efectos del plomo en la salud.....	5
<i>1.1.2. Contaminación medioambiental</i>	7
<i>1.1.3. Determinación de plomo.....</i>	8
1.2. ELIMINACIÓN DE PLOMO EN AGUAS RESIDUALES	16
1.3. CENIZAS VOLANTES DE CARBÓN	18
<i>1.3.1. Composición de las cenizas volantes de carbón y problemas medioambientales asociados.....</i>	18
<i>1.3.2. Aplicaciones alternativas de las cenizas volantes de carbón.....</i>	20
1.4. OBJETIVOS PLANTEADOS EN LA TESIS.....	27
<i>1.4.1. Objetivos generales</i>	27
<i>1.4.2. Objetivos particulares</i>	27
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	29
2.1. INSTRUMENTACIÓN	31
<i>2.1.1. Espectrómetro de Absorción Atómica Electrotérmica (ETAAS).....</i>	31

2.1.2. Microscopio Electrónico de Barrido con Analizador de energías dispersivas de Rayos X (SEM/ED-XRS)	32
2.1.3. Espectrómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	33
2.1.4. Espectrómetros Raman	33
2.1.5. Otros aparatos y material de uso común.....	35
2.2. CENIZAS VOLANTES Y MUESTRAS	36
2.2.1. Cenizas volantes.....	36
2.2.2. Ceniza volante certificada	36
2.2.3. Réplica de ceniza volante de carbón.....	37
2.2.4. Muestras de aguas naturales y certificadas	37
2.3. REACTIVOS	38
2.3.1. Analito	38
2.3.2. Modificadores químicos	38
2.3.2.1. Modificadores químicos en disolución	38
2.3.2.2. Modificador permanente: rodio.....	39
2.3.3. Interferentes	40
2.3.3.1. Interferentes en disolución	40
2.3.3.2. Interferentes en suspensión	40
2.3.4. Disoluciones de lavado de la ceniza.....	40
2.3.5. Ligandos	41
2.3.6. Otros metales.....	41
2.4. METODOLOGÍA	43

2.4.1. Puesta a punto de un método para determinar plomo en cenizas volantes de carbón mediante ETAAS.....	43
2.4.1.1. Caracterización mediante SEM/ED-XRS.....	44
2.4.1.2. Estudio de interferentes mediante ETAAS y SEM/ED-XRS.....	45
2.4.1.3. Elaboración de una matriz sólida similar a la ceniza volante.....	45
2.4.2. Puesta a punto de un método para retener plomo en cenizas volantes de carbón	46
2.4.2.1. Lavado de la ceniza volante de carbón	46
2.4.2.2. Funcionalización de la ceniza volante de carbón para la retención de plomo	47
2.4.2.3. Optimización del proceso de retención	47
2.4.3. Ampliación del método desarrollado para otros metales pesados	48
2.4.4. Aplicación del sistema de retención a muestras reales	48
2.4.5. Calibración	49
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
3.1. PUESTA A PUNTO DE UN MÉTODO PARA DETERMINAR EL PLOMO EN CENIZAS VOLANTES DE CARBÓN MEDIANTE ETAAS	53
3.1.1. Estudios en disolución	53
3.1.1.1. Elección de la longitud de onda.....	53
3.1.1.2. Efecto de las temperaturas de pirólisis y atomización	54
3.1.1.3. Elección del modificador químico	56
3.1.1.4. Efecto de las temperaturas de pirólisis y atomización en presencia de modificador	59

3.1.1.5. El rodio como modificador permanente y efecto combinado del torio y paladio en disolución.....	61
3.1.1.6. Mecanismo de acción de los modificadores químicos	66
3.1.2. Estudios en suspensión.....	78
3.1.2.1. Caracterización de las cenizas volantes mediante SEM/ED-XRS.....	78
3.1.2.2. Efecto de la sílice en la señal analítica del plomo	84
3.1.2.3. Efecto del aluminio en suspensión y en disolución en la señal analítica del plomo.....	87
3.1.2.4. Efecto del pH en el comportamiento de la sílice y la alúmina	93
3.1.2.5. Efecto de los elementos minoritarios de la ceniza volante (hierro, potasio, magnesio, calcio y sodio) en la señal analítica del plomo	94
3.1.3. Puesta a punto de un método de determinación de plomo en cenizas volantes.....	102
3.1.3.1. Preparación de la línea de calibrado	102
3.1.3.2. Validación del método propuesto	106
3.2. EMPLEO DE CENIZAS VOLANTES DE CARBÓN PARA LA RETENCIÓN DE PLOMO.....	109
3.2.1. Examen preliminar de las cenizas volantes.....	109
3.2.2. Acondicionamiento previo de la ceniza volante.....	113
3.2.2.1. Efecto del tiempo de lavado de la ceniza volante	117
3.2.2.2. Efecto del pH en el lavado de la ceniza volante	121
3.2.2.3. Empleo de otros agentes de lavado	124
3.2.3. Funcionalización de la ceniza	137
3.2.3.1. Ácido mercaptoacético: mecanismo de unión a la ceniza y al plomo	137

3.2.3.2. 2-mercaptoetanol: mecanismo de unión a la ceniza y al plomo.....	141
3.2.3.3. Estudio espectrométrico de la funcionalización de la ceniza: FTIR y Raman	150
3.2.4. Optimización de la retención de plomo	170
3.2.4.1. Efecto de la cantidad de ceniza	171
3.2.4.2. Efecto de la temperatura en la retención de plomo	173
3.2.4.3. Efecto del tiempo de retención de plomo	175
3.2.4.4. Efecto del tiempo transcurrido hasta el análisis (Estabilidad del complejo sólido/ligando- plomo)	177
3.2.4.5. Efecto del pH	178
3.3. RETENCIÓN DE OTROS METALES	182
3.3.1. SEM/ED-XRS.....	183
3.3.2. Espectrometría de Infrarrojo	196
3.3.3. Espectrometría Raman.....	207
3.4. ESTUDIO TEÓRICO DE LA RETENCIÓN DE PLOMO	217
3.4.1. Equilibrio de retención	218
3.4.1.1. Ecuación de Langmuir	219
3.4.1.2. Ecuación de Freundlich	223
3.4.1.3. Ecuación de Dubinin-Radushkevich.....	226
3.4.1.4. Ecuación de Temkin	229
3.4.2. Parámetros termodinámicos.....	234
3.4.3. Estudios cinéticos	236
3.4.3.1. Modelo de pseudo primer orden	238
3.4.3.2. Modelo de pseudo-segundo orden	241

3.4.3.3. Modelo de Elovich	244
3.4.3.4. Modelos de difusión	251
3.5 APLICACIÓN DEL SISTEMA DE RETENCIÓN DESARROLLADO PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO EN AGUAS	265
3.5.1. Calibración	265
3.5.2. Intervalo de Respuesta Lineal	266
3.5.3. LOD	266
3.5.4. Interferencias	266
3.5.5. Validación del método	267
3.5.6. Aplicación del método propuesto a muestras reales	268
4. CONCLUSIONES	271
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	275
6. ANEXOS	299
6.1. ARTÍCULOS PUBLICADOS DURANTE LA TESIS	301

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Características generales del plomo

1.1.1. Generalidades sobre la toxicidad del plomo

El plomo es un componente habitual de la corteza terrestre, extraído y transformado por el hombre con el fin de aprovechar sus propiedades. Así, el plomo se emplea en revestimientos de cables, producción de tuberías, cisternas, protección de materiales expuestos a la intemperie, fabricación de municiones [USEPA, 2010], pigmentos para pinturas y barnices [NAS/NRC, 1993], fabricación de cristales, esmaltado de cerámica, soldadura de latas o antisépticos [Valdivia *et al.*, 2005], etc., constituyendo así un riesgo potencial para la salud del hombre.

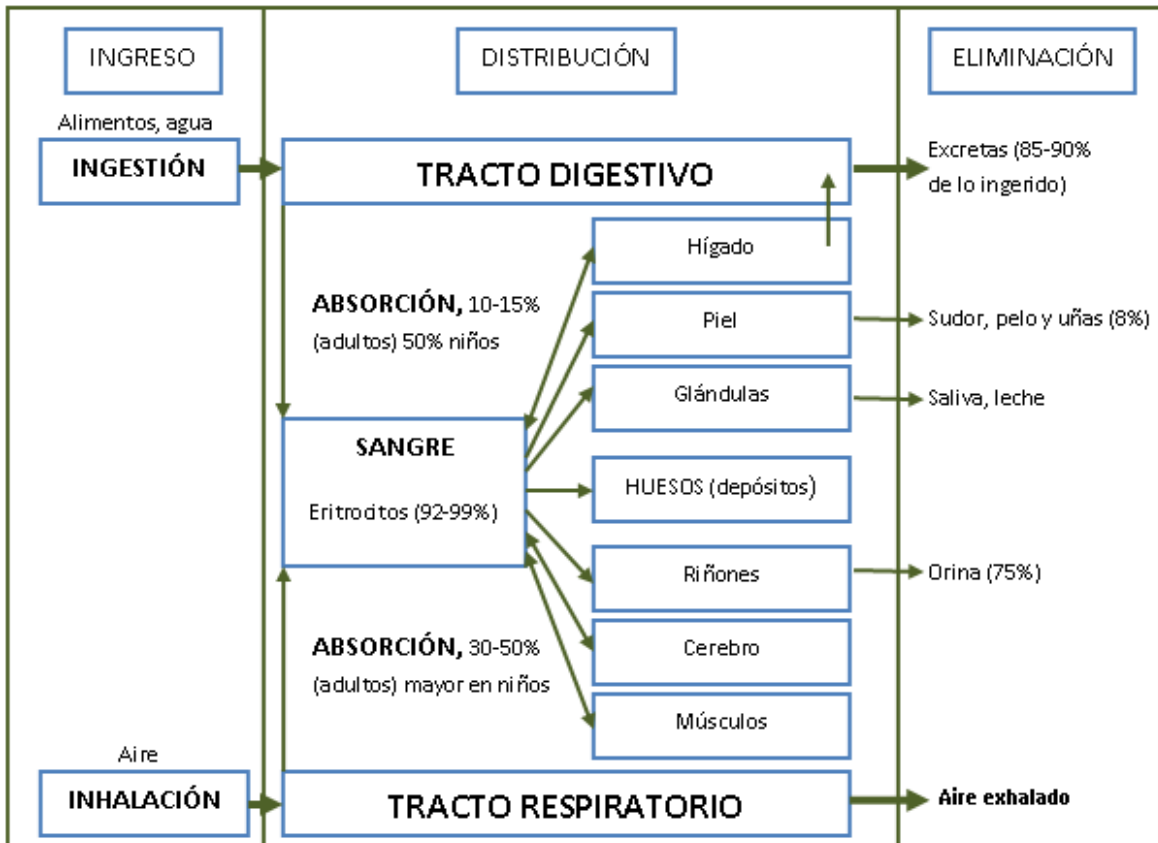
Es un metal pesado, gris, blando y maleable, de naturaleza volátil. Los depósitos naturales de plomo en rocas constituyen la fuente principal del metal, que es extraído en trabajos de minería, mientras que los productos obtenidos tras el reciclado del propio metal conforman la fuente secundaria más relevante [Casas *et al.*, 2006]. Una vez en el ambiente los compuestos de plomo son tóxicos para los seres vivos y el entorno, por lo que su seguimiento y control se hace indispensable.

1.1.1.1. Toxicocinética

El plomo es absorbido por el hombre por inhalación, ingestión y a través de la piel. La vía de ingreso, el tamaño de la partícula y el tipo de compuesto de plomo (orgánico o inorgánico) determinan la concentración y la posibilidad de difusión del plomo hacia el organismo. Además, la absorción de plomo depende de factores

propios del organismo, tales como la edad, el estado fisiológico y la integridad de los tejidos. Las rutas que sigue el plomo en el organismo son similares a las del calcio, y se representan en la Figura 1 [CEPIS, 2002].

Figura 1. Vías de absorción, distribución y eliminación del plomo en el organismo humano



1.1.1.2. Mecanismo de acción

Aunque complejo, el mecanismo de acción del plomo se resume de este modo:

1. Compite con los metales esenciales en sus lugares de interacción: especialmente calcio y cinc [Carson *et al.*, 1986].
2. Tiene gran afinidad por los grupos sulfhidrido (-SH) de las proteínas, lo que implica la alteración de su forma y función. Como existe gran número de

proteínas que poseen estos grupos sulfhidrilo, las alteraciones fisiológicas pueden ser muy generalizadas en el organismo [Valdivia, 2005].

3. Actúa alterando el transporte de iones esenciales para el organismo humano, tales como sodio, potasio o iones fosfato [Valdivia, 2005].

El plomo traspasa fácilmente la placenta y su concentración en la sangre del recién nacido es similar a la concentración en la madre. También traspasa la barrera cerebral, acumulándose en el cerebro [Carson *et al.*, 1986].

1.1.1.3. Efectos del plomo en la salud

Estudios toxicológicos, epidemiológicos, bioquímicos y fisiológicos evidencian que el plomo genera efectos adversos en la salud humana. Estos efectos se manifiestan principalmente en el sistema nervioso, gastrointestinal, renal y reproductor [Yucra *et al.*, 2008], siendo otros sistemas diana los sistemas circulatorio, óseo y muscular.

Los síntomas de la exposición al plomo incluyen cólicos, pigmentación de la piel y parálisis. Generalmente los efectos del envenenamiento por plomo son neurológicos o teratógenos. El plomo orgánico causa necrosis de neuronas, mientras que el plomo inorgánico crea degeneración axónica. Ambas especies de plomo causan edema cerebral y congestión del sistema vascular. Sin embargo, los compuestos orgánicos del plomo se absorben rápidamente suponiendo un mayor riesgo, ya que son cancerígenos [Li *et al.*, 2003]. Las mujeres son generalmente más susceptibles al envenenamiento que los hombres, experimentando alteraciones menstruales,

infertilidad y aumentando el riesgo de aborto. Los fetos son más susceptibles al envenenamiento por plomo que las madres, por lo que se ha llegado a utilizar como medida del control de la natalidad [O.M.S, 2005]. Los niños absorben mayores cantidades de plomo por unidad de masa corporal (hasta un 40%) que los adultos. Los síntomas incluyen cambios de comportamiento y desorden en la concentración/atención [Casas *et al.*, 2006].

Los trastornos más relevantes causados por el plomo en el organismo humano se detallan en la Tabla 1 [Valdivia, 2005].

Tabla 1. Efectos de la intoxicación por plomo

SISTEMA	TOXICIDAD
Sistema nervioso central	Fatiga, malestar
	Irritabilidad, depresión
	Disminución de la libido
	Alteración de la función neuropsicológica
	Cefalea
	Tremor
Sistema nervioso periférico	Encefalopatía
Gastrointestinal	Debilidad motora
	Anorexia
	Náuseas
	Constipación
	Pérdida de peso
Sangre	Dolor abdominal
	Anemia
Renal	Insuficiencia renal crónica
	Nefritis intersticial
Reumatológico	Mialgias, artralgias
	Gota
Cardiovascular	Hipertensión
Reproductivo	Oligospermia

1.1.2. Contaminación medioambiental

El plomo y los compuestos de plomo son considerados contaminantes tóxicos. Tanto los compuestos inorgánicos de plomo como los orgánicos son dañinos desde un punto de vista medioambiental, si bien estos últimos son los que más fácilmente se incorporan a las cadenas tróficas. Entre los compuestos de plomo más contaminantes presentes en las aguas residuales se encuentran las oxosales, los óxidos de plomo (PbO , PbO_2 y Pb_3O_4), los haluros de plomo (como el PbCl_2) y, sobre todo, los compuestos orgánicos, especialmente los derivados alquílicos de plomo (IV), tetraetilo, dietilo, tetrametilo y dimetilo [Doadrio, 2006].

Estos compuestos tóxicos pueden alcanzar la cadena trófica e incorporarse a ella cuando tiene lugar el paso de metal desde el agua residual en el que se encuentra presente hasta las plantas que incorporan este agua. Consecuentemente, la aplicación de pesticidas de plomo está prohibida en la mayor parte de los países, puesto que el plomo se acumula en organismos vivos, en sedimentos y en el fango.

El plomo limita la síntesis clorofílica de las plantas cuando éstas absorben agua contaminada con dicho metal. Las plantas pueden absorber del suelo altos niveles de plomo, hasta 500 ppm, pero concentraciones más altas perjudican su crecimiento [Wright, 2003].

El plomo no sólo está presente en las aguas residuales, también puede encontrarse en aguas de consumo. En España, los límites de plomo en el agua de consumo vienen regulados por el Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que

se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Este Real Decreto establece una concentración máxima de 25 microgramos por litro, con una reducción de este límite hasta los 10 microgramos por litro en 2014. Asimismo, establece que antes de 2012 deben llevarse a cabo las reformas pertinentes en las instalaciones interiores de edificios públicos y establecimientos con actividad pública, así como en las redes de distribución públicas o privadas.

1.1.3. Determinación de plomo

Debido a la problemática ambiental ya expuesta ocasionada por el plomo, muchos estudios se han centrado en la determinación de plomo en multitud de muestras orgánicas e inorgánicas. Para determinar el contenido de plomo en dichas muestras se han utilizado una amplia gama de técnicas. Estas técnicas son aplicadas tanto en la determinación del metal en muestras ambientales como en muestras biológicas [Liu *et al.*, 1997].

Principalmente se han empleado técnicas de análisis como la Espectroscopía de Absorción Atómica de llama (FAAS) para contenidos de plomo relativamente altos, del orden de $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ [Paschal, 1990], la Espectroscopía de Absorción Atómica Electrotérmica (ETAAS) [Slavin, 1988], la Espectrometría de Masas, incluidas la Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) [Woolard *et al.*, 1998] y la Espectrometría de Masas de Ionización Térmica (TI-MS) [Smith *et al.*, 1996], y menos la Fluorescencia de Rayos X (XRF), aunque haya sido empleada ya desde los años 60 [Hoffer *et al.*, 1968].

La ETAAS es, probablemente, una de las técnicas más utilizadas en la determinación de plomo, aunque la ICP-MS posee mayor sensibilidad [Gammelgaard *et al.*, 1998]. La XRF es, a su vez, una técnica idónea para determinar altos contenidos de plomo “in vivo” en material biológico [Green *et al.*, 1993].

La ETAAS se considera una técnica analítica muy adecuada para la determinación de plomo en muestras ambientales, biológicas y en alimentos [Acar, 2001], debido a su inherente especificidad y a sus bajos límites de detección [Kowalewska *et al.*, 1999].

Así mismo, permite analizar directamente muestras sólidas. La introducción de sólidos o suspensiones en el atomizador presenta algunas ventajas [Cal Prieto *et al.*, 2002]:

- ✓ Se simplifica el pretratamiento de la muestra, puesto que no hay que disolverla. Se ahorra tiempo y trabajo.
- ✓ Disminuye el riesgo de contaminación de la muestra.
- ✓ Minimiza las pérdidas de analito.
- ✓ Previene el uso de reactivos peligrosos y corrosivos.
- ✓ Es aplicable a muestras orgánicas e inorgánicas.

Así, en el caso particular de la determinación de plomo en muestras sólidas, uno de los problemas más importantes que se suelen plantear aparece en el proceso previo de disolución de la muestra para su posterior análisis mediante ETAAS. Por esta

razón, se ha optado por la introducción de la muestra en el atomizador directamente o en forma de suspensión [Yu *et al.*, 2001; Baralkiewicz *et al.*, 2001; Carrión *et al.*, 2003].

Kurfürst (1998) concede a este modo de introducción de la muestra en suspensión las características de rápido, económico, simple y adecuado como método de detección de metales.

La introducción de la muestra sólida o en suspensión es favorable en la medida que evita la posible contaminación de la muestra y las pérdidas del analito durante la preparación [Bendicho *et al.*, 1991; Aller, 2003]. A la vez, mejora el aspecto temporal, económico y ambiental del análisis, en cuanto que ahorra tiempo en el proceso de disolución de la muestra y no se requieren disolventes, los cuales pueden tener un precio elevado y/o resultar perjudiciales para el medio ambiente.

Sin embargo, la determinación de plomo en suspensiones de material particulado también presenta problemas como la homogenización de la muestra, la dificultad en la replicación de éstas y el control de variables como el agente estabilizante, el tamaño de partícula, la densidad y la concentración de la suspensión o el modo de agitación, entre otras [Silva *et al.*, 1999; Dias *et al.*, 2002]. Cuando la muestra se introduce en el atomizador en forma de suspensión, es habitual añadir a la muestra un agente estabilizante que mantenga a las partículas uniformemente repartidas y en condiciones estables durante la introducción de la muestra [Silva *et al.*, 1999]. Para ello se han utilizado agentes estabilizantes como Viscalex, glicerol o Triton X-100.

Así, la introducción de la muestra directamente, tanto sólida como en suspensión, es un método simple y rápido [Mierzwa *et al.*, 1998; Araujo *et al.*, 2008].

Por otra parte, la determinación de elementos volátiles como el plomo mediante ETAAS es complicada, ya que se originan pérdidas de analito durante las etapas del análisis previas al proceso de atomización. Las interferencias de matriz que aparecen durante el análisis también pueden dificultar la determinación de plomo.

Para minimizar la mayoría de las interferencias y aumentar la seguridad de los análisis mediante ETAAS, se ha incorporado el sistema de atomización de plataforma, empleando modificadores químicos, absorbancias integradas y sistemas de corrección de fondo [Aller, 2003].

De modo general, el empleo de modificadores permite utilizar temperaturas de pirólisis elevadas y reducir o eliminar la pérdida del analito por volatilización, o las interferencias, y a la vez minimizar la señal de fondo. Los modificadores químicos se emplean rutinariamente en la determinación de un gran número de analitos mediante ETAAS.

Los modificadores más usados actualmente en la determinación de plomo mediante ETAAS son: paladio (como nitrato en la mayoría de los casos), magnesio (como nitrato) o mezcla de ambos modificadores. Así, Welz *et al.* (1992) consideran que la mezcla de nitrato de paladio y nitrato de magnesio constituye el modificador químico universal para más de 20 analitos, aunque hay muchos otros autores que discrepan de esta generalización.

Esta mezcla de nitratos se emplea sola o combinada con fosfato ácido de amonio o fosfato diácido de amonio. Existen ejemplos de ello en los estudios de determinación de plomo realizados en muestras de carbón [Silva *et al.*, 1999], sedimentos lacustres [Baralkiewicz, 2002], suelos [Tüzen, 2003], alimentos [Lima *et al.*, 1998; Freschi *et al.*, 2001] o tejidos humanos [Schwingel *et al.*, 2000], entre otros.

Acar (2001) destaca el hecho de que, mientras que en la etapa de pirólisis el plomo puede perderse por volatilización a partir de 800 °C si no se hace uso de modificadores químicos, en presencia de paladio más fosfato diácido de amonio la temperatura de pirólisis puede alcanzar 1250 °C. En la misma línea, Correia *et al.* (2000) indican que, en la determinación simultánea de plomo y cadmio, la temperatura máxima de pirólisis alcanzada, sin pérdidas de plomo, es de 550 °C; sin embargo, si se emplea como modificador una combinación de fosfato diácido de amonio y magnesio, la temperatura de pirólisis puede aumentarse hasta 1050 °C.

Otros modificadores químicos o mezclas de modificadores que habitualmente se han empleado en la determinación de plomo y de otros metales pesados han sido molibdeno-platino-ácido tartárico y molibdeno-paladio-ácido tartárico [Acar *et al.*, 1999], itrio-paladio-ácido cítrico [Kiliç *et al.*, 2002], ácido fluorhídrico [Cabon, 2002] o torio, circonio y vanadio [Castro *et al.* (2002)].

Acar *et al.* (1999) han estudiado con éxito la acción del níquel como modificador químico de plomo, empleando combinaciones de modificadores tales como níquel-paladio, níquel-platino, níquel-rodio o níquel-rutenio.

Kiliç *et al.* (2002) han comparado la acción de la mezcla de modificadores itrio-paladio-ácido cítrico con las mezclas convencionales de magnesio-paladio o magnesio-fosfato, observando que para temperaturas superiores a 1600°C aproximadamente, la absorción del plomo a la longitud de onda $\lambda = 283.3$ nm se ve interferida por la presencia de átomos de magnesio (posiblemente óxido de magnesio), que absorben en un intervalo de longitudes de onda cuyo máximo es 285.5 nm. Concluye, de este modo, que la presencia de itrio-paladio-ácido cítrico da lugar a una absorción de fondo considerablemente menor que el empleo de magnesio como modificador químico del plomo.

Se ha investigado también el empleo de modificadores permanentes, recubriendo la plataforma de grafito con metales del grupo del platino (PGMs) como platino, paladio, iridio, rodio o rutenio y con aquellos que forman carburos como tántalo, circonio o wolframio. De ello tenemos ejemplos en los estudios que se han llevado a cabo con platino [Ma *et al.*, 2004], paladio [Silva *et al.*, 1999], iridio [Grinberg *et al.*, 2001], rodio [Zhou *et al.*, 2002], rutenio [Vale *et al.*, 2001; Dias *et al.*, 2002], tántalo [Volynsky, 1998], circonio [Almeida *et al.*, 2006], o wolframio [Rosa *et al.*, 2003]. Zhou (2002) expone cómo el rodio, actuando como modificador permanente en la determinación de plomo, no sólo lo estabiliza en la etapa de pirólisis, sino que también facilita la eliminación de residuos carbonosos durante la etapa de limpieza. Volynsky *et al.* (2001) emplean en uno de sus estudios paladio coloidal, obteniendo buenos resultados en la determinación de trazas de metales pesados, en muestras reales, entre los que se encuentra el plomo.

Las principales ventajas atribuidas a los modificadores químicos permanentes son las siguientes [Giacomelli *et al.*, 2002]:

1. La capa de modificador permanente sobre la plataforma o el tubo se genera de forma rápida y sencilla, depositando un pequeño volumen de una disolución de modificador que se somete luego a un tratamiento térmico.
2. Los valores de la absorbancia del blanco son mínimos y se mejoran, así, los límites de detección.
3. Se eliminan o minimizan las interferencias espectrales y no espectrales.
4. Se protege el tubo de grafito o plataforma y se incrementa su vida media, etc.

También se ha estudiado el empleo conjunto de varios modificadores químicos permanentes, como rutenio más circonio [Saint' Pierre *et al.*, 2002], circonio más wolframio [Tsalev *et al.*, 2002], circonio más iridio [Meeravali *et al.*, 2002], oro más rodio [Bulska *et al.*, 1996] o wolframio más rodio [Lima *et al.*, 1998]. Lima *et al.* (2003) comparan las ventajas de usar sólo un modificador permanente (rodio, iridio y rutenio) con una mezcla de wolframio más estos modificadores (wolframio más rodio, wolframio más iridio y wolframio más rutenio). La conclusión extraída del estudio es que la acción conjunta de los modificadores químicos permanentes permite el uso de mayores temperaturas de pirólisis y proporciona masas características y límites de detección más bajos que cuando se emplea sólo un modificador.

Por tanto, muchos autores han llegado a la conclusión de que el empleo de modificadores químicos permanentes presenta ventajas frente a los modificadores

convencionales, como son la eliminación de impurezas volátiles durante el pretratamiento del modificador en el horno [Grinberg *et al.*, 2001], el alargamiento de la vida media del tubo de grafito, o la obtención de límites de detección más bajos [Dobrowolski *et al.*, 2010].

1.2. Eliminación de plomo en aguas residuales

El control y la eliminación de plomo en aguas residuales son necesidades básicas para la salud y el bienestar humano y ambiental.

Es por esta razón que desde hace unas décadas se han venido estudiando distintos procesos de retención/eliminación de plomo. Entre ellos, el empleo de materiales naturales y productos de desecho de diversas actividades, como la agrícola o la industrial, ha sido ampliamente evaluado para desarrollar sistemas de retención de metales.

Recientemente, se ha investigado acerca de la retención de plomo en microorganismos, como el hongo filamentoso *Rhizopus arrhizus* [Bahadir *et al.*, 2007] o el alga marina *Undaria pinnotifida* [Kim *et al.*, 1999].

Diversos autores han utilizado materiales de retención generados a partir de residuos agrícolas [Raji *et al.*, 1997] u otros sustratos naturales como barro rojo procedente de la industria del aluminio [Gupta *et al.*, 2001], polvo de hueso [Abdel Halim *et al.*, 2003], residuos de eucalipto, pino y tejo [Salim *et al.*, 2002], arroz [Gupta *et al.*, 2009], helecho [Ho, 2005] o serrín [Yu *et al.*, 2001], entre otros productos de desecho.

A su vez, no son pocos los trabajos de retención de plomo en montmorillonita [Barbier *et al.*, 2000], caolinita [Al-Harashsheh *et al.*, 2009], clinoptilolita [Bektas *et al.*,

2004], sepiolita [Turan *et al.*, 2005] o fosfatos naturales [Mouflih *et al.*, 2006, Cao *et al.*, 2004].

En esta línea, cabe mencionar los estudios sobre retención de plomo para su posible eliminación de aguas residuales llevados a cabo empleando zeolitas [Faghihian *et al.*, 1999, Shawabkeh *et al.*, 2004]. Así, también se han llevado a cabo diversos estudios utilizando cenizas volantes, los cuales se describen en el siguiente apartado.

1.3. Cenizas volantes de carbón

El proceso de combustión del carbón origina diversas emisiones a la atmósfera, tales como CO₂, NO_x, SO_x y partículas en suspensión, que ocasionan un grave impacto ambiental, deteriorando la calidad del aire, agua y suelo. Este deterioro lleva asociado importantes cambios en los ecosistemas acuáticos y terrestres que generan, en última instancia, riesgos para la salud pública. Entre dichos productos de la combustión del carbón se encuentran las cenizas volantes, partículas que, por su pequeño tamaño, son arrastradas por los gases de la combustión y, aunque suelen quedar retenidas en los precipitadores electrostáticos, muchas escapan a la atmósfera y se depositan finalmente en aguas y suelos [Bradl, 2004; Machida *et al.*, 2004].

1.3.1. Composición de las cenizas volantes de carbón y problemas medioambientales asociados

Hay que destacar el hecho particular de que cada ceniza volante presenta una composición química y unas características físicas concretas, determinadas por el tipo y procedencia del carbón, así como por las características técnicas del proceso de combustión.

Se ha comprobado que las cenizas volantes contienen concentraciones variables de diversos metales pesados, susceptibles de llegar a las corrientes de aguas, tanto superficiales como subterráneas, y entrar así en la cadena alimentaria. Algunos de los elementos identificados en las cenizas volantes son el aluminio, bromo, calcio,

cobre, hierro, magnesio, manganeso, níquel, estroncio, vanadio, estaño, plomo, cinc, mercurio, arsénico, boro, molibdeno y titanio [López Antón *et al.*, 2002; Smeda *et al.*, 2002; Kukier *et al.*, 2003]. Sin embargo, de todos ellos, son sólo los metales pesados los que originan mayores riesgos toxicológicos, algunos de cuyos efectos se indican en la Tabla 2 [Rayner-Canham, *et al.*, 2002].

Tabla 2. Efecto de los metales pesados en el organismo

METAL	EFECTO TÓXICO
Aluminio	Inhibición del metabolismo celular en plantas. Bioacumulación. Relación probable con la enfermedad de Alzheimer.
Arsénico	Muerte en plantas y animales por inhibición enzimática a concentraciones susceptibles de medición.
Cadmio	Envenenamiento. Degeneración ósea. Acumulación en el riñón.
Cobre	En exceso resulta venenoso. Acumulación en riñones, hígado y cerebro. Enfermedad de Wilson.
Mercurio	Absorción del vapor en los pulmones, que se disuelve en la sangre y se transporta al cerebro. Daños irreversibles en el Sistema Nervioso Central.
Plomo	Interfiere en una amplia gama de procesos bioquímicos: causa desde anemia y jaquecas hasta insuficiencia renal, convulsiones, daño cerebral y, en último término, la muerte.
Estaño	Los compuestos organometálicos, formados a partir de especies inorgánicas, son biocidas. Empleado en la erradicación de moluscos, pueden bioacumularse y causar la muerte a organismos superiores marinos.

No obstante, el problema parece agravarse si se considera que, según la UE, la demanda mundial de energía eléctrica continúa aumentando [Thermie, 1992], siendo el carbón, todavía hoy, un recurso indispensable en muchos países. De todo ello parece derivarse que el estado de bienestar se vuelva en cierto modo incompatible con el desarrollo ambiental sostenible. Para solucionar esta tendencia divergente es

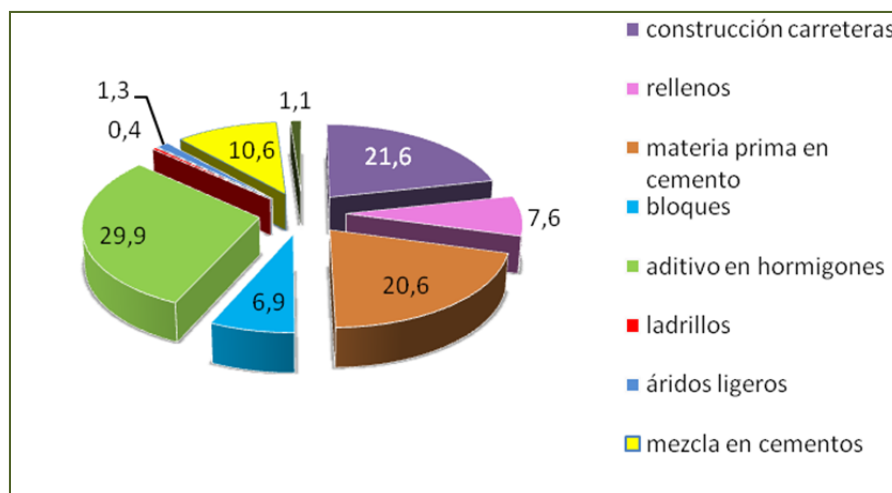
necesario poner en marcha programas de revalorización de los subproductos industriales, abandonando la idea de aceptarlos como residuos inevitables.

La producción de cenizas volantes mundialmente se estima en unos mil millones de toneladas al año [Kovalchuk *et al.*, 2008]. De la cantidad de cenizas volantes producidas en EEUU, sólo el 22% se recicla, mientras que el porcentaje de reciclado correspondiente a la UE se sitúa en un 50% [Manz, 1997].

1.3.2. Aplicaciones alternativas de las cenizas volantes de carbón

Desde mediados del siglo XX, se han tratado de reutilizar las cenizas volantes de carbón en diversas aplicaciones. Sirvan como ejemplo las siguientes: preparación de cemento, hormigón y otros materiales de construcción, aglomerados y productos refractarios, obras de ingeniería civil (pavimentos de carreteras, raíles o relleno de minas abandonadas) [Goumans *et al.*, 1994]. Según la UE [ECOBA, 2001], las principales aplicaciones de las cenizas volantes se distribuyen según indica la Figura 2:

Figura 2. Distribución porcentual de las principales aplicaciones de las cenizas volantes



Los usos principales que se hacen de los productos obtenidos en la combustión de carbón vienen recogidos en la Tabla 3 [Carbunion, 2010].

Tabla 3. Principales usos de los productos de combustión del carbón, en toneladas

USOS DE LOS PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN DEL CARBÓN	CENIZAS VOLANTES	CENIZAS BASE	ESCORIAS EN EL HORNO	MATERIAL PROCEDENTE DE LA DESULFURACIÓN DEL GAS
Hormigón	12265169	298181	15907	99877
Relleno de diques	5496948	2443206	11074	236241
Cementos	3024930	493765	15766	422512
Pavimento de carreteras	493487	1138101	29800	0
Control de hielo en carreteras	1928	683556	102700	0
Agregados	137171	512769	31600	6299
Fabricación de tabiques	0	0	0	7780906
Solidificación de residuos	3919898	30508	0	0
Aplicaciones en minería	683925	1184927	59800	390331
Estabilización de suelos	515552	67998	0	818
Otros	597516	1394262	1489357	43997
Total	27136524	8247273	1756004	8980981

Actualmente, también se están tratando de llevar a cabo otras aplicaciones de las cenizas volantes, no menos innovadoras, como son:

- Recuperación de ciertos metales estratégicos como el germanio, el vanadio o el aluminio [Tsuboi *et al.*, 1991].
- Estabilización de residuos procedentes del tratamiento de aguas [Dirck, 1996].

- Construcción de arrecifes artificiales, islas y terrenos de pesca [Inoe *et al.*, 1993].
- Construcción de paneles contra-incendios [Vilches *et al.*, 2001].
- Preparación de tierra artificial especial para uso agrícola [Reynolds *et al.*, 1999].
- Aditivos sustitutivos en la industria cerámica [Querol *et al.*, 1997].
- Procesos de vitrificación [Sheng *et al.*, 2003].
- Control de olores [Mumpton, 1977; Hanson, 1995].
- Aislantes de depósitos y terrenos industriales, así como, limpieza de suelos [Domy, 2001].
- Tratamiento de excrementos de animales [Domy, 2001].

Las cenizas volantes, debido a su esqueleto estructural sílico-aluminoso y a su granulometría, constituyen la materia prima idónea para ser utilizada de manera eficaz, tras un acondicionamiento previo, como material sustitutivo de las zeolitas [Querol *et al.*, 2006].

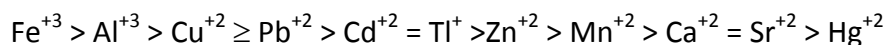
Los campos de mayor aplicación de estas cenizas volantes acondicionadas o modificadas químicamente son, hasta el momento, los siguientes [Grutzeck *et al.*, 1997; Steenbruggen *et al.*, 1998; Querol *et al.*, 2002]:

- *Separadores de gases*: las cenizas volantes modificadas tienen la capacidad de retener en sus poros algunas moléculas gaseosas, por lo que la instalación de

estas cenizas en los focos emisores de contaminantes gaseosos puede contribuir a la reducción en origen de gases peligrosos como SO_2 , NO_x o NH_3 [Warneck, 1998]. Por otra parte, la preferencia de las cenizas volantes modificadas por el N_2 respecto al O_2 ha sido de gran utilidad para separar, de forma económica, los dos componentes principales de la atmósfera. Esta particularidad ha sido aprovechada de manera eficaz en campos como el tratamiento de aguas residuales, donde se debe suministrar aire enriquecido en O_2 a los tanques de digestión. La licuefacción del aire y posterior destilación de sus componentes suponía, hasta ahora, un elevado coste económico [Rayner-Canham, 2002]. Sin embargo, mediante el paso cíclico de aire a través de lechos de cenizas volantes acondicionadas, los compuestos pueden separarse a bajo precio.

- *Catalizadores*: el uso de las cenizas volantes modificadas como catalizadores ha permitido llevar a cabo y de forma selectiva reacciones químicas que de otra forma no podían producirse. La industria del petróleo depende, así, de la capacidad catalítica de las cenizas volantes, en cuanto que, en condiciones especiales, éstas pueden convertir las moléculas de cadena larga lineal, presentes en el petróleo, en isómeros de cadena corta ramificada, que alcanzan un rendimiento óptimo como combustibles. Además, existen nuevas tecnologías en el tratamiento de mezclas complejas que combinan catálisis y separación de los componentes [Rayner-Canham, 2002].

- *Intercambiadores iónicos*: las cenizas volantes modificadas químicamente presentan una estructura tridimensional silicatada con elevada porosidad, lo cual facilita la entrada de iones. Para compensar el balance de cargas que se establece en dicha estructura se necesita la presencia de otros iones monovalentes, normalmente Na^+ o K^+ , capaces de intercambiarse con otros cationes. La afinidad de los distintos iones por las zonas de intercambio en las cenizas volantes modificadas parece seguir la secuencia siguiente [Moreno *et al.*, 2001]:



- *Material de adsorción*: los poros de las cenizas volantes modificadas poseen un tamaño adecuado para albergar moléculas pequeñas, como las de agua, por lo que son capaces de adsorberlas reversiblemente sin que ningún proceso de desorción química o física modifique la matriz de la ceniza volante [Breck, 1984; Querol *et al.*, 1997]. Por tal motivo, una de las principales aplicaciones de las cenizas volantes modificadas es la de secado de líquidos orgánicos, de gran importancia en la industria farmacéutica.

Esta última aplicación ha sido desarrollada por varios autores, a fin de retener plomo en cenizas volantes de carbón [Apak *et al.*, 1998; Nascimento *et al.*, 2009; Koukouzas *et al.*, 2010].

Apak *et al.* (1998) tratan las cenizas con una disolución 2% HCl durante dos horas, para acondicionar la ceniza y poder aumentar su capacidad de retención. No se empleó una concentración mayor de ácido para evitar las pérdidas de algunos

componentes principales de las cenizas por volatilización. Posteriormente se lavó la ceniza, se filtró y se secó en estufa a una temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. La capacidad máxima de retención se alcanzó a $\text{pH}=6$.

Nascimento *et al.* (2009) someten la ceniza volante a una serie de tratamientos hidrotermales consistentes en la modificación de parámetros como la temperatura (desde $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), los tiempos de reacción (desde 0.5 a 6 horas), la concentración del agente de lavado (NaOH, en concentración desde 2 M a 5 M) o la proporción sólido/líquido (desde 1/6 a 1/8) o la proporción aluminio/silicio (desde 0.51 a 1). Se consigue retener 194.7 mg Pb(II) por gramo de ceniza para las condiciones: temperatura, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; tiempo de reacción, 6 horas; concentración de NaOH, 5 M; proporción sólido/líquido, 1/6; proporción aluminio/silicio, 1.

Koukouzas *et al.*, (2010) ponen en contacto la ceniza con una disolución de NaOH 1 M durante 24 horas a una temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Transcurrido este tiempo, la suspensión se filtra y las cenizas tratadas se secan a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas, lavando con agua tantas veces como sea necesario hasta que no se detecten restos de NaOH. Con este tratamiento se consigue retener hasta un 99.9 % del plomo puesto en contacto con el sólido, según los autores.

Además de estos tratamientos de lavado de la ceniza con distintos agentes a fin de modificarlas químicamente, algunos autores han llevado a cabo procesos de funcionalización de cenizas volantes con EDTA [Sarbak *et al.*, 2002] con el fin de utilizar como sorbentes estos sólidos particulados una vez sometidos a la funcionalización.

El proceso de funcionalización se basa en la unión de determinados grupos funcionales sobre la superficie de la partícula. De este modo, la ceniza queda cubierta de sitios activos afines al metal, por lo que éste quedaría retenido sobre la superficie al reaccionar químicamente con estos grupos. En este sentido, se han desarrollado estudios de retención de metales pesados en suelos modificados con ácidos fúlvicos [Brade, 2004] o compuestos inorgánicos [Christidis *et al.*, 2003]. Otro ejemplo es el de la retención de plomo y níquel en sustratos agrícolas modificados con ácido mercaptoacético [Abia *et al.*, 2006].

1.4. Objetivos planteados en la tesis

1.4.1. Objetivos generales

1. Poner a punto un método de análisis para la determinación de plomo en cenizas volantes de carbón mediante ETAAS.

2. Desarrollar un sistema de retención de plomo en aguas utilizando cenizas volantes de carbón funcionalizadas con ligandos orgánicos.

1.4.2. Objetivos particulares

1. Seleccionar un modificador químico adecuado (en disolución o permanente) para optimizar el comportamiento del plomo en el tubo de grafito, al introducir la ceniza en forma de suspensión.

2. Evaluar el mecanismo de actuación de dichos modificadores químicos.

3. Funcionalizar las cenizas utilizando ligandos orgánicos “bifuncionales” de baja masa molecular.

4. Caracterizar espectrométricamente las cenizas volantes y los procesos de funcionalización y retención.

5. Optimizar las condiciones de empleo de las cenizas volantes funcionalizadas (híbridas) para retener/preconcentrar plomo de muestras acuosas.

6. Evaluar la posible retención de otros metales distintos del plomo.

7. Evaluar teóricamente aspectos termodinámicos, de equilibrio y cinéticos de la retención de plomo por las cenizas funcionalizadas.

8. Aplicar el sistema desarrollado a la retención de plomo en muestras acuosas y posterior determinación mediante Espectroscopía de Absorción Atómica Electrotermica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Instrumentación

En este trabajo se han empleado cuatro técnicas analíticas: Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica (ETAAS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con Analizador de Energías Dispersivas de Rayos X (ED-XRS), Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR) y Espectrometría Raman.

2.1.1. Espectrómetro de Absorción Atómica Electrotérmica (ETAAS)

El plomo se determinó utilizando un espectrómetro de absorción atómica electrotérmica Thermo Jarrel Ash (SH11) equipado con una cámara de temperatura controlada (Modelo CTF 188) y con un sistema de corrección de fondo Smith Hieftje (lámpara pulsada).

Los resultados se registraron en una impresora Epson LX- 118.

Los parámetros bajo los cuales se realizaron los análisis fueron:

- *Señal analítica:* absorbancia integrada
- *Longitud de onda:* 217 nm y 283.3 nm
- *Fuente de radiación:* lámpara de cátodo hueco de Pb (Visimax II)
- *Anchura de banda espectral:* 1 nm
- *Corriente baja de la lámpara:* 5 mA
- *Tipo de atomización:* plataforma de grafito pirolítico en tubo de grafito pirolítico
- *Gas de purga:* Ar (pureza del 99.995%)

- *Volumen de muestra:* 10 µl, tanto para disoluciones como para suspensiones
- *Modo de introducción de la muestra:* manual

Cada resultado se obtuvo por triplicado. Las condiciones óptimas del programa térmico se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones óptimas del programa térmico utilizado en la determinación de Pb mediante ETAAS

	Secado	1ª Pirólisis	2ª Pirólisis	Atomización	Limpieza
Temperatura (°C)	150	350	900	1800	2300
Pendiente (s)	2	15	15	1	-
Permanencia (s)	0	0	0	4	0
Purga (s)	1	2	1	0	3

2.1.2. Microscopio Electrónico de Barrido con Analizador de energías dispersivas de Rayos X (SEM/ED-XRS)

La morfología de las cenizas se evaluó mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL (Modelo JSM 6100), equipado con un sistema de detección de rayos X de energías dispersivas (LINK), operando con las condiciones recomendadas por el fabricante:

- *Voltaje de aceleración:* 15 KV
- *Sonda de electrones:* 5 nA
- *Distancia de trabajo:* 25 mm
- *Corriente del filamento:* 300 mA

2.1.3. Espectrómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier

(FTIR)

Se empleó un espectrómetro IR con Transformada de Fourier marca Perkin Elmer (Normal Walk, CT, USA) System 2000, equipado con un detector de sulfato de triglicerina deuterado refrigerado con aire frío.

Se empleó un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) marca Perkin Elmer, ubicado en un portamuestras HATRACCY- FLAT (2000), utilizando un cristal de ZnSe de superficie plana biselada con ángulo de 45° que permite veinticinco reflexiones.

Los espectros se obtuvieron empleando resoluciones entre 1 y 4 cm^{-1} . Se realizaron 200 barridos por espectro.

Región espectral: 4000-450 cm^{-1}

2.1.4. Espectrómetros Raman

Se han empleado dos espectrómetros Raman.

- *Espectrómetro Raman marca Renishaw Ramanscope con microscopio Olympus, modelo BH2-UMA.*

Está provisto de un detector CCD y emplea como fuente de excitación un láser de argón a 514.5 nm.

Este espectrómetro Raman está ubicado en el Departamento de Química Pura y Aplicada de la Universidad de Strathclyde (Glasgow), fue utilizado durante la estancia corta disfrutada durante tres meses en el periodo junio-septiembre de 2006.

Las condiciones de trabajo bajo las que se operó fueron:

- *Potencia del láser: 100 %*
 - *Tiempo de adquisición: 100 segundos*
 - *Número de barridos: 10-100*
 - *Intervalo de desplazamiento Raman: 150-2500 cm⁻¹*
-
- *Espectrómetro Raman portátil marca B&W TEK, modelo BWS415 i-Raman.*

Está provisto de un detector CCD y emplea como fuente de excitación un láser de argón a 785 nm.

Ubicado en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales situado en la Universidad de León.

Las condiciones de trabajo fueron:

- *Potencia del láser: 100 %*
- *Tiempo de adquisición: 10 segundos*
- *Número de barridos: 10-200*
- *Intervalo de desplazamiento Raman: 175-3100 cm⁻¹*

2.1.5. Otros aparatos y material de uso común

El pH de las disoluciones se determinó utilizando un pH-metro Crison modelo Micro pH2000.

Se empleó una balanza semi-micro analítica Mettler AE240, con una sensibilidad de ± 0.01 mg.

Las suspensiones se mantuvieron estables usando un sonicador Branson, modelo B5.

Las suspensiones se centrifugaron en una centrífuga Alresa, modelo Didacen II.

Las suspensiones se secaron en una estufa Heraeus D-6450.

Otros materiales de laboratorio empleados fueron: desecadores, micropipetas Sigma-Aldrich de volumen ajustable, puntas de micropipeta Sigma-Aldrich, material volumétrico de vidrio: vasos de precipitados, matraces aforados, vidrios de reloj, etc; tubos de centrífuga Afora, 10 ml, pyrex, guantes de látex Microflex, Sigma-Aldrich.

2.2. Cenizas volantes y muestras

2.2.1. Cenizas volantes

Se realizaron una serie de ensayos preliminares, empleando varias cenizas volantes procedentes de las centrales térmicas de León y Palencia (obtenidas a través de la Hullera Vasco Leonesa S.A.).

Los experimentos realizados se han centrado, a continuación, utilizando un tipo de ceniza volante de carbón, procedente de Hulla de Barruelo, recogida de las tolvas de la central eléctrica de Barruelo (Palencia).

2.2.2. Ceniza volante certificada

Cenizas certificadas NIST SRM 1633a y 1633b (National Institute for Standards and Technology). La composición de una de ellas se expone en la Tabla 5.

Tabla 5. Elementos mayoritarios constitutivos de la ceniza volante NIST SRM 1633a(%)

ELEMENTOS CONSTITUYENTES	
Aluminio	14.3±1.0
Hierro	9.4±0.1
Calcio	1.11±0.01
Magnesio	0.455±1.01
Potasio	1.88±0.06
Silicio	22.8±0.8
Sodio	0.17±0.01

2.2.3. Réplica de ceniza volante de carbón

Se trató de preparar en el laboratorio una réplica de ceniza volante de carbón, simulando su matriz con respecto a los elementos mayoritarios, con el fin de poder utilizarla en los estudios preliminares y como alternativa en la etapa de calibrado.

Para ello, se tomó como referencia la composición de la ceniza certificada NIST SRM1633a (National Institute of Standard and Technology). La Tabla 6 refleja la composición resultante de esta matriz.

Tabla 6. Composición de la matriz de ceniza elaborada (% en peso). Está matriz se utilizó en disolución

% AÑADIDO A LA MATRIZ	
Aluminio	9.6
Hierro	9.4
Calcio	1.11
Magnesio	0.455
Potasio	1.88
Silicio	20.3
Sodio	0.17

2.2.4. Muestras de aguas naturales y certificadas

- Muestras de agua de grifo, de manantial y de río.

-Material certificado: muestras certificadas de agua NIST SRM 1640 y NIST SRM 1643d.

2.3. Reactivos

Todos los reactivos utilizados son de calidad para análisis (Merck, Probus). Tanto para preparar las disoluciones y las suspensiones como para asegurar la correcta limpieza del instrumental se empleó agua desionizada Milli-Q de Millipore, 10 Ω ·cm.

2.3.1. Analito

Se preparó una disolución acuosa de **nitrate de plomo (II)** (Merck, p.m. = 331.21 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) de concentración 1000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Con esta disolución se hicieron las diluciones correspondientes.

2.3.2. Modificadores químicos

Los modificadores químicos se prepararon disolviendo 10000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ del metal en agua MilliQ o el ácido o base pertinente en cada caso. Posteriormente se hicieron las diluciones necesarias.

2.3.2.1. Modificadores químicos en disolución

Se prepararon disoluciones acuosas de **nitrate de níquel (II)** (Merck, p.m. = 290.81 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), **nitrate de paladio (II)** (Merck, p.m. = 266.44 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), **nitrate de torio (IV)** (Merck, p.m. = 570.13 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y **cloruro de circonilo (IV)** (Merck, p.m. = 233.03 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Las disoluciones de platino se prepararon a partir de **platino metal** (Merck, 99%), disolviéndolo en ácido clorhídrico (Merck, $d = 1.19 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, 37.9% w/w).

Las disoluciones de molibdeno se prepararon a partir de **molibdeno metal** (Merck, >99%), disolviéndolo en hidróxido amónico (Sigma-Aldrich, $d = 0.9 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, 28% w/w).

Las disoluciones de wolframio se prepararon a partir de **wolframio metal** (Merck, 99%), disolviéndolo en ácido nítrico (Panreac, $d = 1.42 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, 69.8% w/w) e hidróxido amónico (Sigma-Aldrich, $d = 0.9 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, 28% w/w).

2.3.2.2. Modificador permanente: rodio

Las disoluciones de rodio se prepararon a partir de **rodio metal** (Merck, >99%), disolviéndolo en la mínima cantidad posible de una disolución 1 M de ácido clórico (Merck, $d = 1.87 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, 60% w/w) y clorato potásico (Merck, $d = 2.32 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, 99% w/w).

Para recubrir la plataforma de grafito, se inyectaron sobre ella 30 μl de una disolución 1000 ppm de rodio, aplicando a continuación el programa térmico indicado en la Tabla 7 [Lima *et al.*, 1998].

Tabla 7. Programa térmico empleado en la fijación del rodio sobre la plataforma de grafito

	Secado	1ª Pirólisis	2ª Pirólisis	Atomización	Limpieza ¹	Limpieza ²
Temperatura (° C)	120	150	1000	1400		2000
Pendiente (s)	1	5	10	1	0	1
Permanencia (s)	25	60	10	5	0	3
Purga (s)	1	2	1	0	3	3

El proceso de inyección y calentamiento térmico se repitió seis veces siguiendo la secuencia de temperaturas indicada en la Tabla 7, hasta la etapa de limpieza¹. Para finalizar, se volvió a aplicar el proceso completo una vez más, utilizando ahora las

condiciones de limpieza² indicadas en la última columna de la Tabla 7. Por tanto, la plataforma quedó recubierta con 210 µg de rodio.

2.3.3. Interferentes

Se estudiaron posibles interferencias de la señal analítica del plomo en ETAAS.

Para ello, se prepararon disoluciones y/o suspensiones de 20000 mg·l⁻¹ de hierro, magnesio, calcio, potasio, sodio, silicio y aluminio a partir de las cuales se hicieron las diluciones necesarias.

2.3.3.1. Interferentes en disolución

Nitrato de aluminio (III) (Merck, p.m. = 375.13 g·mol⁻¹), **nitrato de hierro (III)** (Merck, p.m. = 403.85 g·mol⁻¹), **nitrato de magnesio** (Merck, p.m. = 256.31 g·mol⁻¹), **sulfato de calcio** (Merck, p.m. = 136.14 g·mol⁻¹), **nitrato de calcio** (Merck, p.m. = 168.1 g·mol⁻¹), **nitrato de potasio** (Merck, p.m. = 101.1 g·mol⁻¹) y **nitrato de sodio** (Merck, p.m. = 84.99 g·mol⁻¹), disueltos en agua MilliQ.

2.3.3.2. Interferentes en suspensión

Suspensiones de **sílice** (Merck, p.m. = 60.08 g·mol⁻¹) y **alúmina** (Merck, p.m. = 101.96 g·mol⁻¹) en agua MilliQ.

2.3.4. Disoluciones de lavado de la ceniza

En distintas circunstancias y etapas, se han empleado diversas disoluciones para tratar la ceniza durante su preparación: **ácido nítrico** (Panreac, d = 1.42 g·ml⁻¹, 69.8% w/w), **ácido clorhídrico** (Merck, d = 1.19 g·ml⁻¹, 37.9% w/w), **hidróxido sódico**

(Panreac, p.m. = 40 g·mol⁻¹), **ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)** (Merck, p.m. = 292.24 g·mol⁻¹), **ácido ciclohexanodiaminotetraacético (CDTA)** (Merck, p.m. = 346.3 g·mol⁻¹), **difeniltiocarbazona** (Merck, p.m. = 256.33 g·mol⁻¹), **glicina** (Merck, p.m. = 75.07 g·mol⁻¹) y **ácido ortofosfórico** (Merck, d = 1.73 g·ml⁻¹, 89% w/w). También se emplearon distintas disoluciones de **ácido mercaptoacético** (Merck, d = 1.324 g·ml⁻¹, 95%) y de **2-mercaptoetanol** (Merck, d = 1.12 g·ml⁻¹, 99%) para el lavado de la ceniza.

2.3.5. Ligandos

Se prepararon las siguientes disoluciones de ligandos, de concentración 1 M, a partir de las cuales se hicieron las diluciones necesarias:

- **Ácido mercaptoacético** (Merck, d = 1.324 g·ml⁻¹, 95%)
- **2-mercaptoetanol** (Merck, d = 1.12 g·ml⁻¹, 99%)

2.3.6. Otros metales

Para evaluar la eficacia del sistema de retención de plomo desarrollado, se ha estudiado la posible retención de otros metales pesados. Para ello, se prepararon disoluciones acuosas de 20000 mg·l⁻¹ de tales metales a partir de las cuales se hicieron las diluciones necesarias:

- **Nitrato de cadmio (II)** (Merck, p.m. = 308.47 g·mol⁻¹), **nitrato de hierro (III)** (Merck, p.m. = 403.85 g·mol⁻¹), **nitrato de mercurio (II)** (Merck, p.m. = 342.62 g·mol⁻¹) y **nitrato de níquel (II)** (Merck, p.m. = 290.81 g·mol⁻¹).
- **Óxido de arsénico (III)** (Merck, p.m. = 197.84 g·mol⁻¹).
- **Cloruro de cinc (II)** (Merck, p.m. = 136.28 g·mol⁻¹).

- **Permanganato potásico puro** (Merck, p.m. = $158.03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- **Sulfato de cobre (II)** (Merck, p.m. = $249.69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

2.4. Metodología

El estudio se llevó a cabo siguiendo las etapas que a continuación se exponen:

2.4.1. Puesta a punto de un método para determinar plomo en cenizas volantes de carbón mediante ETAAS

Se realizó un estudio preliminar con el espectrómetro de absorción atómica para ajustar las condiciones óptimas de determinación de plomo en disolución acuosa. Para ello, en cada análisis se inyectaron en la plataforma 10 μl de una disolución patrón de nitrato de plomo (II), evaluando las características óptimas de los siguientes parámetros:

- Longitud de onda más adecuada: los experimentos se ensayaron empleando dos longitudes de ondas, 217 y 283.3 nm.
- Modificador químico más adecuado: junto con la disolución de plomo, se introdujeron en la plataforma distintas cantidades de los modificadores químicos expuestos en el *Apartado 2.3.2.* a fin de optimizar la señal atómica del plomo.
- Temperaturas de pirólisis y atomización: se estudió un intervalo de temperaturas de pirólisis (400 °C a 1200 °C) y atomización (1400 °C a 2200 °C) para conseguir las mejores condiciones de análisis.

Una vez fijadas las condiciones óptimas de análisis para la determinación de plomo en disolución, se ajustaron los parámetros para determinar plomo en suspensiones de ceniza volante. Para ello, se comprobó que los parámetros elegidos

seguían constituyendo las mejores condiciones cuando el plomo se mide directamente en la suspensión de ceniza volante. Se tomaron 50 mg de ceniza volante y se suspendieron en un volumen de 10 ml de disolución patrón/modificador o agua MilliQ según la circunstancia y/o la etapa.

Tanto las disoluciones como las suspensiones (mantenidas mediante sonicación) se depositaron manualmente en el atomizador, inyectando 10 µl de disolución/suspensión problema en la plataforma de grafito.

Para estudiar el mecanismo de actuación de los modificadores químicos, en disolución y permanentes, una vez introducidas las disoluciones en el atomizador se detenía el programa térmico a ciertas temperaturas de calentamiento, para proceder a estudiar los residuos secos en las plataformas de grafito mediante SEM/ED-XRS.

2.4.1.1. Caracterización mediante SEM/ED-XRS

En primer lugar, se realizó una caracterización de la ceniza volante mediante *Microanálisis de rayos X* (SEM/ED-XRS). Se pretendió conocer la composición química de la ceniza volante de carbón, obteniendo también *mapas* de distribución de sus elementos constituyentes, su abundancia relativa y otros aspectos sobre la morfología de las partículas.

Se estudió tanto la ceniza como su residuo seco en la plataforma de grafito, tras someter ésta a calcinación a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de atomización del plomo (900 °C).

En ambos casos, se obtuvo una imagen a x27 aumentos para obtener un conocimiento “*a priori*” de toda la superficie de la muestra. A partir de esta imagen, se seleccionaron distintas zonas de la plataforma a diferentes aumentos.

2.4.1.2. Estudio de interferentes mediante ETAAS y SEM/ED-XRS

Se estudió el efecto de los componentes mayoritarios de la ceniza volante en la señal de plomo en ETAAS: se determinó el efecto del silicio (en suspensión), aluminio (en disolución y suspensión), hierro, potasio, magnesio, calcio y sodio (en disolución)

Para ello se introdujeron en el atomizador 10 µl de una disolución/suspensión de distintas concentraciones de interferente y una disolución de plomo de concentración variable, según el interferente. La atomización se llevó a cabo en las condiciones preestablecidas.

El estudio se completó mediante análisis SEM/ED-XRS del residuo seco presente en la plataforma a 900 °C.

2.4.1.3. Elaboración de una matriz sólida similar a la ceniza volante

Una vez conocida la composición elemental de la ceniza volante de carbón, y el efecto individual de cada uno de sus componentes principales en la señal analítica de plomo, se procedió a elaborar una matriz sólida compleja semejante a la ceniza volante de carbón.

El objetivo fue evaluar la acción combinada de todos los componentes de la ceniza en el comportamiento del plomo en la plataforma durante su retención por la ceniza.

Empleando ETAAS, se midió la señal analítica de varias disoluciones patrón de concentración creciente de plomo en presencia de una suspensión de esta matriz. Para ello se puso en contacto una disolución de plomo (de concentración creciente) con la matriz elaborada y con el modificador químico correspondiente y a partir de los resultados obtenidos se determinó la concentración de plomo en una ceniza volante de carbón certificada y en la ceniza volante estudiada.

2.4.2. Puesta a punto de un método para retener plomo en cenizas volantes de carbón

El siguiente paso en este trabajo fue desarrollar un método para retener plomo en la ceniza volante de carbón. Este proceso se evaluó de manera progresiva en varias etapas: 1º) Lavado de la ceniza volante utilizando diversos disolventes para eliminar la materia residual y evaluar su posible uso como sistema de retención, y 2º) Funcionalización de la ceniza lavada utilizando ligandos orgánicos y posterior aplicación como sistema de retención de plomo en muestras acuosas.

2.4.2.1. Lavado de la ceniza volante de carbón

En primer lugar, se procedió a eliminar la materia residual que pudiera interferir en la retención del metal usando los agentes de lavado que se incluyen en el *Apartado 2.3.4.*

2.4.2.2. Funcionalización de la ceniza volante de carbón para la retención de plomo

En esta etapa se trató de funcionalizar la ceniza volante empleando ligandos orgánicos, a fin de optimizar la retención del plomo. Las etapas del proceso de funcionalización son las siguientes:

1. La ceniza se lavó previamente con HNO_3 1 M, durante 1 hora.
2. La ceniza lavada se puso en contacto con el ligando orgánico. Se varió la concentración de la disolución de ligando, el tiempo de lavado y el pH.

Para evaluar el grado de funcionalización de la ceniza y su eficacia en la retención de plomo en cada tratamiento al variar los parámetros estudiados, la ceniza funcionalizada se puso en contacto con una disolución patrón de plomo (de concentraciones crecientes) y se mantuvo en agitación durante un tiempo determinado y se procedió a medir el contenido de plomo retenido en el sólido mediante ETAAS como se expuso en el *Apartado 2.4.1.*, introduciendo la muestra en suspensión. El mecanismo de fijación de los ligandos orgánicos y el de retención de plomo se evaluaron mediante SEM/ED-XRS, FTIR y Raman.

2.4.2.3. Optimización del proceso de retención

Con el fin de optimizar la retención de plomo, se llevó a cabo un estudio mediante ETAAS del efecto de distintos parámetros en el proceso de retención: se varió la cantidad de ceniza funcionalizada, el tiempo de retención (puesta en contacto de la ceniza funcionalizada con el plomo), la temperatura y el pH de la retención.

Tras haber llevado a cabo la parte experimental de la optimización de la retención de plomo en la ceniza volante, se procedió a realizar un estudio para evaluar aspectos termodinámicos y cinéticos del proceso de retención.

2.4.3. Ampliación del método desarrollado para otros metales pesados

Igualmente, se evaluó la posible retención de otros metales usualmente presentes en muestras de agua.

Para ello, la ceniza funcionalizada se puso en contacto con disoluciones patrón de cada uno de los metales pesados, indicados en el *Apartado 2.3.6.*, en las condiciones determinadas.

Las suspensiones así obtenidas se estudiaron mediante las técnicas SEM/ED-XRS, Espectrometría FTIR y Espectrometría Raman. Estas dos últimas técnicas proporcionaron información acerca de la composición molecular de la suspensión, así como de los cambios químicos y estructurales que podrían darse en función de las condiciones en las que se desarrolló el proceso de retención.

2.4.4. Aplicación del sistema de retención a muestras reales

En este punto, se puso en práctica el sistema de retención de plomo desarrollado aplicándolo a muestras reales. Se recogieron muestras de agua, procedentes de agua corriente de grifo, agua de manantial y agua de río.

Una vez funcionalizada la ceniza volante, y elegidas las condiciones óptimas de retención de plomo, la ceniza funcionalizada se puso en contacto con las muestras reales de agua, así como con las muestras certificadas, y se determinó el contenido de plomo en el sólido mediante ETAAS .

2.4.5. Calibración

La calibración se llevó a cabo comparando el empleo de patrones de plomo (0 a 200 ppb de plomo) en disolución acuosa y en suspensiones de ceniza volante de carbón. Para ambas situaciones se emplearon cantidades similares de modificador químico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Puesta a punto de un método para determinar el plomo en cenizas volantes de carbón mediante ETAAS

En esta parte del Trabajo de Investigación se proyectó desarrollar un método analítico para determinar plomo en cenizas volantes procedentes de la combustión carbón mediante Espectroscopía de Absorción Atómica Electrotérmica, introduciendo la muestra en forma de suspensión. No obstante, previamente se realizaron diversos estudios empleando disoluciones acuosas.

3.1.1. Estudios en disolución

En primer lugar, se ajustaron las condiciones óptimas para la determinación del metal en disoluciones acuosas, para lo cual se optimizaron los parámetros siguientes: longitud de onda, temperaturas de pirólisis y atomización, tipos y cantidad de modificadores químicos y pH de la disolución.

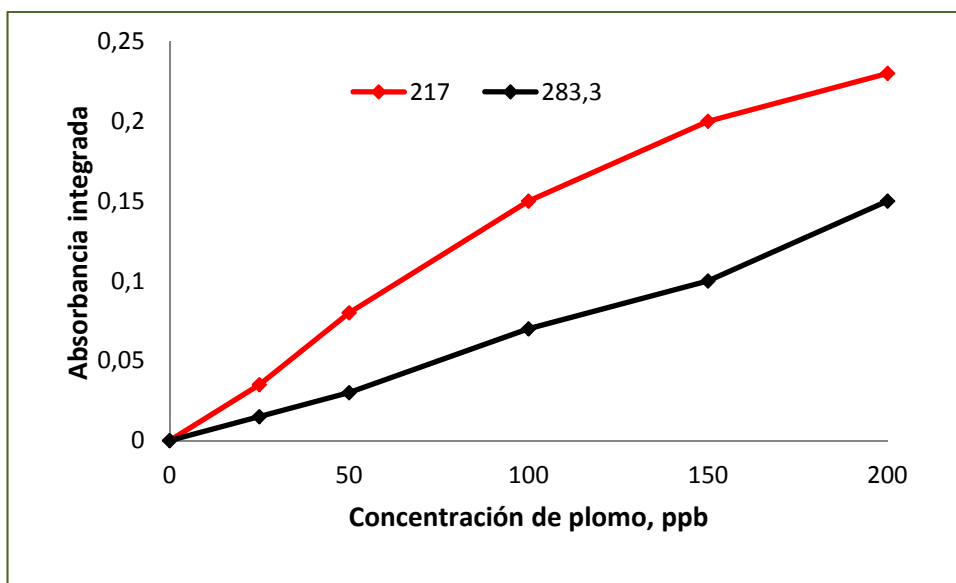
Se trabajó con disoluciones acuosas de nitrato de plomo (II) que se introdujeron en la plataforma de grafito según se detalla en la Metodología (*Apartado 2.4.*).

3.1.1.1. Elección de la longitud de onda

Se seleccionaron las dos longitudes de onda, λ , 217 y 283.3 nm, más frecuentes en la determinación de plomo mediante ETAAS. Para ello, se prepararon disoluciones acuosas de plomo (II) de concentración creciente y se midieron en el espectrómetro a ambas longitudes de onda.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.

Figura 3. Señales atómicas de plomo mediante ETAAS empleando dos longitudes de onda



Como se aprecia en la figura, la pendiente de la línea del plomo es mayor cuando se emplea una longitud de onda de 217 nm. Por otra parte, algunos autores como Kurfürst (1998), indican que a la hora de determinar plomo en muestras que contengan azufre no es recomendable emplear la longitud de onda de 283.3 nm, puesto que la formación de moléculas S_2 generan interferencias a dicha longitud de onda debido a la absorción molecular. Por estas razones, en la mayor parte de los estudios posteriores se ha utilizado la longitud de onda de 217 nm.

3.1.1.2. Efecto de las temperaturas de pirólisis y atomización

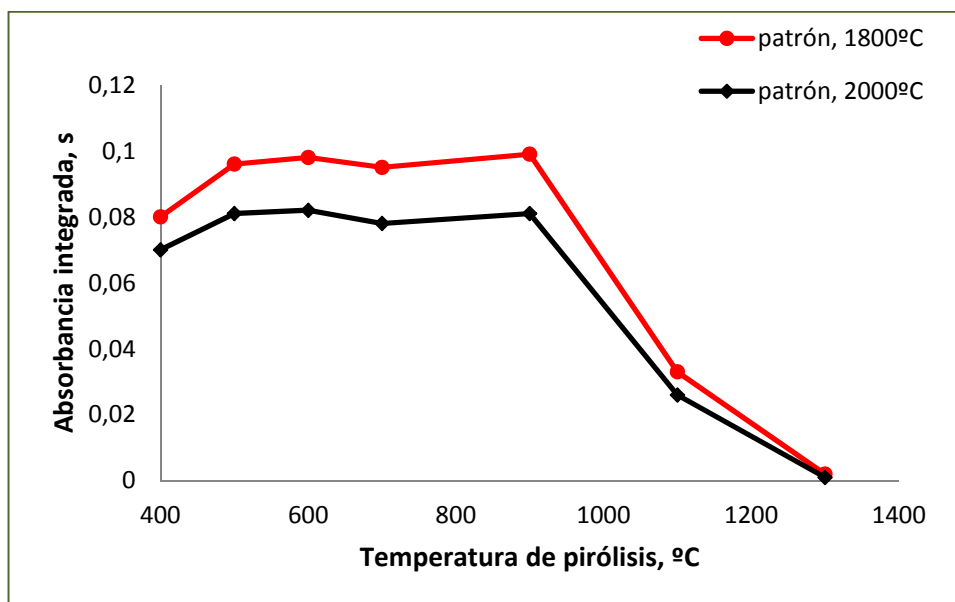
Un factor fundamental para llevar a cabo el análisis de plomo mediante Espectroscopía de Absorción Atómica Electrotérmica es la optimización de las temperaturas de pirólisis y atomización del programa térmico.

La Figura 4 muestra el efecto de la temperatura de pirólisis en la determinación de plomo en un intervalo de temperaturas desde 400 °C hasta 1300 °C, realizando el

análisis de un patrón de plomo (50 ppb) a dos temperaturas de atomización, 1800 y 2000 °C. Podemos comprobar que a partir de 500 °C el valor de la señal de absorbancia se mantiene relativamente constante, hasta 900 °C.

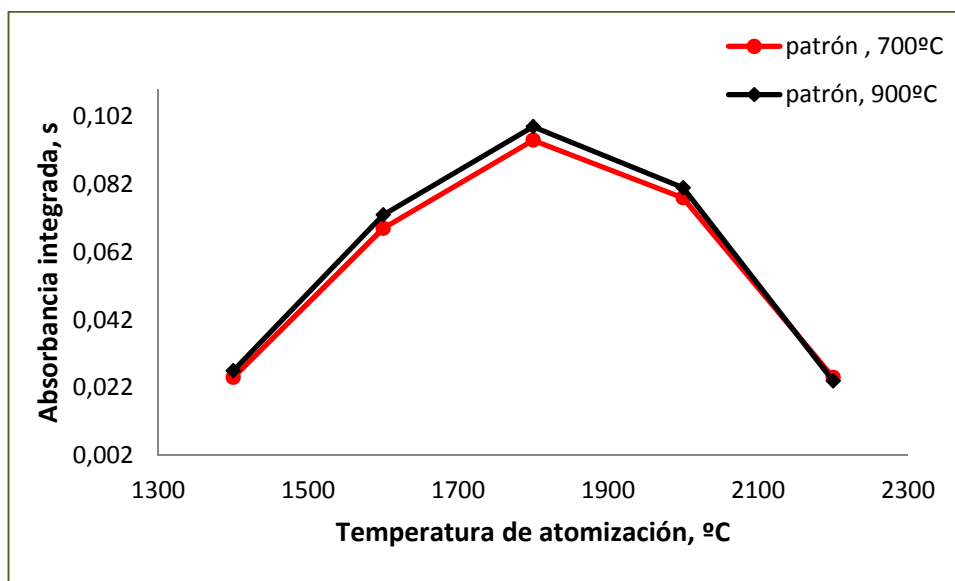
Temperaturas de pirólisis más elevadas, del orden de 1100-1300 °C, implican la pérdida de analito por volatilización, por lo que la señal de absorbancia desciende. Se establece, por tanto, 900 °C como temperatura de pirólisis óptima.

Figura 4. Efecto de la temperatura de pirólisis en la determinación de plomo mediante ETAAS. Patrón: disolución de plomo, 50 ppb. ($\lambda=217$ nm)



Además de la temperatura de pirólisis, se comprobó también cuál era la temperatura óptima de atomización. La Figura 5 pone de manifiesto el efecto de la temperatura de atomización en la señal analítica del plomo dentro del intervalo de temperaturas comprendido entre 1400 °C y 2200 °C. El estudio se realizó empleando dos temperaturas de pirólisis, 700 y 900 °C. La temperatura óptima de atomización se sitúa en torno a 1800 °C, por encima de la cual la señal analítica del plomo decrece.

Figura 5. Efecto de la temperatura de atomización en la determinación de plomo mediante ETAAS. Patrón: disolución de plomo, 50 ppb. ($\lambda=217\text{ nm}$)



Así, las condiciones del programa de atomización elegido bajo las cuales se llevaron a cabo los análisis siguientes aparecen en la Tabla 8.

Tabla 8. Programa térmico para la determinación de plomo mediante ETAAS

	Secado	1ª Pirolisis	2ª Pirolisis	Atomización	Limpieza
Temperatura (° C)	150	350	900	1800	2300
Rampa de calentamiento (s)	2	15	15	1	-
Permanencia (s)	0	0	0	4	0
Purga (s)	1	2	1	0	3

3.1.1.3. Elección del modificador químico

Aparte de las mejoras introducidas anteriormente para optimizar las condiciones instrumentales, se necesita utilizar un modificador químico adecuado que establezca el comportamiento del analito en el tubo de grafito y mejore su señal. Se han estudiado los comportamientos de varios metales como modificadores químicos del plomo.

Los modificadores empleados son: níquel, paladio, torio, circonio, molibdeno, wolframio, platino y rodio. Este último se utilizó como modificador permanente. Se estudió la variación de la señal analítica del patrón de plomo (50 ppb) en función de cantidades crecientes de modificador. El modificador se añadió inyectando 10 µl de dicha disolución en el atomizador (Figuras 6 y 7), junto con la muestra. Los valores de absorbancia integrada obtenidos con cada modificador se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de absorbancia integrada de plomo en función de la cantidad (ng) de modificador químico

	0	500	1000	1500	2000	2500
Níquel	0.03	0.117	0.142	0.14	0.135	0.135
Paladio	0.03	0.063	0.106	0.144	0.144	0.144
Torio	0.03	0.152	0.143	0.14	0.13	0.121
Circonio	0.03	0.099	0.126	0.133	0.135	0.135
Molibdeno	0.03	0.06	0.075	0.075	0.075	0.07
Wolframio	0	0	S.N.	S.N.	S.N.	S.N.
Platino	0	S.N.	S.N.	S.N.	S.N.	S.N.

S.N: señal negativa

Como puede observarse, para el caso del wolframio, que se disolvió en ácido fosfórico y para el caso del platino, que se encuentra como cloruro, se obtuvieron valores negativos de absorbancia. Algunos autores indican que la señal analítica de plomo en absorción atómica puede verse interferida por la absorción de los fosfatos [Cabon *et al.*, 1996] y de los cloruros [Dabeka, 1989], lo que originaría una sobrecompensación en el proceso de corrección de fondo y, en consecuencia, valores negativos de la absorbancia. Las Figuras 6 y 7 corresponden al estudio de la absorción atómica del plomo en función de distintas cantidades de modificador químico.

Figura 6. Efecto de los modificadores en la señal analítica del plomo

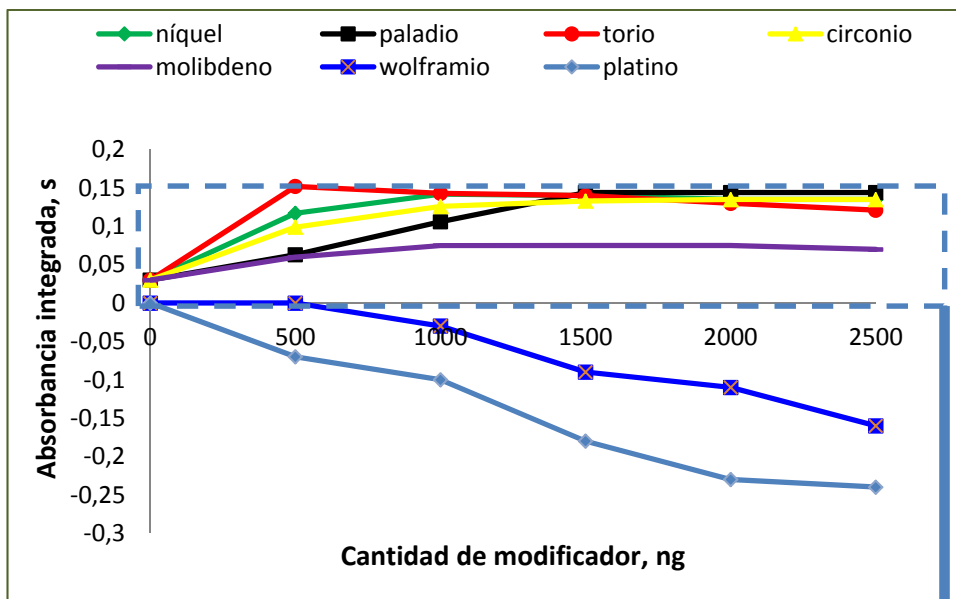
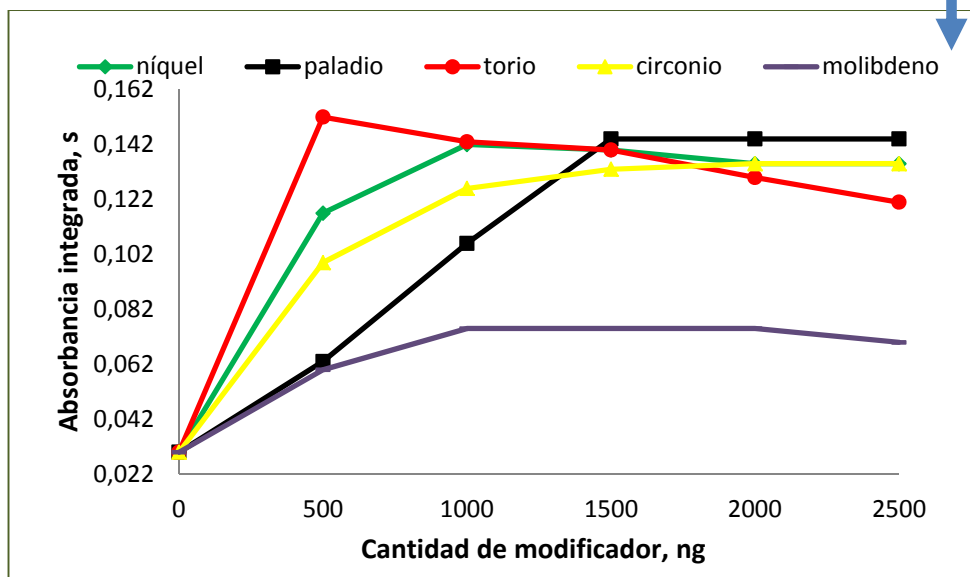


Figura 7. Detalle ampliado de la Figura 6



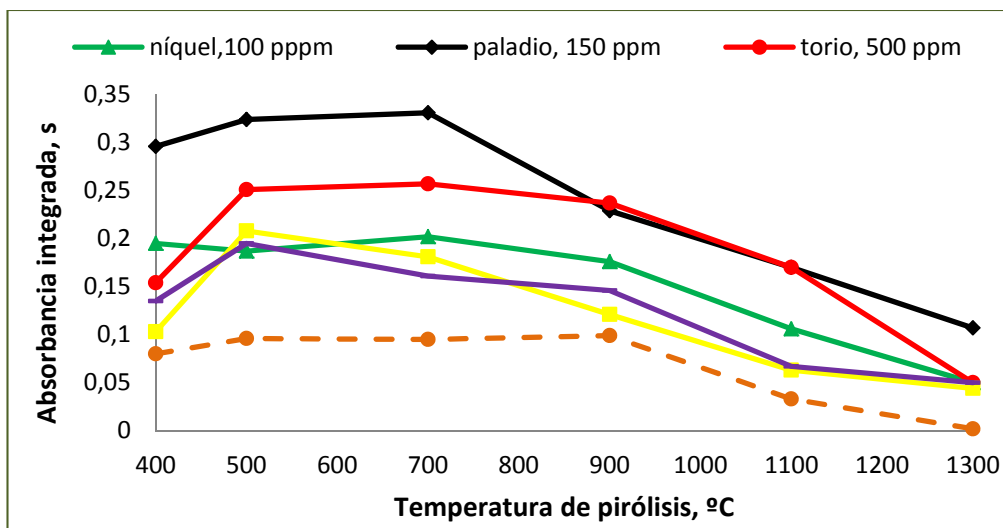
Como se aprecia en ambas figuras, los modificadores químicos que incrementan en mayor medida la señal analítica del plomo son el paladio y el torio. Los valores más altos, como puede observarse, se obtienen cuando se añaden 500 ng de torio y 1500 ng

de paladio. Para este último modificador químico, se aprecia que al añadir cantidades mayores la señal analítica de plomo se estabiliza.

3.1.1.4. Efecto de las temperaturas de pirólisis y atomización en presencia de modificador

Hasta el momento, la elección de las temperaturas de pirólisis y atomización (Apartado 3.1.1.2.) para la determinación de plomo en disolución mediante ETAAS se realizó en ausencia de modificador químico. A continuación, se trató de comprobar si las temperaturas elegidas anteriormente seguían siendo óptimas al estar presente el modificador químico. El resultado se representa en las Figuras 8 y 9, excluyendo ya al wolframio y al platino en este estudio.

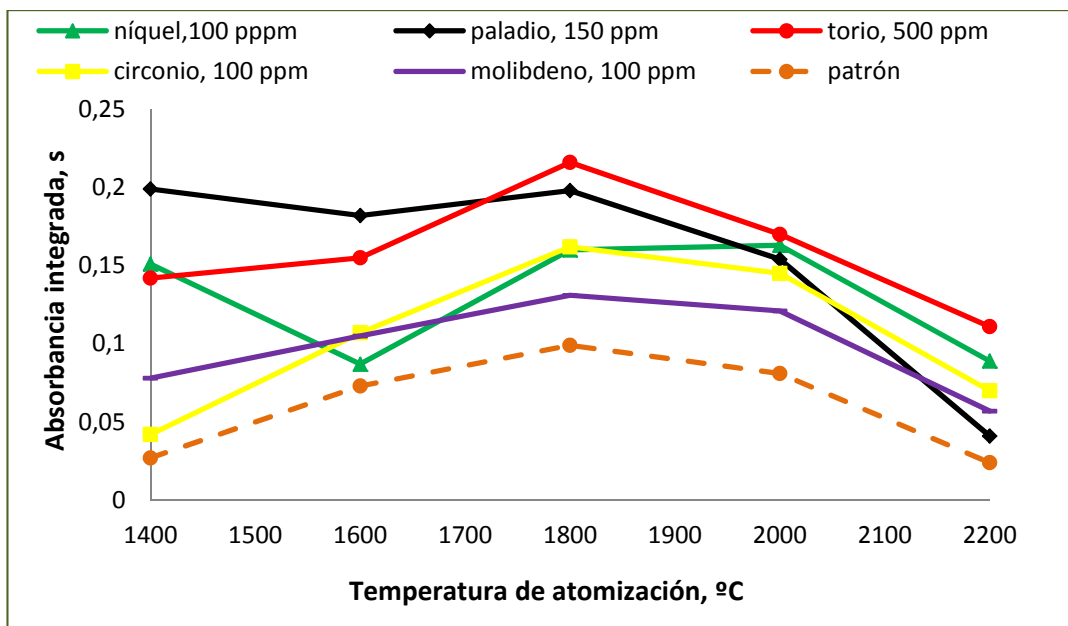
Figura 8. Efecto de la temperatura de pirólisis en la señal atómica del plomo en presencia de modificador. Patrón: disolución de plomo, 50 ppb, sin modificador.



Esta primera experiencia se realizó seleccionando una temperatura de atomización de 1800 °C. Vemos que para cualquier temperatura de pirólisis, dentro del intervalo estudiado, la señal atómica del plomo es mayor en presencia de modificador

químico que en ausencia (línea correspondiente al patrón). El paladio y el torio son los modificadores químicos óptimos puesto que proporcionan los valores más altos de absorbancia. En el caso del paladio, la señal atómica del plomo aumenta visiblemente para temperaturas de pirólisis inferiores a 700 °C, temperatura a partir de la cual comienza a descender. Para el torio se aprecia un comportamiento bastante estable en todo el rango de temperaturas, siendo mayor la señal analítica del plomo en el intervalo de 700 a 900 °C. Anteriormente se expuso la conveniencia de temperaturas de pirólisis lo más elevadas posibles; por ello se concluye que, en base a estos resultados, el torio es el modificador químico que proporcionaría los mejores resultados.

Figura 9. Efecto de la temperatura de atomización en la señal del plomo en presencia de modificador. Patrón: disolución de plomo, 50 ppb, sin modificador.



En la Figura 9 se comprueba cómo influye la temperatura de atomización en la señal analítica de plomo cuando se emplean modificadores químicos. Tras haber elegido la temperatura de pirólisis de 900 °C, se aprecia que la señal es mayor para una

temperatura de atomización de 1800 °C, para cualquier modificador químico excepto el níquel, para el que la temperatura óptima es 2000 °C. Así pues, se estableció la temperatura de 1800 °C como la temperatura óptima de atomización de plomo. En estas condiciones térmicas, la Figura 9 muestra que el torio proporciona la mayor señal analítica de plomo.

Así, para una temperatura de pirólisis de 900 °C y una temperatura de atomización de 1800 °C, el torio es el modificador químico óptimo en la determinación de plomo mediante ETAAS en las condiciones en las que se desarrolla este trabajo de investigación.

Si bien las temperaturas óptimas obtenidas en presencia de modificador son similares a las que se consiguen sin modificador, las señales atómicas del plomo se ven incrementadas, es decir, mejora la sensibilidad.

3.1.1.5. El rodio como modificador permanente y efecto combinado del torio y paladio en disolución

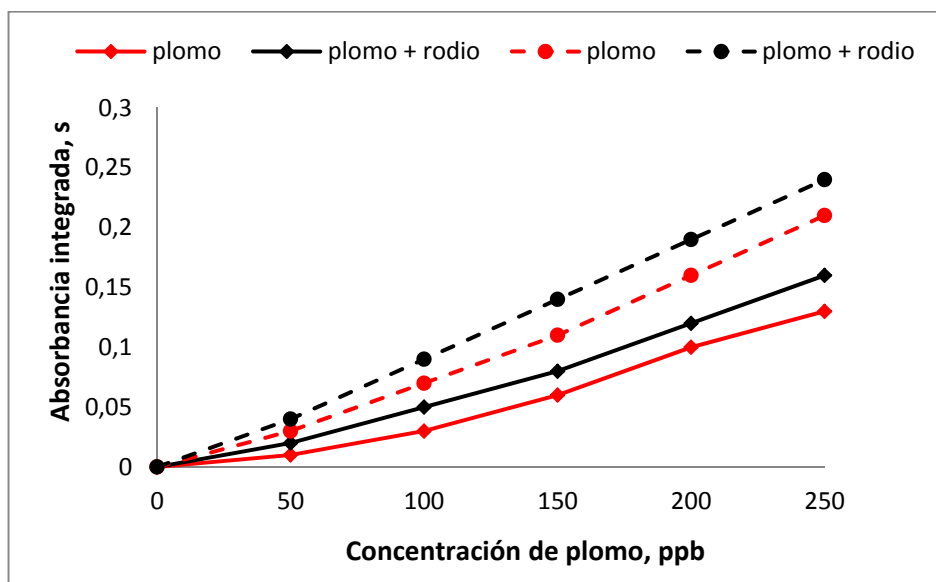
Una vez comprobado que el torio principalmente y el paladio, en segundo lugar, se comportan como los modificadores químicos de plomo más eficaces en disolución, se estudió su efecto en la estabilización del analito, en combinación con el rodio utilizado como modificador permanente.

Se examinó, a su vez, la eficacia del rodio solo como modificador permanente, para lo cual se recubrió la plataforma de grafito con 210 µg de rodio. Las condiciones

empleadas en el recubrimiento de la plataforma con rodio se expusieron en la parte de Materiales y Métodos (Apartado 2.3.2., Modificadores Químicos).

La Figura 10 representa la señal analítica de plomo cuando el rodio es utilizado como modificador permanente. La absorción atómica del plomo se obtuvo empleando las dos longitudes de onda ya evaluadas anteriormente en este trabajo, 217 y 283.3 nm.

Figura 10. Efecto del rodio como modificador permanente en la señal analítica de plomo. Línea continua: 283.3 nm. Línea discontinua: 217 nm. Plataforma recubierta con 210 µg de rodio

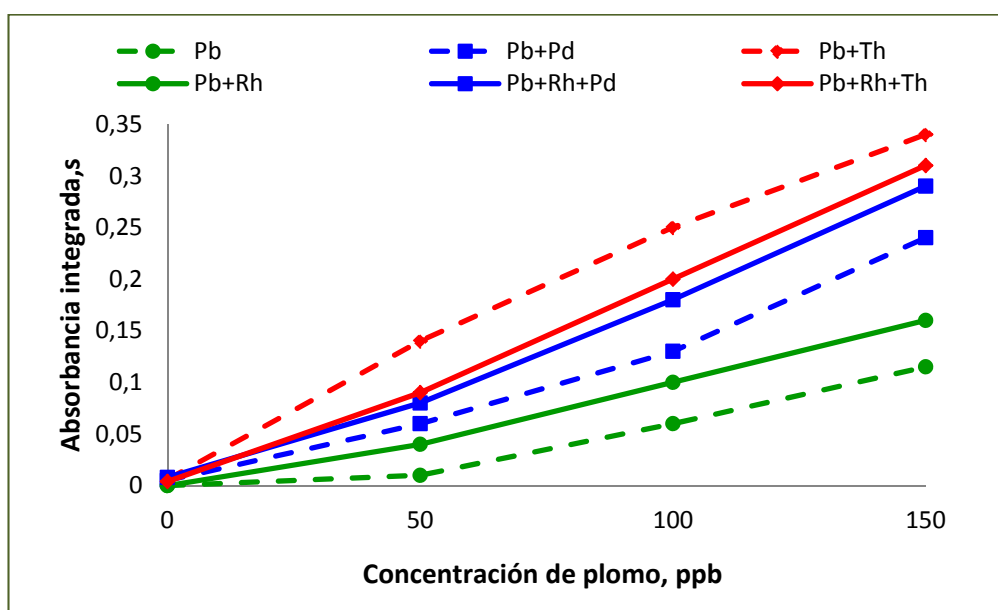


Se comprueba así que la presencia de rodio como modificador químico permanente mejora la señal analítica de plomo, para cualquiera de las dos longitudes de onda estudiadas, aunque siempre con valores más altos para la longitud de onda de 217 nm. En esta figura se aprecian valores bajos para el ruido de fondo en ausencia de plomo en la plataforma.

Se intentó probar, a su vez, la eficacia del rodio como modificador permanente junto con el paladio y el torio en disolución a la hora de mejorar la señal analítica de

plomo en ETAAS, comparando los tres modificadores químicos solos y combinados a fin de conocer su acción conjunta. De este modo, se compararon los valores de la absorbancia obtenidos para un patrón de plomo con rodio, paladio y torio actuando de forma independiente y los obtenidos al combinar rodio con paladio y rodio con torio. Los resultados aparecen en las Figuras 11 y 12.

Figura 11. Señal analítica del plomo en función de: rodio permanente y torio y paladio en disolución. Plataforma recubierta con 210 µg de rodio



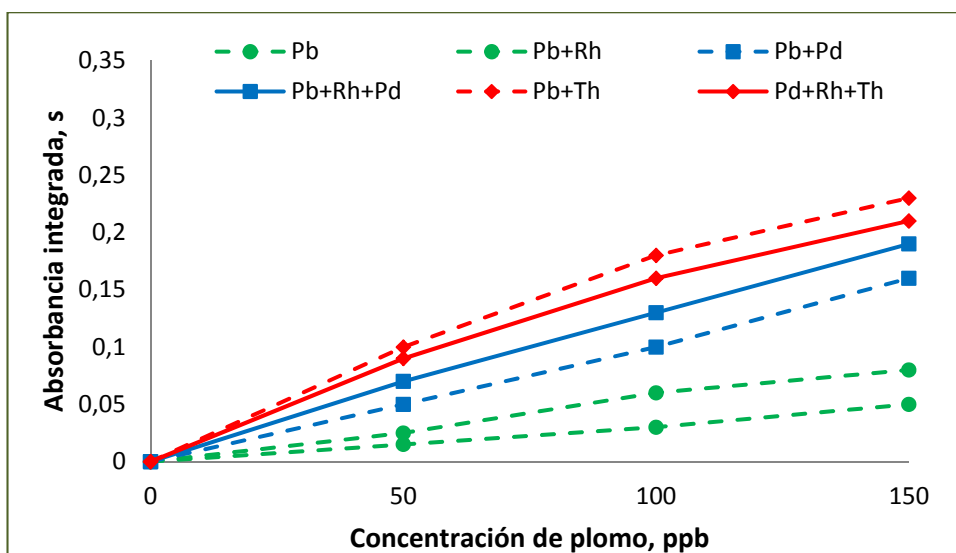
La señal analítica de plomo aumenta ligeramente cuando la plataforma se recubre con rodio. La acción del paladio en disolución junto con rodio como modificador permanente mejora notablemente la señal atómica del plomo con respecto al empleo sólo del paladio. Sin embargo, cuando se estudia el comportamiento conjunto del torio en disolución y el rodio como modificador permanente, se observa que la señal analítica es más baja que la obtenida al utilizar el torio en solitario.

Por otra parte, también se ha estudiado el efecto de la cantidad de modificador químico permanente depositada sobre la plataforma de grafito en la señal analítica del plomo; es decir, se ha tratado de averiguar si el hecho de añadir más rodio sobre la plataforma de grafito supone una mejora apreciable en la determinación de plomo mediante ETAAS.

En este sentido, se ha comprobado que cuando la plataforma se recubría con 420 μg de rodio, el resultado es similar al obtenido empleando 210 μg de modificador permanente (Figura 12). Por lo tanto, es suficiente con el empleo de 210 μg de rodio.

En ambos casos, el paladio incrementa la señal atómica del plomo más que el rodio, y es el torio el que proporciona el valor máximo de absorbancia.

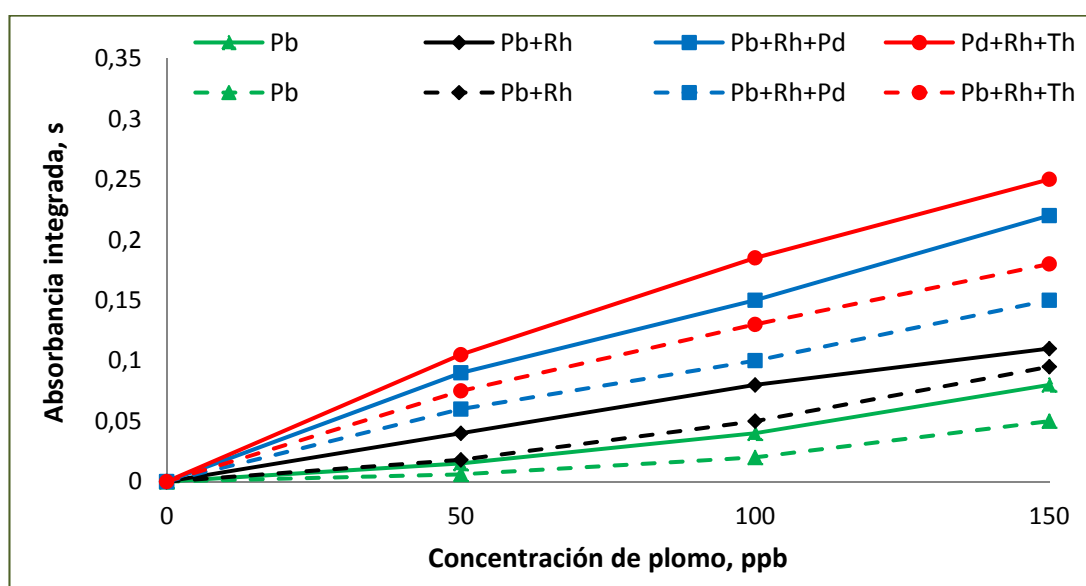
Figura 12. Señal analítica del plomo en función de: rodio permanente y torio y paladio en disolución. Plataforma recubierta con 420 μg de rodio



Por último y para completar los estudios se midió la señal de plomo en función de los modificadores y de las dos longitudes de onda de absorción del metal, 217 y 283.3 nm.

La Figura 13 permite comprobar que la longitud de onda de absorción del plomo no influye en la tendencia de los resultados obtenidos hasta el momento.

Figura 13. Efecto del rodio, paladio y torio en la señal analítica de plomo. Línea discontinua: 283.3 nm. Línea continua: 217nm. Plataforma recubierta con 210 µg de rodio



De este modo, tanto para 217 como para 283.3 nm se observa que la señal de plomo aumenta cuando están presentes los modificadores, en el orden:

rodio < rodio + paladio en disolución < rodio + torio en disolución

obteniendo siempre los valores más altos con la longitud de onda de 217 nm.

3.1.1.6. Mecanismo de acción de los modificadores químicos

Por todo lo que hemos visto hasta ahora, cabría suponer que el efecto del rodio, al ser incorporado como modificador permanente sobre la plataforma, es el de homogeneizar los comportamientos de los modificadores en disolución, al mismo tiempo que el del analito, el plomo.

Sin embargo, es necesario estudiar qué ocurre con todas estas especies durante la estabilización del plomo en la plataforma de grafito.

En primer lugar, se estudió el comportamiento del torio y el paladio como modificadores químicos en disolución sobre la plataforma de grafito, sin rodio como modificador permanente.

Para ello, se paró el programa térmico de atomización a 900 °C y se empleó un microscopio electrónico de barrido que lleva incorporado un detector de rayos X de energías dispersivas, para estudiar la distribución de los elementos presentes en el residuo seco obtenido en la plataforma de grafito al añadir sobre ella la disolución de los modificadores y el analito. La Figura 14 muestra los resultados para el caso del torio.

En la Figura 14.A se recogen los mapas de distribución de varios elementos y los espectros de rayos X correspondientes a este caso. Según los espectros de rayos X de las partículas que aparecen en las imágenes de SE (electrones secundarios), los elementos presentes en la plataforma son oxígeno, torio y plomo. Además aparece también el pico de carbono debido a la naturaleza gráfica de la plataforma.

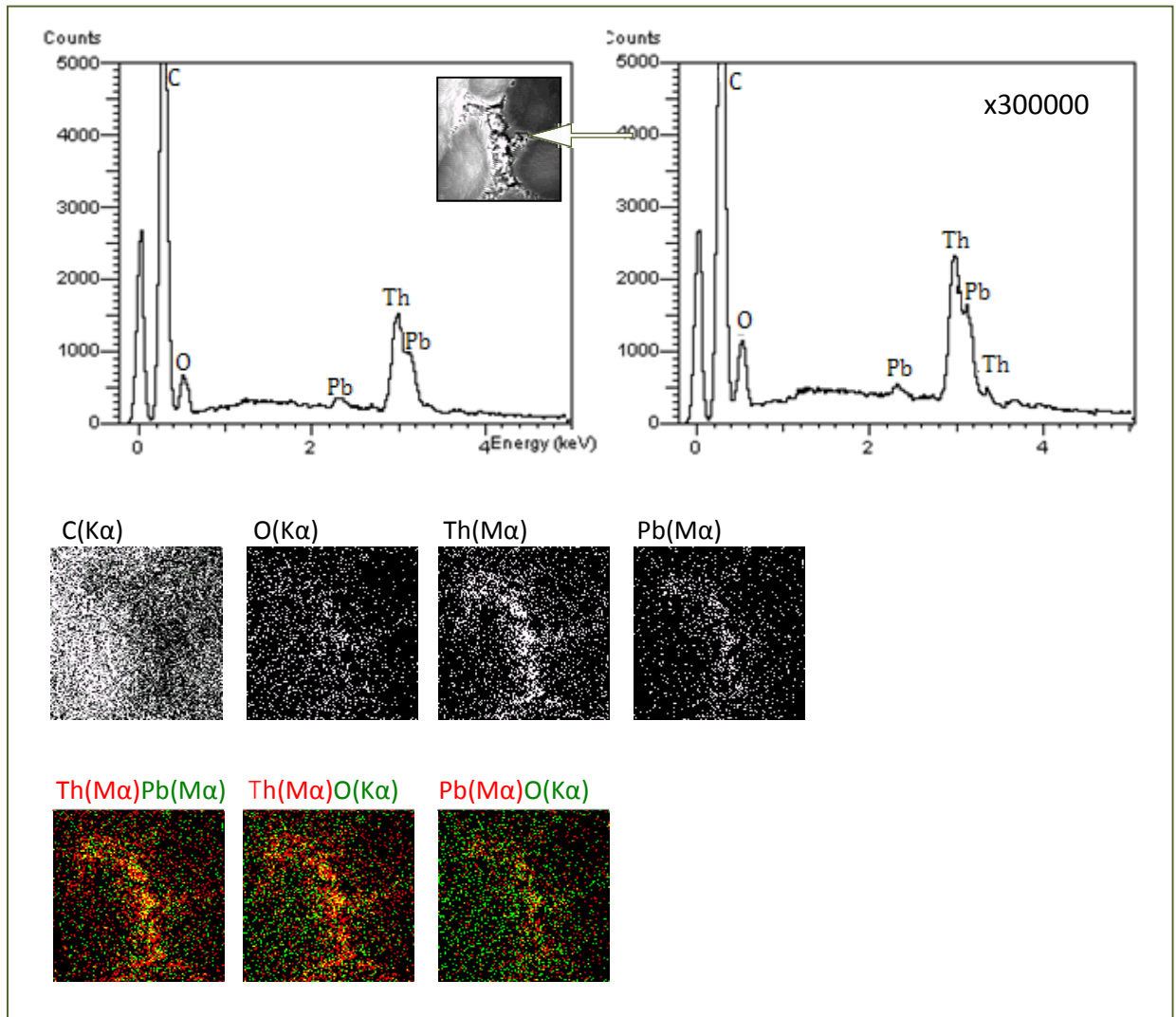
Como puede deducirse de las imágenes de rayos X, tanto el plomo como el torio y el oxígeno parecen encontrarse combinados químicamente, dada la coincidencia espacial existente entre sus distribuciones espaciales.

En las imágenes en color, la presencia de color amarillo indica que existe coincidencia espacial entre dos elementos. En este caso se aprecia la existencia de color amarillo en las combinaciones torio-plomo, torio-oxígeno y, en menor medida, plomo-oxígeno.

La presencia (mínima en la Figura 14.A) de los colores verde y rojo en las imágenes de electrones secundarios indica la existencia de un único elemento en una zona determinada de la plataforma de grafito, en la cual no se combinarían con ningún otro elemento.

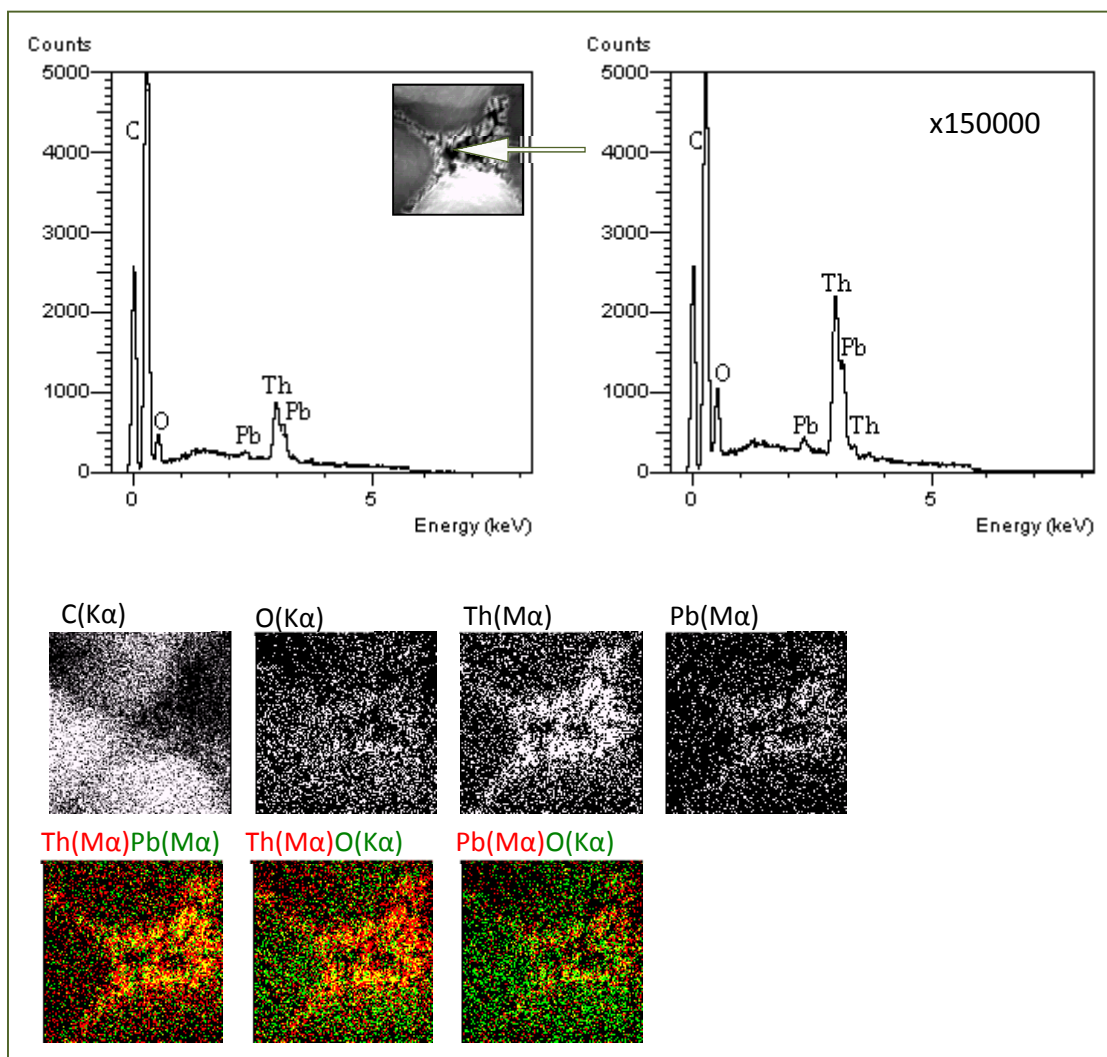
Esto hace pensar que en estas condiciones de temperatura el torio estabiliza al plomo en el atomizador formando una mezcla de óxidos de torio y plomo, lo cual justificaría que el torio sea un modificador químico óptimo para el plomo en absorción atómica.

Figura 14.A. Distribución de 500 ng de Th y 500 ng de Pb, añadidos a una plataforma de grafito que se calentó a 900 °C. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X. x10000 aumentos



La Figura 14.B muestra los espectros de rayos X y las imágenes de electrones secundarios de otra partícula de la misma preparación para distinta zona de la plataforma, enfocada a diferentes aumentos.

Figura 14.B. Distribución de 500 ng de Th y 500 ng de Pb, añadidos a una plataforma de grafito que se calentó a 900 °C. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X. x50000 aumentos

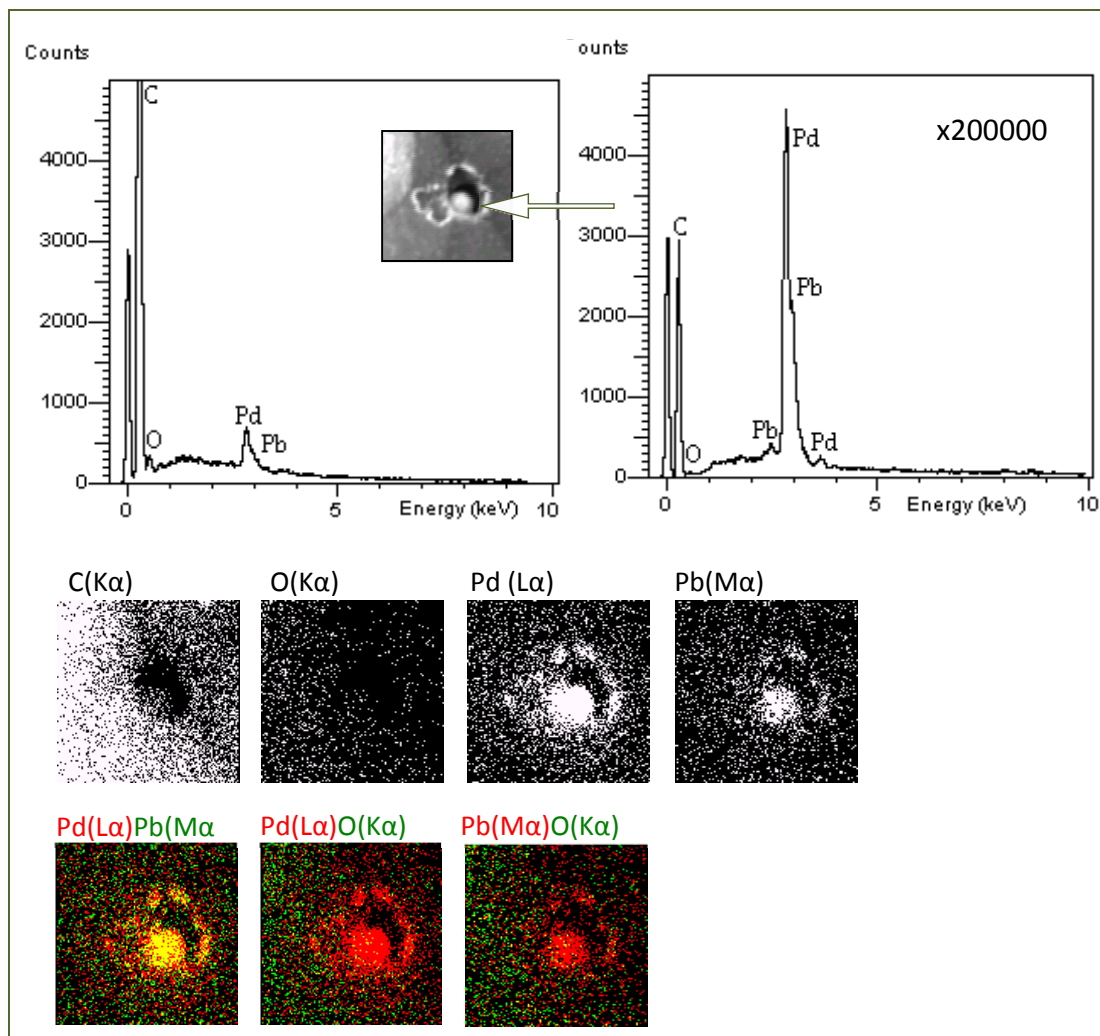


Se comprueba que, tanto la composición como la distribución espacial de esta partícula son similares a las observadas en la Fig. 14.A. En este caso, también el modificador químico y el plomo se combinan formando una mezcla de óxidos.

El mismo procedimiento se llevó a cabo con el paladio. La Figura 15 muestra la distribución espacial del residuo seco de una disolución de plomo y paladio a 900 °C

sobre la plataforma de grafito (imágenes de SE) y los espectros de rayos X correspondientes a estas imágenes.

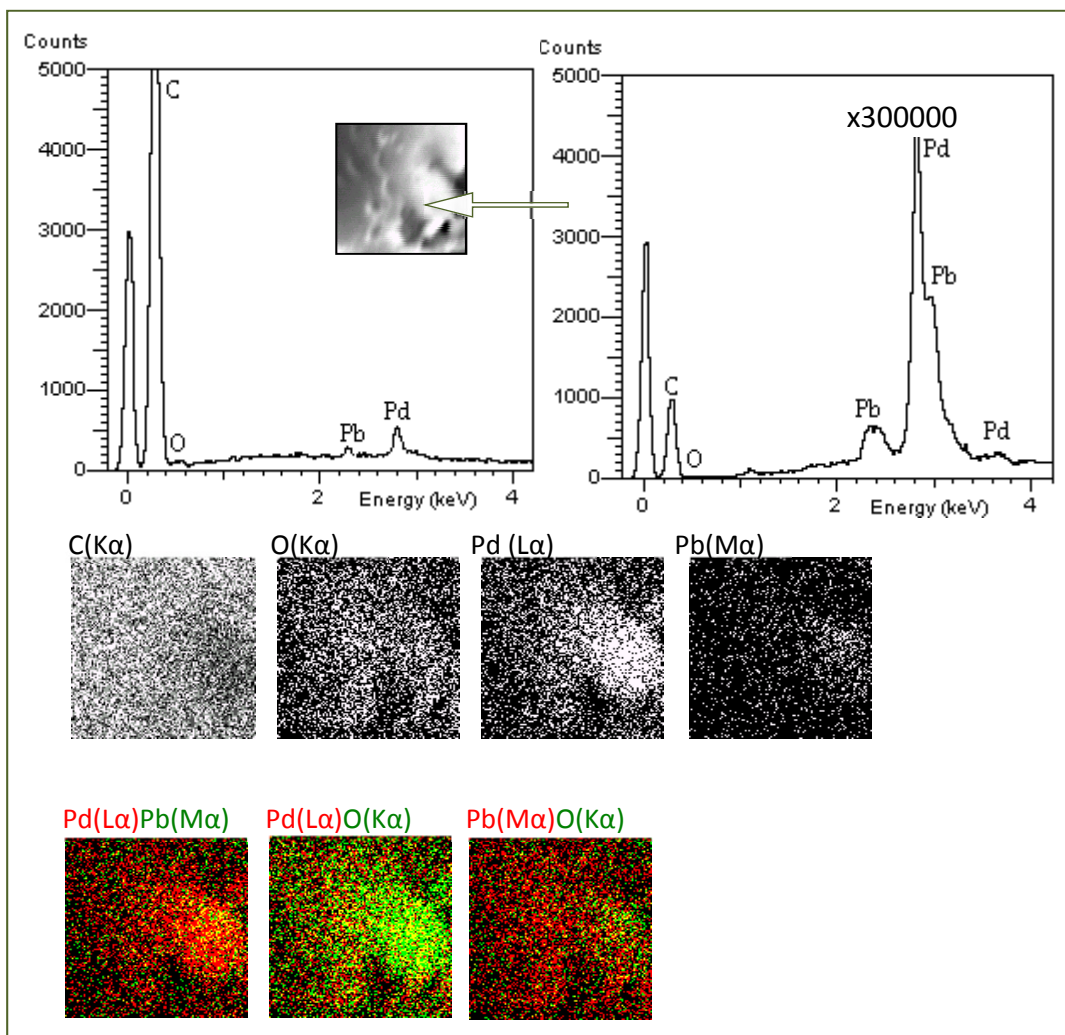
Figura 15.A. Distribución de 1500 ng de Pd y 500 ng de Pb, añadidos a una plataforma de grafito que se calentó 900 °C. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X. x20000 aumentos



Se observa en los espectros de rayos X que los elementos presentes en la plataforma son carbono, oxígeno, paladio y plomo. Sin embargo, a diferencia de lo que podía apreciarse en la Fig. 14, la altura del pico correspondiente al oxígeno es muy pequeña, lo cual hace pensar en una concentración muy baja de este elemento. Las

imágenes de distribución muestran una coincidencia en la distribución espacial del paladio y del plomo, lo que lleva a pensar que se combinan en ausencia de oxígeno, y por tanto en forma metálica, no como óxidos. Por tanto, a 900 °C los átomos de plomo que se encuentran en el atomizador estarían ligados al paladio metálico.

Figura 15.B. Distribución de 1500 ng Pd, calentado a 900 °C y medidos a temperatura ambiente, añadidos en una plataforma de grafito junto con 500 ng Pb. Imágenes obtenidas con el SEM de barrido equipado con un microanalizador de rayos X. x35000 aumentos



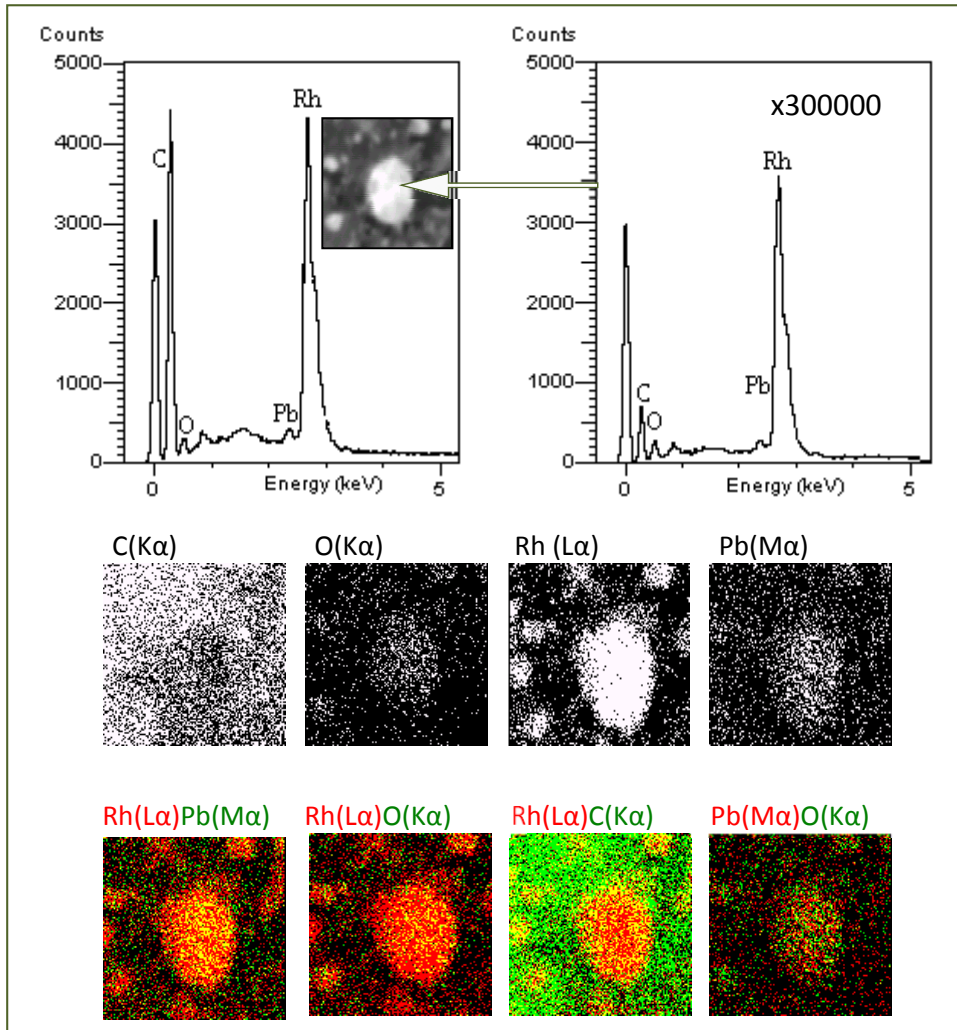
La Figura 15.B corresponde al análisis de otra zona de la misma plataforma de grafito, empleando diferentes aumentos. Como se puede comprobar, el comportamiento del paladio y el plomo es similar a lo expuesto en la Figura 15.A.

A continuación, se realizó un estudio similar para el caso en el que se empleaba rodio como modificador permanente.

Como antes, se trató de averiguar mediante el microscopio electrónico de barrido la distribución del plomo y su relación con el rodio en la plataforma de grafito, una vez calentada a 900 °C y enfriada a temperatura ambiente. En los espectros de rayos X de la Figura 16 se observan los picos correspondientes al rodio, oxígeno y plomo, lo cual confirma su presencia en la plataforma de grafito. Las imágenes de electrones secundarios revelan que el rodio no forma una lámina uniforme sobre la superficie de la plataforma, sino que, por el contrario, aparecen partículas esféricas que se depositan sobre la superficie de grafito. Además, las imágenes de SE ponen de manifiesto que el plomo se encuentra principalmente combinado con el rodio en la plataforma. A su vez, se aprecia la baja cantidad de oxígeno en la plataforma. De esto se deduce que la presencia del rodio como modificador permanente favorecería la reducción del plomo.

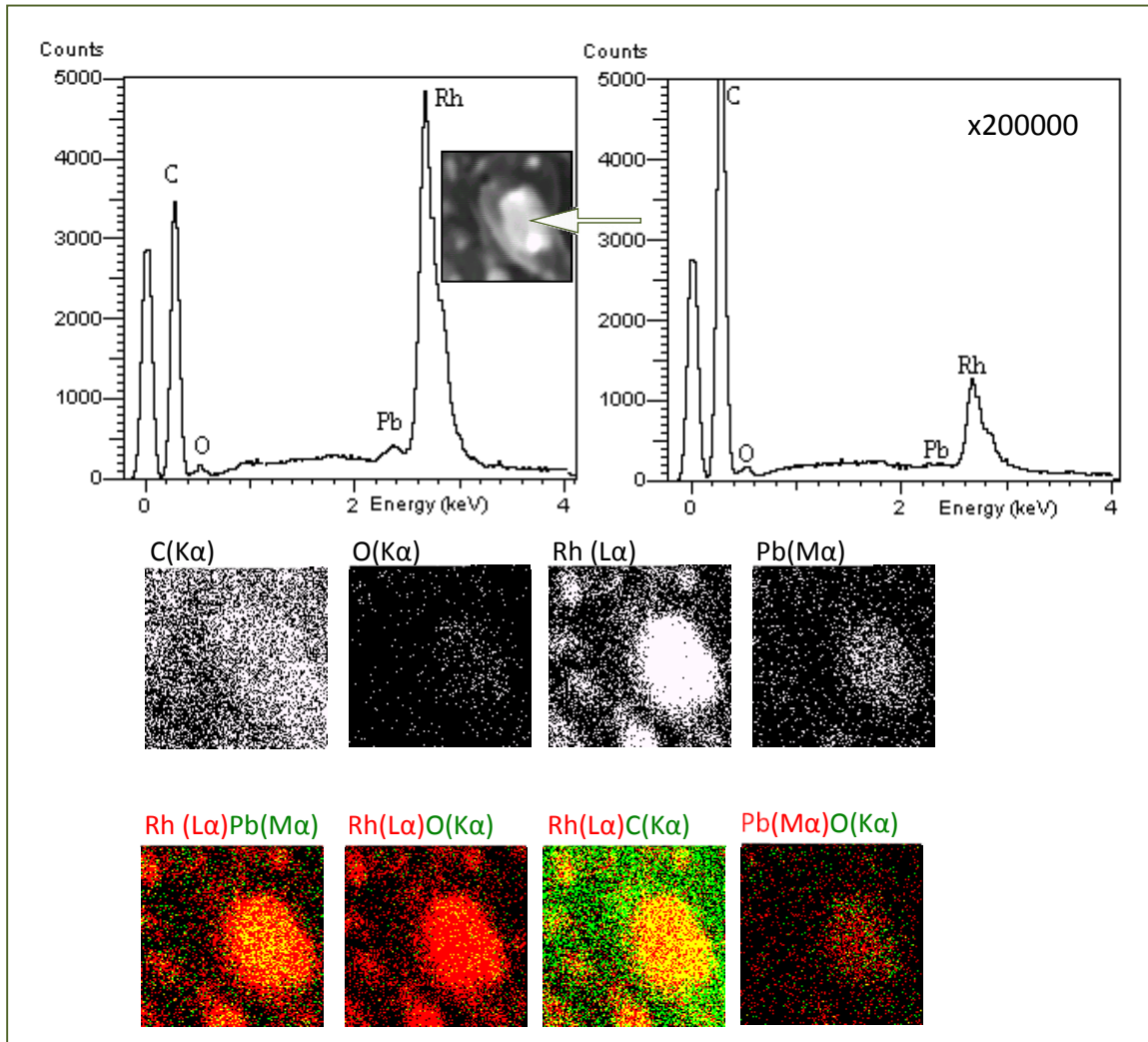
Si observamos la imagen en la que se combinan rodio y carbono, comprobamos que alrededor de la partícula grande central (Fig. 16) existen otras partículas más pequeñas en las que ambos elementos coinciden físicamente. Estas imágenes sugieren la posibilidad de que el rodio se encuentre en la plataforma en forma de carburo.

Figura 16. Distribución de 500 ng de Pb añadidos a una plataforma de grafito recubierta con 210 μg de Rh, que se calentó a 900 $^{\circ}\text{C}$. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X. x22000 aumentos



Sin embargo, en la Figura 17, correspondiente a otra zona próxima de la plataforma, se aprecia considerablemente que no existe proporción entre la altura de los picos de rayos X del carbono y del rodio, ya que varían de forma independiente.

Figura 17. Distribución de 500 ng de Pb añadidos sobre una plataforma de grafito recubierta con 210 μg de Rh, que se calentó a 900 $^{\circ}\text{C}$. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X. x27000 aumentos



La combinación Rh-C que se refleja en las imágenes puede ser debida a factores como el material de la plataforma (en este caso, grafito) y el fino espesor de la capa de rodio dispuesta.

Finalmente, las Figuras 18 y 19 muestran los espectros de rayos X y la distribución espacial, sobre la plataforma de grafito calentada a 900 $^{\circ}\text{C}$, del plomo y de los modificadores químicos empleados cuando se estudian dos modificadores químicos

combinados, rodio como modificador permanente y torio o paladio añadidos en disolución.

Figura 18.A. Espectro de rayos X de 500 ng de Th y 500 ng de Pb, añadidos a una plataforma de grafito recubierta con 210 μg de Rh, que se calentó a 900 $^{\circ}\text{C}$. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X. x50000 aumentos

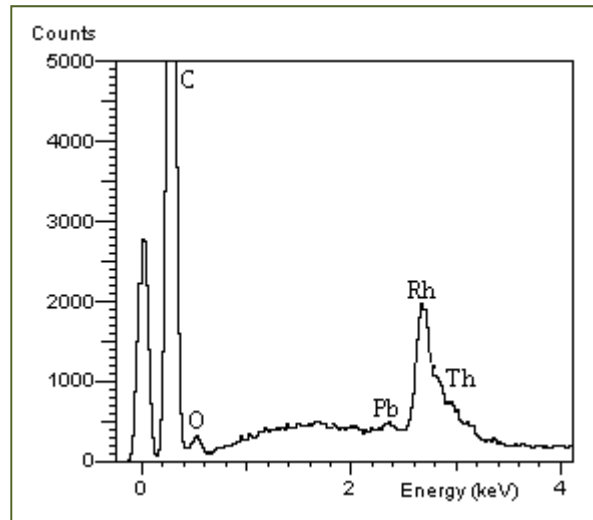
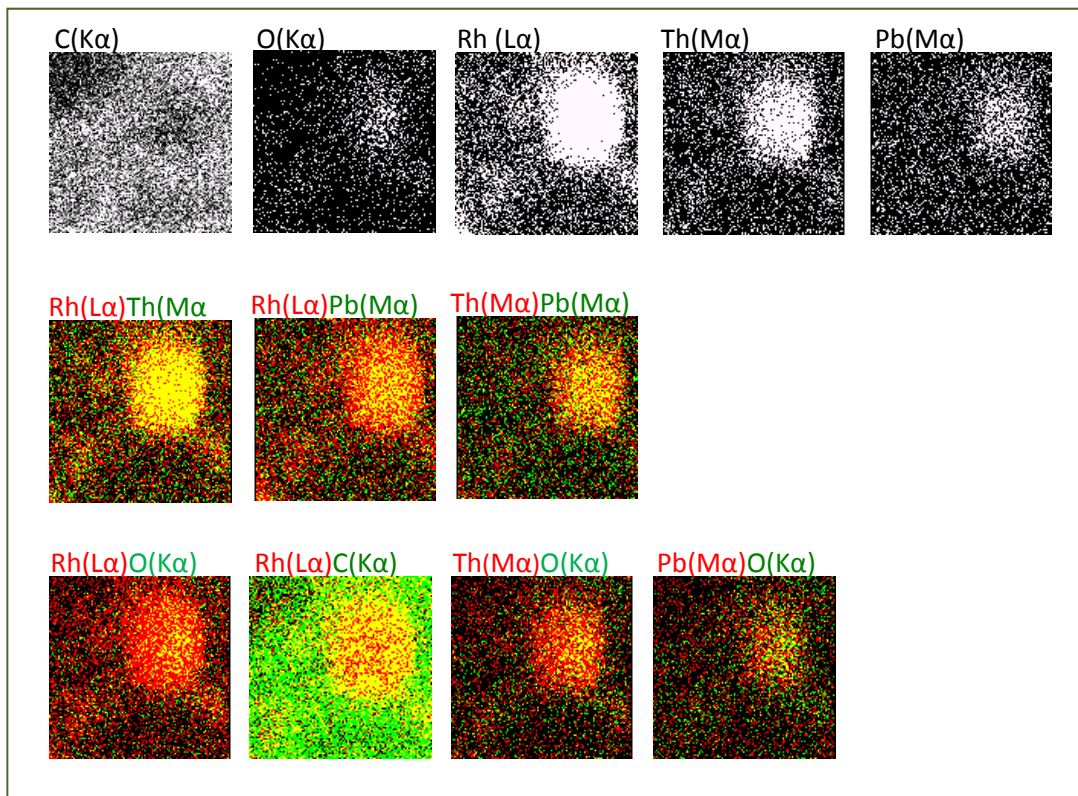


Figura 18.B. Imágenes de SE correspondientes al espectro anterior



En los espectros de rayos X de la Figura 18.A aparecen los picos de carbono, oxígeno, rodio, torio y plomo, lo cual pone de manifiesto su presencia en la plataforma de grafito.

Las imágenes de electrones secundarios de la Figura 18.B permiten comprobar que la distribución espacial de rodio, torio y plomo en la partícula estudiada es coincidente, por lo que cabe pensar que se combinan entre ellos. También revela que la distribución espacial del oxígeno es similar a la de los anteriores, a pesar de que este elemento aparece poco en las imágenes. Se podría deducir que al añadir la disolución de plomo-torio sobre la plataforma recubierta con rodio, el plomo se combina con el torio y ambos aparecen ligados simultáneamente al rodio. El rodio se encuentra poco oxidado y la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en la plataforma conlleva la posible existencia de algunos óxidos de torio y plomo. En la Figura 19 se muestran los espectros de rayos X y la distribución espacial de los elementos presentes en el residuo seco de una disolución de plomo y paladio dispuesto en una plataforma recubierta con rodio y calentada a 900 °C. El espectro de rayos X muestra que los elementos presentes en la plataforma son carbono, oxígeno, rodio, paladio y plomo.

En las imágenes SE se aprecia que el paladio coincide físicamente con el rodio, por lo que cabe deducir que tiene gran afinidad con este metal. El plomo también se ajusta espacialmente a la distribución de paladio y rodio, en mayor medida que lo hace con el oxígeno, ya que según el espectro de rayos X, la cantidad de oxígeno presente parece menor en este caso que cuando se añade torio.

Figura 19.A. Espectro de rayos X de 1500 ng de Pd y 500 ng de Pb, añadidos a una plataforma de grafito recubierta con 210 μg de Rh, que se calentó a 900 $^{\circ}\text{C}$. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X. x20000 aumentos

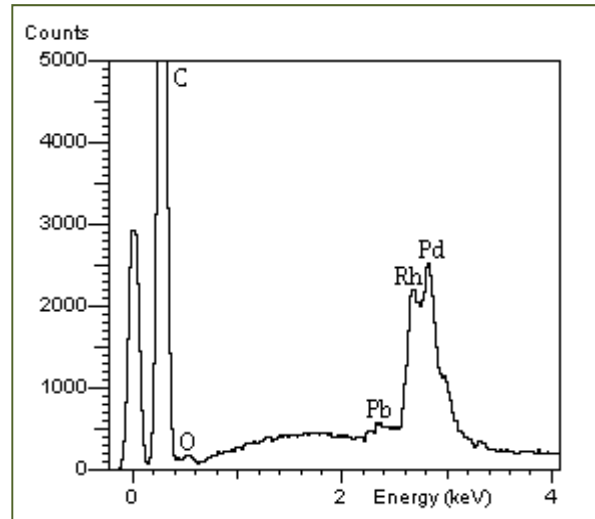
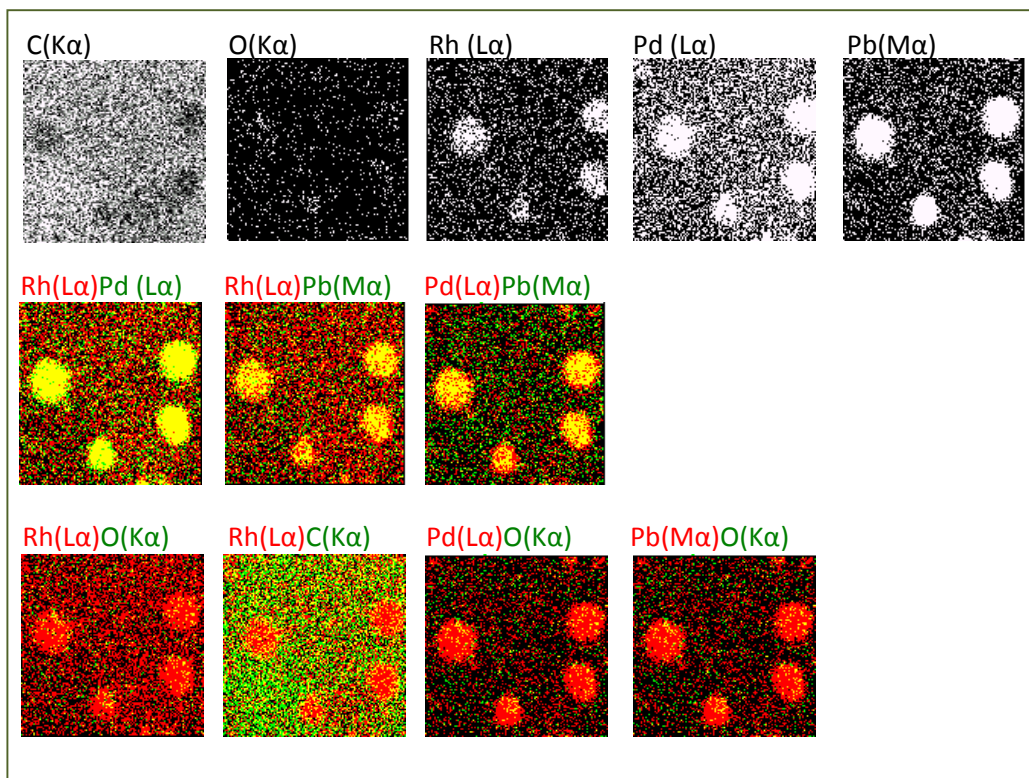


Figura 19.B. Imágenes de SE correspondientes al espectro anterior



3.1.2. Estudios en suspensión

Con el fin de poder evaluar el efecto individual de los principales componentes de la matriz de ceniza volante en la atomización de plomo se llevó a cabo una caracterización de las cenizas eligiendo la Hulla de Barruelos para realizar los estudios.

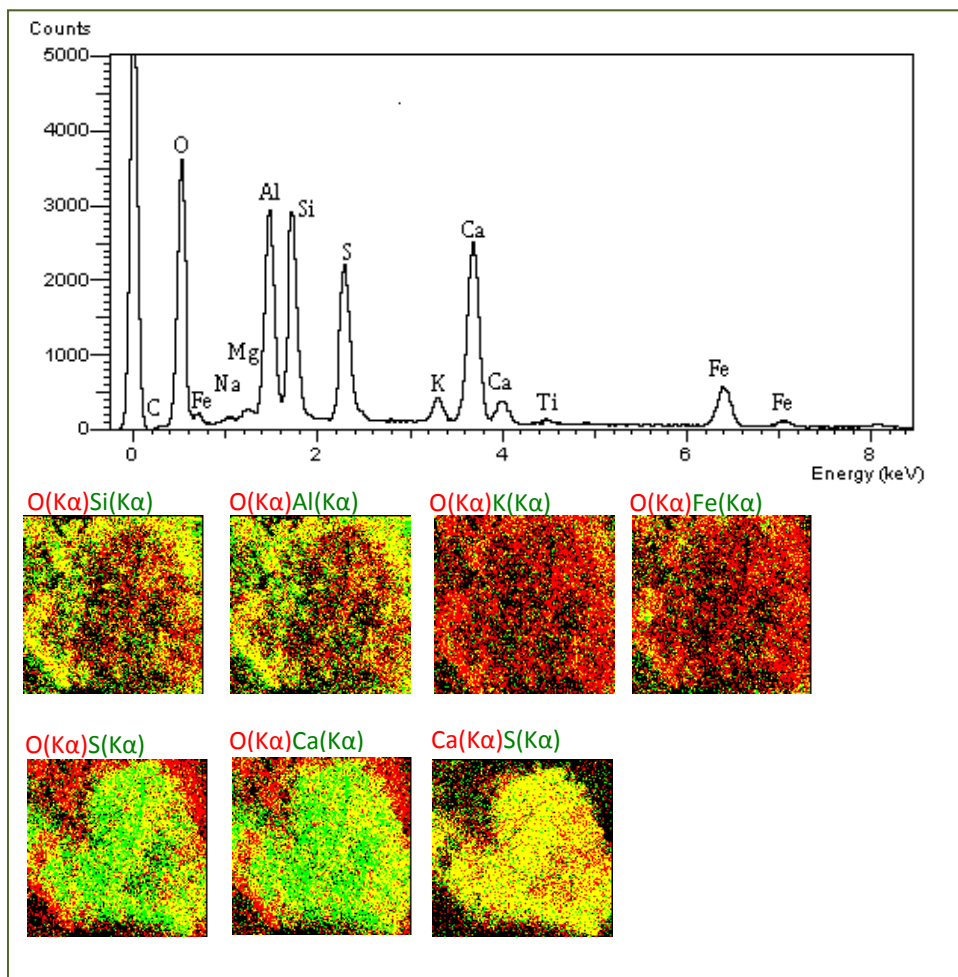
3.1.2.1. Caracterización de las cenizas volantes mediante SEM/ED-XRS

Para estudiar la composición de la ceniza, se llevó a cabo el análisis de su superficie mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM) de energías dispersivas de rayos X (ED-XRS). Para ello se colocaron 50 µg de la ceniza sobre una cinta de grafito adherida a un soporte metálico del microscopio. A su vez, el estudio se amplió con la caracterización de la ceniza sometida a un proceso de calentamiento hasta 900 °C en una plataforma de grafito sin tratar y en otra recubierta con 210 µg de rodio como modificador permanente. Una vez alcanzada esa temperatura y enfriada a temperatura ambiente, se colocó la plataforma a la cinta de grafito adherida a los soportes metálicos del microscopio. La Figura 20 (A, B, C) muestra varios espectros de rayos X, que revelan que la ceniza está constituida fundamentalmente por: oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, azufre, magnesio, sodio, potasio y titanio. A su vez, los elementos presentes en las cenizas volantes se hallan combinados formando parte de una estructura compleja.

En la Figura 20.A, correspondiente a la ceniza sin tratamiento alguno, se muestran imágenes de electrones secundarios en las que se aprecia que los componentes principales, silicio y aluminio, se encuentran formando una mezcla de óxidos. La ceniza se compone, además, de otros óxidos de hierro, calcio, sodio, potasio, magnesio y titanio, heterogéneamente distribuidos en la ceniza.

Así, en las imágenes correspondientes a la Figura 20.A se pone de manifiesto que los elementos mayoritarios de la partícula estudiada son, aparte del silicio y del aluminio, el calcio y el azufre, que coinciden espacialmente y por tanto podrían encontrarse combinados. Ambos se combinan con el oxígeno, formando, probablemente, CaSO_4 . En la parte externa de la partícula aparecen silicio y aluminio. La existencia de color amarillo en los mapas de distribución correspondientes a la combinación Si-O y Al-O revela la existencia de óxidos de ambos metales.

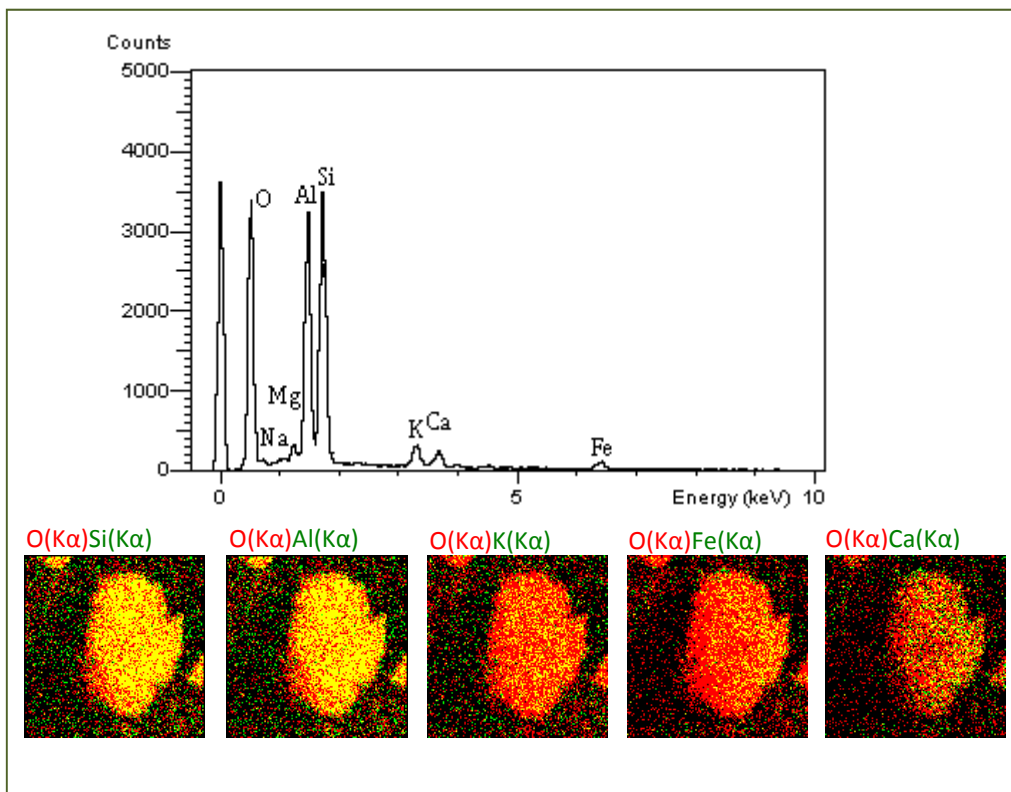
Figura 20.A. Composición química elemental de la ceniza sin tratamiento, x1200 aumentos



El resto de los metales estudiados, en este caso potasio y hierro, se encuentran parcialmente oxidados, como demuestran las imágenes de los mapas de distribución (SE).

Si se observa el espectro de rayos X de la Figura 20.B, correspondiente a otra partícula, se comprueba que en este caso los picos más altos corresponden al oxígeno, al silicio y al aluminio, y a diferencia de la partícula anterior, los picos del resto de elementos son considerablemente bajos. Las imágenes de SE muestran que el silicio, el aluminio y el oxígeno se encuentran repartidos por toda la partícula, coincidiendo espacialmente entre ellos, lo que indica que dicha partícula está formada fundamentalmente por una combinación de óxidos de silicio y aluminio.

Figura 20.B. Composición química elemental de la ceniza volante sin tratamiento, x5000 aumentos

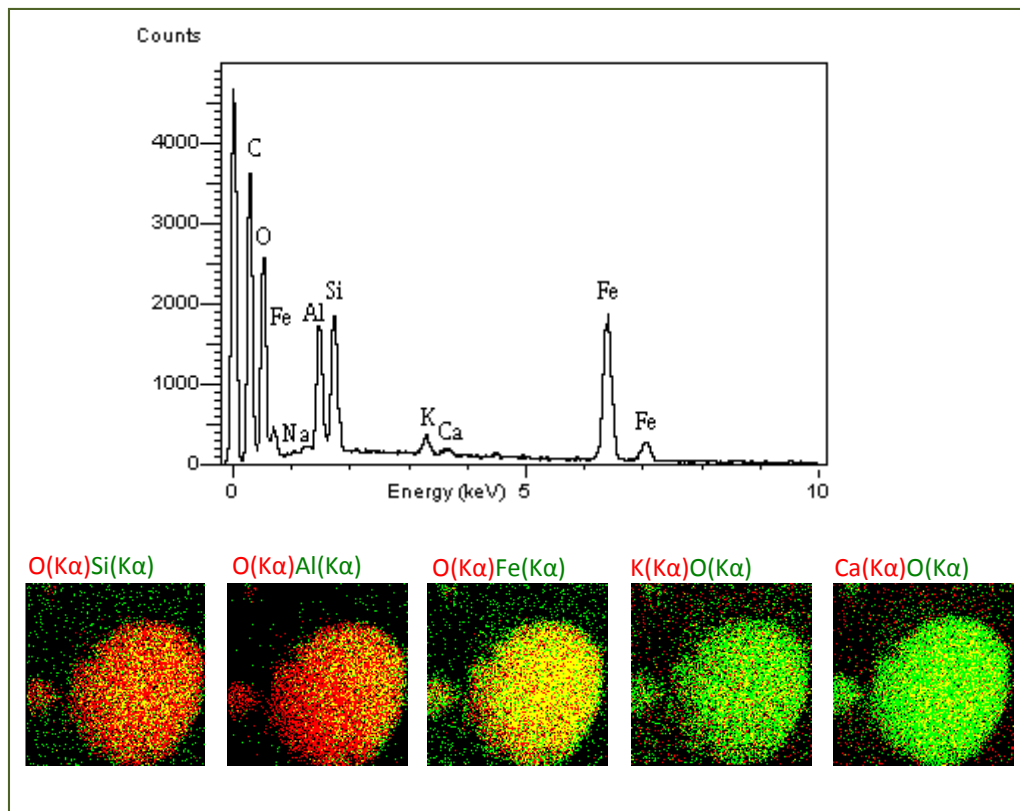


La Figura 20.C pone de manifiesto, junto con las Figuras 20.A y 20.B, que las cenizas volantes presentan una amplia variabilidad en cuanto a su composición. De este modo, el espectro de rayos X refleja que el elemento más abundante en esta partícula es el hierro, junto con el oxígeno, silicio y aluminio.

En las imágenes de SE, se observa la amplia distribución del hierro por toda la superficie, y su coincidencia espacial con el oxígeno, lo que lleva a pensar en la existencia de un óxido de hierro como componente principal de la partícula.

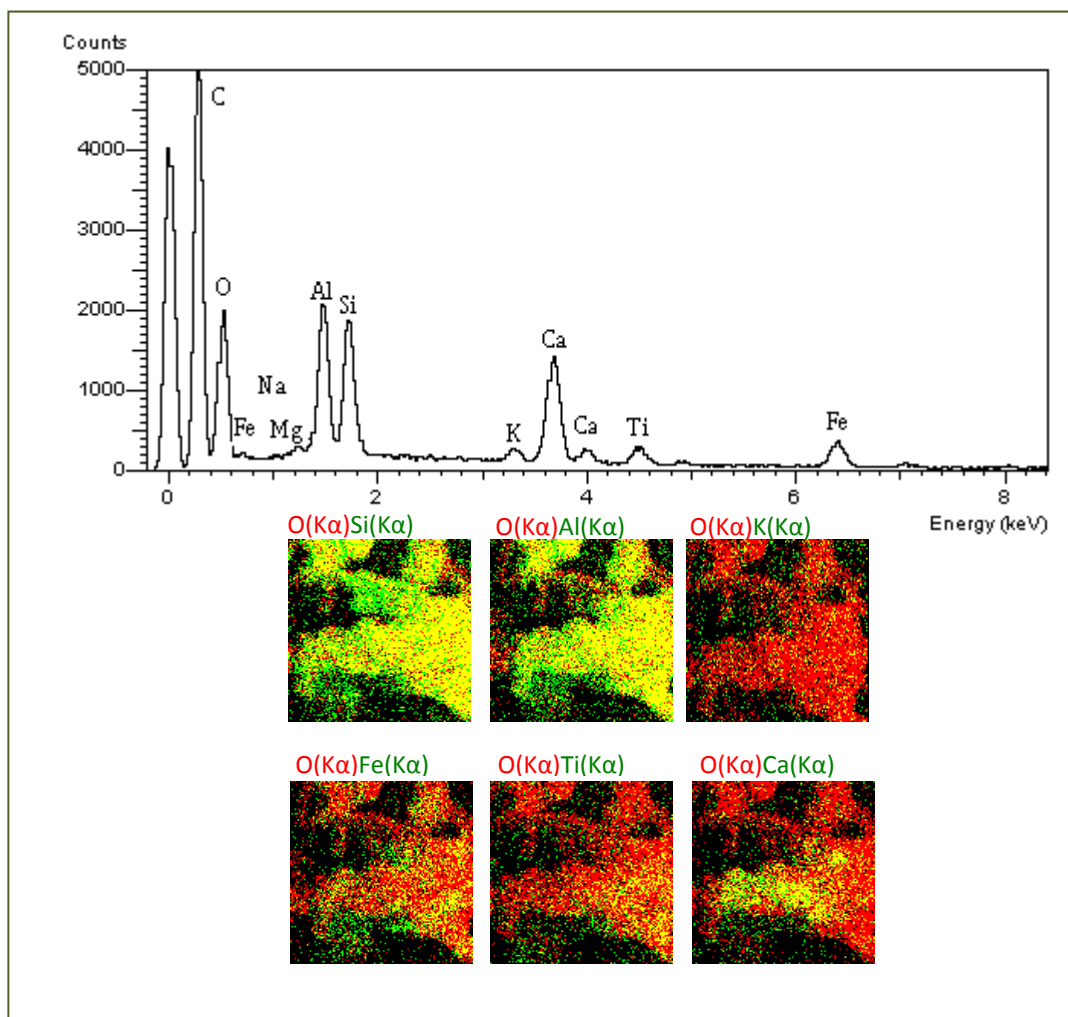
El resto de los elementos aparecen alrededor de ésta.

Figura 20.C. Composición química elemental de la ceniza volante sin tratamiento, x2000 aumentos



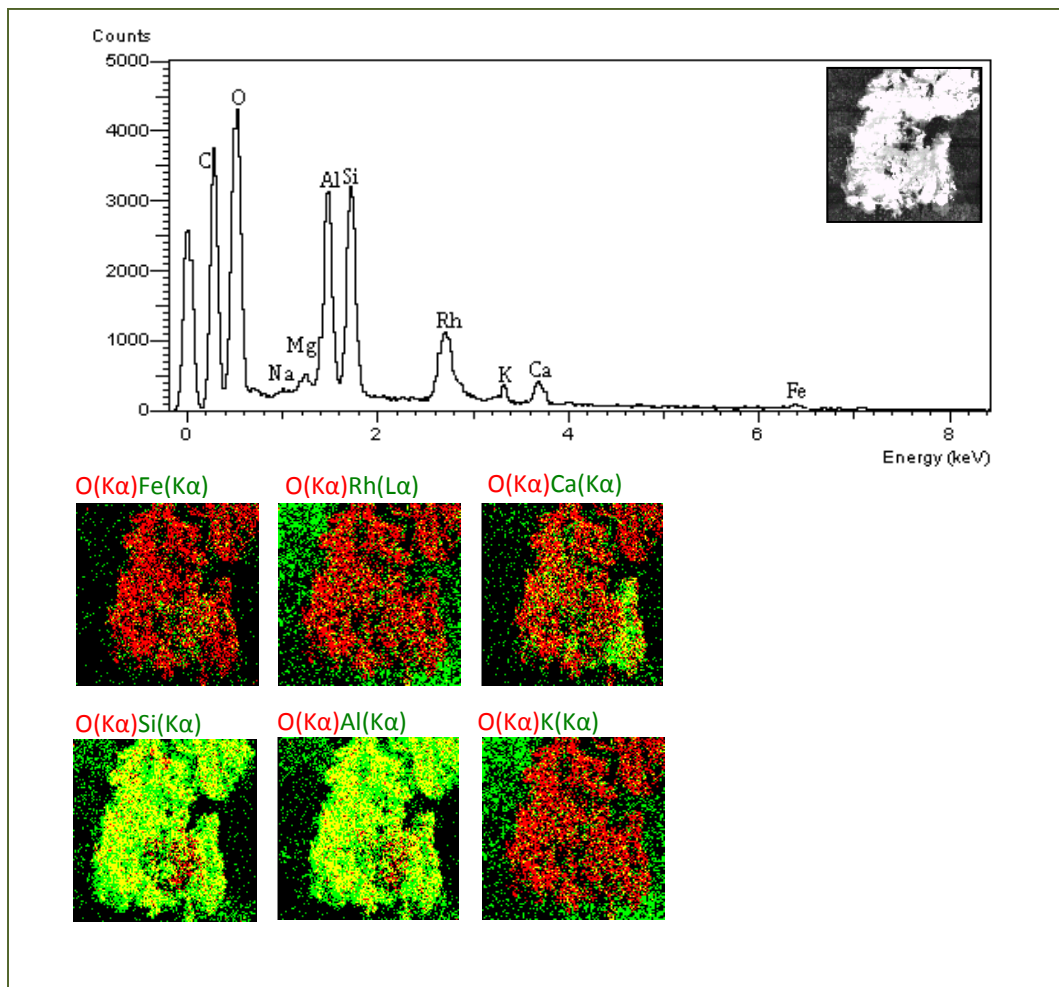
Tras un proceso de calcinación de la ceniza, en la Figura 21 se muestra el espectro de rayos X y las imágenes de SE de la ceniza volante sometida a 900 °C sobre plataforma de grafito. El espectro de rayos X pone de manifiesto que los elementos presentes en la ceniza a esa temperatura son, exceptuando al azufre, prácticamente los mismos que los que aparecen en la ceniza sin calcinar, es decir, oxígeno, hierro, sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio, calcio y titanio. Tras haber estudiado una cantidad amplia de partículas, se ha observado que el pico del azufre en dichos espectros no existe.

Figura 21. Composición química elemental de la ceniza volante calcinada sobre plataforma de grafito, x6500 aumentos



Se estudió, finalmente, la composición de la ceniza cuando se calcina sobre una plataforma de grafito recubierta con rodio. En el espectro de rayos X de la Figura 22 se observa que el pico de hierro es muy pequeño. Esto podría deberse a que el rodio favorece la reducción de algunos óxidos, entre ellos el FeO, en cuyo caso se favorece la vaporización del hierro. Las imágenes de SEM muestran que la ceniza está compuesta principalmente por silicio y aluminio, cuya distribución espacial coincide, así como con la del oxígeno. El calcio se encuentra en una región localizada de la partícula, coincidente también con el oxígeno.

Figura 22. Composición química elemental de la ceniza volante calcinada sobre plataforma de grafito recubierta con rodio, x15000 aumentos

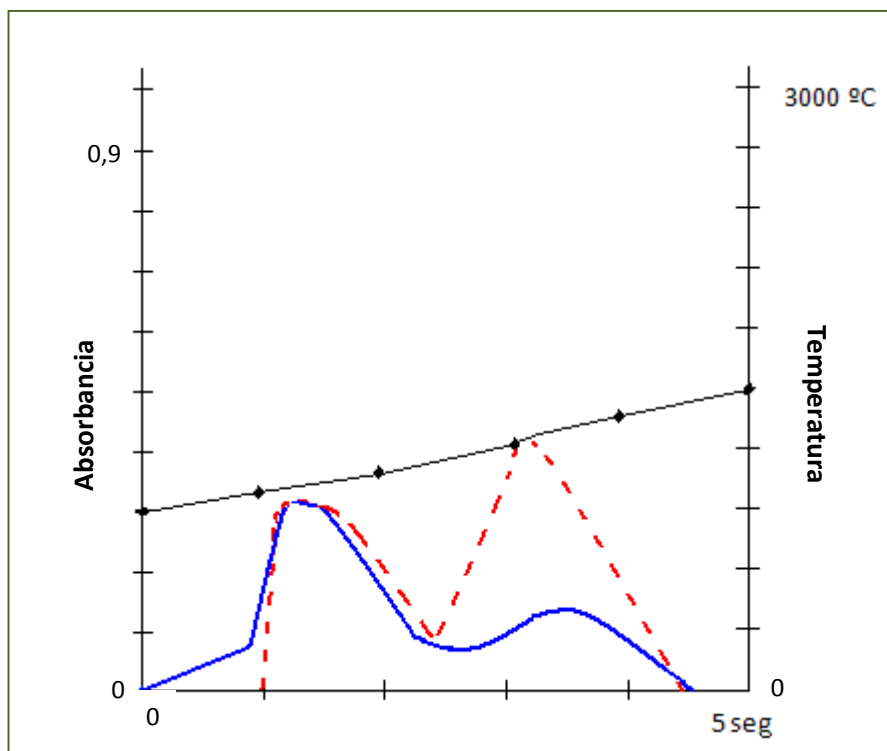


El rodio se dispone por debajo de la partícula en forma de lámina, recubriendo la plataforma. En la imagen correspondiente a la combinación oxígeno- rodio se observa que entre ambos no existe coincidencia espacial.

3.1.2.2. Efecto de la sílice en la señal analítica del plomo

El silicio, en forma de sílice SiO_2 , es uno de los componentes principales de las cenizas volantes de carbón. En este estudio se prepararon suspensiones de sílice de diferente concentración para determinar su posible efecto en la señal analítica del plomo. En la Figura 23 aparecen dos perfiles de absorción.

Figura 23. Perfil absorbancia-tiempo obtenida mediante ETAAS para el plomo en una suspensión de 15 mg SiO_2 por cada ml de disolución de plomo 100 ppb. Modificador: torio, 50ppm



El espectro de trazo azul continuo corresponde a la señal de absorción atómica del plomo, mientras que el espectro de trazo rojo discontinuo corresponde a la señal de absorción atómica del plomo más la señal de absorción de fondo.

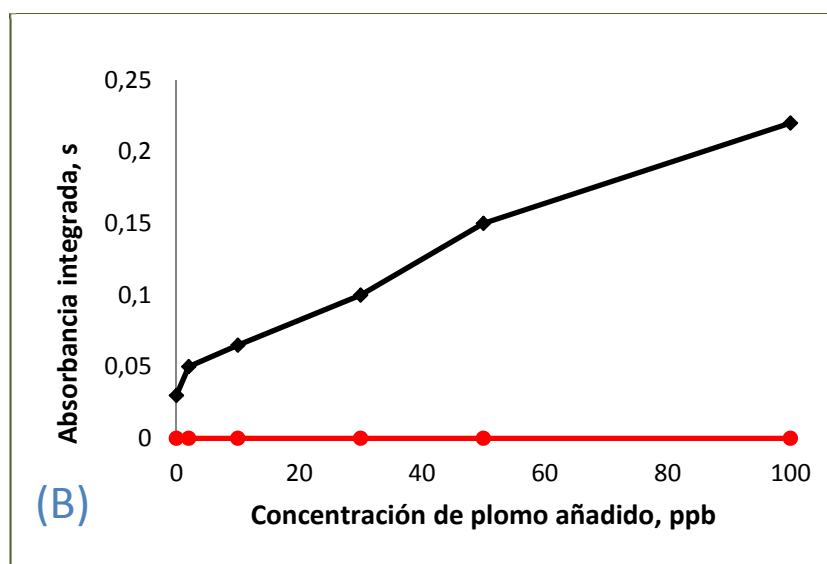
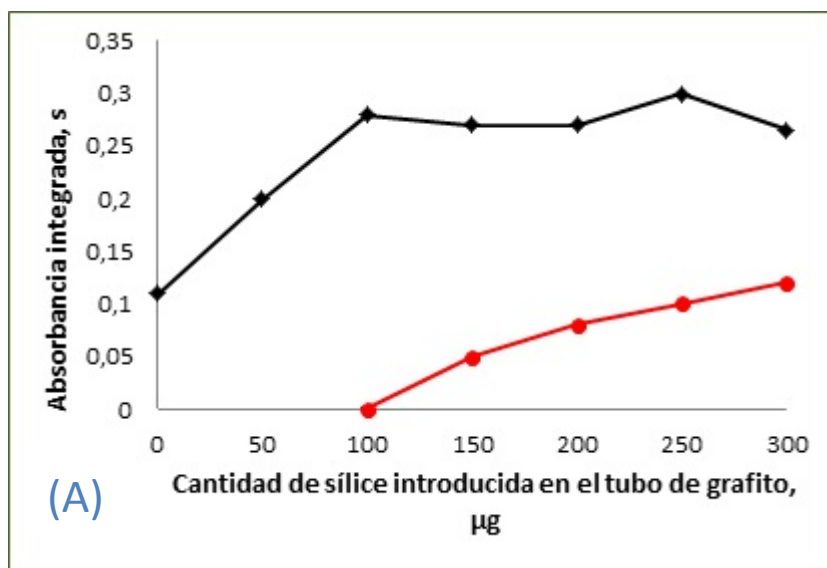
Para ambos perfiles, se observan dos picos de absorción consecutivos en el tiempo, menos acentuado en el caso del trazo continuo, en el que el segundo pico aparece como un hombro del primero.

Estos perfiles hacen pensar que la atomización del plomo en presencia de SiO_2 ocurre en dos fases: la primera (máximo a 1.5 segundos) en la que se atomiza la mayoría de los iones plomo y una segunda (máximo a 3 segundos) en la que se atomizaría el resto de iones que quedan en el tubo de grafito.

La Figura 24.A muestra el efecto de varias cantidades de sílice en la absorción atómica del plomo. La línea negra representa la variación del primer pico antes descrito y la línea roja la del segundo.

Se pone de manifiesto que el segundo pico del que se ha hablado anteriormente aparece cuando se depositan cantidades superiores a 100 μg de sílice en la plataforma de atomización.

Figura 24. Efecto del incremento de (A) SiO_2 en una disolución 100ppb Pb y (b) Pb en una suspensión 10 mg SiO_2 por mililitro (B). Modificador: Th, 50 ppm



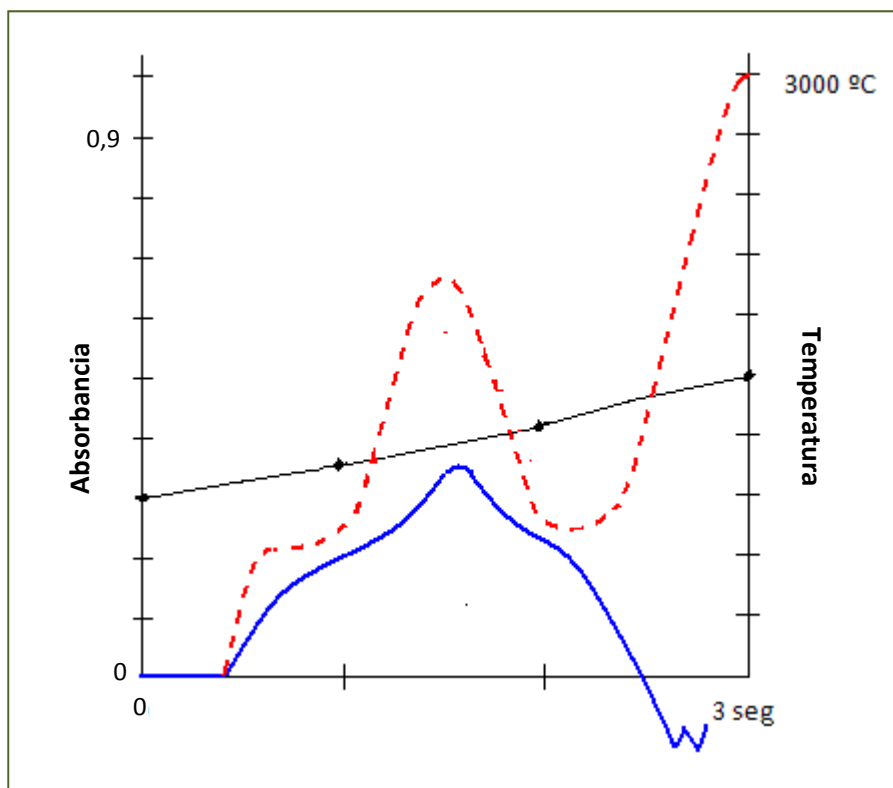
La Figura 24.B pone en evidencia que mientras la cantidad de sílice sea igual a 100 μg (para cantidades inferiores ocurre lo mismo) la atomización de plomo tiene lugar en un sola etapa (sólo aparece el primer pico). La presencia de dos picos implica dos mecanismos de atomización diferentes, lo que puede deberse al hecho de inyectar

grandes cantidades de sólido en suspensión en el atomizador, y al tamaño, relativamente grande, de la partícula.

3.1.2.3. Efecto del aluminio en suspensión y en disolución en la señal analítica del plomo

Paralelamente al estudio del silicio, se comprobó también el efecto del aluminio en la señal analítica del plomo, ya que constituye el segundo componente mayoritario de la cenizas volantes. Para ello, se prepararon suspensiones de alúmina, Al_2O_3 y disoluciones de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, de diferentes concentraciones, para estudiar cómo influye el estado en el que se encuentra el aluminio en la determinación de plomo.

Figura 25. Perfil absorbancia-tiempo obtenida mediante ETAAS para el plomo en una suspensión de 30 mg Al_2O_3 por cada mililitro de disolución de plomo 100 ppb. Modificador: torio, 50ppm



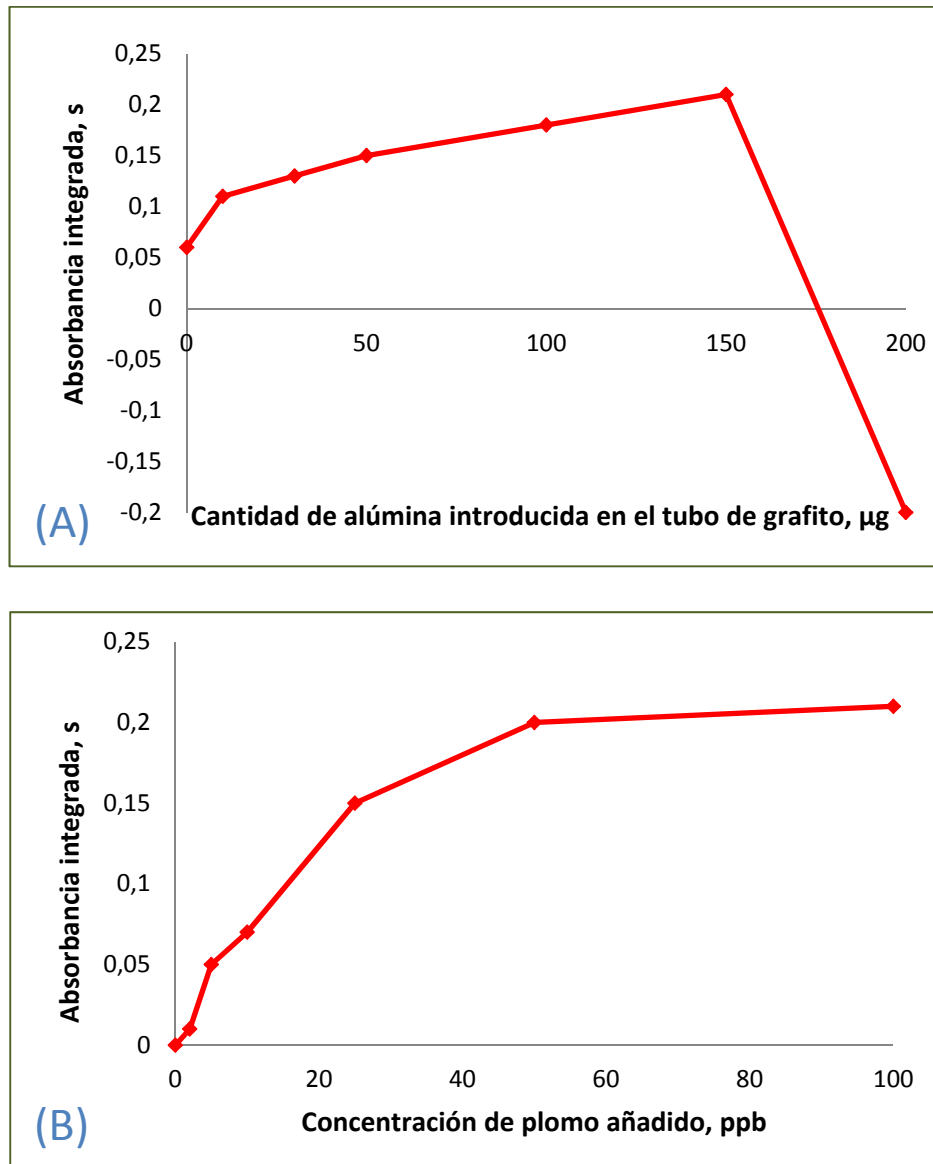
En la Figura 25 se incluyen dos perfiles absorbancia-tiempo obtenidos para el plomo inyectado en el tubo junto con una suspensión de Al_2O_3 . El perfil correspondiente a la señal analítica neta del plomo se ha representado con una línea azul continua, mientras que la señal de absorción atómica debida al plomo más la absorción debida al fondo figura como una línea roja discontinua.

Los espectros evidencian que la alúmina depositada sobre la plataforma de grafito origina picos negativos de absorción de plomo, debido a la absorción de radiación por parte de alguna especie de aluminio presente en fase gaseosa, simultáneamente junto con los átomos de plomo.

Así, se observa que la señal atómica del plomo aparece a partir de 0.5 segundos. La señal analítica va aumentando hasta alcanzar un máximo a aproximadamente 1.5 segundos. Sin embargo, a partir de los 2 segundos la señal disminuye alcanzando valores negativos, debido a la fuerte absorción de fondo existente como consecuencia de la presencia del aluminio.

De este comportamiento se deduce que la matriz constituida en gran parte por alúmina interfiere en la atomización del plomo, produciendo una interferencia espectral. Los resultados mostrados en la Figura 26.A confirman el comportamiento anterior. Por encima de los 150 μg de Al_2O_3 introducidos en el tubo de grafito aparecen valores negativos de absorbancia. Esto puede ser debido, como ya se ha dicho, a la interferencia espectral originada por la presencia de algún óxido de aluminio en fase gaseosa.

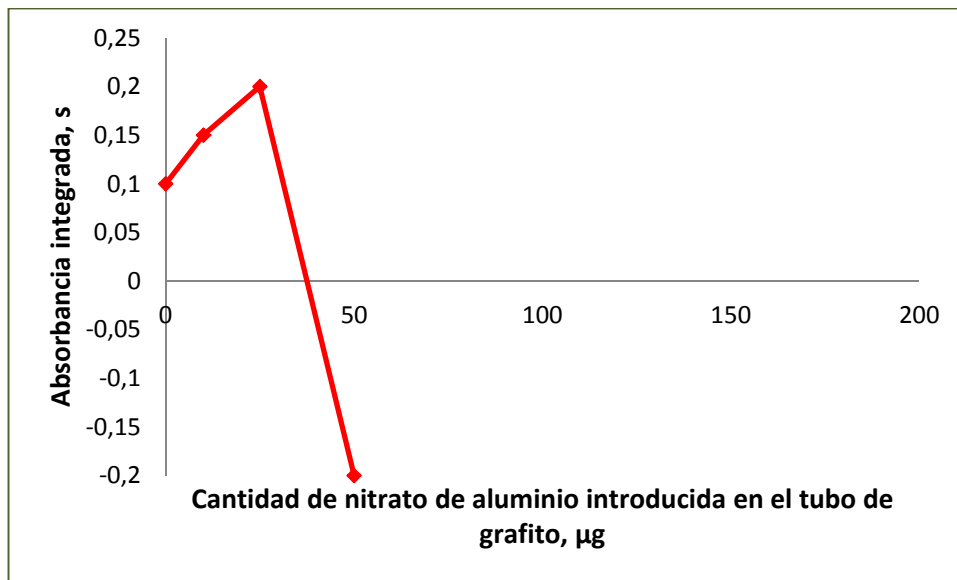
Figura 26. Efecto del incremento de (A) Al_2O_3 en suspensión en una disolución 100 ppb Pb y de (B) Pb en una suspensión 10 mg Al_2O_3 por mililitro. Modificador: torio, 50 ppm



En la Figura 26.B se observa que, para cantidades de alúmina menores de 150 μg , en este caso 100 μg , la señal analítica de plomo aumenta con la cantidad de plomo introducida en el tubo de grafito (concentración de la suspensión problema), sin aparecer efectos negativos.

También se estudió el efecto del aluminio en disolución. Para este caso, la Figura 27 pone de manifiesto que cuando el aluminio introducido junto con el plomo en el tubo de grafito se encuentra disuelto.

Figura 27. Efecto del nitrato de aluminio en la señal atómica de Pb



Es decir, el efecto interferente del aluminio sobre el plomo se origina a concentraciones más bajas cuando dicho elemento se encuentra en disolución que cuando está en forma sólida, Al_2O_3 . Si se traducen las cantidades de alúmina y nitrato de aluminio que generan una señal negativa en la absorción atómica del plomo en cantidades de aluminio, tenemos que:

- La introducción de unos 80 µg de aluminio en la plataforma en forma de suspensión de alúmina, da lugar a señal negativa de plomo en ETAAS.

- La introducción de unos 2 μg de aluminio en la plataforma en forma de disolución de nitrato de aluminio, da lugar a señal negativa de plomo en ETAAS.

Así, la señal negativa del plomo en absorción aparece para concentraciones de aluminio de $210 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, aproximadamente, en el caso del nitrato de aluminio, y a partir de $8000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ de aluminio, aproximadamente, cuando se encuentra en suspensión, es decir, para cantidades 40 veces mayores. Los valores de absorbancia integrada de plomo en función de la presencia de aluminio se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de la absorbancia integrada de plomo en función de la concentración de aluminio ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), en una suspensión de Al_2O_3 y en una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

	0	250	1000	5000	7500	8000
Suspensión	0.06	0.07	0.1	0.16	0.201	Señal negativa
Disolución	0.09	Señal negativa	Señal negativa	Señal negativa	Señal negativa	Señal negativa

Castro *et al.*, (2003) han estudiado la interferencia del aluminio en la determinación de arsénico mediante ETAAS. En su estudio, se ha comprobado que a elevadas temperaturas (del orden de $1800 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura utilizada por nosotros para atomizar el plomo) en el tubo de grafito pueden detectarse óxidos de aluminio. A dicha temperatura, los átomos de aluminio en fase gaseosa pueden participar en los siguientes procesos:



Por tanto, pueden formarse diferentes óxidos de aluminio responsables de la aparición de picos negativos en la señal de absorción del plomo, debido a las interferencias espectrales que cualquiera de estos óxidos puede generar. No obstante, la especie más probable es el AlO como han sugerido algunos autores [Castro *et al.*, 2003].

Teniendo en cuenta que la especie interferente es un óxido de aluminio en fase vapor, el resultado anterior significaría que la vaporización del aluminio se ve muy retrasada cuando está presente en fase sólida (alúmina). Esto se debería a que el aluminio forma óxidos en fase vapor más rápidamente si se encuentra en fase líquida que sólida.

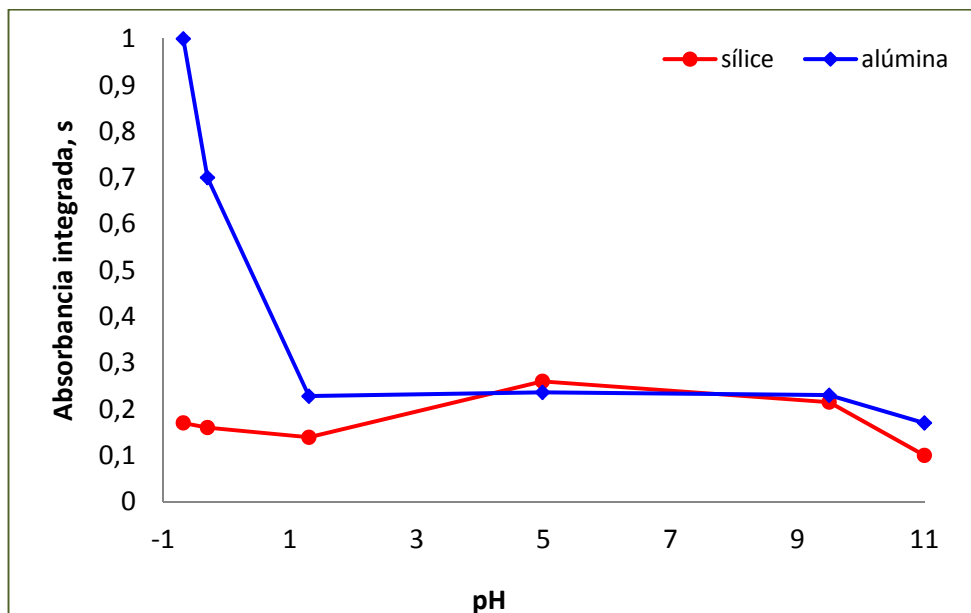
3.1.2.4. Efecto del pH en el comportamiento de la sílice y la alúmina

Finalmente se estudió el comportamiento de la sílice y de la alúmina en función del pH de la disolución de plomo añadida.

La Figura 28 pone de manifiesto que, para el caso de la sílice, el valor de la señal de absorción atómica del plomo se mantiene relativamente constante en un intervalo amplio de concentraciones de protones (desde 4M HNO₃ hasta pH 11), salvo un ligero incremento para valores de pH entre 3 y 9.

Para el caso de la alúmina, se observa que para concentraciones de protones muy altos (correspondientes a 1 y 4M HNO₃) la señal de plomo es muy elevada, pero para pH's comprendidos entre pH 1 y pH 9, la señal se mantiene constante alrededor de un mismo valor de absorbancia integrada de plomo.

Figura 28. Efecto del pH en suspensiones de alúmina y sílice. 10 mg óxido/ml; 100ppb Pb

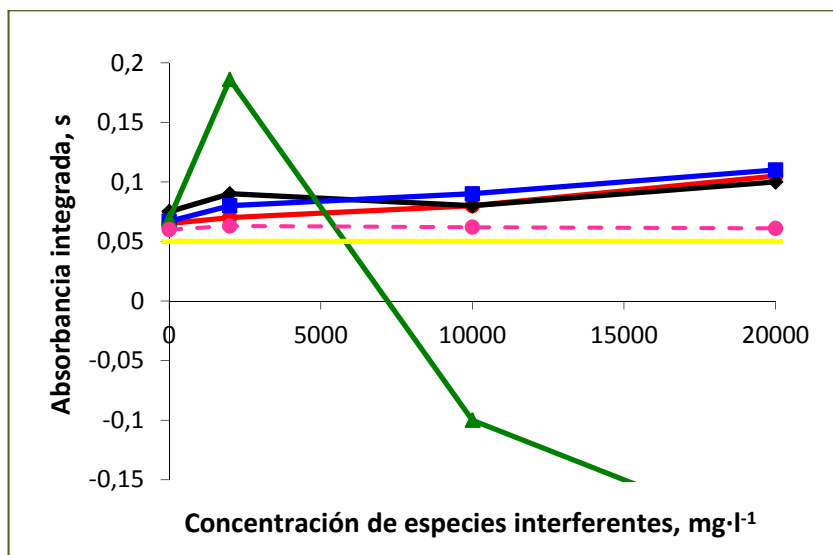


Es decir, la absorción atómica del plomo en presencia de sílice (suspensión) y alúmina (suspensión) es similar en el intervalo de pH de 3 a 9.

3.1.2.5. Efecto de los elementos minoritarios de la ceniza volante (hierro, potasio, magnesio, calcio y sodio) en la señal analítica del plomo

Las cenizas volantes de carbón contienen, además de silicio y aluminio, otros elementos principales tales como hierro, magnesio, potasio, calcio y sodio, los cuales suelen encontrarse en concentraciones superiores al 0.15%. La Figura 29 muestra el efecto de la concentración de dichos elementos en la señal atómica del plomo. Se observa que el sodio no interfiere en la señal analítica del plomo, mientras que concentraciones relativamente bajas ($2000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) de hierro, magnesio y potasio estabilizan la señal de plomo.

Figura 29. Efecto de la concentración de distintos metales en la determinación de plomo ■Fe; ■K; ■Mg; ■Ca; ■Na. Línea rosa discontinua: disolución patrón de plomo $25 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

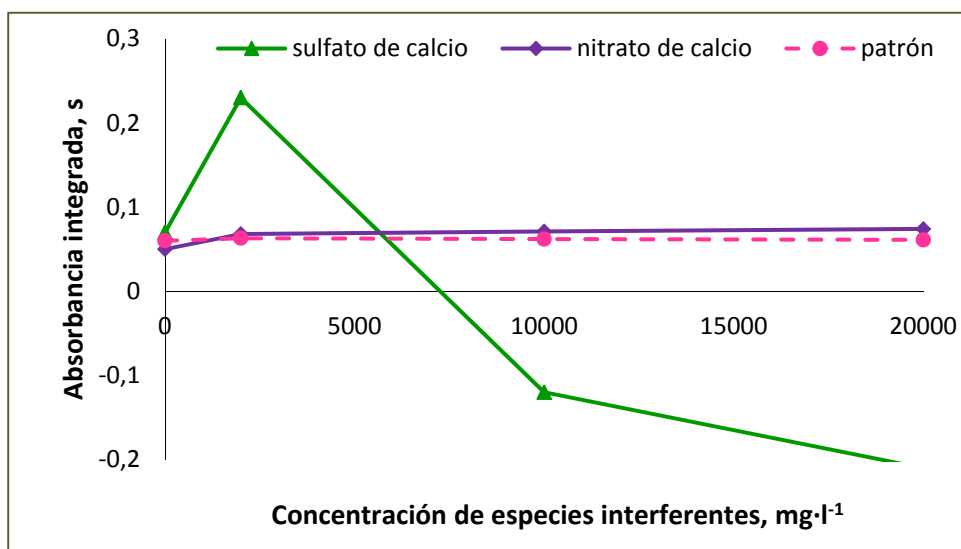


En la Figura 29 se observa también el efecto negativo en la señal del plomo producido por la presencia de calcio. Todos los elementos estudiados se añadieron a la disolución de plomo en forma de nitrato excepto el calcio, que se adicionó como sulfato. Parece que, por tanto, la interferencia de este anión, SO_4^{-2} , es la causa de la señal negativa de absorción atómica de plomo.

A continuación, se trató de confirmar que la señal negativa del plomo en presencia del calcio era debida a la interferencia de los iones sulfatos y no a la de los iones calcio. Para ello, se atomizó una cantidad determinada de plomo, $25 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, disuelta en dos sales diferentes de calcio, nitrato y sulfato, manteniendo en ambos casos la concentración de calcio. El resultado queda indicado en la Figura 30.

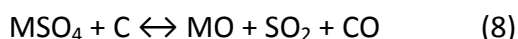
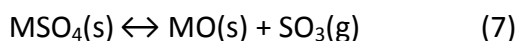
Comprobamos que al añadir el calcio en forma de nitrato la señal atómica del plomo se mantiene similar a la obtenida al medir una disolución patrón de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

Figura 30. Efecto de distintas sales de calcio en la determinación de plomo



Por tanto, la interferencia negativa en la señal de plomo no se debe al calcio, sino a los iones sulfato de la sal empleada.

Se sabe que la mayoría de los sulfatos metálicos se descomponen de acuerdo con las siguientes reacciones (siendo M un metal binario) [Aller, 1996]:



a distintas temperaturas en función del sulfato metálico. Para el caso del $CaSO_4$, a temperaturas cercanas a la atomización del plomo (1800 °C) aún existen restos de sulfato en el tubo de grafito [Castro *et al.*, 2004].

Los óxidos de azufre que se forman en fase gaseosa (ecuaciones 7 y 8), fruto de la vaporización/descomposición del $CaSO_4$, en las condiciones del tubo de grafito a la temperatura de atomización de plomo, generan una interferencia espectral como resultado de la absorción de radiación por parte de los SO_x a la misma longitud de onda del plomo [Aller, 1996].

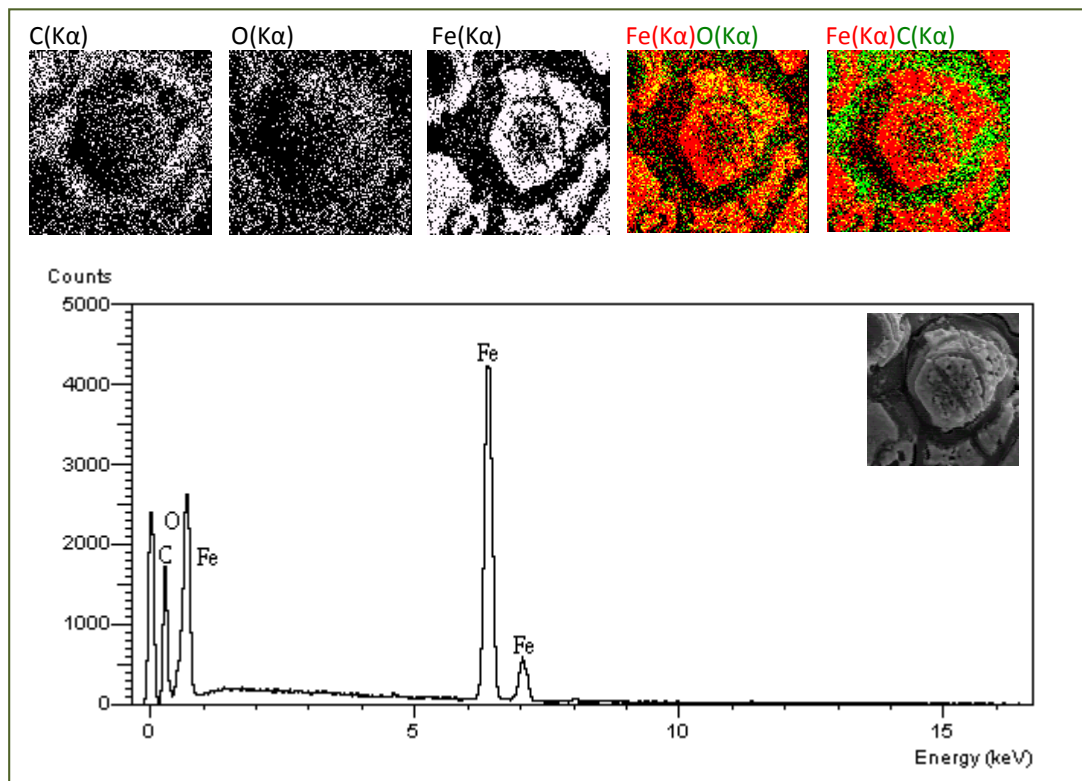
Con el fin de aportar más luz sobre el comportamiento de estos cinco elementos estudiados en la plataforma de grafito y su posible influencia sobre el plomo, se intentó deducir la forma química en la que se encuentran el hierro, potasio, magnesio, calcio y sodio en el instante en el que se atomiza el plomo.

Para ello, se dispusieron de forma independiente 200 µg de cada elemento, todos ellos en forma de nitrato, en cinco plataformas de grafito y se calcinaron a 900 °C,

estudiándose posteriormente el residuo seco de cada plataforma mediante SEM/ED-XRS.

La información obtenida se recoge en las Figuras 31, 32, 33, 34 y 35. En el espectro de rayos X de la Figura 31 se pone de manifiesto que los elementos presentes en la plataforma son carbono, oxígeno y hierro. Al combinar las imágenes de electrones secundarios correspondientes al Fe-C y Fe-O se observan que para el primer par no existe coincidencia espacial entre los dos elementos. Para el par Fe-O la coincidencia es algo mayor, por lo que cabe pensar que el hierro se encuentra oxidado parcialmente en la plataforma.

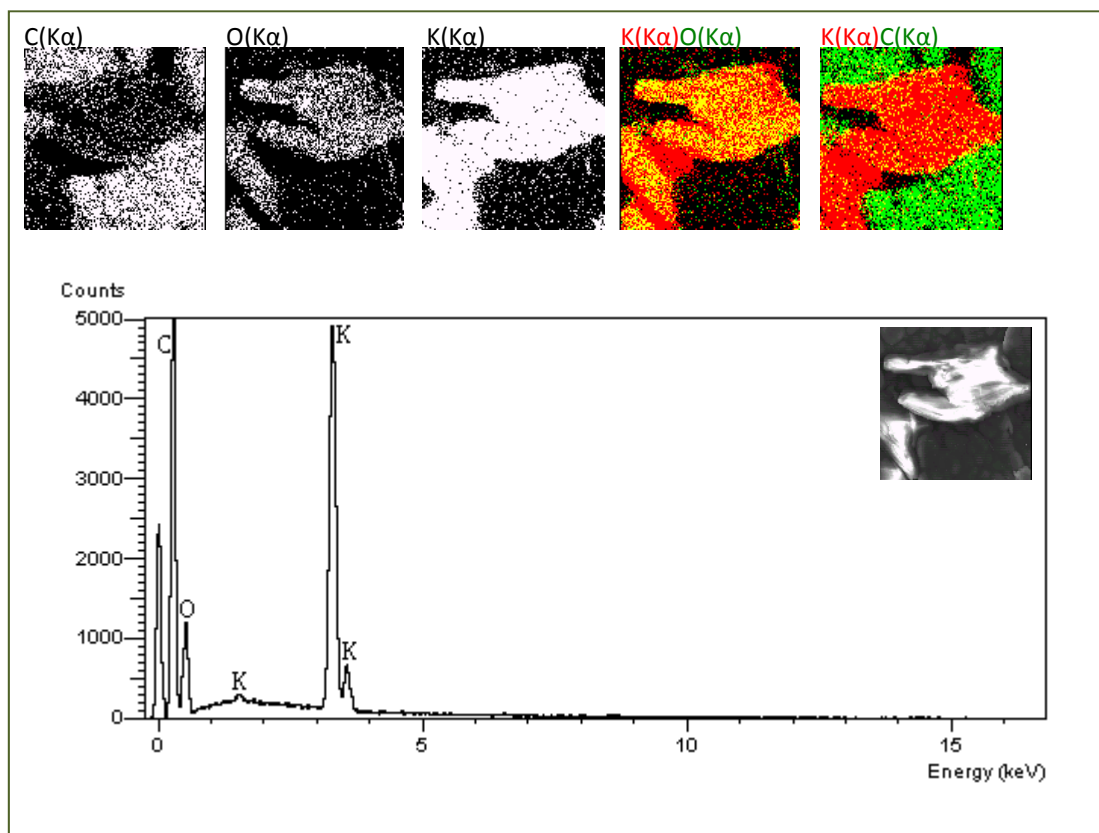
Figura 31. Distribución del Fe (200 μg) en el residuo seco obtenido tras el calentamiento de la plataforma de grafito a 900 $^{\circ}\text{C}$. x3000 aumentos. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X



La misma situación se observa cuando se estudia el potasio (Figura 32). La Figura 32 hace referencia a la distribución de esta especie en el residuo seco obtenido tras el calentamiento de la plataforma de grafito a 900 °C.

En el espectro de rayos X aparecen los picos de rayos X debidos al carbono, al oxígeno y al potasio. La coincidencia física entre el oxígeno y el potasio observada en la imagen de SE, K-O, es mayor que cuando se combinan potasio y carbono, K-C. Se puede concluir que, efectivamente el potasio parece encontrarse en forma de óxido en la plataforma de grafito.

Figura 32. Distribución del K (200 µg) en el residuo seco obtenido tras el calentamiento de la plataforma de grafito a 900 °C. x1300 aumentos. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X

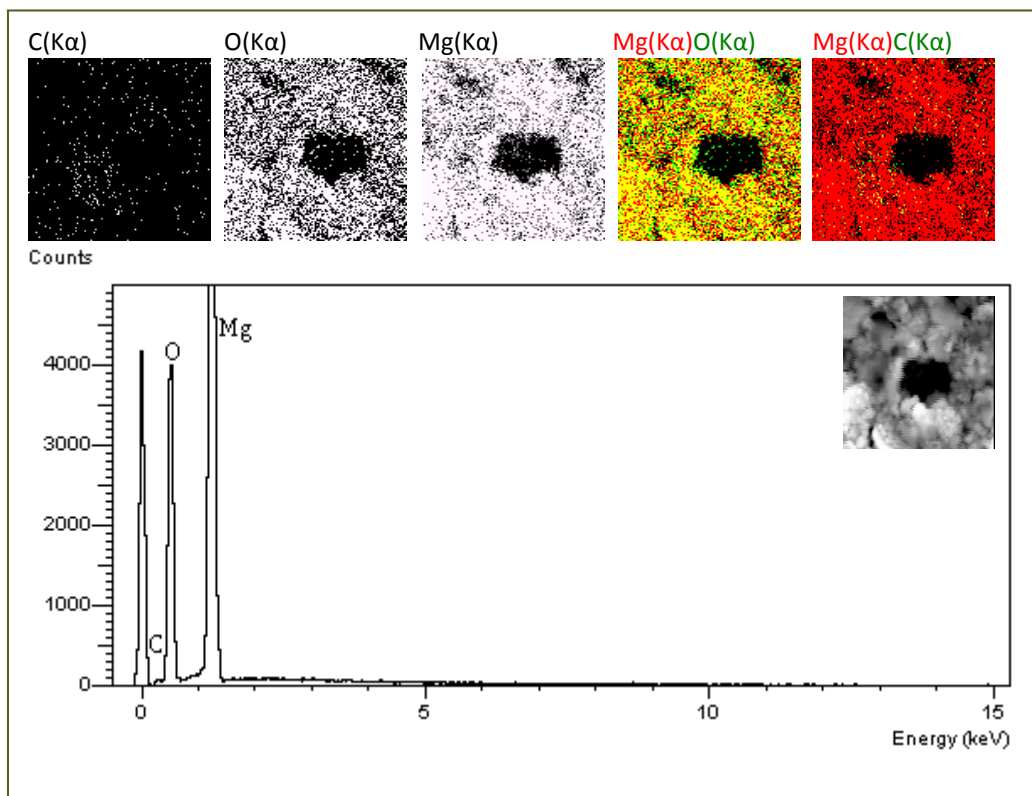


Se trató de establecer, al igual que se ha mostrado para el hierro y el potasio, el comportamiento del magnesio, calcio y sodio en la plataforma de grafito.

En el espectro de rayos X de la Figura 33 aparecen los picos de oxígeno y magnesio junto con un pico muy pequeño de carbono.

A su vez, observando las imágenes de SE, se hace evidente que la distribución espacial del magnesio y la del oxígeno coinciden en gran medida. Podría concluirse, de este modo, que en las condiciones establecidas, el magnesio se encuentra en la plataforma de grafito combinado con el oxígeno en forma de óxido.

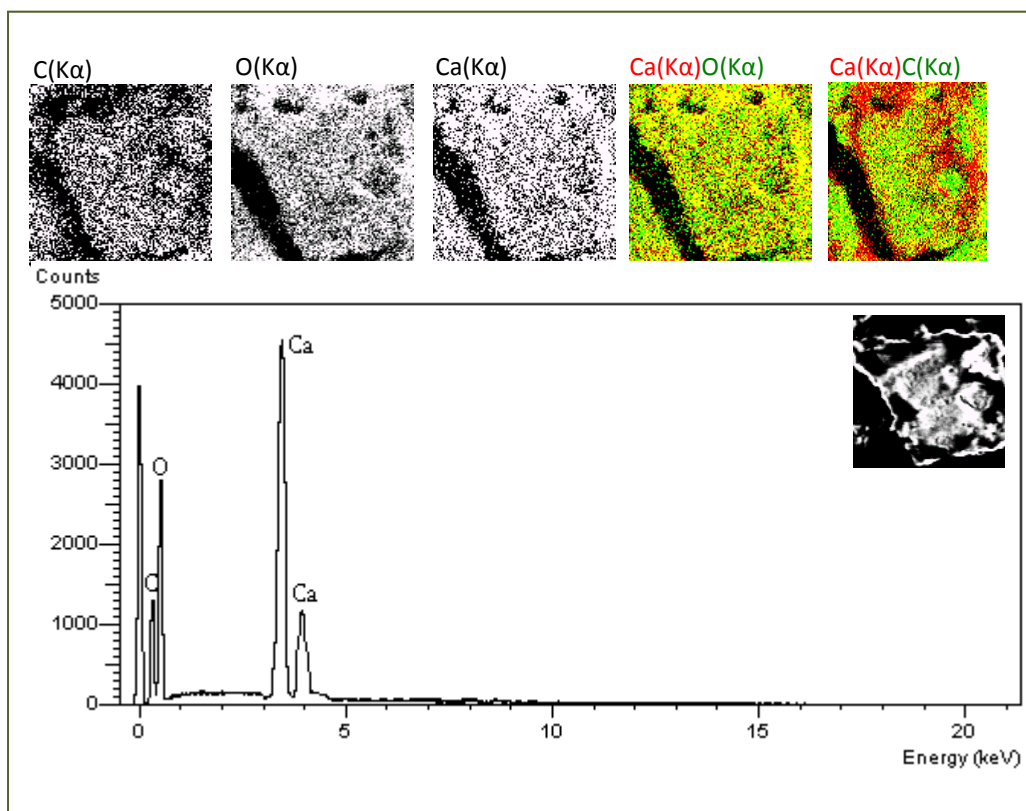
Figura 33. Distribución del Mg (200 μ g) en el residuo seco obtenido tras el calentamiento de la plataforma de grafito a 900 $^{\circ}$ C. x9000 aumentos. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X



La Figura 34 hace referencia a la presencia de calcio en la plataforma de grafito. El espectro de rayos X muestra que en la plataforma de grafito están presentes el calcio, el carbono y el oxígeno.

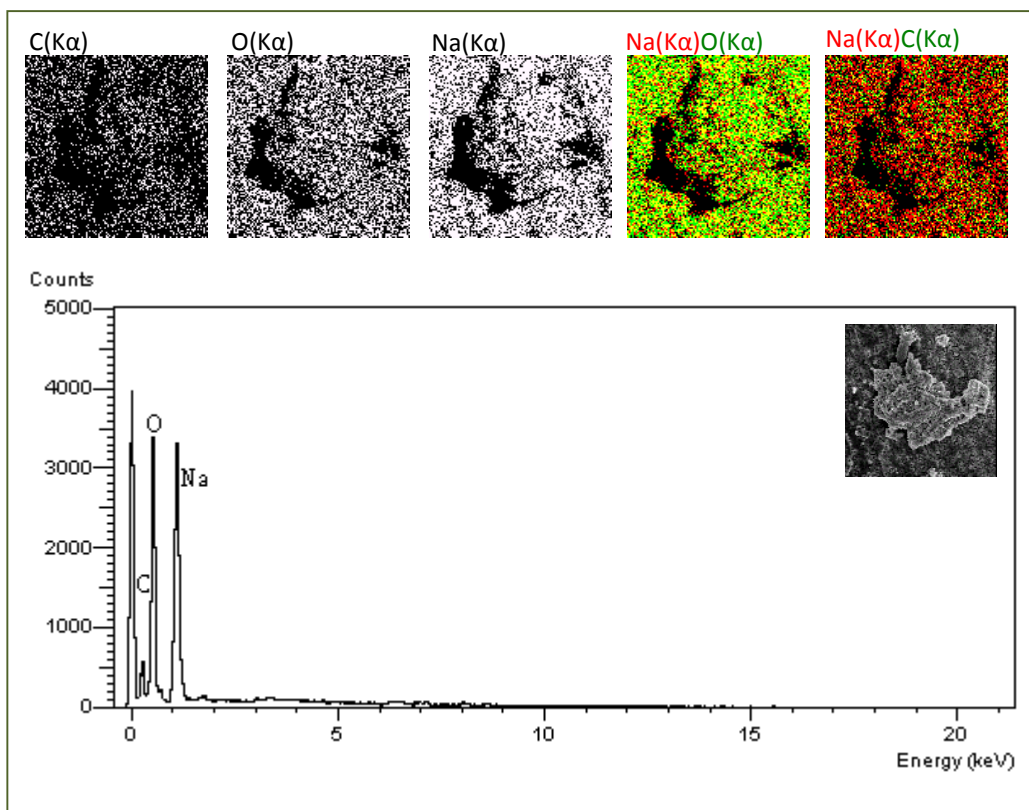
En las imágenes de electrones secundarios se observa una distribución superficial similar de las tres especies, carbono, oxígeno y calcio. Sin embargo, cuando se superponen las imágenes correspondientes al calcio y al oxígeno, se aprecia que ambas coinciden espacialmente, hecho que no sucede al combinar calcio y carbono. Se puede deducir, por tanto, que el calcio se encuentra en la plataforma de grafito formando un óxido.

Figura 34. Distribución del Ca (200 μg) en el residuo seco obtenido tras el calentamiento de la plataforma de grafito a 900 $^{\circ}\text{C}$. x4500 aumentos. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X



Finalmente se estudió el comportamiento químico del sodio en las condiciones dadas. En el espectro de rayos X de la Figura 35 se pone de manifiesto que los elementos que existen en la plataforma de grafito son carbono, oxígeno y sodio. La superposición de imágenes de electrones secundarios correspondientes a cada par de elementos demuestra que la distribución de sodio coincide con la del oxígeno.

Figura 35. Distribución del Na (200 μg) en el residuo seco obtenido tras el calentamiento de la plataforma de grafito a 900 $^{\circ}\text{C}$. x12000 aumentos. Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X



Por tanto, se puede afirmar que el metal se encuentra oxidado en la plataforma de grafito. La formación de este óxido puede parecer complicado; sin embargo, debido a las condiciones ambientales que se generan en el tubo de grafito durante la atomización

podría formarse parcialmente un óxido de sodio distribuido en partículas muy finas [Castro *et al.*, 2003].

Al superponer las imágenes de distribución correspondientes al Na y al C, se aprecia que no existe coincidencia espacial, por lo que se deduce que ambas especies no estarían combinadas bajo estas condiciones.

3.1.3. Puesta a punto de un método de determinación de plomo en cenizas volantes

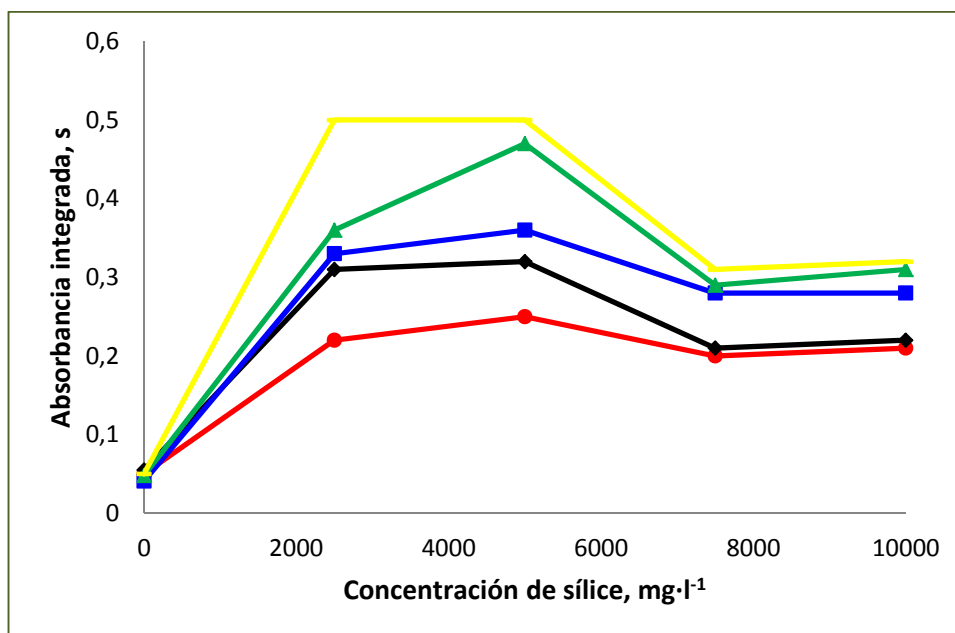
3.1.3.1. Preparación de la línea de calibrado

La línea de calibrado se preparó de varias formas. Se realizó una réplica de ceniza volante de carbón en el laboratorio, simulando su matriz considerando sólo los elementos mayoritarios, con el fin de poder utilizarla en la etapa de calibrado. Para ello, se tomó como referencia la composición de la ceniza certificada NIST SRM1633a. (Materiales y Métodos, *Apartado 2.2.2.*)

El primer paso antes de preparar la matriz fue la comprobación del efecto combinado de diversas concentraciones de silicio y aluminio, puesto que ambos son componentes principales de la ceniza volante.

En la Figura 36 se indica el efecto que la combinación de suspensiones de sílice, en concentraciones desde 0 a 10000 mg·l⁻¹ de silicio, con suspensiones de alúmina, en concentraciones desde 0 a 9000 mg·l⁻¹ de aluminio, tiene en las señales atómicas de plomo (50 µg·l⁻¹ de plomo en la muestra problema preparada).

Figura 36. Señal atómica del plomo cuando se emplean combinaciones sílice- alúmina como matriz de la ceniza. ■ 1000 ppm Al ■ 3000ppm Al ■ 5000 ppm Al ■ 7000ppm Al ■ 9000ppm Al



Dado que el porcentaje de sílice y alúmina en la ceniza es muy elevado, se eligió la combinación Si/Al que presentase las mayores concentraciones de estas especies, siempre teniendo en cuenta que en la señal de absorción atómica de plomo no aparecieran picos negativos debidos al aluminio ni retenciones de sílice en el tubo que originarían desdoblamiento del pico de absorción. De este modo, se seleccionó una relación Si/Al igual a 2/1, pero sin sobrepasar las cantidades de silicio y aluminio máximas permitidas deducidos en los epígrafes anteriores.

Para evaluar el efecto de la concentración del resto de los elementos mayoritarios presentes en la matriz (hierro, potasio, magnesio, calcio y sodio), se utilizaron las concentraciones presentes en la ceniza certificada NIST SRM1633a. (Materiales y Métodos. *Apartado 2.2.2.*).

Las concentraciones (indicadas en porcentaje en peso) añadidas a la relación sílice/alúmina determinada anteriormente aparecen en la Tabla 11.

Tabla 11. Contenido de los elementos mayoritarios constituyentes de la matriz construida (% en peso). Se excluyen los porcentajes de silicio y aluminio, ya indicados

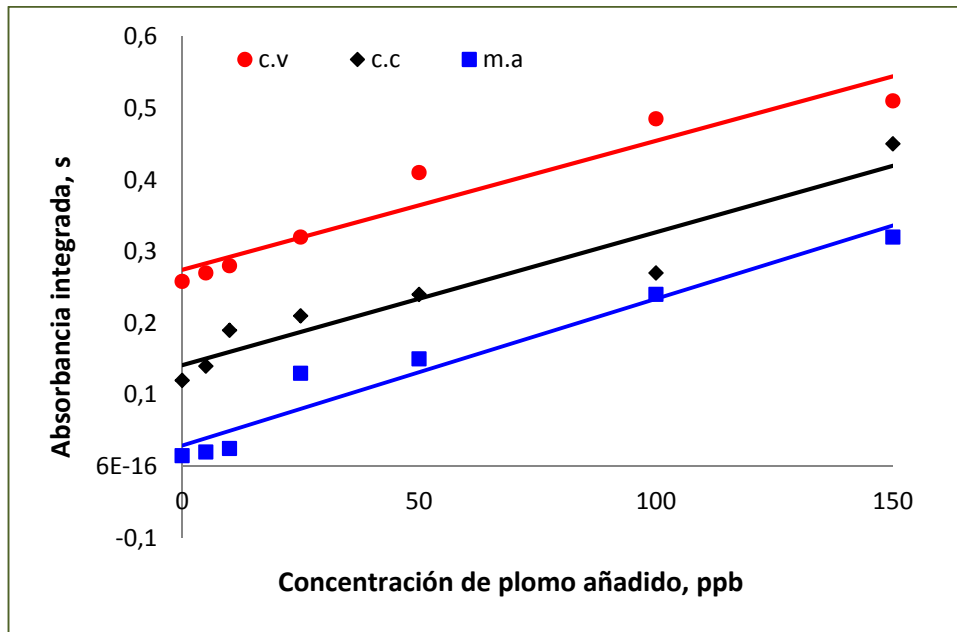
	% AÑADIDO A LA MATRIZ
Hierro	9.4
Potasio	1.88
Magnesio	0.455
Calcio	1.11
Sodio	0.17

Una vez diseñada y elaborada la matriz de la ceniza volante, se trató de determinar mediante ETAAS una serie de concentraciones crecientes de plomo (de 0 a 150 ppb de plomo), empleando como modificador químico torio (50 ppm), añadidas a distintos tipos de matrices:

- En $5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ de la ceniza volante empleada en este trabajo de investigación.
- En $5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ de la matriz artificial anteriormente descrita.
- En $5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ de la ceniza certificada NIST SRM1633a.

La Figura 37 muestra las señales analíticas obtenidas para los tres casos.

Figura 37. Señal atómica del Pb en: **c.v.:** ceniza volante, **c.c.:** ceniza certificada SRM 1633a y **m.a.:** matriz artificial. Todas ellas diluídas 1:40



Las tres series de puntos se ajustaron a tres líneas rectas. Las ecuaciones de las rectas en los tres casos estudiados son:

- $y = 0.0018x + 0.2744$ para c.v.
- $y = 0.0019x + 0.1414$ para c.c.
- $y = 0.002x + 0.2872$ para m.a.

Se llevó a cabo una evaluación estadística de la igualdad o no de las pendientes, aplicando el test *t de Student* a las tres líneas obtenidas. El estudio llevado a cabo permite afirmar que los valores de las tres pendientes son iguales estadísticamente hablando con un nivel de significación del 95%, lo que indica que la matriz no influye en la determinación de plomo.

Se ha calculado el intervalo de confianza de las pendientes a partir de la media aritmética y la desviación estándar:

$$\mu = 0.0019 \pm 0.0001 \quad \text{al 95\% de confianza, } t = 2.35$$

No obstante, se observó que el fondo difiere en cada caso, lo que sugiere también diferentes concentraciones nativas de plomo. Por lo tanto, la línea de calibrado seleccionada fue la obtenida con la matriz artificial.

3.1.3.2. Validación del método propuesto

Las líneas de calibrado se prepararon en las condiciones establecidas en este método. Como modificadores químicos se emplearon torio en disolución y una mezcla de torio en disolución y rodio como modificador permanente, comparando los resultados con ambos tipos de modificadores. La ceniza en suspensión se inyectó en la plataforma de grafito utilizando volúmenes de 10 μl .

La definición convencional de límite de detección (LOD) no se aplica exactamente a técnicas de muestras sólidas, por lo que se usa el término de “respuesta de masa cero” propuesta por Kürfurst, 1998.

Los límites de detección obtenidos se indican en la Tabla 12. Cuando se empleó torio en disolución el límite de detección fue de $0.17 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, y cuando se utilizó rodio junto con el torio fue de $0.25 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Los intervalos de trabajo lineal y las masas características, m_o , se incluyen también en la Tabla 12, con valores similares a los proporcionados para otras matrices

más simples. (Carrión *et al.*, 2003; Lima *et al.*, 2003; Pérez Cid *et al.*, 2002; Grinberg *et al.*, 2001).

Tabla 12. Figuras de mérito para los mejores modificadores. Parámetro analíticos

	Th	Rh-Th
Intervalo de trabajo lineal ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.8-90	1-100
LOD ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.17	0.25
m_o (pg)	18	27

Con el fin de validar el método propuesto, el estudio de determinación de plomo en cenizas volantes de carbón se desarrolló empleando dos cenizas volantes certificadas. Los resultados se incluyen en la Tabla 13. Los valores de plomo obtenidos en las muestras de ceniza certificada NIST SRM 1633a y NIST SRM 1633b resultaron similares a los valores certificados, lo que confirma la validez del método.

Tabla 13. Resultados analíticos para las muestras certificadas (media \pm s)

Muestra certificada	VALORES CERTIFICADOS ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	VALORES CALCULADOS ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
		Th	Rh-Th
NIST SRM 1633a	72.2 \pm 0.4	71.9 \pm 0.2	71.8 \pm 0.3
NIST SRM 1633b	68.2 \pm 1.4	68.0 \pm 0.3	68.4 \pm 0.3

El método propuesto se aplicó también al análisis de plomo en muestras naturales de cenizas volantes de carbón, procedentes del área de León. Los resultados analíticos, junto con los porcentajes de recuperación para las muestras certificadas, se incluyen en la Tabla 14.

Todas las concentraciones determinadas se encuentran dentro de los límites de confianza del 95% del valor certificado. La precisión, aplicando la técnica ETAAS para muestras sólidas en suspensión fue mejor del 4% para concentraciones de plomo de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ y $n = 7$.

Tabla 14. Resultados analíticos para las muestras naturales de ceniza volante de carbón (media \pm s, $n=7$). El contenido en plomo se determinó mediante ETAAS.

Nº muestra	CONTENIDO EN PLOMO ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	AÑADIDO ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	CALCULADO ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RECUPERACIÓN (%)
1	121 \pm 0.2	50	171.3 \pm 0.3	100.2
2	83 \pm 0.2	50	132.8 \pm 0.3	99.8
3	29 \pm 0.3	50	78.8 \pm 0.2	99.7

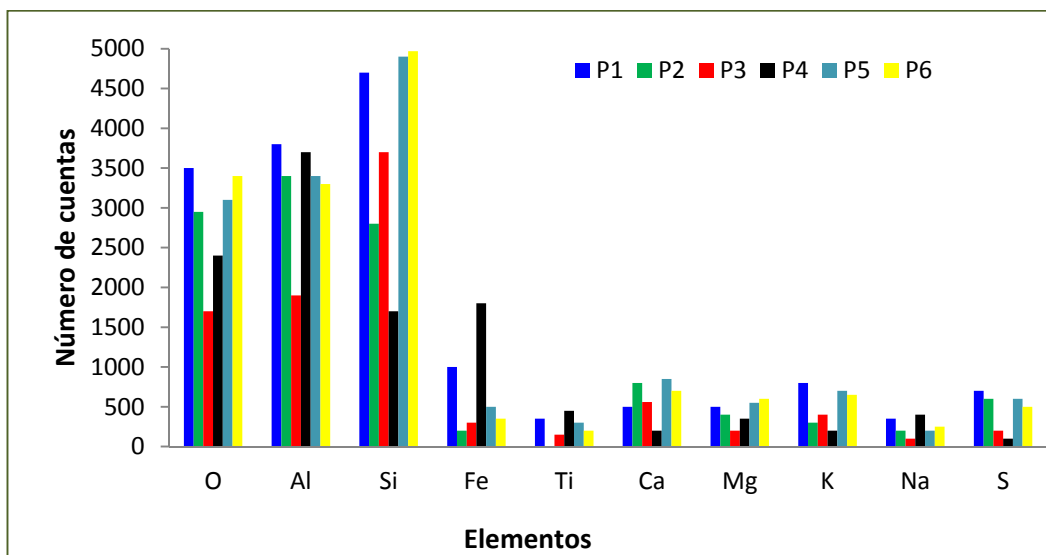
3.2. Empleo de cenizas volantes de carbón para la retención de plomo

3.2.1. Examen preliminar de las cenizas volantes

Antes de desarrollar un sistema de retención de plomo basado en el empleo de cenizas volantes, se llevó a cabo un examen preliminar de las características de este material (composición, tamaño y forma de las partículas, granulometría, etc).

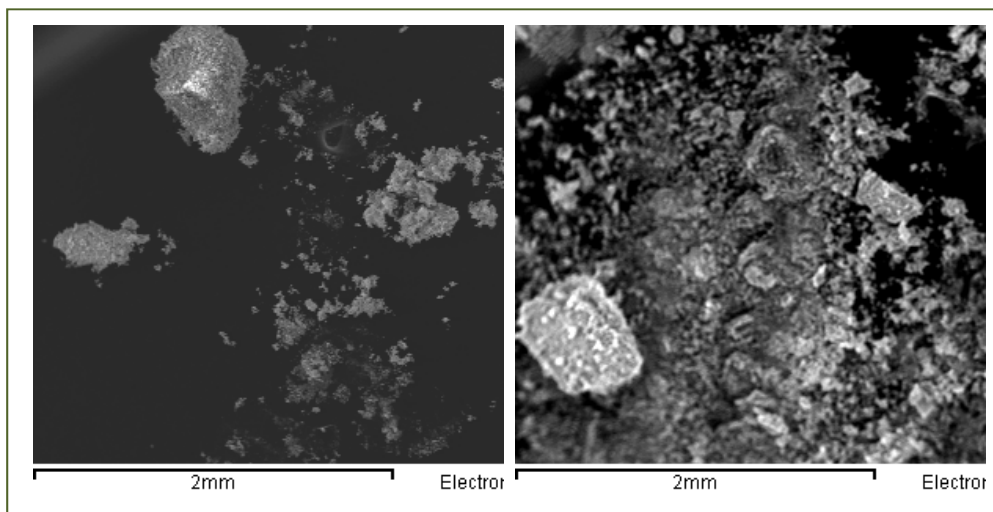
En primer lugar se estudiaron, mediante SEM/ED-XRS, seis cenizas volantes de distinta procedencia. Los elementos detectados de forma mayoritaria son silicio, aluminio, oxígeno, hierro, calcio, azufre, titanio, magnesio, potasio y sodio, en distinta proporción en función de la ceniza. La Figura 38 muestra la distribución de los elementos principales.

Figura 38. Distribución de los elementos principales en las cenizas volantes de carbón



Se aprecia que todas las cenizas poseen una concentración similar para la mayoría de los elementos presentes. Este trabajo de investigación se ha centrado en el estudio y acondicionamiento de una de ellas, la ceniza P1, correspondiente a hulla de Barruelo, cuyos contenidos en oxígeno, aluminio y silicio son mayores, asemejándose de esta forma más a la composición de las zeolitas empleadas en muchos estudios de retención. Las imágenes de electrones secundarios que aparecen en las Figuras 39.A, 39.B y 39.C han sido tomadas de distintas zonas de una muestra de esta ceniza.

Figura 39.A. Imágenes de electrones secundarios correspondientes a distintas zonas de una muestra de ceniza volante de carbón. Aumentos: X30



Estas imágenes, tomadas de una muestra de ceniza previamente triturada hasta obtener un tamaño relativamente homogéneo, permiten comprobar que el tamaño de las partículas se encuentra, por lo general, por debajo de 37 micras. La forma de las partículas es irregular, así como su superficie, y en ocasiones aparecen partículas más pequeñas asociadas a otras mayores. Se trató de enfocar partículas al azar para observar con más precisión la variedad existente entre ellas, como demuestra la Figura 39.B.

Figura 39.B. Imágenes SEM correspondientes a distintas partículas de ceniza volante de carbón.

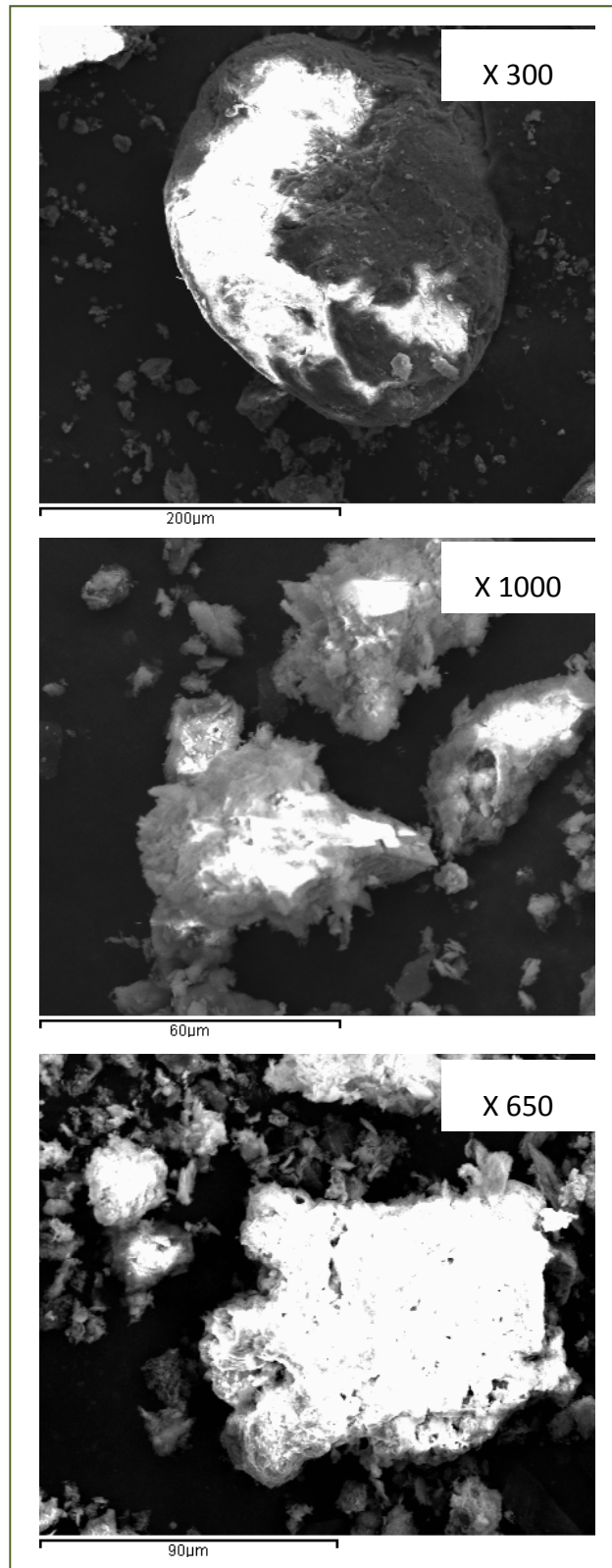
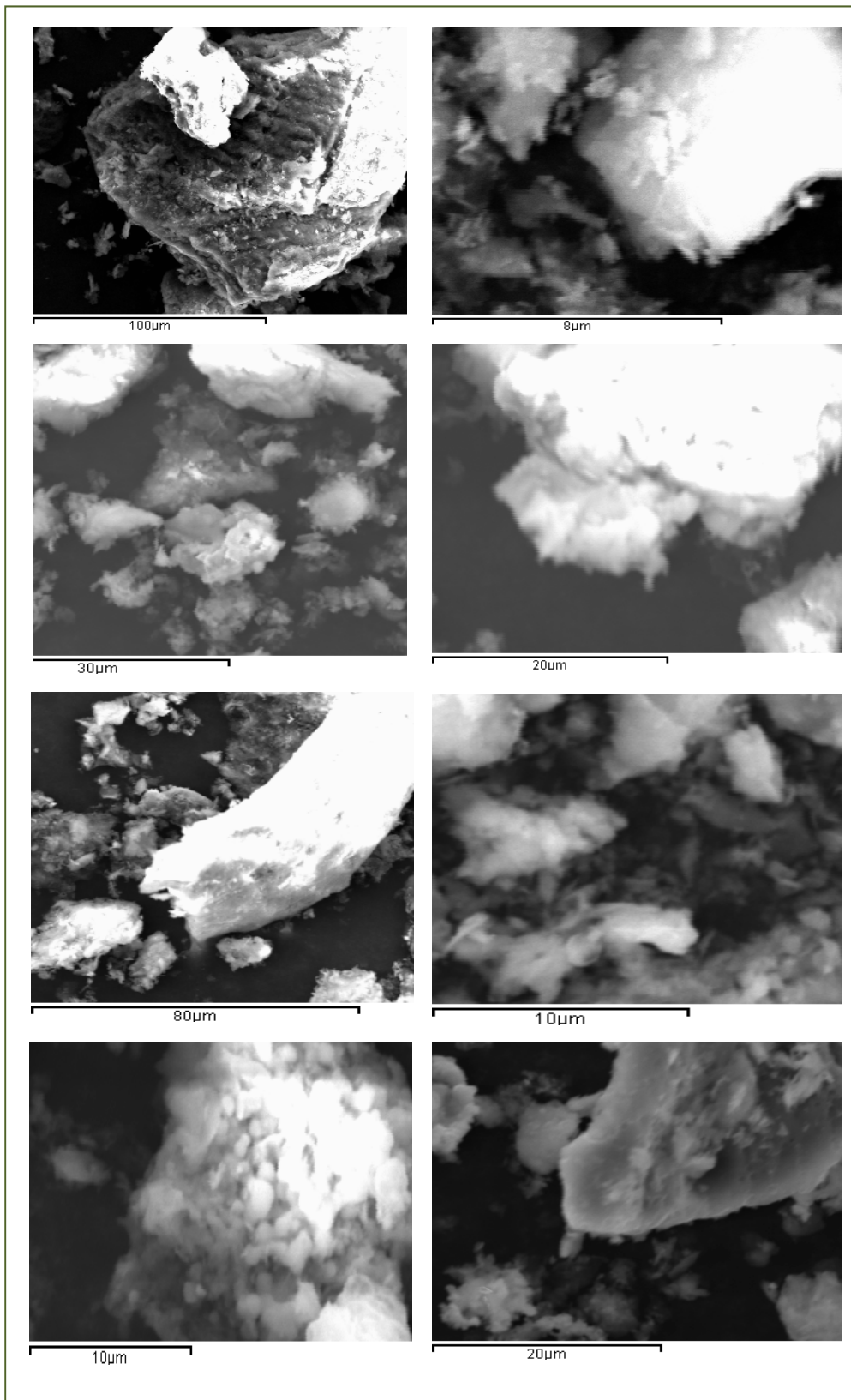


Figura 39.C. Imágenes SEM correspondientes a partículas de ceniza volante a mayor aumento



En estas imágenes se aprecia perfectamente la escasa uniformidad entre las partículas de ceniza, así como la gran porosidad que presentan sus superficies. La Figura 39.C pone de manifiesto claramente la amplitud del intervalo de tamaños existente entre las partículas.

Una vez realizado el estudio preliminar de la ceniza volante el trabajo se enfocó hacia su acondicionamiento con el fin de optimizar su capacidad de retención para el plomo.

3.2.2. Acondicionamiento previo de la ceniza volante

Uno de los objetivos de este estudio es utilizar cenizas volantes para que funcionen bien como extractantes para retener plomo de aguas residuales.

Por tanto, es imprescindible acondicionar previamente la ceniza, eliminando todo el material soluble que pudiera existir en ella y de este modo tratar de activar su superficie.

Para ello, la ceniza volante de carbón se trató con varios agentes de lavado, tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico e hidróxido sódico. Se emplearon distintas concentraciones de cada agente, controlando así el pH y el tiempo de contacto con la ceniza en agitación continua.

Una vez lavada la ceniza volante de carbón, ésta se utilizó para retener plomo de disoluciones acuosas, comprobando de esta forma la eficacia del tratamiento anterior. Para ello se puso en contacto la ceniza lavada con una disolución patrón de plomo de

concentraciones crecientes (de 0 a 200 ppb de plomo) durante veinte minutos, manteniendo la suspensión en agitación continua. Posteriormente se separó el sólido del sobrenadante por centrifugación. El sólido obtenido se lavó posteriormente varias veces con agua MilliQ y se resuspendió en una disolución de torio, de 50 ppm.

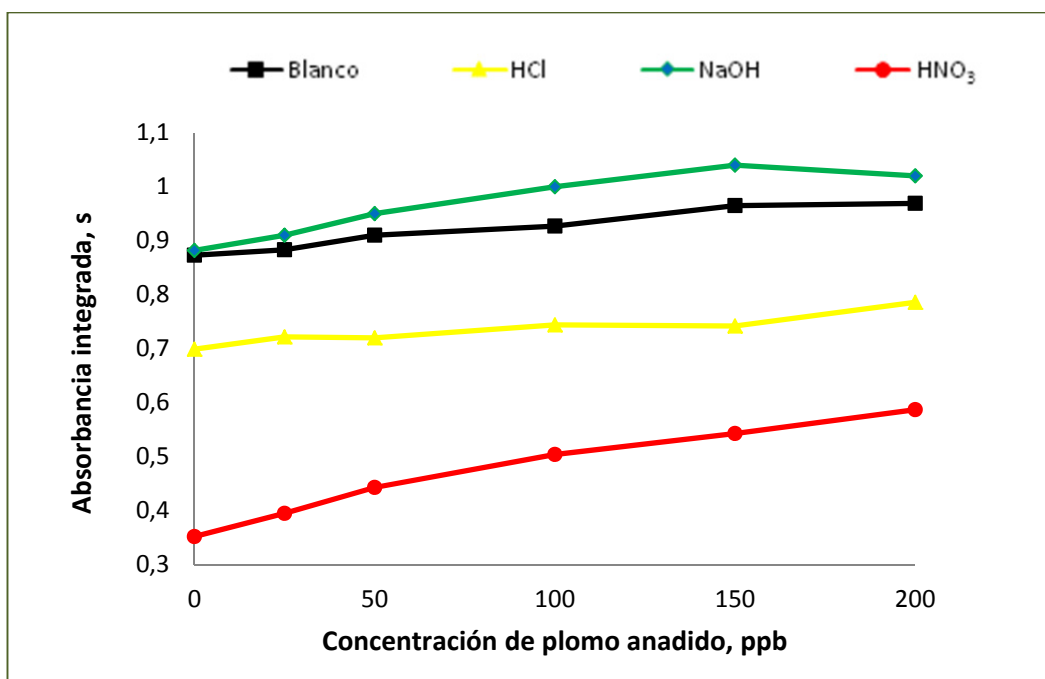
Se introdujeron manualmente 10 microlitros de esta suspensión en el tubo de grafito, depositándose sobre la plataforma de grafito. Así, mediante ETAAS, se determinó el plomo retenido por la ceniza volante de carbón previamente lavada.

En la Figura 40 podemos observar cómo varía la señal atómica del plomo y por tanto el contenido en plomo retenido, tras el lavado de la ceniza volante de carbón con los ácidos, HCl y HNO₃, y la base, NaOH, previamente a la puesta en contacto de la ceniza con el metal. Cuando la ceniza se trata con NaOH, se observa que la señal de absorción atómica del plomo es semejante a la señal obtenida con la ceniza sin tratar. Esto puede ser debido a que en presencia de hidróxidos alcalinos fuertes, el Pb²⁺ forma un precipitado que se disuelve en exceso de grupos hidroxilos, originando el anión plumbito [Burriel *et al.*, 1992], el cual no sería retenido. También puede deberse a que el NaOH no activa la superficie de la ceniza volante de carbón, y por tanto no es capaz de retener plomo, y por supuesto al efecto combinado de ambos procesos.

Cuando la ceniza se trata con HCl, la señal de absorción atómica de plomo disminuye con respecto a las dos anteriores: cabe suponer que se haya eliminado parte de la materia soluble y, por tanto, gran parte de la absorción de fondo.

Sin embargo, la señal de absorción de fondo más baja y, por tanto, la que podemos considerar más adecuada puesto que significa que se ha activado más posiblemente por eliminación de gran parte del contenido en materia soluble de la ceniza volante de carbón, es la que se obtiene tras haberla lavado con HNO_3 .

Figura 40. Absorción atómica del plomo retenido por la ceniza previamente tratada con disoluciones 1 M de agentes de lavado. Blanco: suspensión de ceniza sin lavar



Debido al carácter fuertemente oxidante del HNO_3 , la ceniza quedaría así limpia de materia orgánica. Por tanto, el efecto de lavado de los agentes estudiados, y en consecuencia su efectividad a la hora de limpiar y activar la ceniza, queda establecida del siguiente modo:



En la Figura 40 puede observarse la señal de fondo tan elevada que proporciona la matriz de la ceniza introducida en el atomizador. Dicha señal de fondo disminuye

considerablemente cuando la ceniza se lava con una disolución ácida, especialmente cuando se trata con ácido nítrico. No obstante, si comparamos las pendientes de todas las rectas, podemos observar que el mayor crecimiento relativo de la señal atómica con la concentración de plomo en la muestra original se obtiene también cuando la ceniza se trata con ácido nítrico.

La Tabla 15 incluye los valores de las pendientes de las rectas para cada uno de los tratamientos de lavado.

De la Tabla 15 deducimos que los mejores resultados, tanto si se hace referencia a la reducción de la señal de fondo como si se habla del incremento de la pendiente, se obtienen al lavar la ceniza con ácido nítrico 1 M.

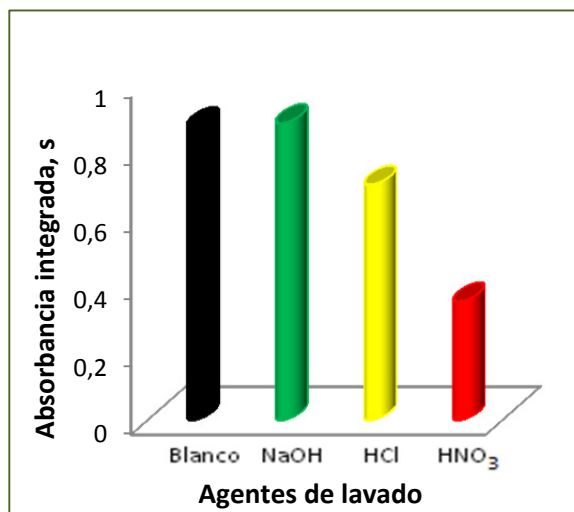
Tabla 15. Pendientes de la recta obtenidas mediante ETAAS. r^2 = Coeficiente de determinación

Tratamiento de lavado	PENDIENTE DE LA RECTA	r^2
Sin lavado	$0.00050 \pm 1 \cdot 10^{-5}$	0.9264
NaOH	$0.00070 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	0.9684
HCl	$0.00040 \pm 1 \cdot 10^{-5}$	0.9311
HNO₃	$0.00180 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	0.9691

La Figura 41 representa mediante un gráfico de barras las diferencias en la señal de fondo de la matriz de la ceniza cuando se emplean los distintos tratamientos de lavado, las cuales corresponden a las observadas en la Figura 40 para una concentración cero de plomo.

De esta figura también se deduce que un pH ácido es más eficaz que un pH básico a la hora de acondicionar la ceniza volante de carbón.

Figura 41. Señal de fondo de la matriz de la ceniza al emplear distintos tratamientos de lavado



Un vez que se ha determinado cuál es el mejor agente de lavado de la ceniza volante de carbón, se procedió a estudiar el efecto tanto del tiempo de lavado de la ceniza como del pH.

3.2.2.1. Efecto del tiempo de lavado de la ceniza volante

Se pusieron en contacto 150 mg de ceniza con 10 ml de disolución 1 M de los agentes de lavado anteriormente indicados, HCl, HNO₃ y NaOH, durante distintos intervalos de tiempo (1, 6, 12, 18 y 24 horas), en agitación constante.

Los resultados obtenidos se exponen en la Figura 42.

Para el caso del lavado con HCl (A), observamos que mantener la ceniza en contacto con el ácido durante una o seis horas proporciona resultados similares. Para tiempos superiores (doce, dieciocho y veinticuatro horas) se obtiene un aumento de la señal de absorción atómica de plomo, lo que implica un incremento en la retención de plomo.

En cuanto a la señal de fondo, se observa que el tiempo no tiene un efecto importante en la eliminación de la señal generada por la matriz de la ceniza.

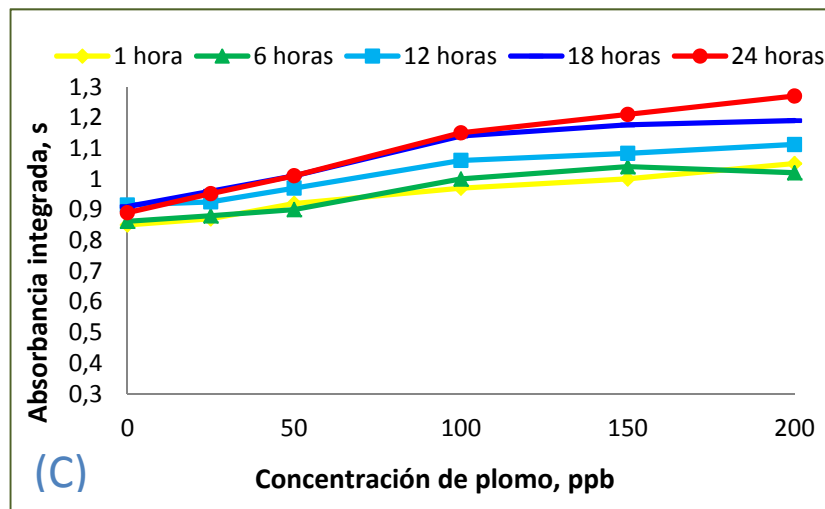
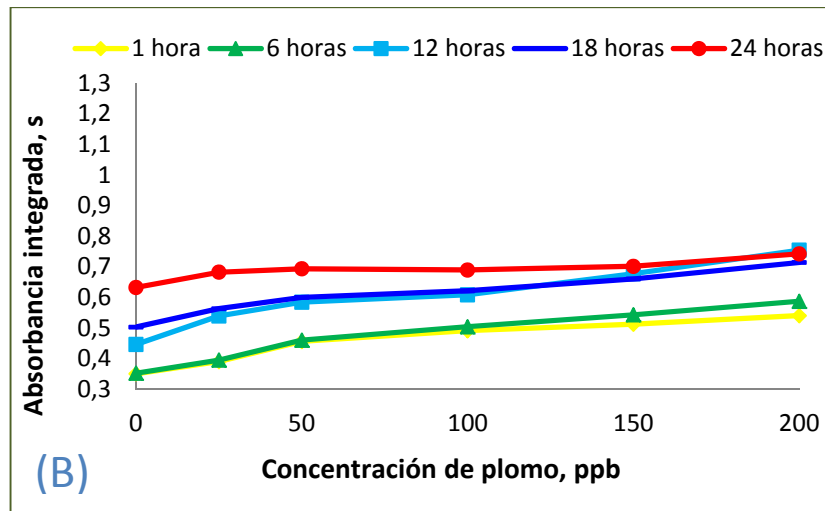
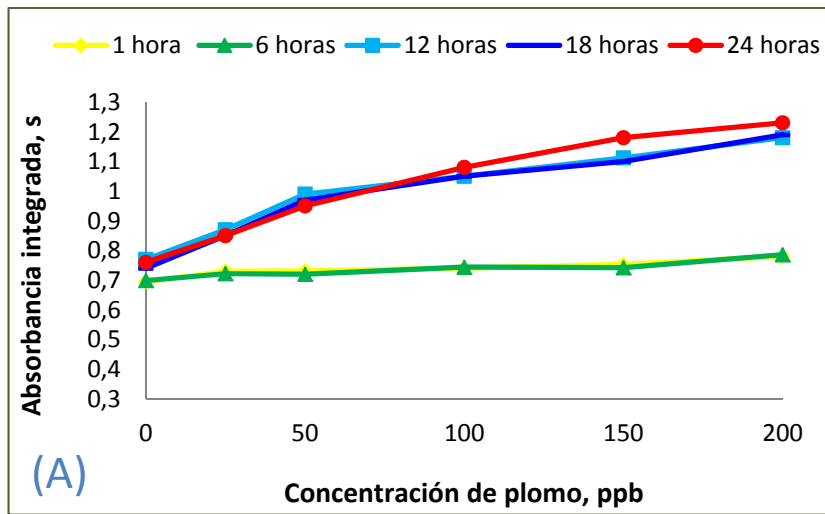
Por tanto, puede deducirse que, en el caso del lavado de la ceniza volante de carbón con HCl, tiempos elevados no mejoran la eliminación de la señal de fondo, pero sí incrementan la retención de plomo, lo cual puede ser debido a la activación de la superficie de la ceniza con el agente ácido. Por este motivo, se concluye que tiempos de lavado comprendidos entre doce y veinticuatro horas son los más convenientes para acondicionar la ceniza volante de carbón con HCl.

Cuando se lava la ceniza con HNO_3 (B), se obtiene nuevamente que la señal de fondo se reduce: esto se traduce en un lavado eficiente de la ceniza volante de carbón. Sin embargo, al contrario de lo que sucede en el caso del lavado con HCl, cuando la ceniza se trata con HNO_3 , la retención de plomo se ve favorecida por tiempos de lavado por debajo de 12 horas: para tiempos mayores la pendiente de la recta va siendo menor.

A pesar de esta diferencia en la retención de plomo en función del empleo de uno u otro ácido, en la Figuras 42.A y 42.B, en ambos casos la señal de fondo es menor con respecto al lavado con la disolución básica de NaOH.

El lavado de la ceniza con una base, NaOH, se representa en la Figura 42.C. se observa que la señal de fondo proporciona valores muy elevados para todo el intervalo de lavado, de una a veinticuatro horas.

Figura 42. Efecto del tiempo de lavado en la señal analítica de plomo. HCl (A), HNO₃ (B) y NaOH (C)



Por otra parte, se pone de manifiesto que la pendiente de las rectas va aumentando de forma proporcional al tiempo: para tiempos superiores a 12 horas la pendiente es mayor, por lo que consecuentemente se ha incrementado la retención de plomo con respecto a tiempos menores.

En la Tabla 16 se representan los valores de la pendiente de la recta, para cada intervalo de tiempo y cada tratamiento de lavado. Para cualquiera de las tres disoluciones, la señal de fondo más baja se obtiene con tiempos cortos de lavado (una hora).

En cuanto a la retención de plomo, ésta se incrementa cuando la ceniza volante se pone en contacto con HCl o NaOH durante veinticuatro horas, o con HNO₃ durante una hora.

Tabla 16. Pendientes de la recta obtenidas mediante ETAAS en función del tiempo de lavado y del agente extractante. r^2 = Coeficiente de determinación

Tratamiento de lavado		PENDIENTE DE LA RECTA	r^2
HCl	1 hora	$0.00040 \pm 1 \cdot 10^{-5}$	0.9311
	6 horas	$0.0004 \pm 1.6 \cdot 10^{-5}$	0.9401
	12 horas	$0.0020 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	0.9122
	18 horas	$0.0022 \pm 3.0 \cdot 10^{-4}$	0.9237
	24 horas	$0.0022 \pm 2.1 \cdot 10^{-4}$	0.9289
HNO ₃	1 hora	$0.00180 \pm 2.3 \cdot 10^{-5}$	0.9691
	6 horas	$0.0010 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	0.9503
	12 horas	$0.00090 \pm 4.0 \cdot 10^{-5}$	0.945
	18 horas	$0.00070 \pm 1 \cdot 10^{-5}$	0.9461
	24 horas	$0.00040 \pm 3 \cdot 10^{-5}$	0.9729
NaOH	1 hora	$0.00080 \pm 1.1 \cdot 10^{-5}$	0.9264
	6 horas	$0.00080 \pm 6.0 \cdot 10^{-5}$	0.8855
	12 horas	$0.00110 \pm 8 \cdot 10^{-5}$	0.9175
	18 horas	$0.0015 \pm 5.0 \cdot 10^{-4}$	0.9154
	24 horas	$0.0020 \pm 1.6 \cdot 10^{-4}$	0.9638

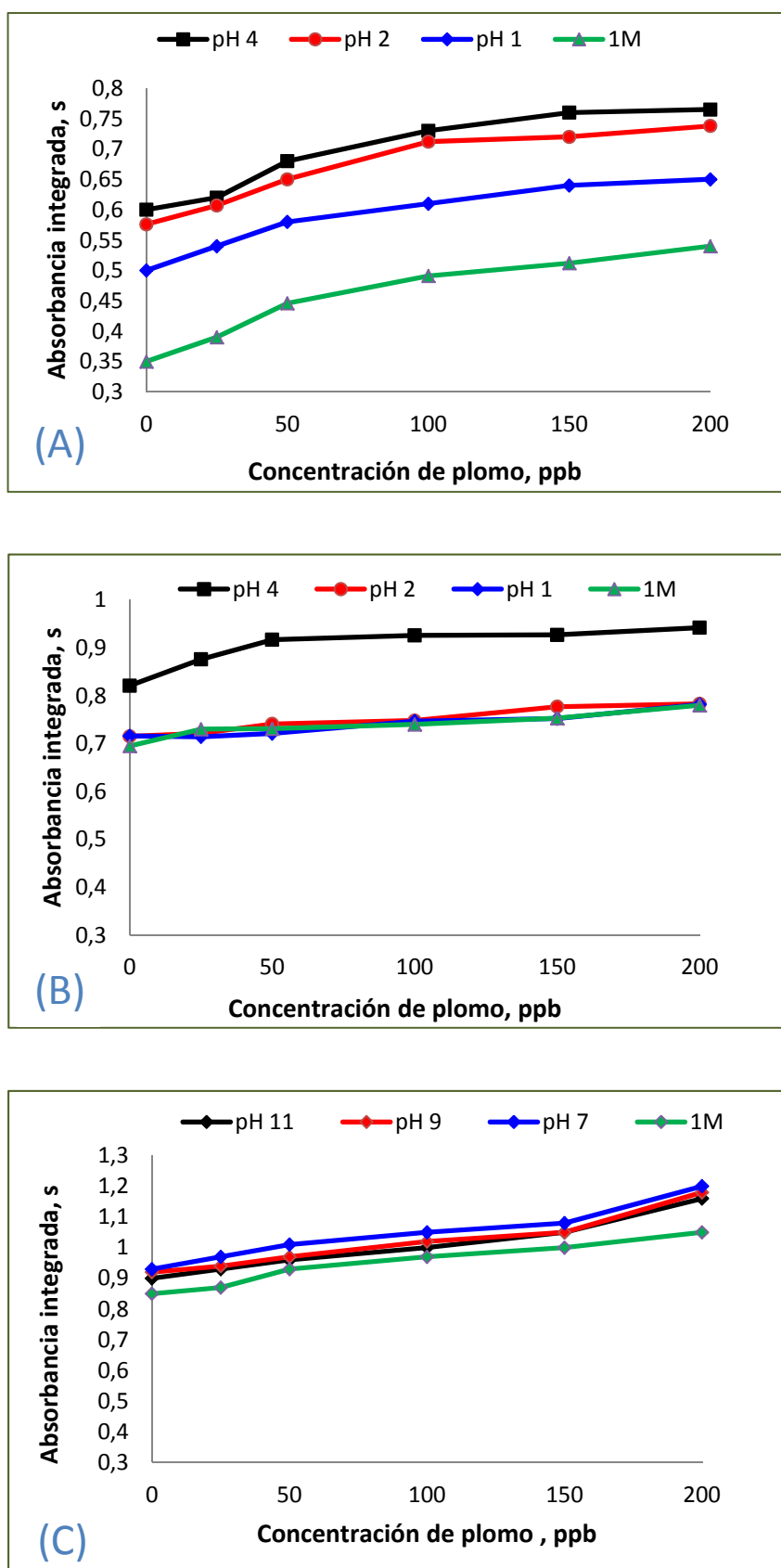
Se llega a la conclusión de que las condiciones óptimas de lavado para reducir la señal de fondo se consiguen empleando como agente de lavado una disolución 1 M de HNO_3 . Cuando empleamos este agente extractante, la retención de plomo se ve favorecida para tiempos cortos de lavado, en concreto una hora, ya que este intervalo de puesta en contacto ceniza-plomo proporciona la recta con mayor pendiente.

3.2.2.2. Efecto del pH en el lavado de la ceniza volante

Una vez que se ha determinado cómo actúan el ácido clorhídrico, el ácido nítrico y el hidróxido sódico en el lavado de la ceniza volante, y cuál es el tiempo de lavado óptimo, se estudió el efecto de la concentración de protones en la acción de los agentes de lavado.

Para ello, se pusieron en contacto 150 mg de la ceniza volante con 10 ml de disolución de ácido clorhídrico o de ácido nítrico, en su caso, a varias concentraciones: pH 4, pH 2, pH 1 y $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$. Para el NaOH, se puso en contacto la misma cantidad de ceniza con 10 ml de disolución de hidróxido sódico a las siguientes concentraciones: pH 7, pH 9, pH 11 y $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$. En los tres casos el tiempo de puesta en contacto fue de una hora. Los resultados aparecen representados en la Figura 43.

Figura 43. Efecto del pH en la señal analítica de plomo. HCl (A), HNO₃ (B) y NaOH (C)



En el caso del HCl (Figura 43.A) resulta evidente que el pH más alto (pH 4) proporciona la señal de absorción atómica de plomo más elevada. A medida que crece la concentración de protones la señal de fondo disminuye, lo que pone de manifiesto que tratamientos más ácidos (1 M HCl) favorecen la activación de la superficie de la ceniza volante. Empleando HNO₃ (Figura 43.B) el comportamiento descrito anteriormente se hace más obvio. También en esta ocasión, el lavado de la ceniza con 1 M HNO₃ favorece la eliminación de la señal de fondo, mientras que la señal analítica crece más rápidamente con la concentración de plomo. Finalmente, para el caso del NaOH (Figura 43.C) se observa que la variación del pH no es un factor influyente en la activación de la superficie de la ceniza volante de carbón.

Una vez conocido el efecto del pH en la señal atómica del plomo para cada uno de los agentes de lavado, se compararon globalmente las pendientes de la recta para cada tratamiento. En la Tabla 17 se incluyen los resultados.

Tabla 17. Pendientes de la recta obtenidas mediante ETAAS en función del pH. r^2 = Coeficiente de determinación

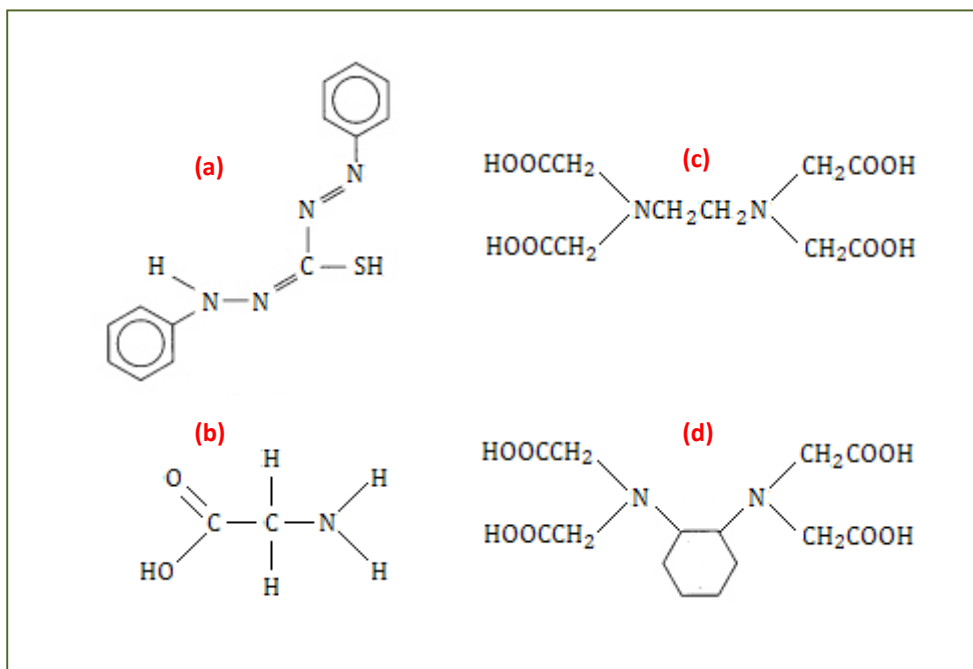
Tratamiento de lavado		PENDIENTE DE LA RECTA	r^2
HCl	pH 4	$0.00030 \pm 1 \cdot 10^{-5}$	0.9231
	pH 2	$0.00040 \pm 1 \cdot 10^{-5}$	0.8883
	pH 1	$0.00030 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	0.9604
	1 M	$0.00040 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	0.9464
HNO ₃	pH 4	$0.00170 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	0.9697
	pH 2	$0.0016 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	0.9558
	pH 1	$0.0017 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	0.9688
	1 M	$0.00180 \pm 1 \cdot 10^{-5}$	0.917
NaOH	pH 11	$0.00130 \pm 5 \cdot 10^{-5}$	0.9805
	pH 9	$0.00120 \pm 4 \cdot 10^{-5}$	0.9456
	pH 7	$0.00110 \pm 2 \cdot 10^{-5}$	0.9233
	1 M	$0.0009 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	0.9301

De este estudio se puede extraer la conclusión de que empleando concentraciones 1 M de los agentes de lavado se consigue reducir algo la señal de fondo, pero especialmente cuando se emplea 1 M HNO₃. Las pendientes, y por tanto la retención de plomo, es máxima cuando la ceniza se trata con disoluciones 1 M HNO₃.

3.2.2.3. Empleo de otros agentes de lavado

Para completar este estudio e intentar optimizar los resultados obtenidos en el apartado anterior, se llevó a cabo un tratamiento de la ceniza con otros agentes de lavado, entre los cuales se encuentran varios compuestos orgánicos: ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido ciclohexanodiaminotetraacético (CDTA), difeniltiocarbazona (ditizona) y glicina (Figura 44). También se empleó, con el mismo fin, el ácido ortofosfórico.

Figura 44. Compuestos orgánicos empleados en el lavado de la ceniza: Ditizona (a), glicina (b), EDTA (c) y CDTA (d)



Finalmente, se realizó el estudio utilizando ácido mercaptoacético y 2-mercaptoetanol.

En todos los casos, antes de ser tratada con estos agentes de lavado, la ceniza volante se lavó con una disolución 1 M de ácido nítrico, para lo cual se mantuvieron en contacto, en agitación continua, durante 1 hora.

Se trató de determinar, por tanto, si el uso combinado del HNO_3 y estos agentes de lavado favorecía la limpieza de la ceniza volante y se mejoraba la retención de plomo.

Para ello, se pusieron en contacto disoluciones de cada compuesto orgánico con la ceniza volante lavada con 1 M HNO_3 durante diversos periodos de tiempo: 1, 6, 12 y 24 horas, a pH 6. Posteriormente se llevó a cabo un estudio similar empleando ácido ortofosfórico, ácido mercaptoacético y 2-mercaptoetanol.

En todos los casos, la ceniza lavada con ácido nítrico y tratada posteriormente con los agentes mencionados anteriormente se puso en contacto con diversas disoluciones de plomo de concentración creciente.

En la Figura 45 se incluyen los resultados obtenidos utilizando disoluciones 0.01 M (Fig. 45.A) y 0.1 M (Fig. 45.B) de EDTA, CDTA, ditizona y glicina en el acondicionamiento de la ceniza, previamente tratada con disoluciones 1 M de HNO_3 durante una hora. El tiempo de contacto entre la ceniza volante y el compuesto orgánico fue en este caso de una hora.

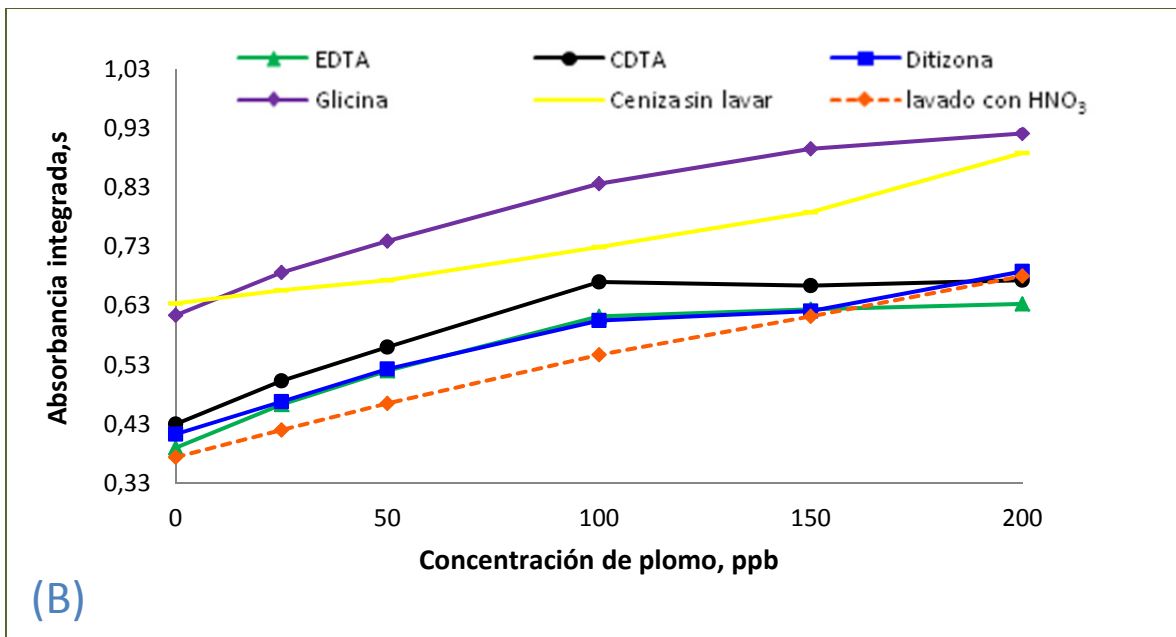
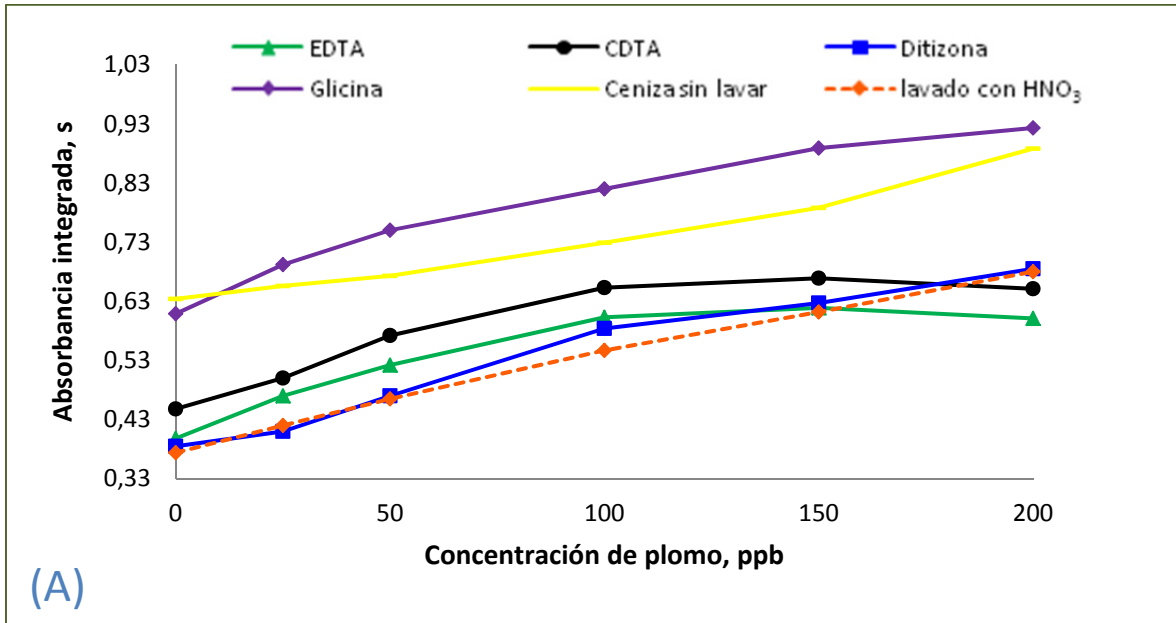
En primer lugar, la comparación de ambas figuras pone de manifiesto una gran similitud entre ellas. Esto significa que la concentración de los compuestos orgánicos, en el intervalo 0.01-0.1 M, no influye en su capacidad como agente de lavado y como activante de la superficie de la ceniza.

La tendencia de cada uno de los agentes empleados se mantiene independientemente de la concentración. Así, los resultados obtenidos para concentraciones 0.01 M, representados en la Figura 45.A, se pueden extrapolar a los que aparecen en la Figura 45.B (correspondiente a 0.1 M).

Se aprecia que la señal de fondo en los casos en los que se emplea un compuesto orgánico es mayor que cuando se utiliza sólo HNO_3 . La ditizona, empleada generalmente para eliminar trazas de plomo y otros metales mediante la formación de complejos hidrófobos con la mayoría de iones metálicos di y trivalentes, da lugar a una señal muy similar a la del EDTA, agente quelante de metales pesados, entre ellos el plomo. El empleo de otro agente quelante, el CDTA, incrementa la señal de fondo con respecto a los dos agentes anteriores, y da lugar a una pendiente de la recta más pequeña, lo cual implica una menor retención del plomo.

Para los casos de acondicionamiento de la ceniza volante con EDTA/CDTA, se observa que a medida que aumenta la concentración de la disolución de plomo añadida a la ceniza, la señal atómica de este metal se estabiliza en presencia de los dos complejantes. Para concentraciones de 0.1 M EDTA/CDTA o menores, la máxima cantidad de plomo retenido se alcanza utilizando disoluciones acuosas de plomo de 100 ppb.

Figura 45. Efecto de las disoluciones 0.01 M (A) y 0.1 M (B) de EDTA, CDTA, ditizona y glicina en el lavado de la ceniza durante una hora.



En el caso concreto de la glicina, se aprecia que el uso de este aminoácido con propiedades quelantes debido a sus grupos ácido y amino no favorece la activación y por tanto la retención de plomo en la ceniza volante de carbón, puesto que la pendiente

de la recta que proporciona es la menor de las cuatro estudiadas. Por otra parte, en presencia de este agente se genera la mayor señal de fondo. La Tabla 18 incluye los resultados obtenidos en este experimento.

Tabla 18. Pendientes de la recta obtenidas empleando distintos tratamientos con disoluciones 0.1 M de compuestos orgánicos, previo tratamiento con HNO_3 , r^2 = Coeficiente de determinación

Tratamiento de lavado	PENDIENTE DE LA RECTA	r^2
EDTA	$0.0015 \pm 1.5 \cdot 10^{-4}$	0.9442
CDTA	$0.0013 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	0.8983
Ditizona	$0.0014 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	0.9577
Glicina	$0.0012 \pm 1.3 \cdot 10^{-4}$	0.9347
Sólo HNO_3	$0.0015 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	0.9905

Se pone de manifiesto que el empleo de los compuestos orgánicos estudiados no mejora sustancialmente los resultados obtenidos con el lavado de la ceniza exclusivamente con HNO_3 : en estas condiciones se obtienen una menor señal de fondo y se incrementa la pendiente de la recta como consecuencia de una mayor retención de plomo.

Para comprobar el efecto del tiempo de lavado de la ceniza empleando los compuestos orgánicos anteriores (Figura 46), de nuevo se puso en contacto la ceniza volante, previamente tratada con HNO_3 1 M durante una hora, con disoluciones 0.01 M de los compuestos orgánicos a diversos tiempos de contacto. La ceniza se mantuvo en contacto con estos agentes durante una, seis, doce y veinticuatro horas, en agitación continua.

De la Figura 46 deducimos que para cualquiera de los cuatro compuestos orgánicos empleados, EDTA, CDTA, ditizona y glicina, el efecto del tiempo de lavado no

influye considerablemente en la señal analítica del plomo y, por tanto, en el acondicionamiento de la ceniza.

Observamos que las variaciones de la señal con respecto al tiempo (1, 6, 12 y 24 horas) son mínimas, a pesar de que se aprecia un ligero incremento de la señal de absorción atómica de plomo con el tiempo de lavado en todos los casos excepto para el tratamiento con glicina. Para esta situación, el tiempo de lavado disminuye la señal de plomo, de forma más clara cuanto mayor es la concentración de plomo añadida a la suspensión de ceniza volante acondicionada.

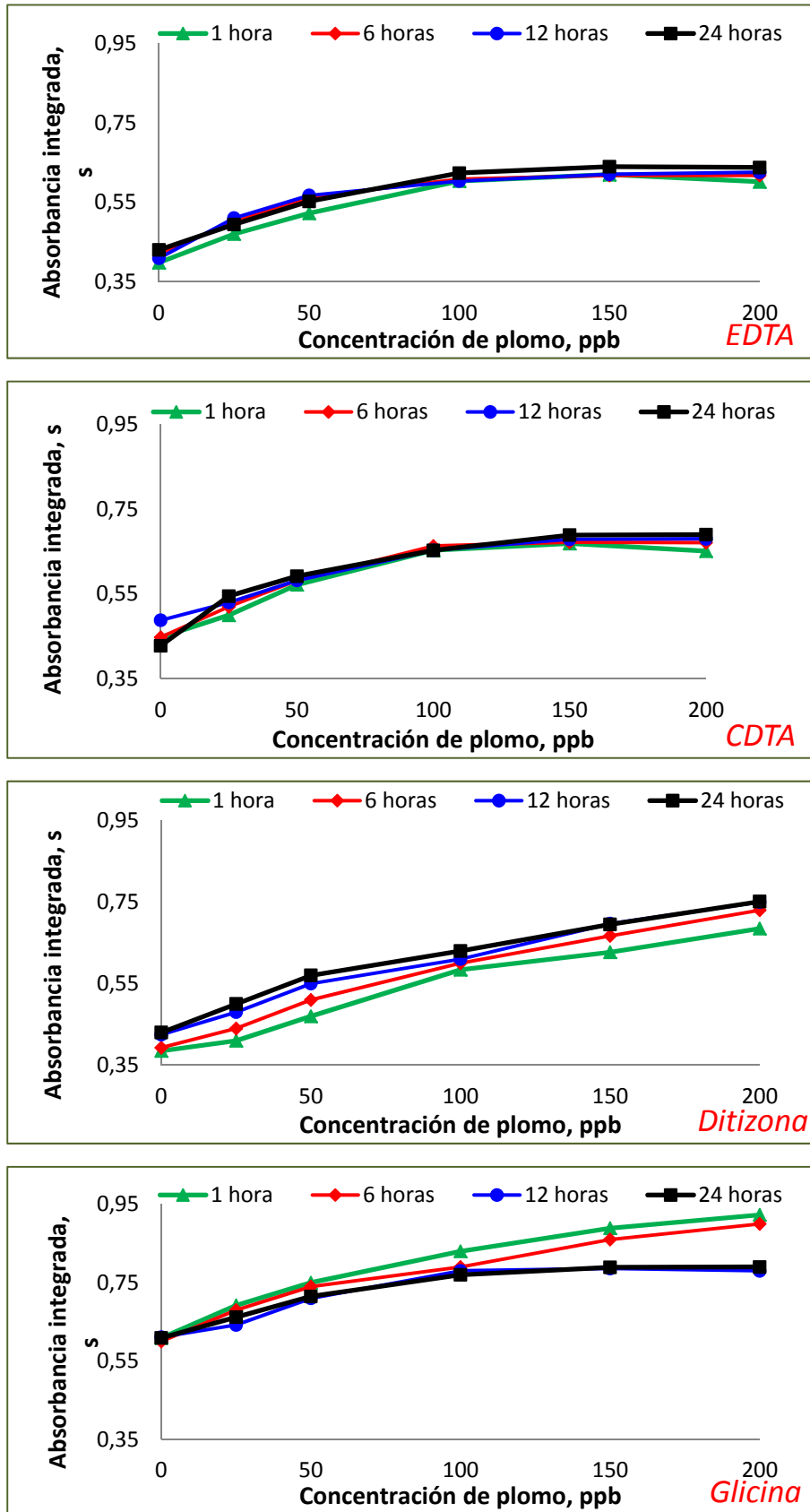


Figura 46. Efecto del tiempo de lavado de la ceniza. Concentración del compuesto orgánico: 0.01 M

Se concluye, de esta forma, que el empleo adicional de EDTA, CDTA, ditizona o glicina en el tratamiento con HNO_3 , no es eficaz a la hora de acondicionar la ceniza volante como extractante de plomo.

A continuación se evaluó el comportamiento del ácido fosfórico en el lavado de la ceniza volante. Se estudió tanto el efecto de la concentración como el efecto del tiempo de lavado.

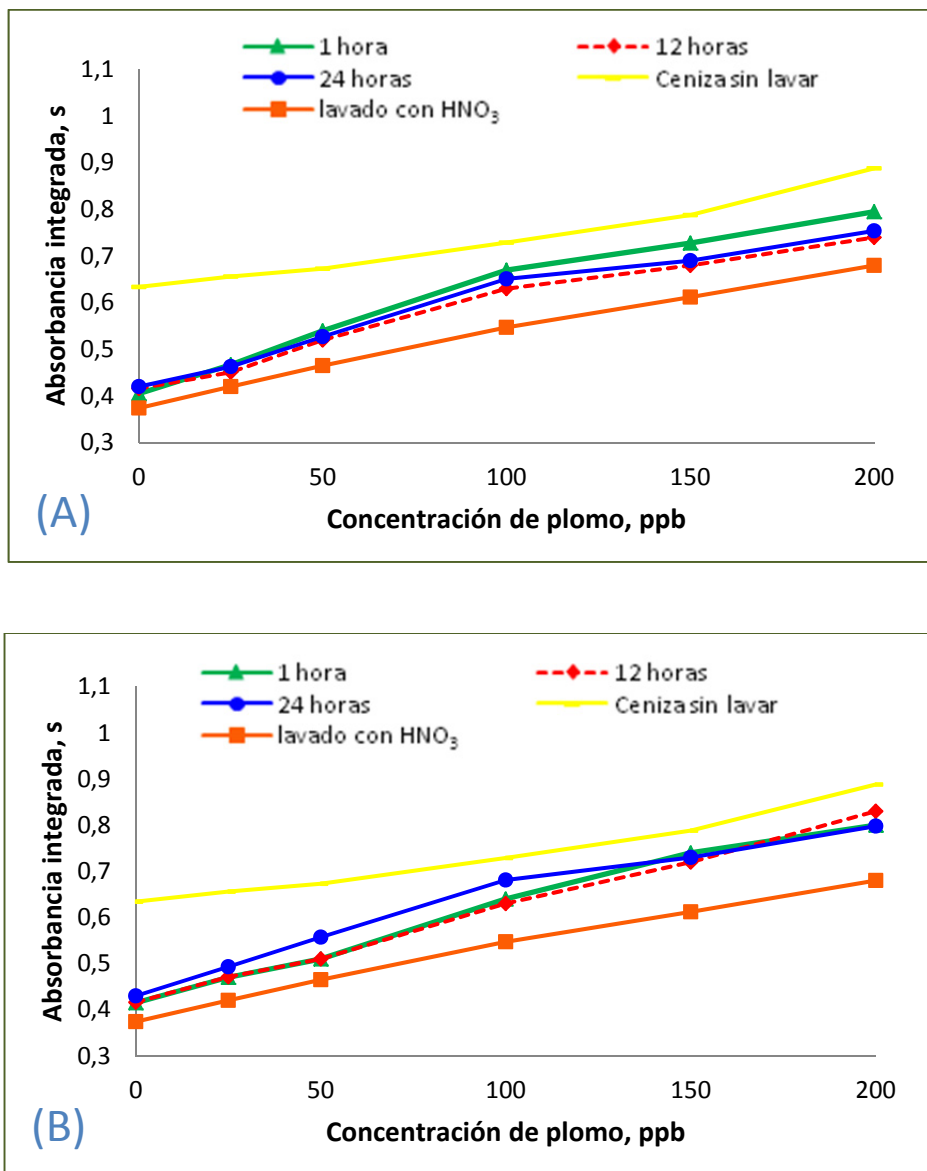
Los resultados se representan en la Figura 47.

Se pusieron en contacto disoluciones 0.01 M y 0.1 M de ácido fosfórico con la ceniza durante diversos intervalos de tiempo: 1, 6, 12 y 24 horas. La ceniza se trató de modo previo con una disolución 1 M de ácido nítrico durante una hora.

Comparando ambas figuras se puede deducir que la concentración de ácido fosfórico no influye de manera considerable en la señal analítica de plomo, al menos en el intervalo estudiado (0.01-0.1 M H_3PO_4).

Por otra parte, tanto la Figura 47.A como la Figura 47.B ponen de manifiesto que el empleo conjunto de los ácidos nítrico (puesto en contacto con la ceniza durante una hora) y fosfórico (añadido a la suspensión de ceniza de forma posterior al ácido nítrico, y durante diferentes tiempos de lavado, de una a veinticuatro horas) reduce sensiblemente la señal de fondo respecto a la ceniza sin tratar. Sin embargo, la señal de fondo más baja de plomo se consigue cuando la ceniza se lava exclusivamente con HNO_3 1 M durante una hora. Este mismo resultado se ha visto ya para los compuestos orgánicos anteriormente empleados.

Figura 47. Efecto del lavado de la ceniza con una disolución 0.01 M (A) y 0.1 M (B) de ácido fosfórico



En cuanto al efecto del tiempo de lavado con ácido fosfórico, los resultados representados en las gráficas anteriores ponen de manifiesto que éste no es un factor determinante a la hora de acondicionar la ceniza volante.

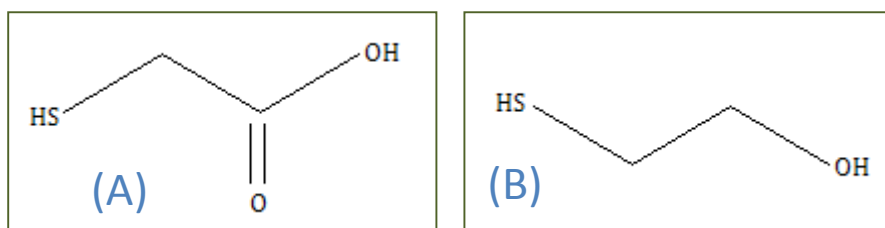
Finalmente, para completar los estudios acerca del acondicionamiento de la ceniza volante empleando diversos agentes de lavado adicionales al ácido nítrico, se

comprobó la eficacia de otros dos compuestos orgánicos, ácido mercaptoacético y 2-mercaptoetanol, como ligando bifuncionales.

El ácido mercaptoacético, cuya fórmula empírica es $C_2H_4O_2S$ es un compuesto orgánico que contiene un grupo tiol y un grupo carboxílico, mientras que el 2-mercaptoetanol, de fórmula empírica C_2H_6OS , contiene un grupo tiol y un grupo alcohol (Figura 48).

La presencia de varios los grupos funcionales en los extremos de la molécula los convierte en agentes quelantes muy apropiados para este tipo de estudios.

Figura 48. Ácido mercaptoacético (A) y 2-mercaptoetanol (B)



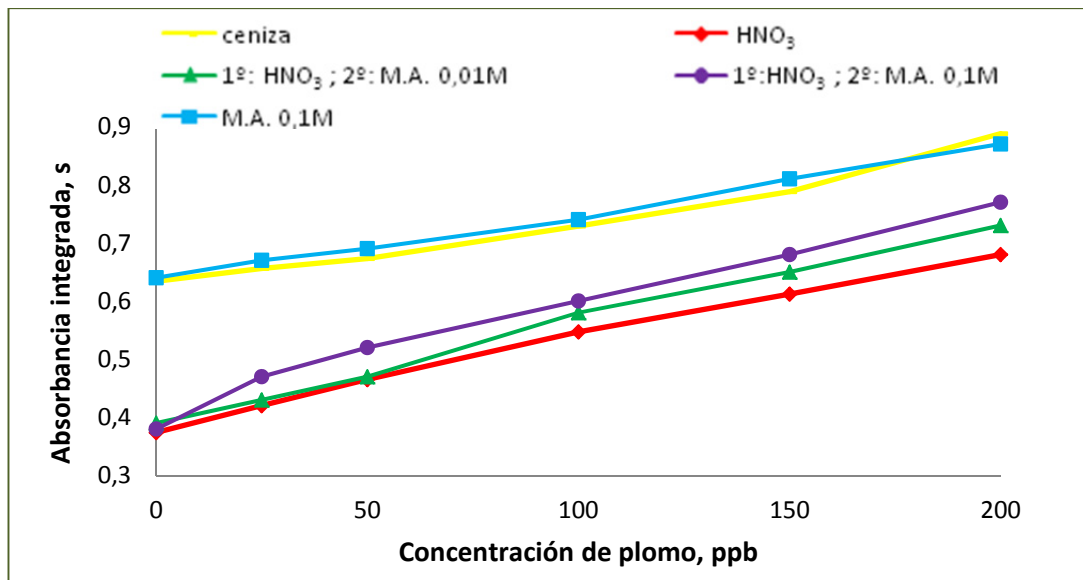
La forma de llevar a cabo los experimentos fue similar a las situaciones anteriores, aunque en esta ocasión se eliminó también, y de manera ocasional, la etapa previa de lavado con HNO_3 .

En la Figura 49 se representa la señal de absorción atómica del plomo retenido cuando se emplean disoluciones 0.01 y 0.1 M de ácido mercaptoacético junto con HNO_3 1 M para acondicionar la ceniza volante.

El tiempo de puesta en contacto para cada uno de ellos fue de una hora.

Se comparó esta señal con la obtenida cuando la ceniza se lava durante una hora con HNO₃ y con ácido mercaptoacético, ambos en solitario.

Figura 49. Señal analítica del plomo cuando se emplea ácido mercaptoacético para el lavado de la ceniza. Tiempo de lavado: 1 hora. M.A.: ácido mercaptoacético. Ceniza: ceniza volante sin tratar



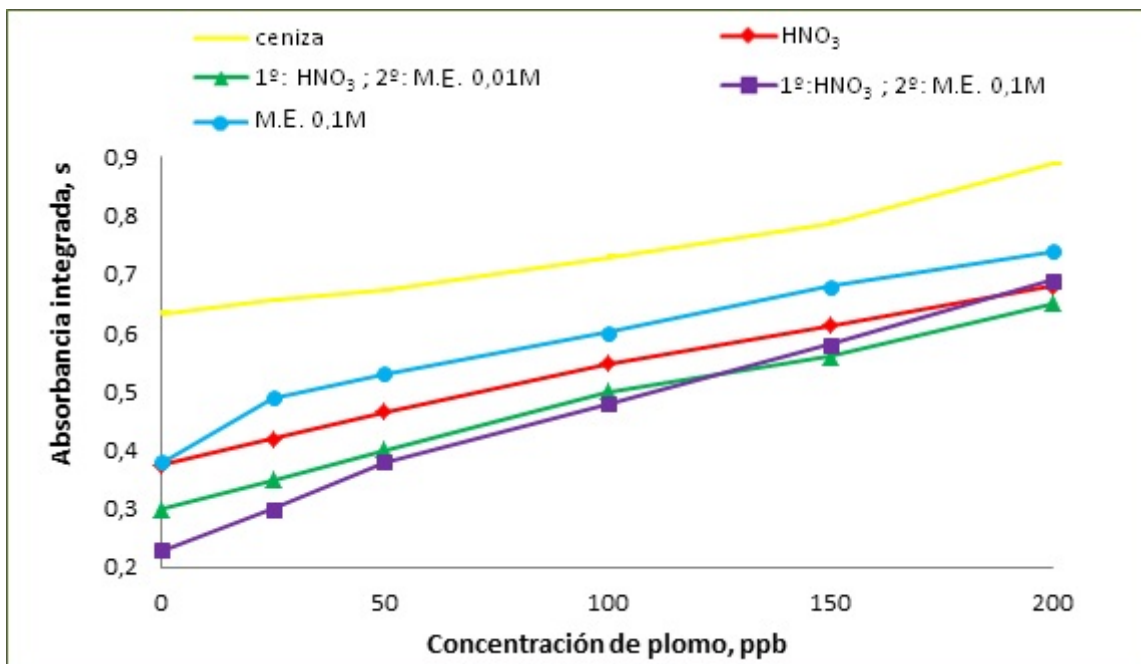
En esta figura aparecen las señales de plomo obtenidas al añadir concentraciones crecientes de plomo a la ceniza sin tratar (línea amarilla), a la ceniza lavada con HNO₃ 1 M (línea roja), a la ceniza tratada con ácido mercaptoacético 0.1 M (línea azul claro), a la ceniza tratada con ácido mercaptoacético 0.01 M, previamente lavada con ácido nítrico (línea verde) y a la ceniza tratada con ácido mercaptoacético 0.1 M, previamente lavada con ácido nítrico (línea morada). Como observamos, el efecto del ácido mercaptoacético sobre la matriz de la ceniza es muy pequeño, aunque mejora algo la retención de plomo respecto del caso en el que sólo se utiliza HNO₃. Comparando los resultados obtenidos cuando la ceniza se lavó con ácido nítrico y cuando se añadió el ácido mercaptoacético, podemos deducir que:

- En ausencia de plomo (punto cero del eje de las abscisas), el valor de la señal de fondo es similar en presencia o ausencia de ácido mercaptoacético, por lo que podemos deducir que el ácido mercaptoacético por sí solo no mejora el proceso de lavado de la ceniza, al menos bajo las condiciones empleadas.
- No obstante, en presencia de plomo se observa que el compuesto orgánico aumenta la señal del plomo.

Por lo tanto, cabe pensar que el hecho de que la ceniza se mantenga en contacto con el ácido mercaptoacético durante una hora, es insuficiente para que su superficie se active. Por otra parte, la Figura 49 pone de manifiesto que si la ceniza no se lava con ácido nítrico, aun siendo lavada con ácido mercaptoacético, la señal de fondo no disminuye y por tanto, no se acondiciona eficazmente la ceniza volante de carbón. Los mismos estudios se realizaron para el 2-mercaptoetanol (Figura 50).

En la Figura 50 se representa, de forma análoga a lo que se observa en la Figura 49, la señal de plomo correspondiente a la ceniza sin tratar (línea amarilla), a la ceniza lavada con HNO_3 1 M (línea roja), a la ceniza tratada con 2-mercaptoetanol 0.1 M (línea azul claro), a la ceniza tratada con 2-mercaptoetanol 0.01 M, previamente lavada con ácido nítrico (línea verde) y a la ceniza tratada con 2-mercaptoetanol 0.1 M, previamente lavada con ácido nítrico (línea morada). Observamos que, en efecto, la señal del plomo fue más baja cuando se lavó la ceniza con ambos agentes, ácido nítrico y 2-mercaptoetanol. Sin embargo, cuando sólo se empleó el compuesto orgánico la señal de fondo fue mayor que en el caso en el que se empleó ácido nítrico, por lo que cabe deducir que no es tan buen agente de lavado como este último.

Figura 50. Señal analítica del plomo cuando se emplea 2-mercaptoetanol para el lavado de la ceniza. Tiempo de lavado: 1 hora. M.E.: 2-mercaptoetanol. Ceniza: ceniza volante sin tratar



De este modo, en este apartado se confirma que, como ya se expuso anteriormente, para acondicionar la ceniza volante de carbón se recomienda el empleo de HNO₃ 1 M, puesto en contacto con la suspensión durante una hora. No obstante, como con el tratamiento en el que se utiliza ácido mercaptoacético y 2-mercaptoetanol, la retención de plomo mejora, puesto que las pendientes de la rectas son mayores en estos casos, se estudió más detenidamente el empleo de estos dos ligandos. Para ello, se utilizaron estos dos compuestos para llevar a cabo un procedimiento de funcionalización de la ceniza volante con el fin de incrementar sus posibilidades de retención.

3.2.3. Funcionalización de la ceniza

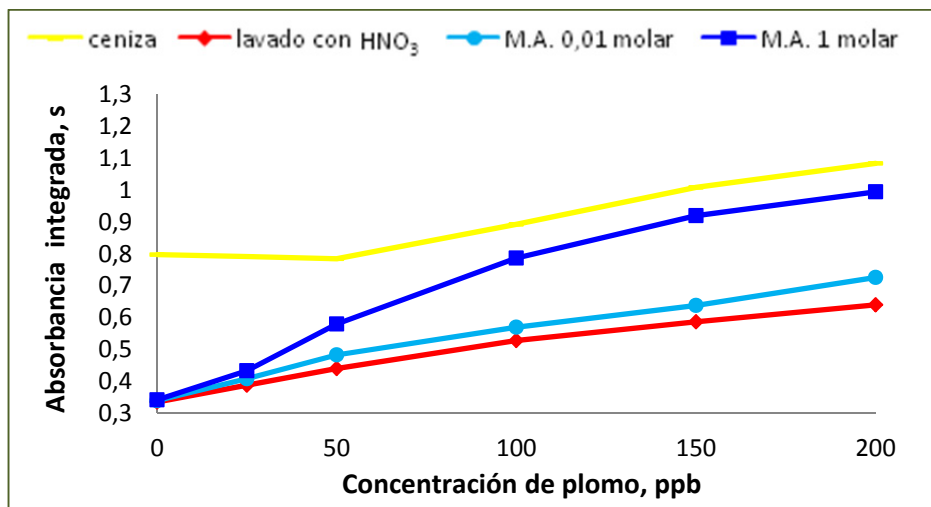
Según la bibliografía publicada al respecto, como se expuso en la Introducción de este trabajo de investigación, el proceso de funcionalización de material particulado suele ser un procedimiento eficaz para aumentar su capacidad de retención.

En este trabajo de investigación se han empleado los dos compuestos orgánicos mencionados anteriormente, el ácido mercaptoacético y el 2-mercaptoetanol para funcionalizar la ceniza volante.

3.2.3.1. Ácido mercaptoacético: mecanismo de unión a la ceniza y al plomo

En primer lugar se lavaron 50 mg de ceniza volante con ácido nítrico 1 M durante una hora. Posteriormente, la ceniza volante se funcionalizó con ácido mercaptoacético, para lo cual se mantuvo en contacto la ceniza lavada con distintas concentraciones de dicho ligando en un baño de ultrasonidos durante 24 horas. Una vez separada la ceniza y secada, se suspendió en varias disoluciones acuosas de plomo de distintas concentraciones para evaluar la eficacia en la fijación del ligando y en consecuencia el proceso de retención, determinando el contenido de plomo en la ceniza volante mediante ETAAS e introduciendo la ceniza en forma de suspensión. La Figura 51 pone de manifiesto la cantidad de plomo retenido utilizando distintas concentraciones de ligando orgánico y variando la concentración de plomo.

Figura 51. Efecto del ácido mercaptoacético (M.A.) en la retención de plomo. Tiempo de lavado con HNO₃ 1 M: 1 hora. Tiempo de funcionalización: 24 horas. Ceniza: ceniza volante sin tratar

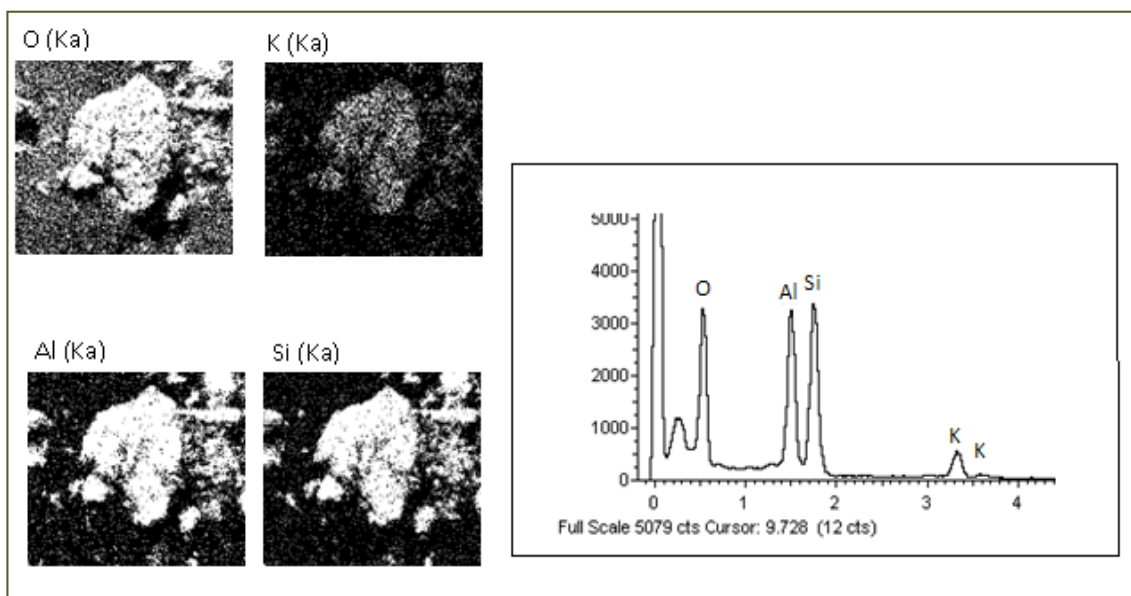


En esta figura se pone de manifiesto que el proceso de funcionalización de la ceniza proporciona valores de la absorbancia integrada mayores que en el caso de la ceniza lavada con ácido nítrico. Se observa que inicialmente, cuando no se añade plomo a la ceniza, las señales de fondo obtenidas con y sin ligando orgánico son prácticamente idénticas. Sin embargo, la pendiente de la recta es mayor en presencia del ligando: esto conduce a pensar que la retención de plomo por la ceniza volante se ha incrementado, como consecuencia de haberse fijado a la ceniza una cantidad mayor de ligando orgánico.

Comparando las dos concentraciones de ácido mercaptoacético empleadas, 0.01 y 1 M, se aprecia que mayores concentraciones del ligando suponen una señal de absorción de plomo más alta y, por tanto, una mayor retención de plomo. Esto se explica teniendo en cuenta que cuanto mayor es la concentración de ligando mayor es el número de grupos funcionales disponibles tanto para unirse a la ceniza como para retener los iones plomo presentes en la disolución.

Para evaluar el tipo de unión del ligando a la ceniza y al plomo, se realizó un estudio mediante SEM/ED-XRS. En las Figuras 52 y 53 se muestran, respectivamente, los espectros de Rayos X y las imágenes de electrones secundarios correspondientes a una ceniza sin modificar, lavada exclusivamente con ácido nítrico, y otra ceniza funcionalizada con ácido mercaptoacético 1 M. Ambas cenizas fueron puestas en contacto posteriormente con una disolución 100 ppb de plomo.

Figura 52. Ceniza lavada con HNO_3 1 M en la que se han añadido 100 ppb de plomo. x1500 aumentos

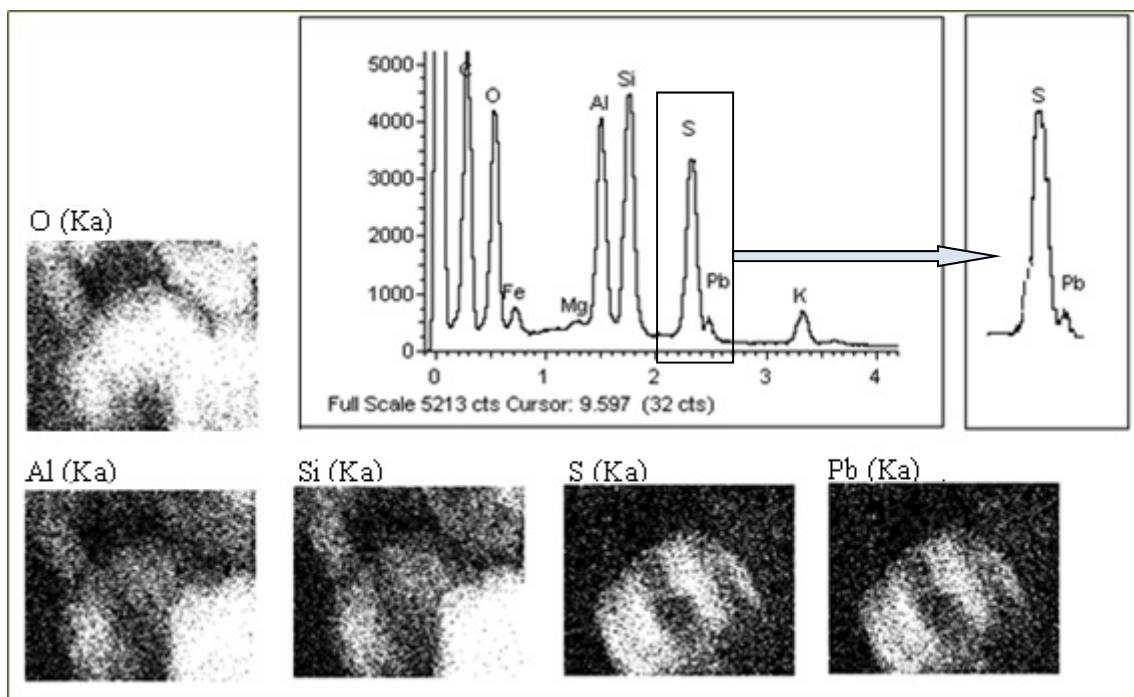


En primer lugar se estudió el mecanismo de unión entre el ligando y la ceniza: en el espectro de rayos X de la Figura 52 se observa que después de lavar la ceniza con ácido nítrico, los picos que aparecen corresponden al oxígeno, aluminio, silicio y potasio, de donde se deduce que su composición queda limitada a una matriz de óxidos de aluminio y silicio, básicamente.

La coincidencia espacial de estos cuatro elementos en las imágenes de electrones secundarios refuerza esta afirmación.

El espectro de rayos X de la Figura 53 muestra un pico intenso debido al azufre, lo que pone de manifiesto la presencia de ácido mercaptoacético. En este caso, el espectro de rayos X presenta un pico intenso de azufre, cuya procedencia se debe exclusivamente a los grupos tiol del ligando. La distribución espacial del azufre coincide con la del resto de elementos presentes en la matriz de la ceniza, por lo que se podría afirmar que el ligando queda distribuido por toda la superficie.

Figura 53. Ceniza lavada con HNO_3 1 M en la que se han añadido 100 ppb de plomo, previamente funcionalizada con ácido mercaptoacético 1 M. x1000 aumentos



Por otra parte, en cuanto a la retención de plomo, es evidente que en presencia de ligando se ve favorecida, puesto que en la Figura 53 aparece el pico correspondiente al plomo, el cual no aparece en la Figura 52 correspondiente a la ceniza sin funcionalizar.

Las imágenes de electrones secundarios muestran coincidencia espacial entre el plomo y el azufre, por lo que cabe pensar que el plomo ha quedado retenido en la superficie de la ceniza a través del azufre del ligando, por el que tiene gran afinidad. De esta forma, quedaría probado, por tanto, que el plomo es retenido por los grupos funcionales del ácido mercaptoacético.

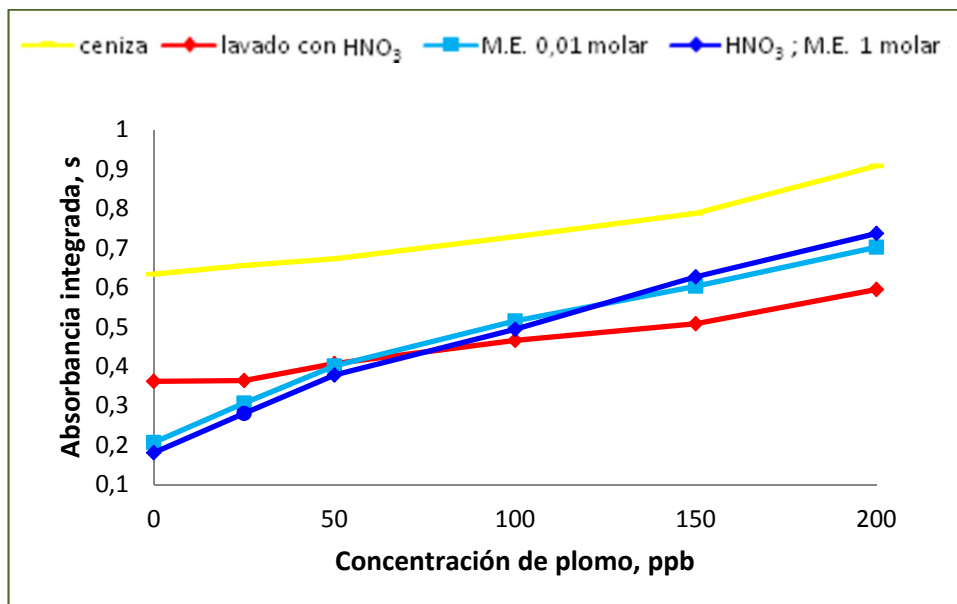
A continuación, una vez que se ha examinado la validez del ácido mercaptoacético como agente de retención del plomo en cenizas volantes de carbón, se procedió a estudiar el otro ligando orgánico indicado anteriormente, el 2-mercaptoetanol.

3.2.3.2. 2-mercaptoetanol: mecanismo de unión a la ceniza y al plomo

El 2-mercaptoetanol difiere del ácido mercaptoacético en que el segundo grupo funcional de este compuesto es un grupo –OH, en lugar de un grupo carboxílico como en el mercaptoacético, teniendo ambos en común el grupo mercapto. En este apartado, al igual que en el caso anterior, se trató de estudiar la unión de este ligando orgánico a la ceniza volante y, posteriormente, su efecto sobre la retención de plomo.

La Figura 54 muestra los resultados en la retención de plomo por la ceniza tratada con dos concentraciones de 2-mercaptoetanol durante 24 horas. En primer lugar, se hace patente la disminución de la señal de fondo en presencia del ligando orgánico, en mayor medida cuando la concentración de 2-mercaptoetanol es 1 M.

Figura 54. Influencia del 2-mercaptoetanol (M.E.) en la retención de plomo. Tiempo de lavado con HNO₃ 1 M: 1 hora. Tiempo de funcionalización: 24 horas



Independientemente de la concentración de ligando, las pendientes de las rectas obtenidas cuando la ceniza se funcionaliza son mayores que cuando no se funcionalizan. Así, comparando los valores de dichas pendientes, tenemos que:

- Para la ceniza lavada con nítrico $m_1 = 0.0012$
- Para la ceniza funcionalizada con 2-mercaptoetanol, 0.01 M $m_2 = 0.0024$
- Para la ceniza funcionalizada con 2-mercaptoetanol, 1 M $m_3 = 0.0027$

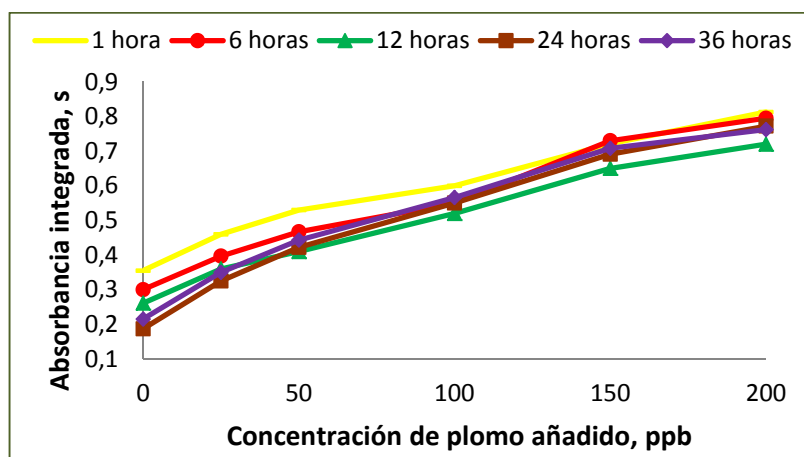
Se realizó un estudio estadístico para comparar estas tres pendientes. Empleando la distribución *t de Student* al 95% de confianza, se obtuvo un valor medio y unos límites de confianza para las pendientes de $\mu = 0.0021 \pm 0.0002$. Se aprecia que dentro de este intervalo no están incluidos los valores de todas las pendientes y, por tanto, se deduce que las pendientes obtenidas son estadísticamente diferentes. Por ello,

quedaría justificado que el 2-mercaptoetanol sí influye en la retención de plomo por parte de la ceniza volante.

Es evidente, por tanto, que la retención se ve favorecida por el uso del ligando orgánico, puesto que el valor de la pendiente aumenta en un factor mayor de dos ($m_3/m_1 = 2.25$) cuando la ceniza se encuentra funcionalizada. Es particularmente interesante, como se ha indicado, el resultado obtenido cuando se observa la señal de fondo. El valor de la absorción de fondo es más bajo cuando la ceniza está funcionalizada que cuando no lo está, lo que indicaría una limpieza adicional de la ceniza al funcionalizarla y al mismo tiempo una mayor activación de su superficie.

Simultáneamente, se hizo un estudio del tiempo de funcionalización de la ceniza volante con 2-mercaptoetanol y su efecto sobre la retención del plomo. La Figura 55 muestra los resultados obtenidos.

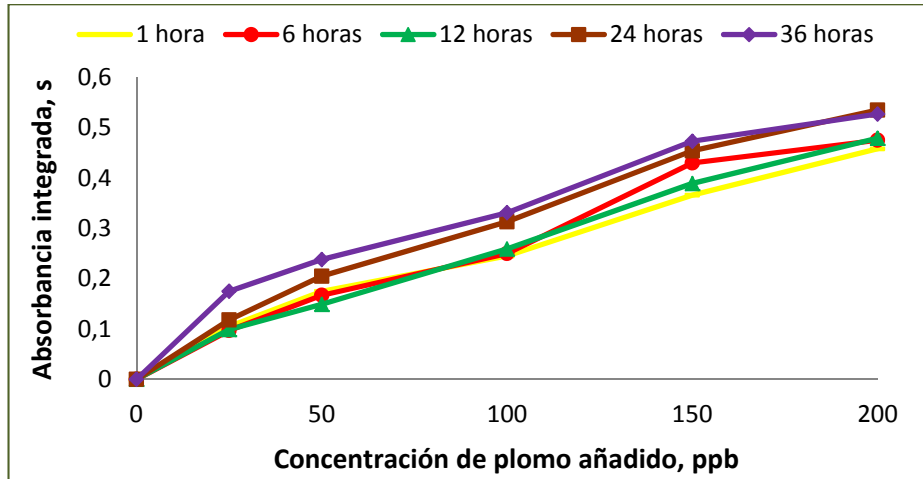
Figura 55. Efecto del tiempo de funcionalización de la ceniza con 2-mercaptoetanol, 1 M



Se aprecia que cuanto mayor es el tiempo de funcionalización de la ceniza, menor es la señal de fondo. Por otra parte, para determinar qué tiempo de

funcionalización es más favorable para la retención de plomo, se realizó un estudio de las pendientes de las rectas. Los resultados se exponen gráficamente en la Figura 56.

Figura 56. Estudio de la pendiente de la recta para distintos tiempos de funcionalización



La Figura 56 deriva de la figura anterior, a la que se le han eliminado todas las señales de fondo para comparar mejor sus pendientes visualmente.

Comprobamos que las pendientes crecen con el tiempo de funcionalización de la ceniza. A partir de 24 horas, la pendiente parece estabilizarse. Por lo tanto, la retención de plomo aumenta con el tiempo de funcionalización hasta las 24 horas.

Las pendientes de las rectas derivadas de la Figura 56 son las siguientes:

- Para 1 hora $m_1 = 0.0022$
- Para 6 horas $m_6 = 0.0023$
- Para 12 horas $m_{12} = 0.0024$
- Para 24 horas $m_{24} = 0.0026$
- Para 36 horas $m_{36} = 0.0026$

Se calculó la media y el intervalo de confianza, al 95%, en el cual se situaban las pendientes. Se empleó para ello el test *t de Student*, como en otras ocasiones, y el resultado obtenido fue de $\mu = 0.00247 \pm 0.00007$. El hecho de que no todas las pendientes se encuentren incluidas en este intervalo indica que estadísticamente son diferentes y por tanto el tiempo de funcionalización sí influye en la retención del plomo.

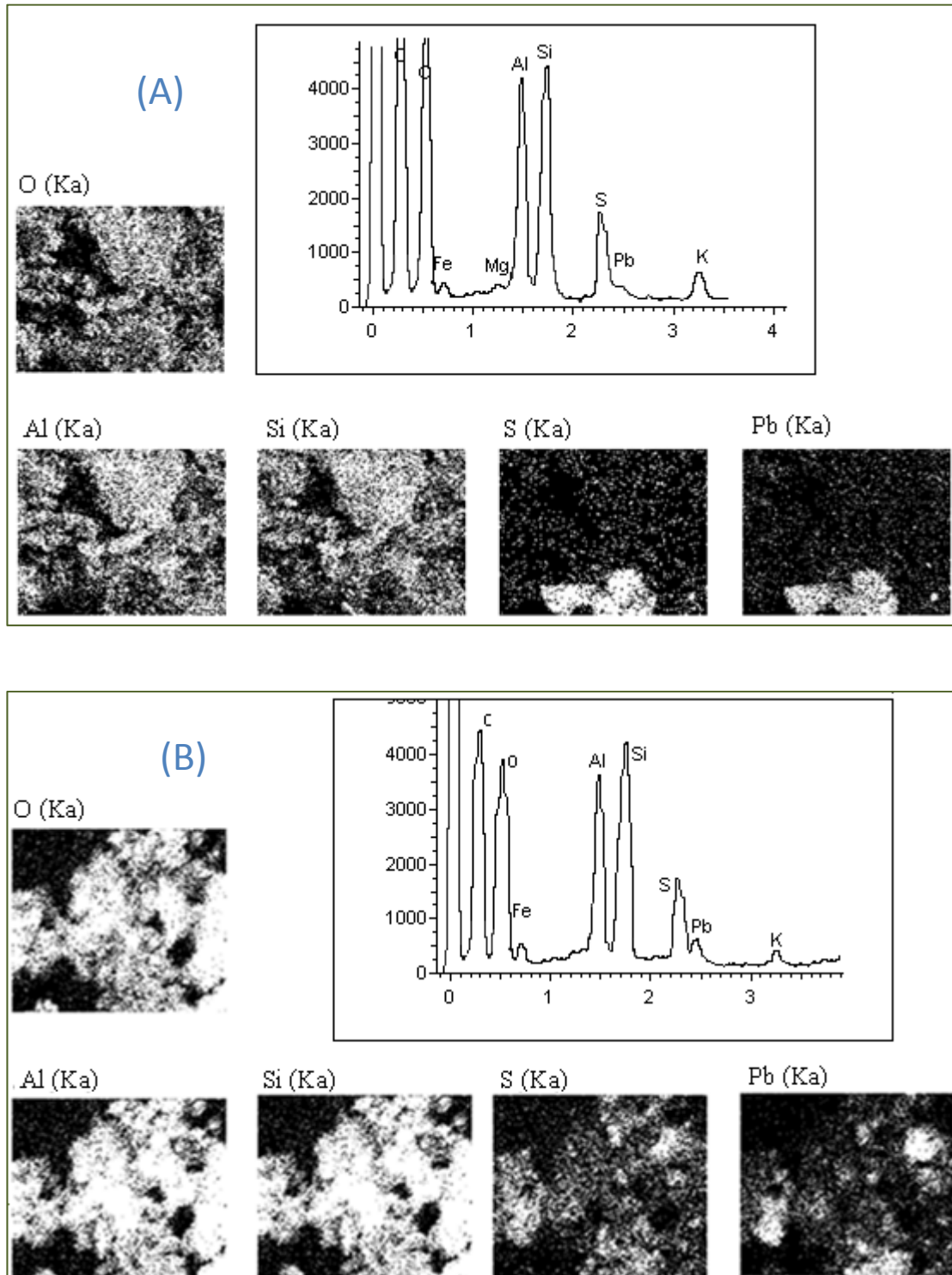
Por otra parte, cabe destacar el hecho de que tiempos de funcionalización de 24 y 36 horas proporcionan valores similares, estadísticamente hablando, en la señal de plomo ($m_{24} = m_{36} = 0.0026$). Por ello, se ha seleccionado un tiempo de funcionalización de 24 horas.

A continuación, se hizo un estudio de las cenizas funcionalizadas mediante la técnica SEM/ED-XRS para intentar dilucidar el mecanismo de unión del ligando, 2-mercaptoetanol, a la superficie de la ceniza y al plomo.

En las Figuras 57.A y 57.B se observa cómo, efectivamente, el 2-mercaptoetanol se une a la ceniza volante, ya que se comprueba la presencia de azufre. La concentración de 2-mercaptoetanol empleada para funcionalizar la ceniza fue 0.01 M.

Posteriormente la ceniza se puso en contacto con dos disoluciones de plomo, de concentraciones 100 ppb y 1 ppm.

Figura 57. Ceniza lavada con HNO_3 1 M y funcionalizada con 2-mercaptoetanol, 0.01 M, puesta en contacto con plomo 100 ppb (A) y 1ppm (B). Imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido equipado con un microanalizador de rayos X. x2000 aumentos



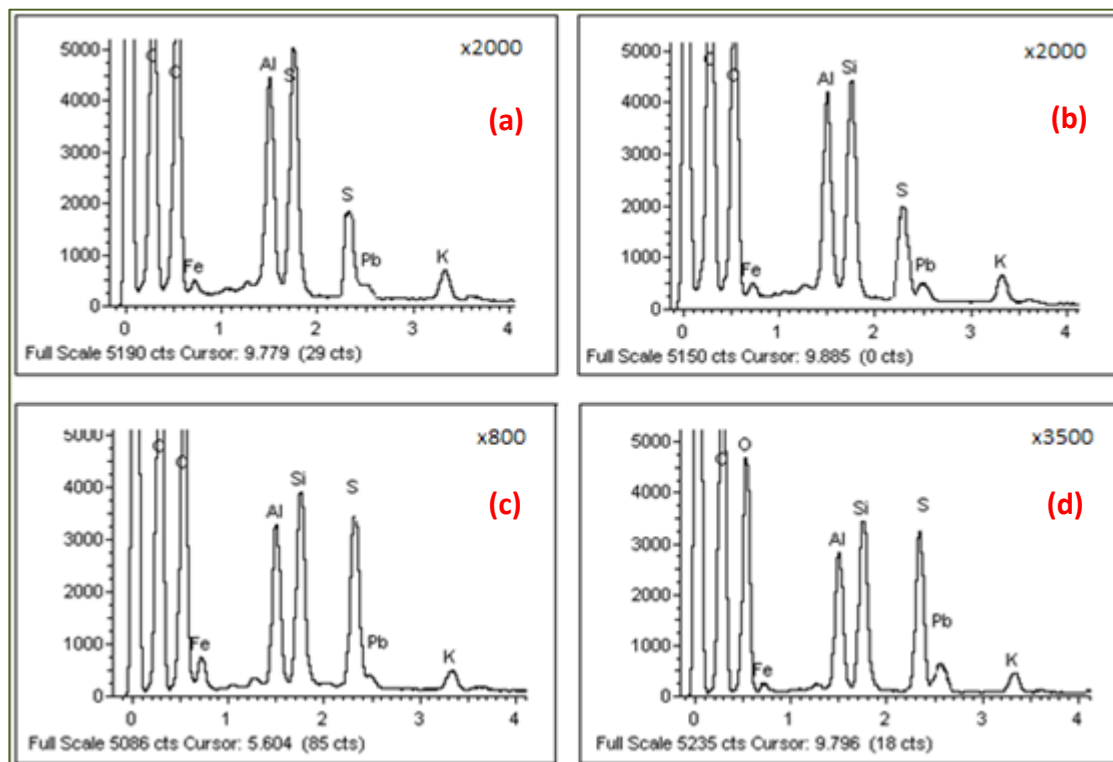
Los espectros de Rayos X de las Figuras 57.A y 57.B ponen de manifiesto que los elementos presentes en la ceniza son, mayoritariamente, oxígeno, aluminio, silicio y azufre. Los tres primeros se corresponden con la matriz aluminosilicatada de la ceniza volante de carbón, mientras que el pico del azufre se debe a los grupos tiol presentes en el ligando orgánico empleado.

En ambos espectros aparece también el pico correspondiente al plomo. Este pico es más alto en el espectro de la Figura 57.B, correspondiente a la concentración 1 ppm de plomo.

Estudiando las imágenes de electrones secundarios, observamos que el azufre se encuentra distribuido por toda la superficie de las partículas, aunque se aprecia también alguna presencia más localizada en determinadas zonas de la superficie de la ceniza. En cuanto al plomo, las imágenes de electrones secundarios ponen de manifiesto que su distribución en la ceniza coincide claramente con la del azufre, lo que sugiere alguna combinación entre ambas especies, 2-mercaptoetanol y plomo. Todo esto justifica el empleo de este ligando como agente funcionalizador eficaz para la ceniza.

En la Figura 58 se muestran espectros de rayos X correspondientes a la ceniza volante funcionalizada con distintas concentraciones de 2-mercaptoetanol, en este caso 0.01 y 1 M.

Figura 58. Espectros de Rayos X de la ceniza lavada con HNO₃ 1 M y funcionalizada con M.E., puesta en contacto con plomo: (a) M.E. 0.01 M y Plomo 100 ppb; (b) M.E. 0.01 M y Plomo 1ppm; (c) M.E. 1 M y Plomo 100 ppb; (d) M.E. 1 M y Plomo 1ppm. M.E.: 2-mercaptoetanol

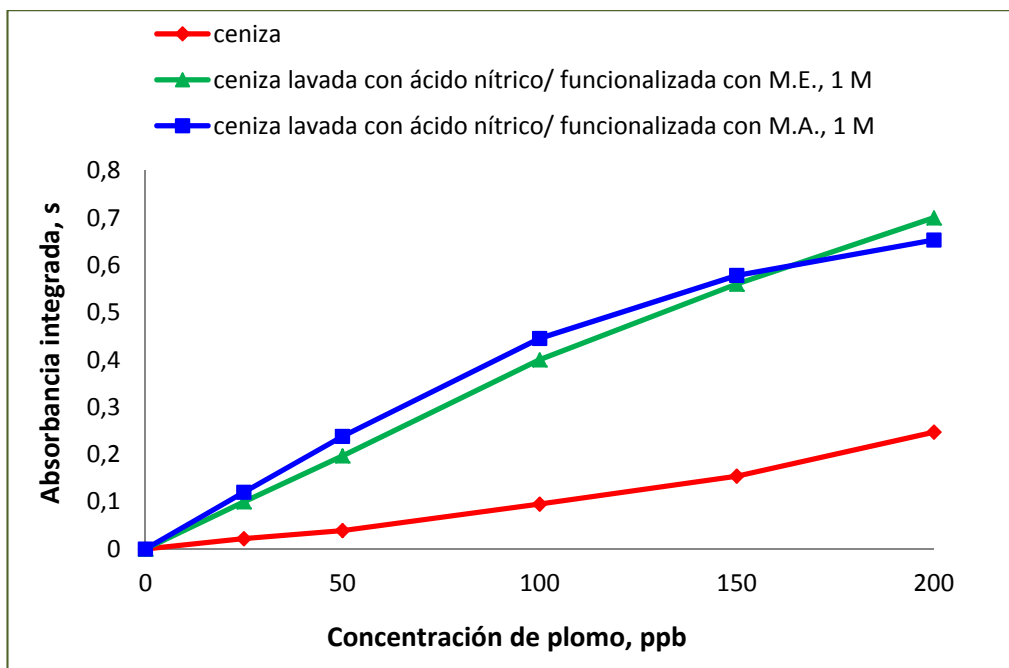


Se observa que la altura del pico de azufre unido a la superficie depende de la concentración de 2-mercaptoetanol añadida. La altura del pico de plomo, y en consecuencia la cantidad retenida de este metal, crece también de forma proporcional a la concentración del ligando, de modo que para la misma concentración de plomo, el pico del metal es mayor a mayor concentración de ligando (comparación de los espectros **c** y **d** con los espectros **a** y **b**, respectivamente).

Por otra parte, para una concentración dada de ligando el pico de plomo aumenta con su concentración (comparación de los espectros **b** y **d** con los espectros **a** y **c**).

Para finalizar este apartado, se compararon los dos ligandos orgánicos estudiados, ácido mercaptoacético y 2-mercaptoetanol, en las mejores condiciones de funcionalización de la ceniza. La Figura 59 muestra el resultado.

Figura 59. Comparación de la eficacia del ácido mercaptoacético y el 2-mercaptoetanol, ambos 1 M, en la retención del plomo. M.A.: ácido mercaptoacético; M.E.: 2-mercaptoetanol



Para el caso del ácido mercaptoacético, se observa que para concentraciones altas de plomo, los valores de absorción comienzan a estabilizarse, disminuyendo su pendiente, por lo que cabría pensar que para concentraciones elevadas de plomo los sitios de unión libres para el plomo, proporcionados por el ácido mercaptoacético tienden a saturarse antes que los proporcionados por el 2-mercaptoetanol. Si se estudian las pendientes de la recta para ambos ligandos orgánicos se obtiene que la pendiente para el 2-mercaptoetanol es ligeramente mayor. Empleando el test *t de student* para un nivel de confianza del 99%, se diría que ambas pendientes son

estadísticamente iguales ya que el valor medio y el intervalo de confianza resultan ser $\mu = 0.0034 \pm 2 \cdot 10^{-5}$.

Sin embargo, el mayor valor de la pendiente de la recta correspondiente al 2-mercaptoetanol permite deducir que las cenizas acondicionadas con este ligando orgánico son más adecuadas que las acondicionadas con el ácido mercaptoacético. Además se obtienen intervalos de respuesta lineal más amplios, cuando se emplea para retener plomo y para la posterior determinación mediante ETAAS.

Por lo tanto, en este trabajo de investigación se ha elegido el 2-mercaptoetanol, en concentración 1 M, como el ligando orgánico óptimo para llevar a cabo los estudios siguientes.

Por este motivo, en el siguiente apartado se emplearon las técnicas espectrométrica de FTIR y Raman para estudiar la ceniza volante antes y después de ser funcionalizada con 2-mercaptoetanol, con el fin de confirmar tanto el mecanismo de funcionalización como de retención de plomo.

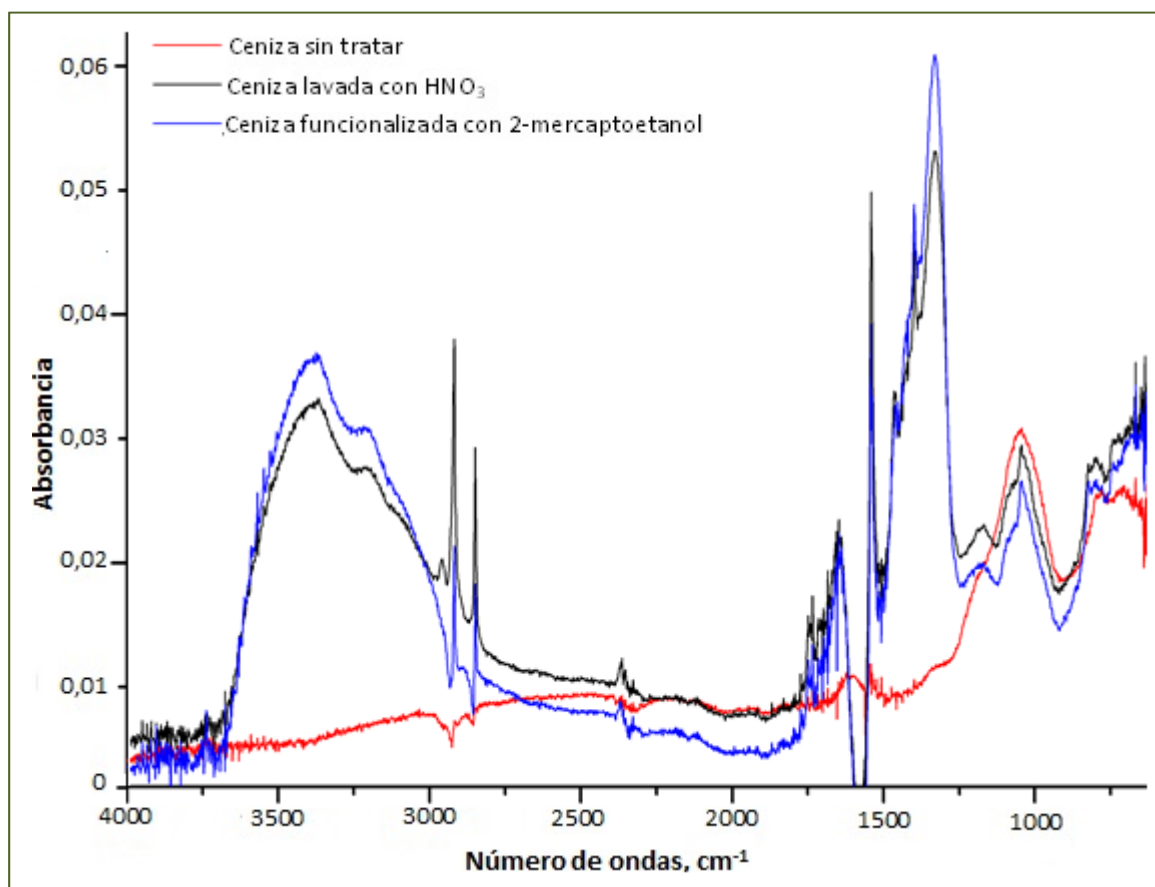
3.2.3.3. Estudio espectrométrico de la funcionalización de la ceniza: FTIR y Raman

Las técnicas de Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier y Espectrometría Raman también se emplearon para estudiar la ceniza volante de carbón antes y después de ser funcionalizada, así como después de la retención de plomo de una disolución acuosa de $50 \text{ mg Pb} \cdot \text{l}^{-1}$.

La Figura 60 hace referencia al espectro de infrarrojo de la ceniza volante de carbón sin tratar, tratada con ácido nítrico y funcionalizada. El espectro FTIR de la ceniza sin tratar muestra unas bandas débiles que se pueden relacionar con la estructura desordenada de la red de cationes constituyentes de la matriz. Los picos observados en la zona de números de ondas más altos están condicionados por los diferentes cationes, tamaño de posibles anillos estructurales, además de por la presencia de agua. En consecuencia, no podemos esperar grandes cambios en las bandas de los espectros de IR de la ceniza sin tratar, tratada con HNO_3 y funcionalizada con mercaptoetanol, los cuales son muy semejantes. Sin embargo, para los números de ondas más bajos se observan variaciones en la intensidad de algunas bandas, en función del tratamiento al que se ha sometido la ceniza volante.

En la región de 3800 a 2400 cm^{-1} aparece una banda ancha a 3374 cm^{-1} debida a la vibración de tensión de los enlaces de hidrógeno, debido a la presencia de agua [Joshi et al., 1997]. Alrededor de 3738 cm^{-1} también aparece un pequeño pico debido a la vibración de los grupos silanol Si-OH. A 3600 cm^{-1} podemos observar un débil hombro correspondiente a los grupos -OH posiblemente del enlace Al-OH-Si [Majdan, et al., 2003]. Según estos autores, esta banda generalmente sufre cambios hipsocrómicos y su intensidad disminuye debido a la unión de metales pesados, que reemplazan los H^+ por iones metálicos, formándose nuevos sitios con carácter ácido de Bronsted. El pequeño pico a 3200 cm^{-1} se debe a la vibración de grupos -OH incluidos en los enlaces de hidrógeno polimérico [Joshi et al., 1997; Doula et al., 2002 y Jentys et al., 1989].

Figura 60. Espectro de Infrarrojo de la ceniza volante



Los picos observados en la región $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ se relacionan con la vibración de tensión del enlace C-H y de los grupos $-\text{CH}_2-$. Así, son fácilmente observables las bandas presentes a 2923 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del CH_2 , respectivamente [Ebsworth *et al.*, 1959; Madejová, 2003].

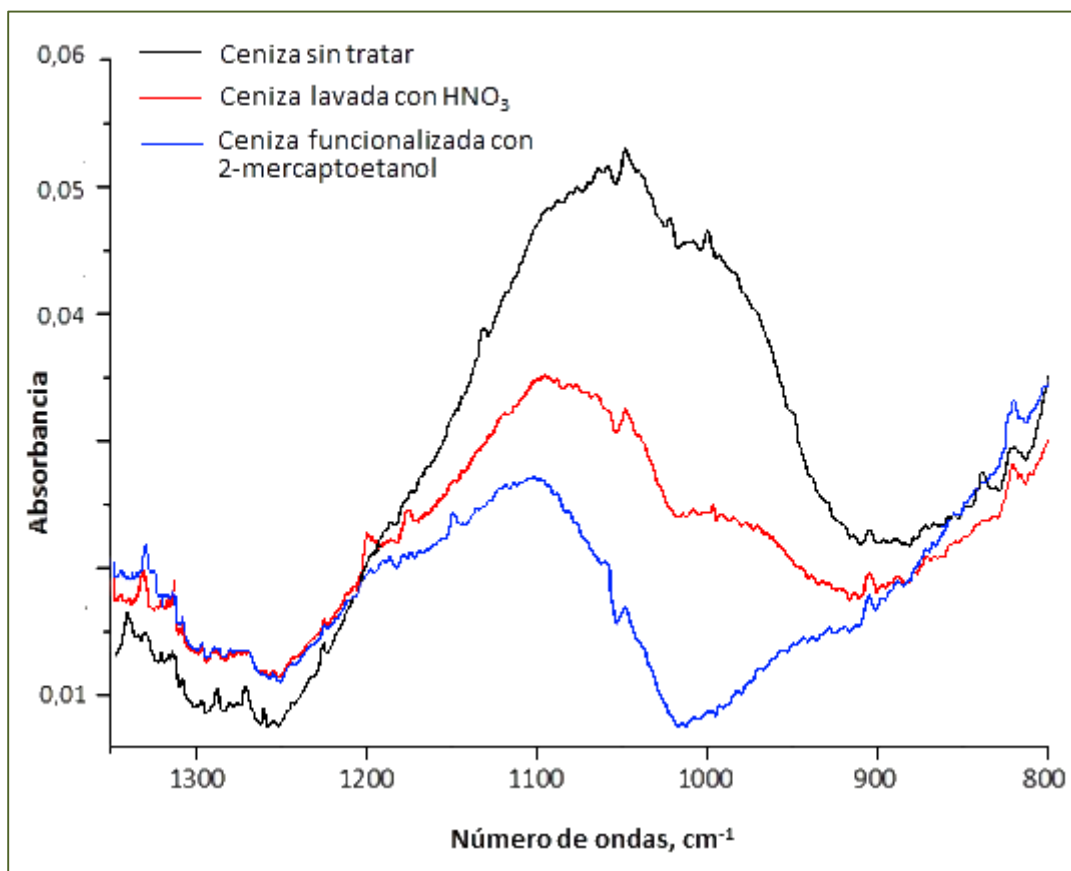
La pequeña banda a 2962 cm^{-1} podría ser debida a la vibración de tensión asimétrica del CH_3 .

En la región del espectro comprendida entre 2000 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} , se observa una fuerte banda a 1541 cm^{-1} debida a la vibración de tensión asimétrica del COO^- [Max

et al., 2004; Ahn *et al.*, 1996]. Los picos a 1465 cm^{-1} , 1424 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} se deben a la vibración de flexión del CH_2 (tijereteo) [Max *et al.*, 2004; Meade *et al.*, 2007]. Cuando la ceniza se lava con HNO_3 aparece un pico a 1329 cm^{-1} , debido a la vibración de aleteo del metileno [Max *et al.*, 2004; Bardakçi *et al.*, 2010].

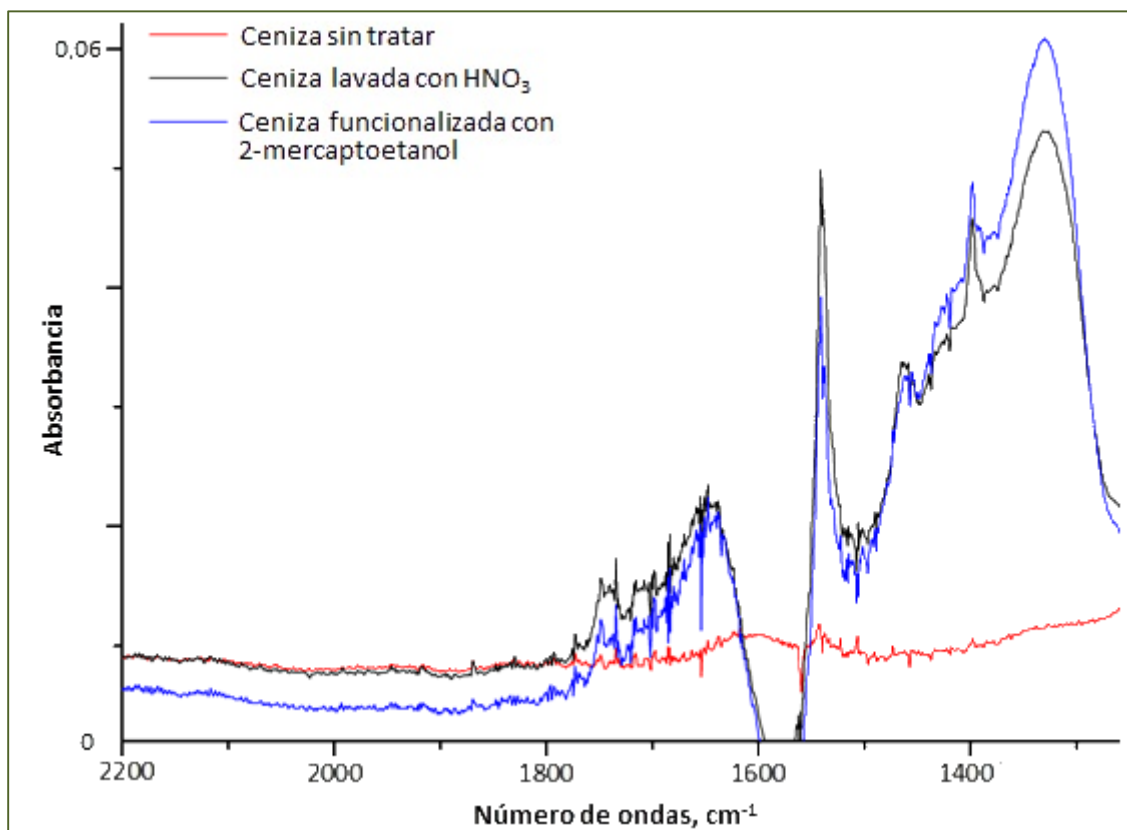
En las Figuras 61 y 62 se representan los grupos funcionales más importantes que se han encontrado en la región entre 2200 y 800 cm^{-1} . Cabe destacar la fuerte absorción probablemente debida a la presencia de óxidos de aluminio y silicio constituyentes principales de la matriz de la ceniza volante [Mortensen *et al.*, 1993; Amindazeh, 1997].

Figura 61. Espectro de Infrarrojo de la ceniza volante en la región $1350\text{-}800\text{ cm}^{-1}$



En el espectro correspondiente a la ceniza sin tratar aparece una banda ancha entre 1200 y 950 cm^{-1} . En esta banda se identifican picos a 1200, 1175, asignados a la vibración de los enlaces Si-O y Si-H [Bois *et al.*, 2003], dos bandas centradas en 1090 y 1070, asignados a la vibración del Si-O [Mozgawa, 2000] y del Si-O-Si [Coates, 2000] y un pico 1045 cm^{-1} , asignado a la vibración de tensión del enlace C-C [Nandy *et al.*, 1973]. Este último pico también aparece en las cenizas lavadas con ácido nítrico y en la ceniza lavada y funcionalizada.

Figura 62. Espectro de Infrarrojo de la ceniza volante en la región 2200-1350 cm^{-1}



Al emplear ácido nítrico como agente acondicionador de la ceniza volante los picos parecen más definidos. Así, se localizan picos a 1132 cm^{-1} debido a la vibración del grupo NO_x [Tuazon *et al.*, 1978], a 1022 cm^{-1} generado por la vibración del enlace Si-O-Si

[Coates, 2000], a 1000 cm^{-1} debido a la vibración de balanceo de los grupos CH_2 [Nandy *et al.*, 1973] y a 950 cm^{-1} debido a la vibración de la sílice, SiO_2 [Suzdal'tsev *et al.*, 2003]. Además, en el espectro correspondiente a la ceniza lavada con ácido nítrico también aparecen picos a 1340 y 840 cm^{-1} , correspondientes a la vibración del grupo nitrato [Coates, 2000], a 1285 cm^{-1} debido a la vibración del nitrato orgánico [Coates, 2000] y a 1261 y a 1218 cm^{-1} debidos a la vibración de tensión del enlace C-O [Marchewkaa *et al.*, 2003].

En el espectro de la ceniza funcionalizada aparecen picos a 1149 cm^{-1} , debidos a la vibración del sulfato [Snyder *et al.*, 1963] y a 710 y 620 cm^{-1} originados por la vibración de tensión de los enlaces C-S y S-S, respectivamente [Coates, 2000]. También se localiza un pequeño hombro a 1057 cm^{-1} , asignado a la vibración de tensión del enlace C-O [Nandy *et al.*, 1973].

La Tabla 19 resume la información obtenida con la técnica FTIR para el caso de la ceniza sin tratar, lavada con ácido nítrico y funcionalizada con 2-mercaptoetanol.

Tabla 19. Picos IR característicos de la ceniza volante de carbón

Tipo de ceniza	Picos, cm ⁻¹	ASIGNACION	REFERENCIA
Sin tratar	3200	-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997; Doula <i>et al.</i> , 2002; Jentys <i>et al.</i> , 1989
	1541	-COO ⁻	Max <i>et al.</i> , 2004; Ahn <i>et al.</i> , 1996
	1330	C-H	Coates, 2000
	1200	Si-O	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1175	Si-H	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1090	Si-O	Mozgawa, 2000
	1070	Si-O-Si	Coates, 2000
	1045	C-C	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	905	CH ₂	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	820	Si-O-Si	Arico, 2003
Lavada con HNO ₃	3374	-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997
	3738	Si-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997
	3600	-OH	Majdan <i>et al.</i> , 2003
	3200	-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997; Doula <i>et al.</i> ; 2002, Jentys <i>et al.</i> , 1989
	2923	CH ₂	Ebsworth <i>et al.</i> , 1959; Madejova, 2003
	2850	CH ₂	Ebsworth <i>et al.</i> , 1959; Madejova, 2003
	1541	-COO ⁻	Max <i>et al.</i> , 2004; Ahn <i>et al.</i> , 1996
	1465	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Meade <i>et al.</i> , 1996
	1424	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Meade <i>et al.</i> , 1996
	1400	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Meade <i>et al.</i> , 1996
	1340	NO ₃ ⁻	Coates, 2000
	1329	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Bardaksi <i>et al.</i> , 2010
	1285	NO ₃ ⁻	Coates, 2000
	1261	C-O	Marchewkaa <i>et al.</i> , 2003
	1218	C-O	Marchewkaa <i>et al.</i> , 2003
	1200	Si-O	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1175	Si-H	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1132	NO _x	Tuazon <i>et al.</i> , 1978
	1090	Si-O	Mozgawa, 2000
	1070	Si-O-Si	Coates, 2000
	1045	C-C	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	1022	Si-O-Si	Coates, 2000
	1000	CH ₂	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	950	SiO ₂	Suzdal'tsev <i>et al.</i> , 2003
	905	CH ₂	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	840	NO ₃ ⁻	Coates, 2000
820	Si-O-Si	Arico, 2003	

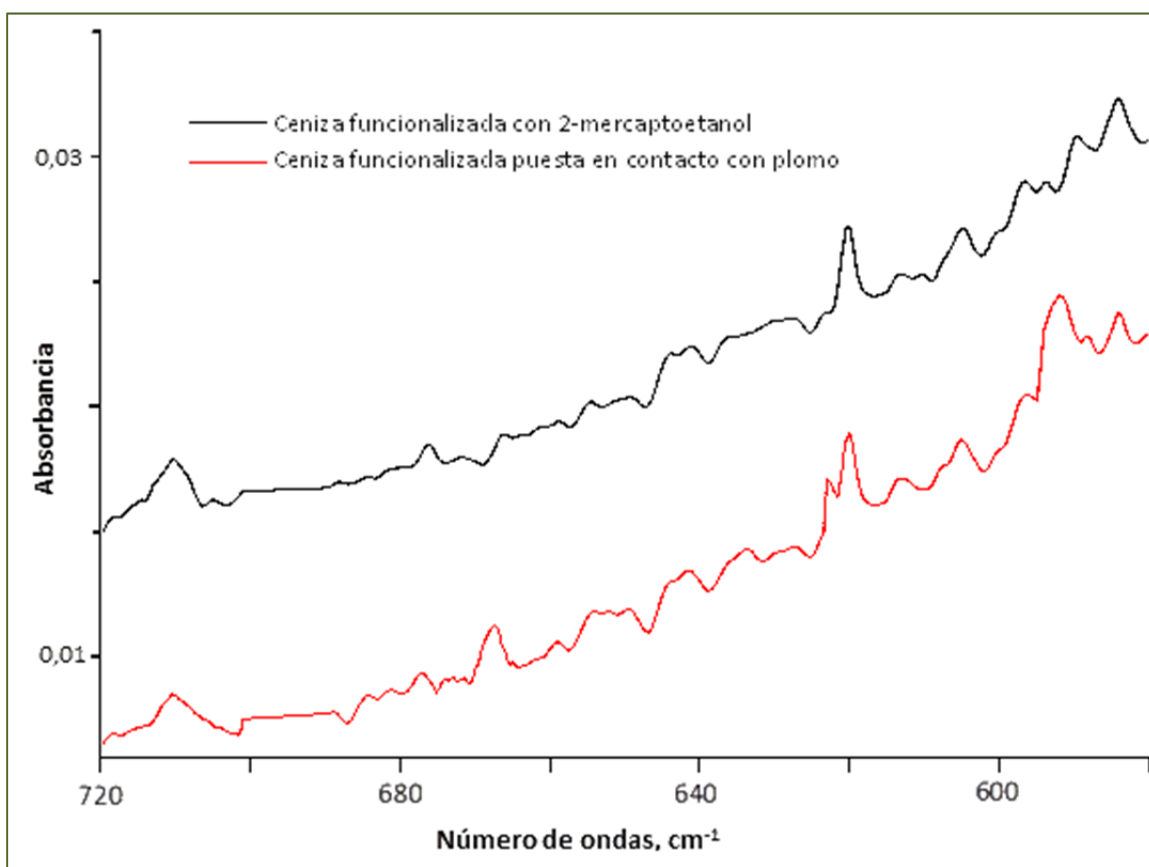
Funcionalizada	3374	-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997
	3738	Si-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997
	3600	-OH	Majdan <i>et al.</i> , 2003
	3200	-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997; Doula <i>et al.</i> , 2002; Jentys <i>et al.</i> , 1989
	2923	CH ₂	Ebsworth <i>et al.</i> , 1959; Madejova, 2003
	2850	CH ₂	Ebsworth <i>et al.</i> , 1959; Madejova, 2003
	1541	-COO ⁻	Max <i>et al.</i> , 2004; Ahn <i>et al.</i> , 1996
	1465	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Meade <i>et al.</i> , 1996
	1424	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Meade <i>et al.</i> , 1996
	1400	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Bardaksi <i>et al.</i> , 2010
	1329	CH ₂	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1200	Si-O	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1175	Si-H	Snyder <i>et al.</i> , 1963
	1149	SO ₄ ⁻²	Snyder <i>et al.</i> , 1963
	1090	Si-O	Coates, 2000
	1070	Si-O-Si	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	1057	C-O	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	1045	C-C	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	905	CH ₂	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	820	Si-O-Si	Arico, 2003

En los tres espectros anteriores (Figuras 60, 61 y 62) aparecieron picos a 1330, 905 y 820 cm⁻¹, correspondientes a la vibración del enlace C-H [Coates, 2000], a la vibración del grupo CH₂ [Nandy *et al.*, 1973] y a la vibración de tensión del enlace Si-O-Si [Arico, 2003], respectivamente.

La Figura 63 hace referencia a los espectros de infrarrojo de la ceniza volante de carbón funcionalizada antes y después de ponerse en contacto con una disolución de plomo 50 ppm, en el intervalo de frecuencias desde 720 a 550 cm⁻¹. En el espectro de la ceniza en contacto con plomo aparecen picos a 710 y 620 cm⁻¹ descritos por Coates [Coates, 2000] como vibraciones del enlace C-S y S-S, respectivamente. Aparecen también dos picos a 623 y 592 cm⁻¹. A estos picos han sido asignadas vibraciones de la molécula de sulfato de plomo [Coates, 2000]. La presencia de estos picos confirma la

retención de plomo. A 615 cm^{-1} aparece un pico que puede ser debido a la vibración de tensión de los enlaces intertetraédricos típicos de estructuras cristalinas [Mozgawa *et al.*, 2002; Kubicki *et al.*, 1993; Sitarz *et al.*, 1998)]. Por otra parte, en el espectro de la ceniza con plomo aparece también un pico a 668 cm^{-1} , el cual se atribuye a la vibración del grupo sulfato [Miller *et al.*, 1960].

Figura 63. Espectro de Infrarrojo de la ceniza volante funcionalizada antes y después de ser puesta en contacto con una disolución de plomo 50 ppm



La Tabla 20 resume la información descrita anteriormente.

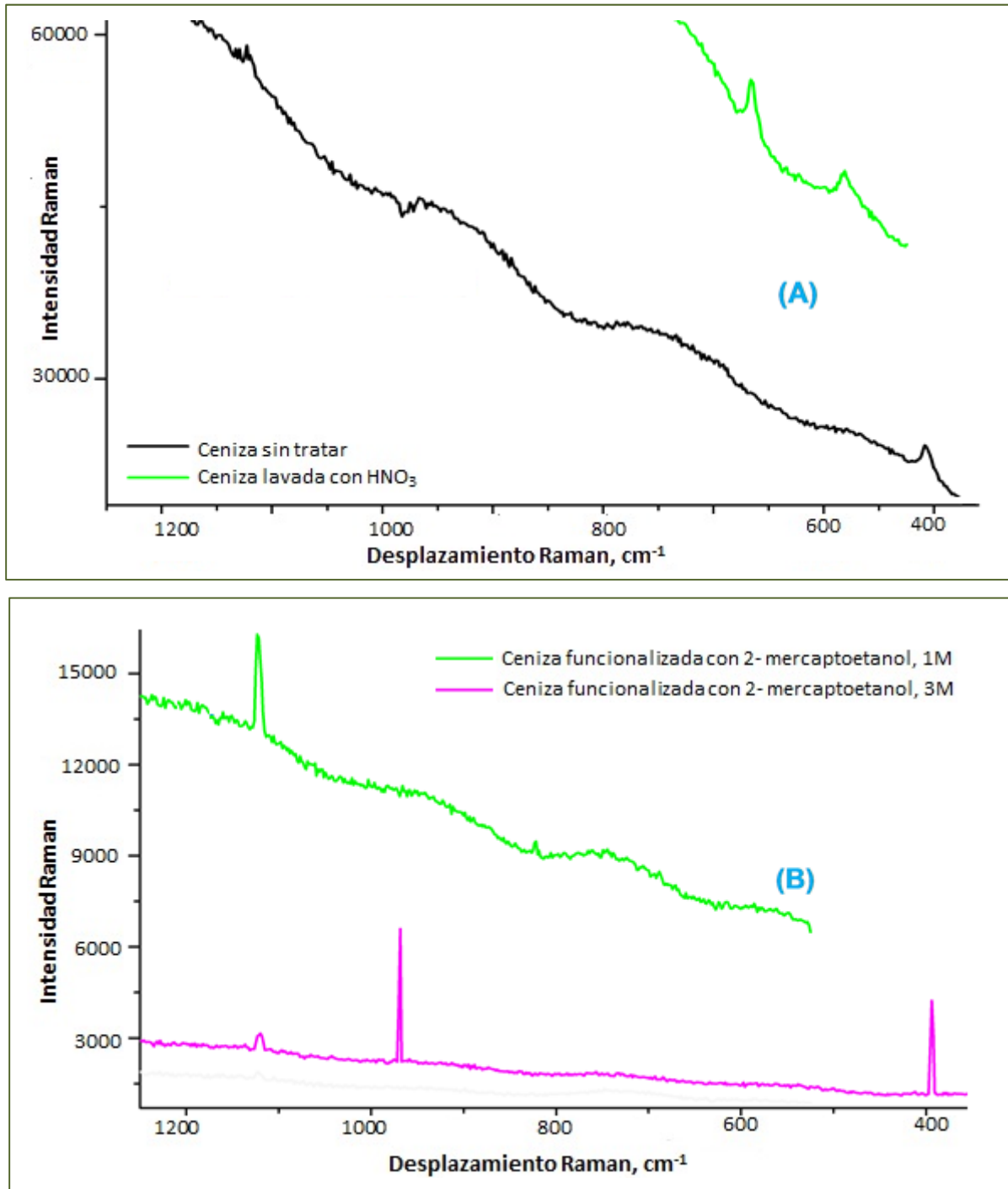
Tabla 20. Picos IR característicos de la ceniza volante de carbón funcionalizada tras ponerse en contacto con plomo, 50 ppm

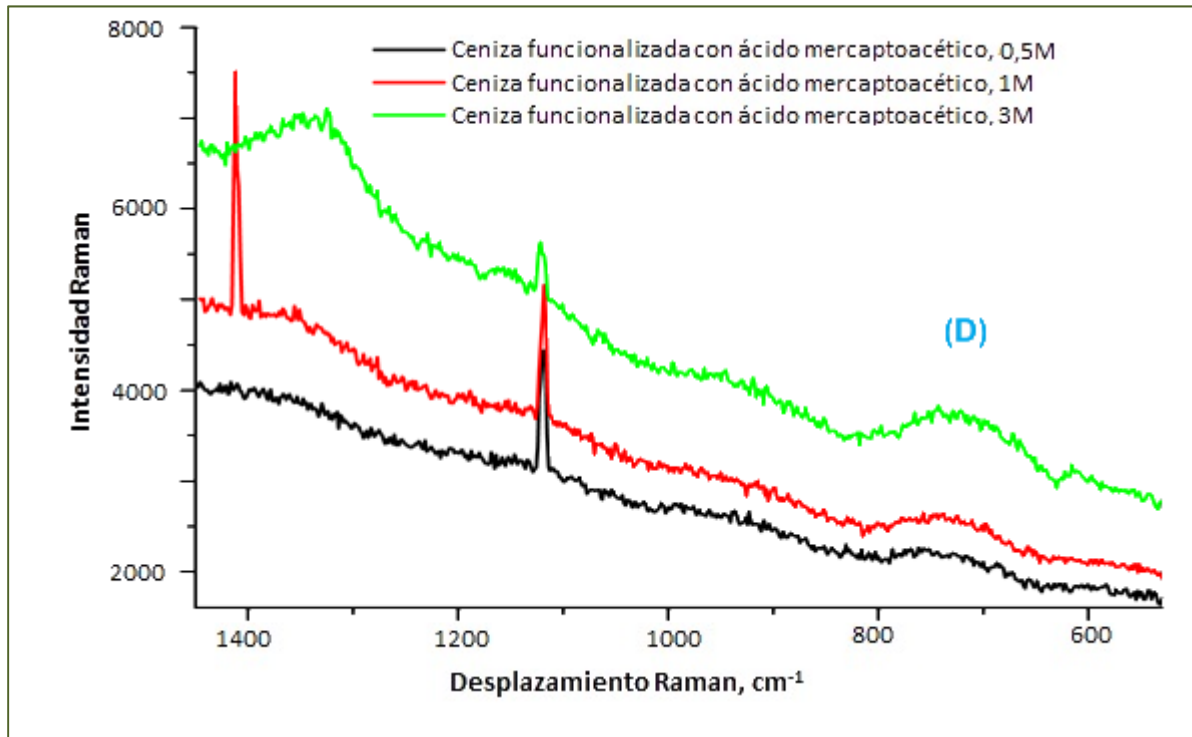
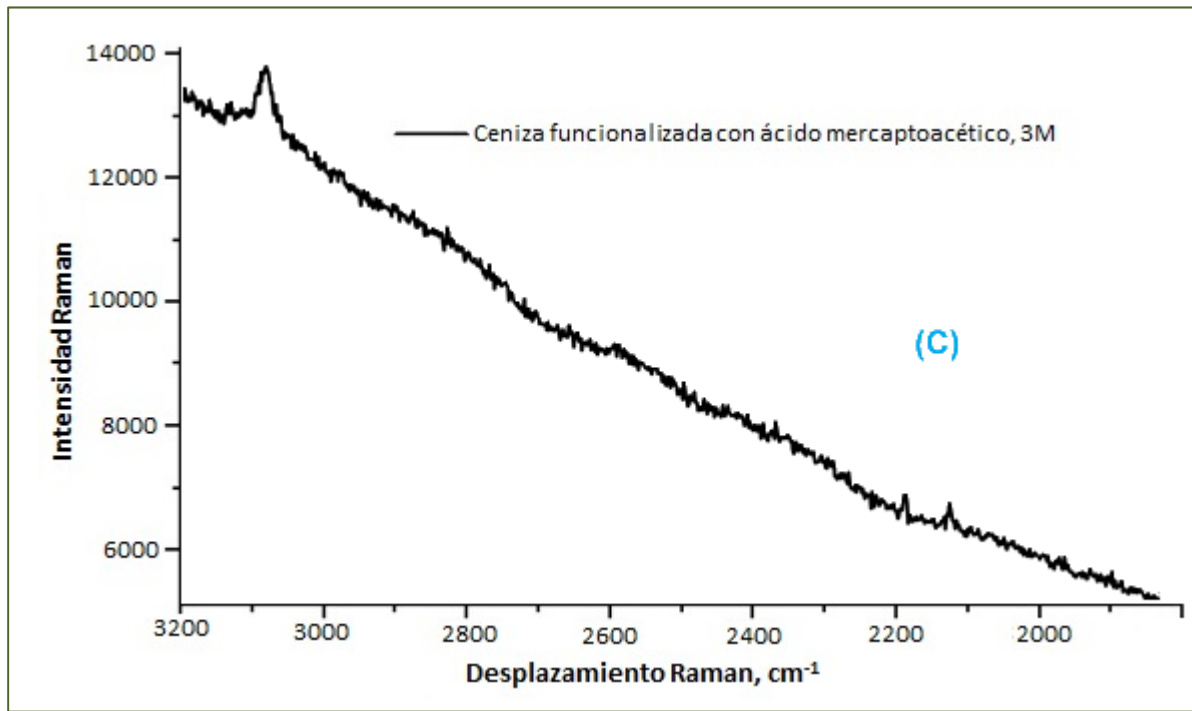
Tipo de ceniza	Picos, cm^{-1}	ASIGNACION	REFERENCIA
Funcionalizada/ Pb	710	C-S	Coates, 2000
	668	SO_4^{-2}	Miller <i>et al.</i> , 1997
	623	PbSO_4	Coates, 2000
	620	S-S	Coates, 2000
	615	Al-O, Si-O	Coates, 2000
	592	PbSO_4	Mozgawa <i>et al.</i> , 2002; Kubicki <i>et al.</i> , 1993; Sitarz <i>et al.</i> , 1998

Se realizó también un estudio complementario mediante espectrometría Raman. Debido a la compleja matriz de la ceniza, estos espectros presentan una fuerte fluorescencia. Se empleó un espectrómetro Raman Renishaw Ramanscope con microscopio Olympus, provisto de un detector CCD y fuente de excitación láser de argón a 514.5 nm (Departamento de Química Pura y Aplicada de la Universidad de Strathclyde)

La Figura 64 muestra varios espectros Raman de (A) ceniza volante sin tratar y lavada con HNO_3 , (B) ceniza funcionalizada con 2-mercaptoetanol, (C) y (D) ceniza funcionalizada con ácido mercaptoacético. Se observa una banda Raman entre 1120 y 1124 cm^{-1} asignada a la vibración de tensión del SiO_2 [Mysen *et al.*, 1980]. Este pico presenta distintas intensidades en todos los espectros. El espectro de la ceniza volante sin tratar muestra una banda débil a 510 cm^{-1} asignada a la vibración del S-S, indicando la presencia de pequeñas cantidades de disulfuro debido a la oxidación causada por el aire de los grupos tiol de la superficie de la ceniza sin tratar [Kluth *et al.*, 1999].

Figura 64. Espectro Raman de la ceniza volante (A) sin tratar y lavada con HNO₃ y funcionalizada con (B) 2-mercaptoetanol y (C y D) ácido mercaptoacético





En el espectro de la ceniza lavada con HNO_3 este pico desaparece, apareciendo dos nuevos picos debidos a la vibración de la molécula de magnetita, Fe_3O_4 [Firsov *et al.*, 1993] a 667cm^{-1} y 576cm^{-1} . Por otro lado, también aparece un pico a 2162cm^{-1} y 2576

cm^{-1} [Kluth *et al.*, 1999, Raso *et al.*, 2001] debido a la vibración de tensión del S-H (Figura 64.D). Se observan otros picos a 394 cm^{-1} , 736 cm^{-1} , 821 cm^{-1} y 968 cm^{-1} en el espectro de la Figura 64.B, y 615 cm^{-1} , 736 cm^{-1} y 1324 cm^{-1} en el espectro de la Figura 64.C.

El pico a 394 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión del SO_4^{-2} [Frost *et al.*, 2004], mientras que el pico a 968 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión del enlace Si-O [Huang *et al.*, 2000]. El pico Raman a 821 cm^{-1} se relaciona con la vibración de flexión del grupo O-C=O [Bright *et al.*, 2010], aunque también puede asignarse a la vibración de tensión asimétrica C-S-C [Podstawka *et al.*, 2004]. La banda a 1324 cm^{-1} está relacionada con el aleteo de la molécula CH_2 [Hebai *et al.*, 2003]. La banda que aparece a 1412 cm^{-1} se debe a la vibración de deformación en el plano del enlace H-C-H, siendo el carbono el segundo carbono adyacente a la superficie (Si- CH_2) [Bois *et al.*, 2003]. Esta banda (Figura 64.C) se puede asignar también a la vibración de tensión simétrica del CO_2 [Kincaid *et al.*, 1976]. Otras señales Raman en la región del espectro correspondiente a 750 y 600 cm^{-1} proporcionan información adicional y corresponden a las vibraciones de tensión del C-S [Hayashi *et al.*, 1966, Scott *et al.*, 1969]. Los picos Raman que aparecen a 615 cm^{-1} y 736 cm^{-1} podrían deberse a la vibración de tensión del enlace C-S.

La Tabla 21 recoge los picos encontrados en los espectros de la Figura 64 y su asignación, de acuerdo con la bibliografía existente.

Tabla 21. Picos Raman característicos de la ceniza volante de carbón funcionalizada

Tipo de ceniza	Picos, cm^{-1}	ASIGNACION	REFERENCIA
Funcionalizada	2576	S-H	Kluth <i>et al.</i> ,1999; Raso <i>et al.</i> ,2001
	2162	S-H	Kluth <i>et al.</i> ,1999; Raso <i>et al.</i> ,2001
	1412	H-C-H	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1324	CH_2	Hebai <i>et al.</i> , 2003
	1124	SiO_2	Mysen <i>et al.</i> , 1980
	968	Si-O	Huang <i>et al.</i> , 2000
	821	O-C=O	Bright <i>et al.</i> , 2010
		C-S-C	Podstawka <i>et al.</i> , 2004
	736	C-S	Hayashi <i>et al.</i> , 1966,Scott <i>et al.</i> , 1969
	667	Fe_3O_4	Fisov <i>et al.</i> , 1993
	615	C-S	Hayashi <i>et al.</i> , 1966,Scott <i>et al.</i> , 1969
	576	Fe_3O_4	Fisov <i>et al.</i> , 1993
	510	S-S	Kluth <i>et al.</i> , 1999
	394	SO_4^{-2}	Frost <i>et al.</i> , 2004

También se obtuvieron espectros Raman de la ceniza sin tratar, lavada con HNO_3 y funcionalizada con 2-mercaptoetanol 1 M utilizando un espectrómetro Raman portátil marca *B&W TEK*, provisto de un detector CCD y fuente de excitación láser de argón a 785 nm (Laboratorio de Técnicas Instrumentales, Universidad de León). Las Figuras 65.A y 65.B incluyen los espectros de la ceniza volante sin tratar y los espectros de ceniza volante lavada con ácido nítrico antes y después de ser funcionalizada con 2-mercaptoetanol.

El espectro de la Figura 65.A muestra el intervalo de desplazamiento Raman comprendido entre 600 y 120 cm^{-1} . Observando su perfil se pone de manifiesto la dificultad de obtener un espectro libre de fluorescencia para frecuencias tan bajas. En la Figura 65.B aparecen los mismos espectros que en la Figura 65.A en el intervalo de desplazamiento Raman de 2000 a 600 cm^{-1} . El espectro se registró hasta 2800 cm^{-1} , pero

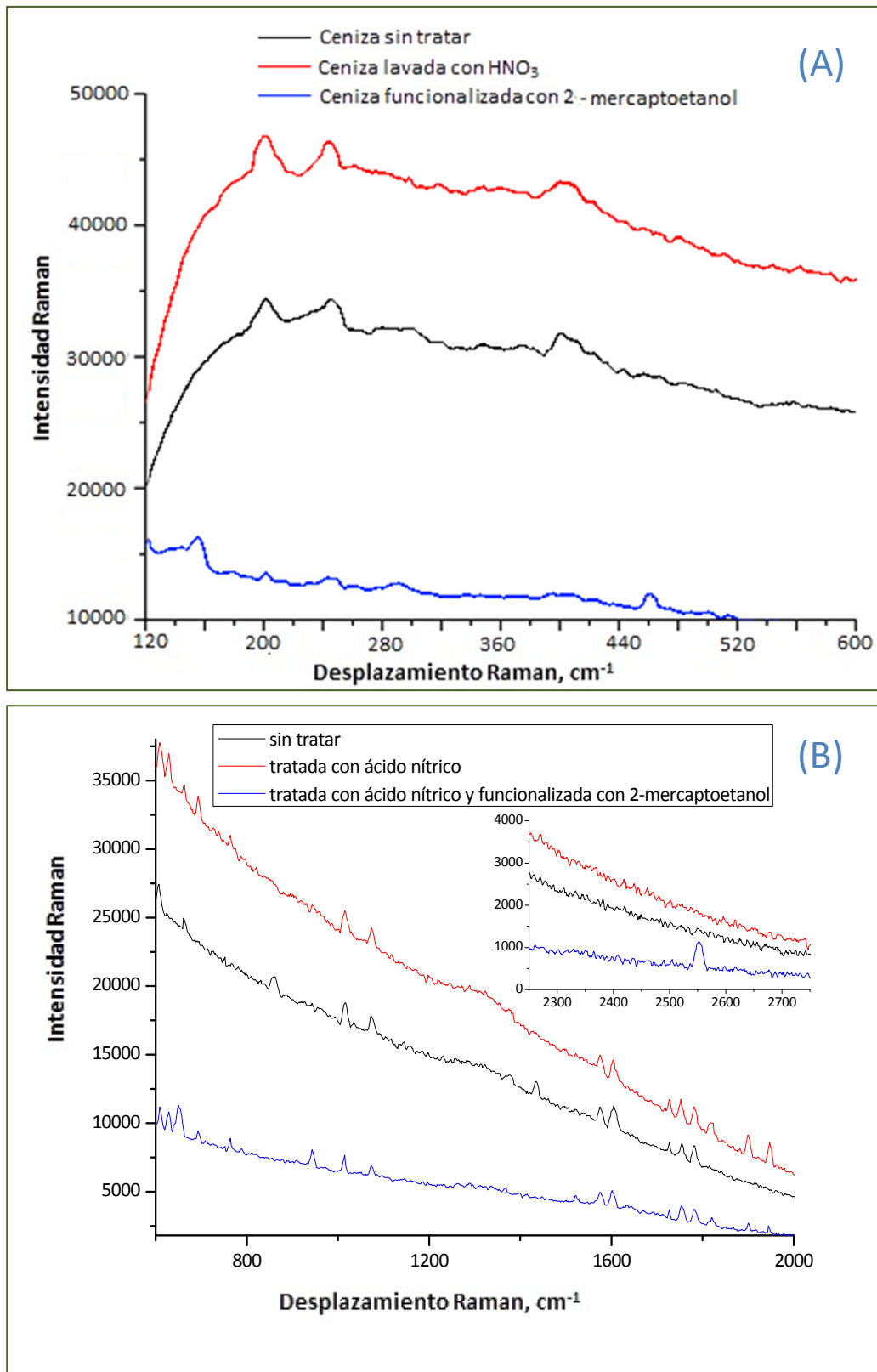
no se representa puesto que no aparece ningún pico relevante, excepto en el espectro de la ceniza lavada con ácido nítrico y funcionalizada con 2-mercaptoetanol a 2553 y 2544 cm^{-1} . Para poder estudiar este pico se ha incluido en la figura los espectros dentro del intervalo desplazamiento Raman entre 2800 y 2300 cm^{-1} .

En el espectro de la ceniza sin tratar pueden apreciarse dos picos a 1072 y 1015 cm^{-1} , debidos a la vibración de los grupos SiO^{-2}_3 y SiO_2 [Bjorn *et al.*, 1982; Castro *et al.*, 2007], respectivamente. También se observan dos picos a 608 y 662 cm^{-1} generados por la vibración de flexión del enlace Si-O-Si [Potgieter- Vermaak *et al.*, 2006]. A 1782 cm^{-1} [Battisti *et al.*, 1993], 1753 y 1728 cm^{-1} [Salzmann *et al.*, 2007] aparecen picos que corresponden a la vibración de flexión del enlace C=O. La vibración del enlace C-C da lugar a picos a 1601-1604 y 1575 cm^{-1} [Potgieter-Vermaak *et al.*, 2006]. La intensidad de estos picos aumenta cuando la ceniza se lava con el ácido nítrico.

La banda presente entre 1385 y 1345 cm^{-1} también corresponde a la misma vibración C-C [Potgieter-Vermaak *et al.*, 2006; Kneipp *et al.*, 1999; Escribano *et al.*, 2001]. Fermo *et al.* (1999) asignan los picos a 1434 y 857 cm^{-1} a la vibración del grupo carboxilato COO^- .

A 400 cm^{-1} se aprecia un pico ancho, que también aparece de modo intenso en la ceniza lavada con nítrico, observándose mucho más pequeño en el espectro de la ceniza funcionalizada. Es difícil asignar una vibración de enlace a este pico tan ancho, puesto que la bibliografía asigna a dicho desplazamiento la vibración del enlace Al-O a 400 cm^{-1} [Misra *et al.*, 2001] y 404 cm^{-1} [Ruan *et al.*, 2001] y también a la vibración del enlace Si-O-Si descrito por Castro *et al.*, en 2007.

Figura 65. Espectro Raman de la ceniza volante



Se observan dos picos muy intensos a 202 y 245 cm^{-1} . Ambos picos pueden asignarse según la bibliografía a la vibración del enlace Si-O-Si a 202-204 cm^{-1} [Castro *et al.*, 2007] y a la vibración del enlace Al-O en la molécula AlO_6 descrita por Jehlicka *et al.* (2006) a 245 cm^{-1} y por Ruan *et al.* (2001) a 246.8 cm^{-1} , respectivamente. Cabe destacar que estos picos también son intensos en el espectro de la ceniza lavada con ácido nítrico. Sin embargo, su intensidad disminuye considerablemente cuando observamos el espectro de la ceniza funcionalizada. Esto puede ser debido a la acción del agente 2-mercaptoetanol.

Los espectros de la ceniza lavada con ácido nítrico, antes y después de ser funcionalizada con 2-mercaptoetanol 1 M, presentan picos mejor definidos. La diferencia principal con el espectro de la ceniza sin tratar consiste en la aparición de los picos a 1948 cm^{-1} [Forzatti *et al.*, 2007] originado por la vibración del grupo NO_x y a 1900 cm^{-1} y una banda entre 1830 y 1810 cm^{-1} debidos a la vibración de las molécula NO y NO_2 [Hoost *et al.*, 1995]. En el espectro de la ceniza lavada con nítrico aparece un pico a 765 cm^{-1} procedente de la vibración de tensión del grupo nitrato [Potgieter- Vermaak *et al.*, 2006].

En el espectro de la ceniza volante lavada con ácido nítrico se observa la vibración del enlace Al-O a 694 cm^{-1} [Guees *et al.*, 2008] y a 629 cm^{-1} [Misra *et al.*, 2001].

El espectro de la ceniza funcionalizada confirma que el ligando orgánico, 2-mercaptoetanol, se fija a la ceniza, puesto que aparecen varias vibraciones de grupos correspondientes a dicho compuesto. Entre 2553 y 2544 cm^{-1} aparece un pico asignado a la vibración de tensión del enlace S-H [Nandy *et al.*, 1973; Pawlukojs *et al.*, 2005].

Aparece además un pico a 944 cm^{-1} debido a la vibración de flexión del enlace S-H [Pawlukojc *et al.*, 2005]. La vibración del grupo SO_x aparece a 650 cm^{-1} [Fermo *et al.*, 1999]. Del mismo modo, el pico a 460 cm^{-1} [Castro *et al.*, 2004] se atribuye a la vibración de flexión del enlace S-O-S.

Es interesante el pico que aparece a 155 cm^{-1} , atribuido a la vibración del enlace Si-O-Si [Castro *et al.*, 2007]. En el caso de la ceniza sin tratar y lavada con ácido nítrico se observa que dicho pico no aparece. Lo mismo ocurre con el pico que aparece a 125 cm^{-1} , asignado a la vibración del enlace Al-O [Jehlicka *et al.*, 2006].

La Tabla 22 recoge la información obtenida en este caso con la técnica Raman.

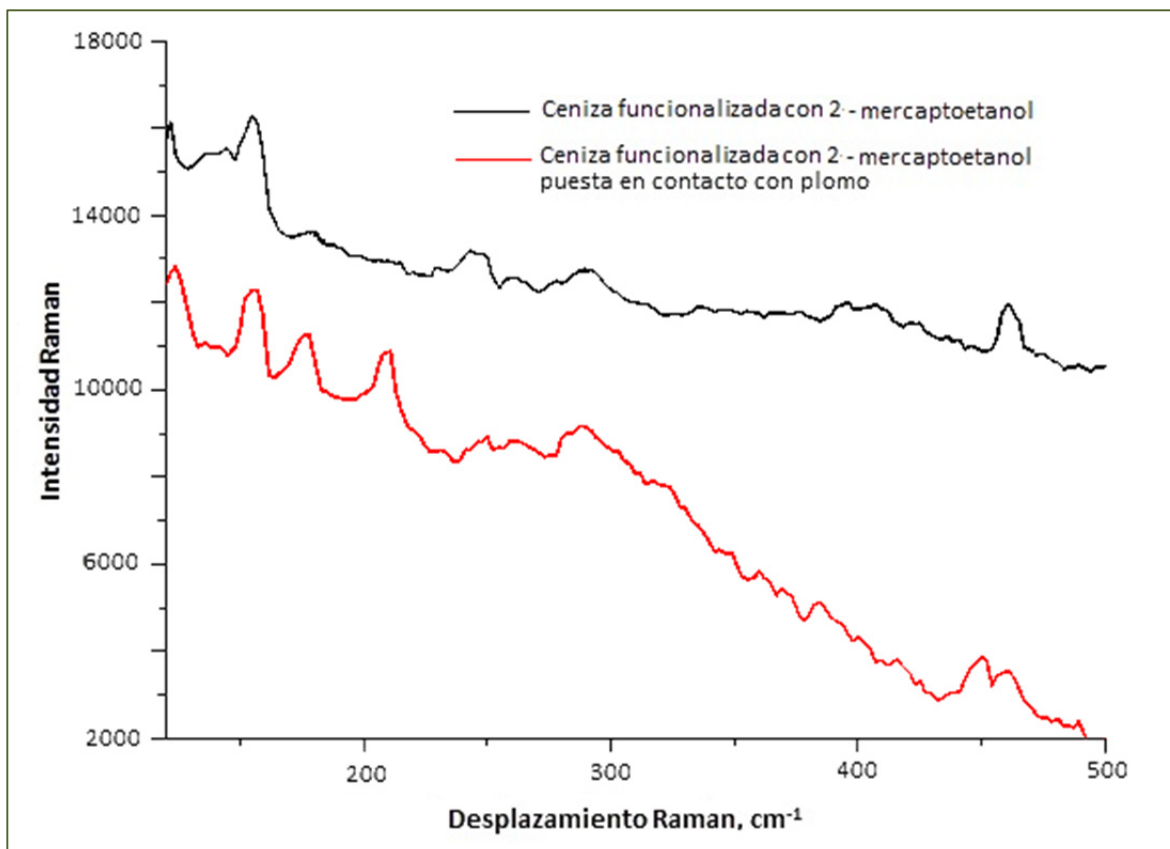
Tabla 22. Picos Raman característicos de la ceniza volante de carbón

Tipo de ceniza	Picos, cm^{-1}	ASIGNACION	REFERENCIA
Sin tratar	1782	C=O	Battisti <i>et al.</i> , 1993
	1753	C=O	Salzmann <i>et al.</i> , 2007
	1728	C=O	Salzmann <i>et al.</i> , 2007
	1601-1604	C-C	Potgieter-Vermaak <i>et al.</i> , 2006
	1575	C-C	Potgieter-Vermaak <i>et al.</i> , 2006
	1434	COO ⁻	Fermo <i>et al.</i> , 1999
	1385-1345	C-C	Potgieter-Vermaak <i>et al.</i> , 2006; Kneipp <i>et al.</i> , 1999, Escribano <i>et al.</i> , 2001
	1072	SiO ₃ ⁻²	Bjorn <i>et al.</i> , 1982
	1015	SiO ₂	Castro <i>et al.</i> , 2007
	857	COO ⁻	Fermo <i>et al.</i> , 1999
	662	Si-O-Si	Potgieter-Vermaak <i>et al.</i> , 2006
	608	Si-O-Si	Potgieter-Vermaak <i>et al.</i> , 2006
	400	Al-O	Misra <i>et al.</i> , 2001; Ruan <i>et al.</i> , 2001
		Si-O-Si	Castro <i>et al.</i> , 2007
		Al-O	Jehlicka <i>et al.</i> , 2006; Ruan <i>et al.</i> , 2001
	201	Si-O-Si	Castro <i>et al.</i> , 2007
Lavada con HNO ₃	1948	NO _x	Forzatti <i>et al.</i> , 2007
	1900	NO	Hoost <i>et al.</i> , 1995
	1830-1810	NO ₂	Hoost <i>et al.</i> , 1995
	765	NO ₃ ⁻	Potgieter-Vermaak <i>et al.</i> , 2006
	694	Al-O	Guees <i>et al.</i> , 2008
	629	Al-O	Misra <i>et al.</i> , 2001
Funcionalizada	2553-2544	S-H	Nandy <i>et al.</i> , 1973; Pawlukoic <i>et al.</i> , 2005
	944	S-H	Pawlukoic <i>et al.</i> , 2005
	650	SO _x	Fermo <i>et al.</i> , 1999
	460	S-O-S	Castro <i>et al.</i> , 2004
	155	Si-O-Si	Castro <i>et al.</i> , 2007
	125	Al-O	Jehlicka <i>et al.</i> , 2006

La Figura 66 hace referencia al espectro Raman de la ceniza funcionalizada puesta en contacto con una disolución de plomo 500 ppm, comparado con el espectro de la ceniza volante sin funcionalizada. Se ha seleccionado un intervalo de frecuencias entre 500 y 100 cm^{-1} , ya que las vibraciones de los enlaces que nos interesan se localizan normalmente en este intervalo de desplazamientos Raman.

A 210 cm^{-1} aparece un pico asignado a la vibración del enlace Pb-S [Zhang *et al.*, 2007]. También se observa un pico, de intensidad menor, a 450 cm^{-1} , atribuible a la vibración del enlace Pb-S. La presencia de estos picos confirma la hipótesis de que, tras funcionalizar la ceniza volante de carbón con 2-mercaptoetanol, éste se fija a la ceniza volante y, además, al poner en contacto la ceniza funcionalizada con el plomo, éste queda retenido el ligando orgánico.

Figura 66. Espectros Raman de la ceniza volante funcionalizada sola y puesta en contacto con una disolución de plomo, 50 ppm



En los espectros de la Figura 66 también aparecen picos a 460 cm^{-1} , característico de la vibración de flexión del enlace S-O-S [Castro *et al.*, 2004], y a 170 cm^{-1} , debido a la vibración de torsión del enlace S-H [Pawlukojc *et al.*, 2005].

La Tabla 23 resume la información descrita en la figura anterior.

Tabla 23. Picos Raman característicos de la ceniza volante de carbón funcionalizada tras ponerse en contacto con plomo, 50 ppm

Tipo de ceniza	Picos, cm ⁻¹	ASIGNACION	REFERENCIA
Funcionalizada/Pb	460	S-O-S	Castro <i>et al.</i> , 2004
	450	Pb-S	Zhang <i>et al.</i> , 2007
	210	Pb-S	Zhang <i>et al.</i> , 2007
	170	S-H	Pawlukojc <i>et al.</i> , 2005

Por tanto, tras este estudio podemos concluir que los ligandos son fijados a la ceniza volante, parece que poniendo en juego los grupos –OH, y/o carboxilato, ya que existen grupos –SH libres. No obstante, podría ocurrir alguna alteración del ligando debido a la aparente existencia de grupos sulfato y carbonato. Igualmente, también puede concluirse que el plomo es fijado al ligando a través de los grupos sulfhidrilo.

3.2.4. Optimización de la retención de plomo

Una vez que se han determinado las condiciones básicas para facilitar la retención de plomo en la ceniza volante funcionalizada, el paso siguiente fue tratar de optimizar estas condiciones con el fin de poder retener la máxima cantidad posible de metal pesado.

Hasta el momento, se han establecido dos etapas de acondicionamiento de la ceniza:

1º. Limpieza de la matriz de la ceniza volante de carbón poniendo en contacto 15 mg de la misma con 10 ml de una disolución de ácido nítrico 1 M.

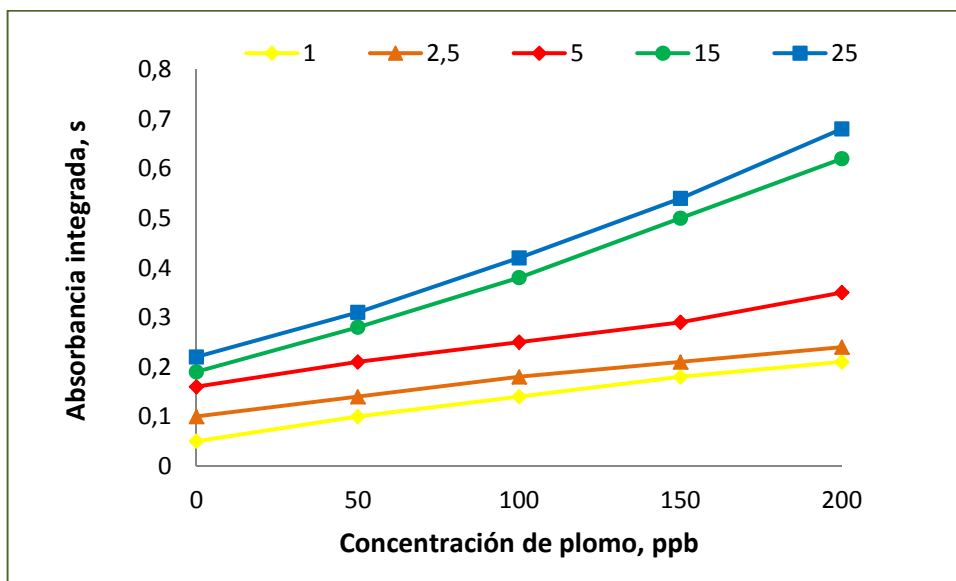
2º. Funcionalización posterior de la ceniza volante de carbón poniendo en contacto 15 mg de la ceniza lavada con ácido nítrico con 10 ml de una disolución de 2-mercaptoetanol 1 M, durante 24 horas.

En este punto nos encontramos con una ceniza cuya superficie está modificada químicamente, apta para retener plomo. A continuación se trató de optimizar esta retención, evaluando el efecto de parámetros como la cantidad de ceniza empleada, temperatura de retención, tiempo de retención y pH al que tiene lugar la retención.

3.2.4.1. Efecto de la cantidad de ceniza

En este punto se estudió la influencia de la cantidad de ceniza funcionalizada en la retención de plomo. Los resultados se muestran en la Figura 67.

Figura 67. Efecto de la cantidad de ceniza (miligramos por mililitro) en la retención de plomo



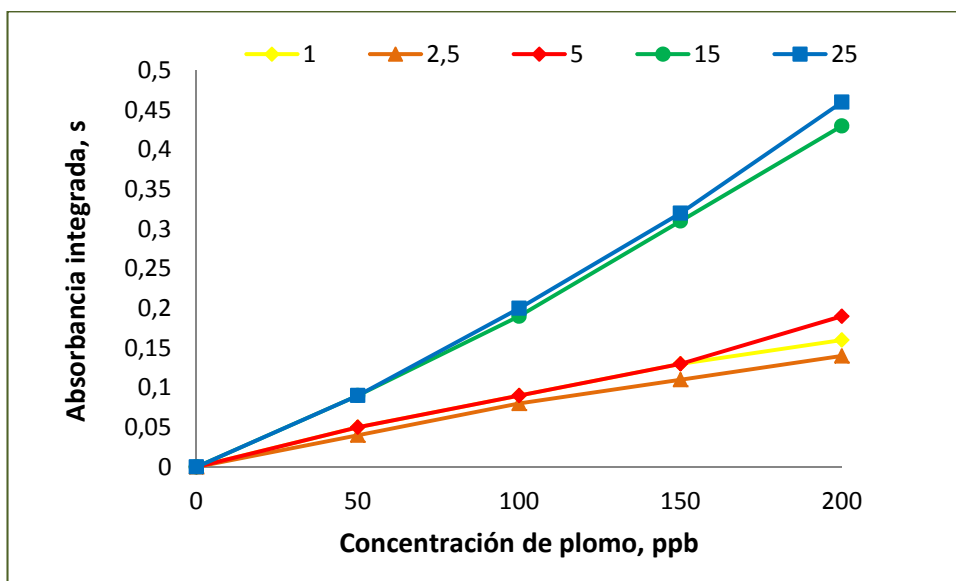
Se emplearon distintas cantidades de ceniza funcionalizada comprendidas entre 1 y 25 mg·ml⁻¹ para retener el plomo contenido en varias disoluciones de concentración creciente (0-200 ppb de plomo). Se pone de manifiesto que cuanto mayor es la cantidad de ceniza funcionalizada mayor es la señal de fondo.

Esta consecuencia llevaría a concluir que es recomendable emplear una cantidad de ceniza volante lo más baja posible, manteniendo así la densidad de la suspensión en sus valores más bajos.

Sin embargo, al hacer un estudio de las pendientes de las líneas absorbancia-concentración de plomo, obtenidas para cada cantidad de ceniza, nos encontramos que la retención se ve favorecida para las cantidades más grandes de ceniza.

La Figura 68 pone de manifiesto dichos resultados.

Figura 68. Efecto de la cantidad de ceniza (miligramos por mililitro) en la retención del plomo, eliminando la señal de fondo



Las pendientes de las rectas calculadas son:

- Para 1 mg de ceniza funcionalizada $m_1 = 0.0014$
- Para 2.5 mg de ceniza funcionalizada $m_{2.5} = 0.0015$
- Para 5 mg de ceniza funcionalizada $m_5 = 0.0021$
- Para 15 mg de ceniza funcionalizada $m_{15} = 0.0025$
- Para 25 mg de ceniza funcionalizada $m_{25} = 0.0026$

Estudiando estadísticamente estos resultados, empleando el test *t de Student*, tenemos que el valor medio y el intervalo de confianza, al 95%, es de $\mu = 0.00202 \pm 0.0003$. En este intervalo no están incluidos todos los valores calculados de las pendientes, por lo que se puede afirmar que son diferentes entre ellas y que, por tanto, la cantidad de ceniza funcionalizada sí influye en la retención de plomo.

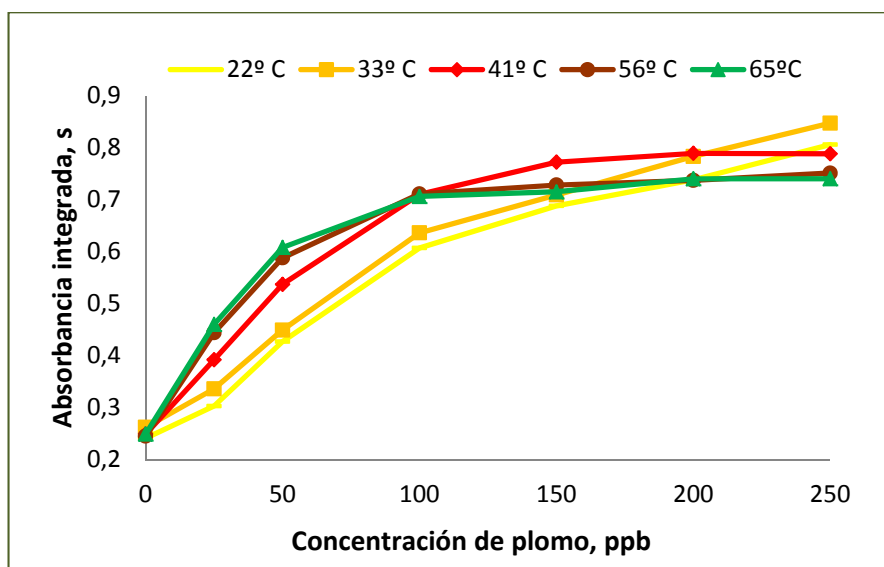
Se comprueba que, efectivamente, cantidades mayores de ceniza funcionalizada proporcionan un mayor grado de retención de plomo, puesto que las pendientes de las líneas absorbancia- concentración de plomo van creciendo desde de 1 a 25 mg de ceniza por cada mililitro de disolución. También se aprecia en la Figura 68 que, para cantidades por encima de 15 mg, la pendiente tiende a estabilizarse. Por ello, se eligió trabajar con suspensiones más cómodas y manejables de $15 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, puesto que para esta cantidad de ceniza la retención sigue teniendo lugar de forma muy favorable.

3.2.4.2. Efecto de la temperatura en la retención de plomo

Hasta este momento todo el proceso de modificación y acondicionamiento químico de la ceniza se llevó a cabo a temperatura ambiente. En esta sección se estudió

el efecto de la temperatura en la retención del plomo. Para ello, se puso en contacto la ceniza funcionalizada (15 mg) con varias disoluciones de plomo de concentración creciente en un baño a temperatura controlada de 22, 33, 41, 56 y 65 °C durante una hora. En la Figura 69 se muestran los resultados obtenidos.

Figura 69. Señal atómica del plomo en función de su concentración en la suspensión problema a varias temperaturas



Se puede comprobar que la temperatura sí influye en la señal analítica de plomo y, por consiguiente, en la retención de este metal.

Se observa que para pequeñas concentraciones de plomo, por debajo de los 100 ng·ml⁻¹, la señal analítica aumenta con la temperatura. Por tanto, la retención se ve favorecida según la secuencia:

$$22\text{ }^{\circ}\text{C} < 33\text{ }^{\circ}\text{C} < 41\text{ }^{\circ}\text{C} < 56\text{ }^{\circ}\text{C} < 65\text{ }^{\circ}\text{C}$$

Sin embargo, para concentraciones de plomo por encima de los 100 ng·ml⁻¹, la retención de este metal experimenta una variación diferente en función de la

temperatura. Para esta situación, la retención a temperaturas más bajas (22 y 33 °C) no se estabiliza en presencia de elevadas concentraciones de plomo. Por el contrario, la retención tiende a estabilizarse cuando se lleva a cabo a temperaturas mayores (41, 56 y 65 °C), lo cual puede ser debido a una degradación del ligando con el aumento de temperatura, ya que este comportamiento se acentúa a las temperaturas más elevadas.

Así, con el fin de ampliar el intervalo de concentraciones de plomo que puede estudiarse, la optimización de este procedimiento se llevó a cabo a temperatura ambiente, lo que por otra parte simplifica la metodología del procedimiento.

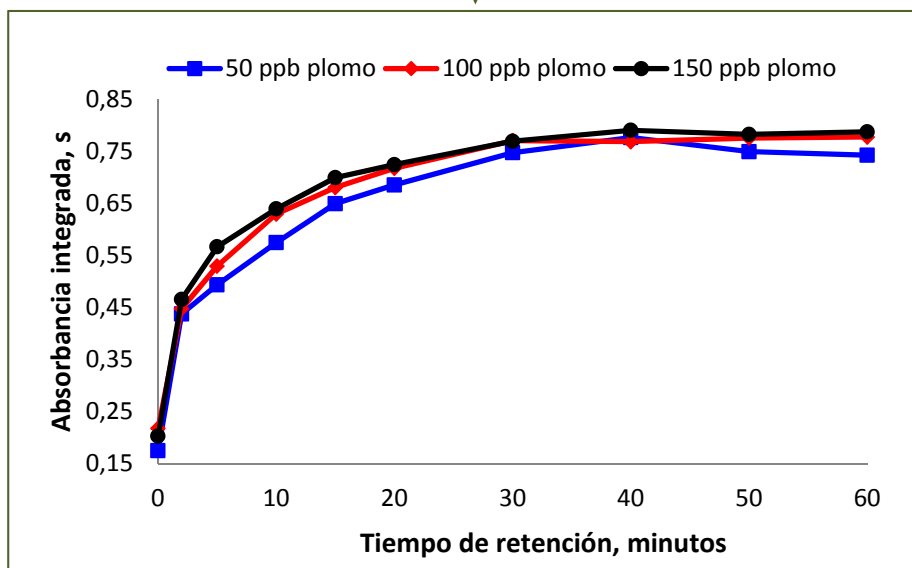
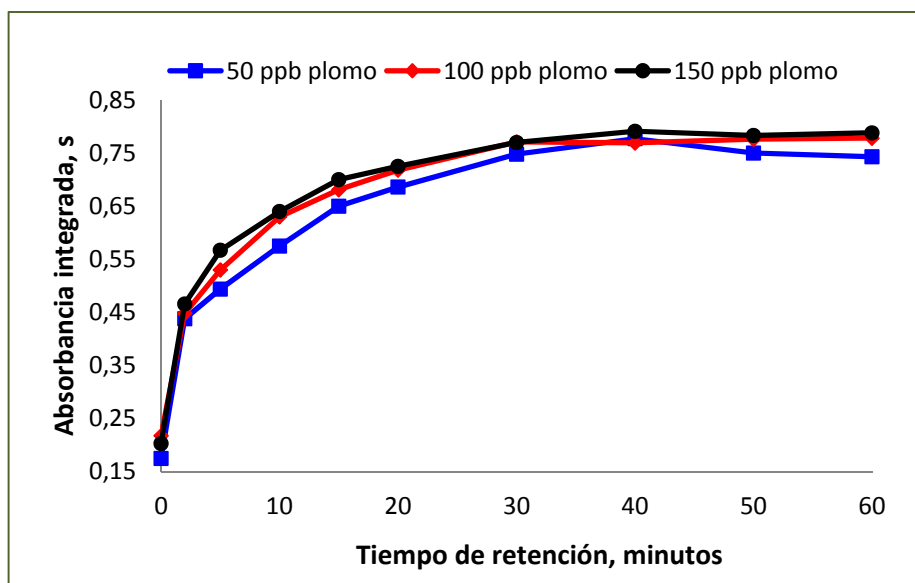
3.2.4.3. Efecto del tiempo de retención de plomo

En este apartado se evaluó el efecto del tiempo de contacto entre la ceniza funcionalizada y la disolución problema de plomo en la retención de este metal pesado.

Para ello, se pusieron en contacto a temperatura ambiente tres disoluciones de plomo de concentración 50, 100 y 150 ppb, con 15 miligramos de la ceniza funcionalizada, a distintos tiempos de retención. La Figura 70 refleja los resultados obtenidos en este estudio.

Se pone de manifiesto que para cualquiera de las concentraciones de plomo que se han empleado, el proceso de retención sigue una tendencia similar, consistente en una máxima velocidad de retención al inicio y una estabilización posterior.

Figura 70. Efecto del tiempo de retención del plomo



No obstante, cabría establecer tres intervalos de tiempo:

- Para los primeros instantes (intervalo de tiempo desde 0 a 5 minutos), la retención tiene lugar de forma muy rápida y favorable.
- El siguiente periodo de tiempo, desde 5 hasta 30 minutos, conlleva una retención de plomo más lenta. Aunque la señal analítica sigue creciendo y, por

tanto, la retención de plomo en la ceniza continúa produciéndose, la velocidad de retención ha disminuido.

- En el último tramo (30 a 60 minutos) la señal se estabiliza. Esto significa que la ceniza habría alcanzado su capacidad máxima de retención de plomo.

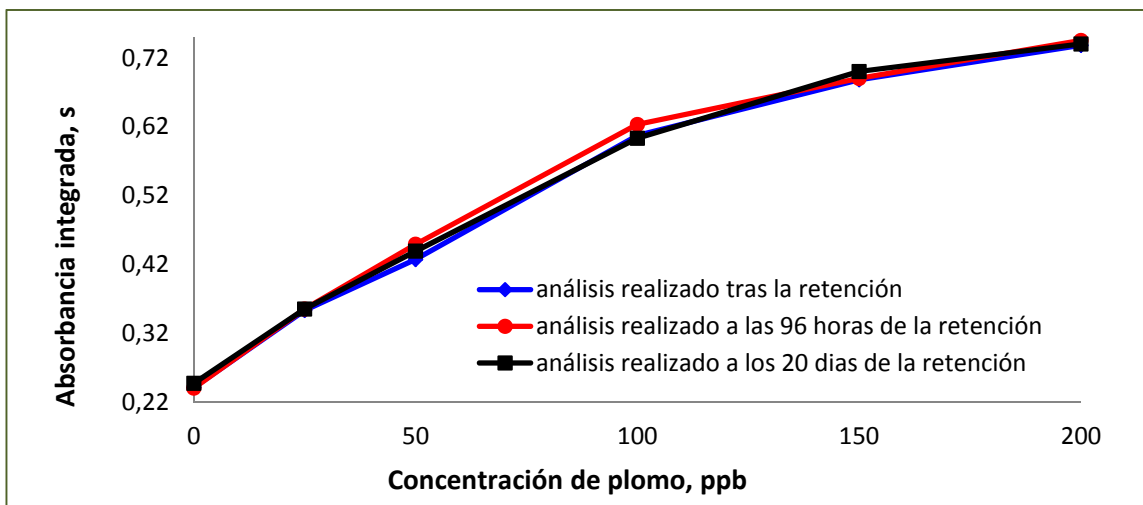
Los resultados obtenidos muestran que unos treinta minutos de contacto entre el metal y la ceniza funcionalizada es tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio.

3.2.4.4. Efecto del tiempo transcurrido hasta el análisis (Estabilidad del complejo sólido/ligando- plomo)

También se trató de averiguar si el tiempo transcurrido después de la retención hasta llevar a cabo los análisis ejercía algún efecto en los resultados. Es decir, se trató de evaluar la estabilidad del complejo plomo-ligando, utilizando varias concentraciones de plomo y un intervalo de 20 días. Para ello, se llevó a cabo por triplicado la retención de plomo contenido en varias disoluciones de concentración creciente utilizando la ceniza volante funcionalizada ($15 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$). Los resultados se indican en la Figura 71.

La Figura 71 muestra que el momento de realizar el análisis no influye significativamente en la señal del plomo dentro del intervalo de 20 días, puesto que no se aprecian diferencias significativas entre las tres series de medidas realizadas. Por tanto, estos resultados implican una gran estabilidad del complejo formado, con lo que se concluye que el tiempo transcurrido entre la retención de plomo y la medida analítica no influye en la señal atómica del plomo. Esto permitiría aplazar el momento del análisis durante un tiempo prudencial, si fuese necesario.

Figura 71. Influencia del tiempo transcurrido hasta el análisis desde la retención de plomo



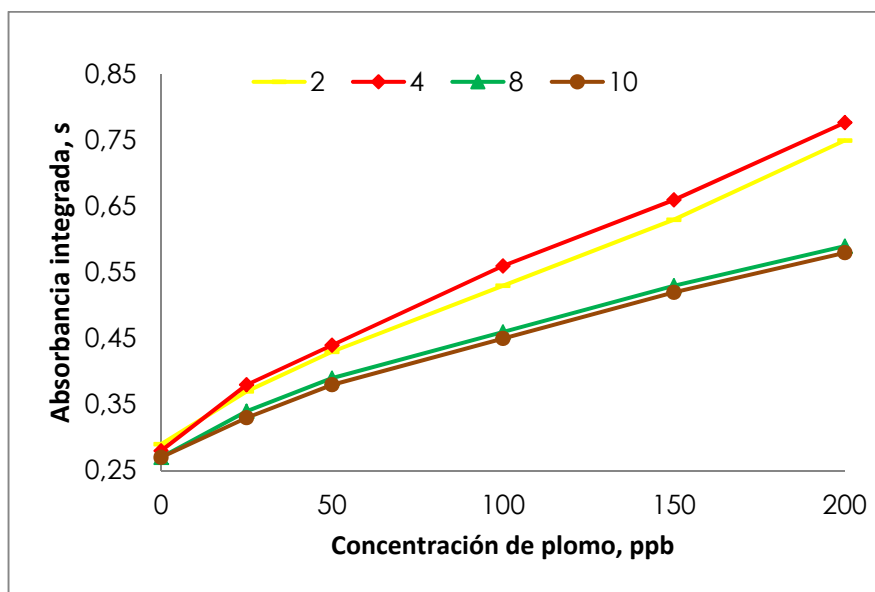
3.2.4.5. Efecto del pH

El último aspecto estudiado en relación a la optimización de la retención del plomo fue el pH. Para examinar este parámetro, se pusieron en contacto varias disoluciones de plomo de concentración creciente y a distintos pH's con la ceniza funcionalizada durante una hora. El pH de la disolución problema del plomo junto con la ceniza funcionalizada, se ajustó utilizando HNO_3 y/o NaOH a pH 2, 4, 8 y 10.

Una vez transcurrido el tiempo establecido de una hora, se separaron las partículas de ceniza y se procedió a medir la cantidad de plomo presente tanto en las cenizas resuspendidas en una disolución acuosa como en el sobrenadante obtenido después de la retención del metal.

Las Figuras 72 y 73 muestran los resultados obtenidos, evidenciando cómo influye el pH en la retención del plomo.

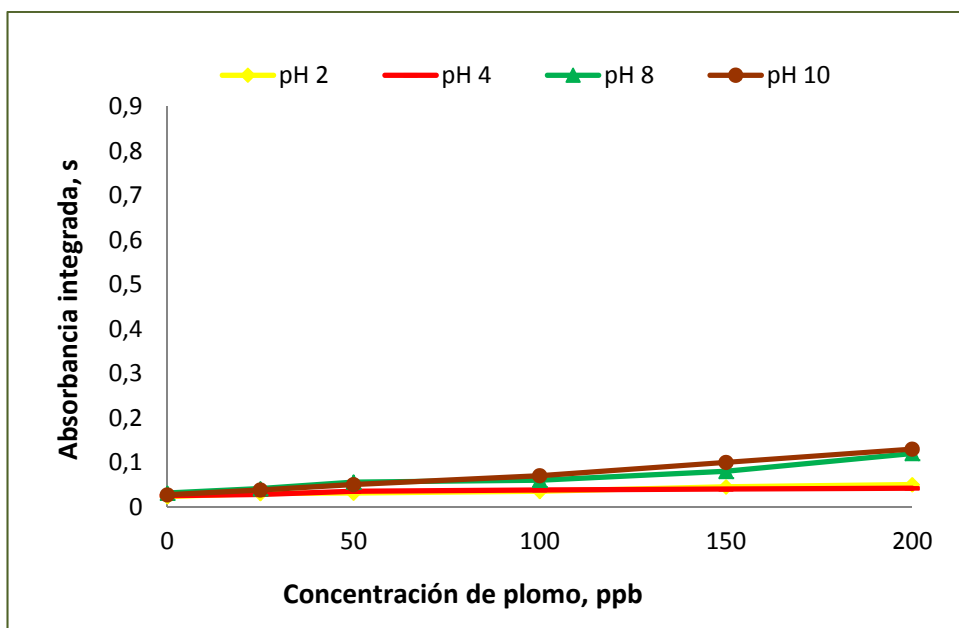
Figura 72. Absorción atómica del plomo en función de la concentración creciente de plomo en la suspensión problema a cuatro pH



En esta figura se observa que el pH no influye en la señal analítica de fondo. Sin embargo, se aprecia un comportamiento distinto para concentraciones de plomo crecientes: para pH básicos (a partir de pH 8) la retención de plomo es menor. Esto puede ser debido a que en presencia de grupos -OH el plomo de la disolución forma especies hidroxiladas, particularmente precipitados básicos de $Pb(OH)_2$, que no serían retenidos por la ceniza. A pH's muy ácidos (pH = 2) la retención de plomo disminuye ligeramente, quizás debido a la protonización de los grupos funcionales del ligando. Por tanto, pH's ligeramente ácidos, en torno a pH 4 a 6, proporcionan unas condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso de retención.

De forma adicional, se evaluó también el contenido de plomo en el sobrenadante. En la Figura 73 se observa que los resultados obtenidos son complementarios a los referidos en la Figura 72.

Figura 73. Efecto del pH en la retención de plomo. Estudio realizado sobre el sobrenadante



En los cuatro casos estudiados referidos al sobrenadante, la señal analítica del plomo es muy baja, lo que explicaría la elevada retención del plomo por la ceniza funcionalizada.

Es interesante remarcar que para valores del pH por encima de 8, es decir, para pH's básicos, la señal de plomo correspondiente al sobrenadante aumenta ligeramente con respecto a la de los pH's más bajos, lo cual concuerda con los resultados expuestos en la Figura 72.

Estos resultados reafirman la idea de emplear un pH ligeramente ácido (pH 5) para optimizar el método propuesto de retención de plomo por cenizas volantes de carbón funcionalizadas.

Para concluir este apartado, en la Tabla 24 se recogen de forma esquemática las condiciones óptimas del proceso de retención de plomo empleando una ceniza volante

de carbón modificada químicamente con 2-mercaptoetanol. Se incluyen los siguientes parámetros: cantidad de ceniza, temperatura de retención, tiempo de retención y pH.

Tabla 24. Resumen de las condiciones óptimas en las que se desarrolla el método propuesto

PARÁMETRO ESTUDIADO	CONDICIÓN ÓPTIMA
Cantidad de ceniza empleada	15 mg ceniza·ml ⁻¹
Temperatura de retención	22-33 °C
Tiempo de retención	30 minutos
pH	5

3.3. Retención de otros metales

El sistema que se ha tratado de desarrollar tiene como objetivo retener plomo procedente de aguas residuales. Sin embargo, las aguas residuales contienen diversas cantidades de metales pesados de diferente origen [More, 1984; Nicholson, 2003].

De este modo, es probable que algunos metales puedan ser retenidos junto con el plomo.

Para estudiar la retención de estos metales pesados por las cenizas volantes de carbón funcionalizadas, se procedió de manera similar a como se ha llevado a cabo con el plomo, una vez que se comprobó que estos metales no interferían en la retención de plomo. Se pusieron en contacto distintas disoluciones de $1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de metal pesado (arsénico, cadmio, hierro, níquel, cinc, manganeso, cobre y mercurio) y $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ de plomo con 50 mg de ceniza volante, previamente funcionalizada según la técnica de baño descrita anteriormente.

El ligando orgánico empleado para funcionalizar la ceniza fue el seleccionado previamente como ligando óptimo, el 2-mercaptoetanol, 1 M. No obstante, estos resultados se compararon también con los obtenidos con el ácido mercaptoacético, 1 M.

Para comprobar la posible retención de los metales por las cenizas volantes funcionalizadas se evaluó en primer lugar el posible efecto que dichos metales podrían ejercer en la retención/determinación del plomo empleando ETAAS. Los estudios

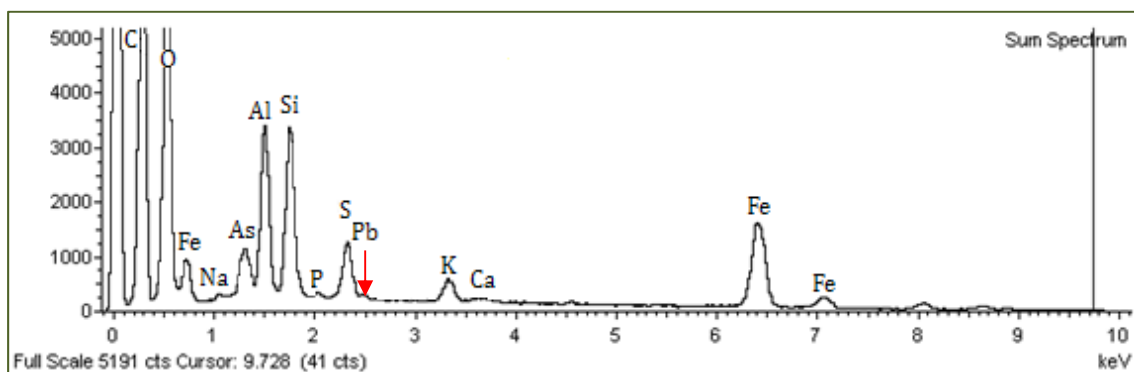
mediante ETAAS ponen de manifiesto que la presencia de arsénico, cadmio, hierro, níquel, cinc, manganeso, cobre y mercurio en concentraciones hasta del orden de 10 mg·l⁻¹ no influyen en la determinación del plomo mediante SS-ETAAS (*Slurry Sampling Electrothermal Atomic Spectrometry*). Aunque la presencia de dichos metales en la disolución acuosa no influye en la determinación de plomo mediante SS-ETAAS, hemos querido confirmar su posible retención por las cenizas funcionalizadas. Para ello, a continuación se evaluó la posible retención de estos metales mediante las técnicas de SEM/ED-XRS, Espectrometría de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y Espectrometría Raman.

3.3.1. SEM/ED-XRS

Arsénico

La presencia de arsénico retenido en la ceniza volante se confirmó empleando la técnica SEM/ED-XRS. En la Figura 74 se muestran los resultados para un caso concreto, apreciándose que el arsénico se fija en la ceniza bajo las condiciones de retención descritas.

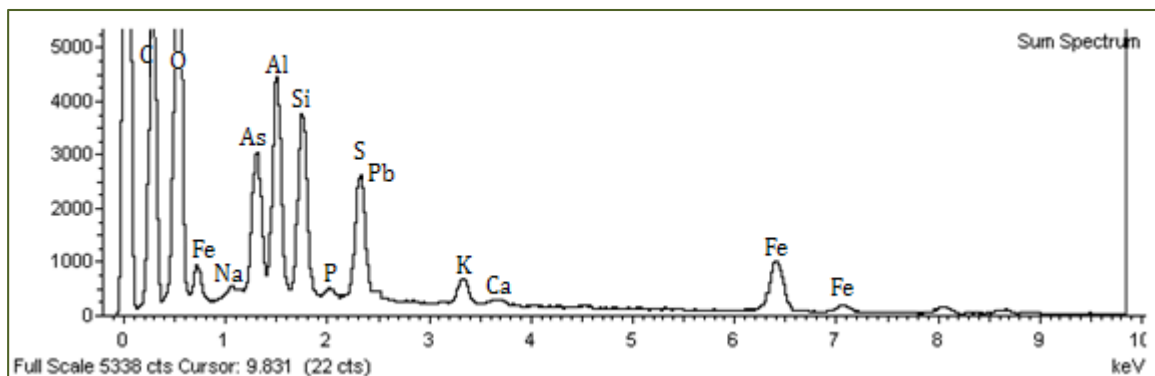
Figura 74. Espectro de rayos X de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de arsénico. Plomo 500 ppb. x1500 aumentos



En el espectro aparecen los picos de carbono, oxígeno, hierro, sodio, aluminio, silicio, fósforo, potasio y calcio, característicos de la ceniza, así como un pico de azufre procedente del ligando orgánico empleado y un pico de plomo, presente en la disolución que se puso en contacto con la ceniza. En esta figura se pone de manifiesto también la presencia del arsénico, puesto que en el espectro aparece el pico de este metal, con una altura considerable. Se deduce, por tanto, que el arsénico es retenido en la ceniza funcionalizada bajo las condiciones en las que lo hace el plomo.

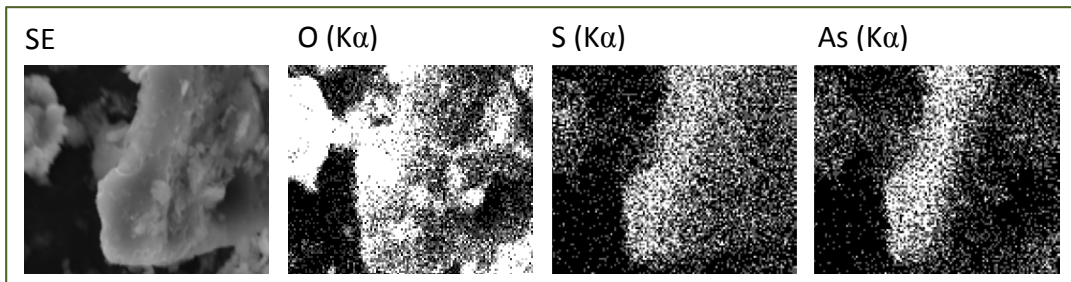
El siguiente espectro, mostrado en la Figura 75, corresponde al análisis de la misma muestra con mayor aumento. En estas condiciones, se observan mejor los picos correspondientes a la ceniza funcionalizada en contacto con la disolución de plomo (carbono, oxígeno, hierro, sodio, aluminio, silicio, fósforo, potasio, calcio, azufre y plomo) y el pico del arsénico. Puede apreciarse que tanto el pico del arsénico como el del azufre han crecido en comparación con los que aparecían en la Figura 74. Sin embargo, se mantiene la altura de los picos correspondientes al resto de los elementos.

Figura 75. Espectro de rayos X de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de arsénico. Plomo 500 ppb. x20000 aumentos



La información que nos proporciona el análisis de electrones secundarios correspondiente a la Figura 76 pone de manifiesto que, en efecto, la distribución espacial del arsénico coincide con la del azufre, y con el oxígeno.

Figura 76. Imágenes de electrones secundarios de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de arsénico. Plomo 500 ppb. x20000 aumentos



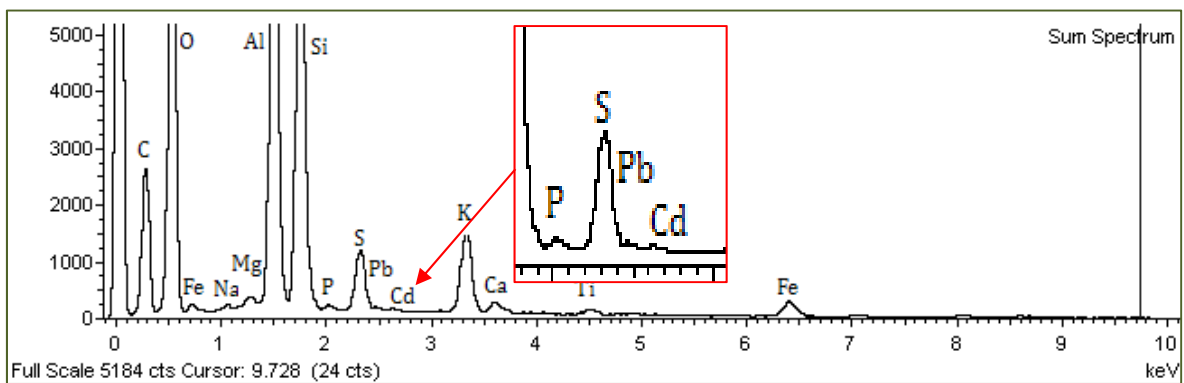
Cabría pensar, por esto, que el arsénico se une también al azufre del 2-mercaptoetanol. Esto indicaría que el arsénico podría competir con el plomo por el azufre, aunque en las condiciones indicadas parece que la cantidad de azufre (ligando) presente satisface las necesidades requeridas para retener a ambos elementos.

Cadmio

Los ensayos anteriores realizados con el arsénico se repitieron también para otro metal pesado frecuente en las aguas residuales, el cadmio. En la Figura 77 se pone de manifiesto que el cadmio parece retenerse en menor extensión en la ceniza volante funcionalizada. El espectro de rayos X muestra los picos de carbono, oxígeno, hierro, sodio, magnesio, aluminio, silicio, fósforo, potasio, calcio y titanio procedentes de la matriz de ceniza, así como los picos de azufre y plomo debidos al ligando orgánico y a la disolución de plomo añadida, respectivamente.

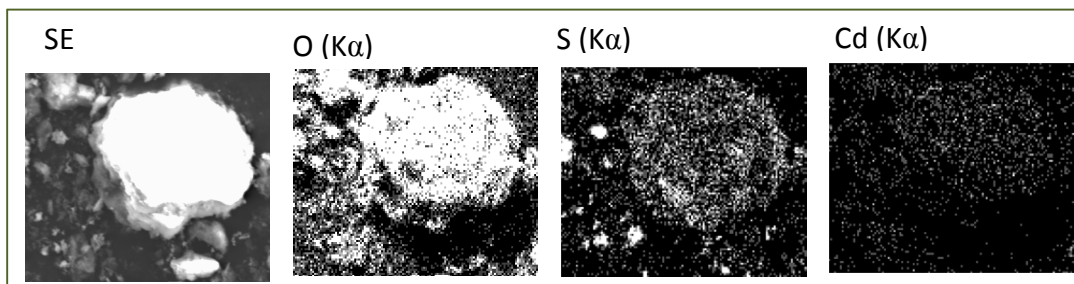
Sin embargo, aunque en el espectro se aprecia la presencia de cadmio, el pico que aparece tiene una altura muy pequeña en comparación con el resto de picos, por lo que cabría pensar que, en estas condiciones, se ha retenido una cantidad menor de metal pesado. No obstante, la eficiencia en la generación de rayos X no es la misma para todos los elementos.

Figura 77. Espectro de rayos X de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de cadmio. Plomo 500 ppb. x3000 aumentos



Las imágenes de electrones secundarios correspondientes a la muestra anterior se incluyen en la Figura 78.

Figura 78. Imágenes de electrones secundarios de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de cadmio. Plomo 500 ppb. x3000 aumentos



Debido a la posible poca cantidad de cadmio retenido, es difícil determinar cómo se encuentra en la ceniza. Sin embargo, se aprecia que la distribución espacial del oxígeno y la del azufre coinciden físicamente con la del metal.

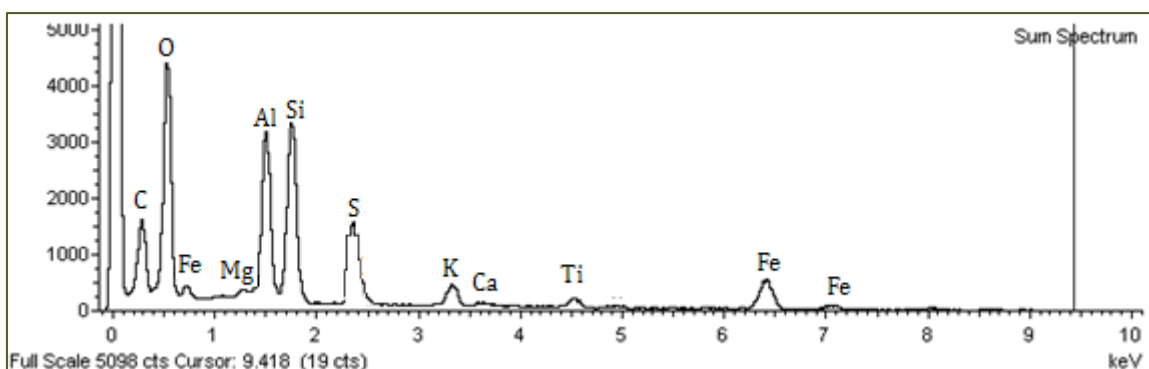
La figura anterior no permite una conclusión evidente acerca del modo en que se retiene el cadmio. Para tratar de dilucidar este aspecto, se emplearon las técnicas espectrométricas Raman y FTIR, cuyos resultados se exponen más adelante.

Hierro

El hierro es un metal que, como se ha ido viendo a lo largo de este trabajo de investigación, se encuentra presente de forma natural en la matriz de la ceniza volante de carbón. Por tanto, para demostrar si el hierro procedente de aguas residuales puede retenerse en la ceniza volante funcionalizada, se compararon previamente los espectros de rayos X de una ceniza que no se ha puesto en contacto con hierro y el de otra que se puso en contacto con una disolución del metal de concentración 1 ppm.

Las Figuras 79 y 80 muestran ambas situaciones.

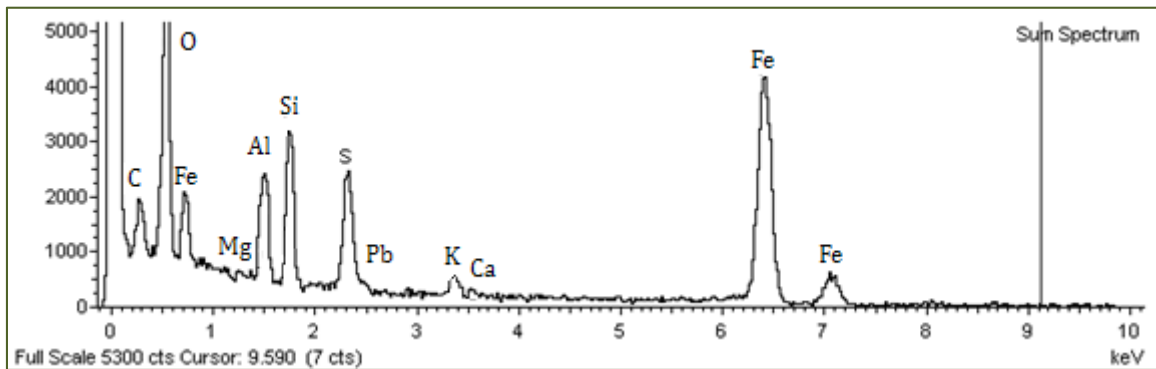
Figura 79. Espectro de rayos X de la ceniza volante de carbón funcionalizada. x5000 aumentos



En el espectro de la Figura 79 aparecen picos de carbono, oxígeno, hierro, magnesio, aluminio, silicio, potasio, calcio y titanio, presentes en la matriz de la ceniza, y el pico de azufre procedente del 2-mercaptoetanol. En este espectro no aparece plomo, porque la ceniza no se puso en contacto con la disolución de este metal.

La Figura 80 muestra el espectro de rayos X de una ceniza que se puso en contacto con una disolución del metal de concentración 1 ppm.

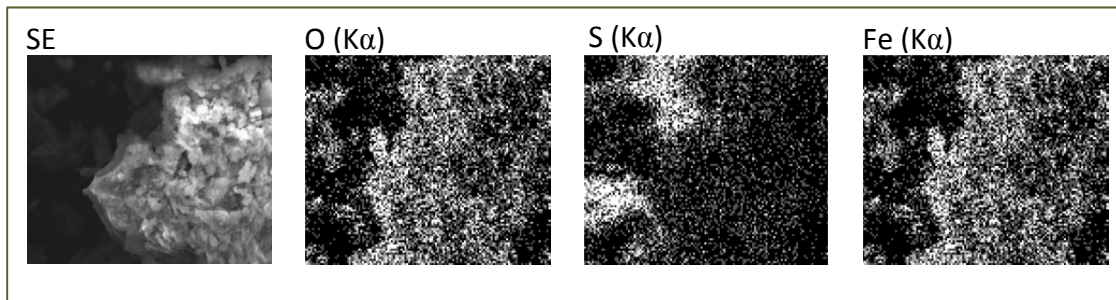
Figura 80. Espectro de rayos X de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de hierro. Plomo 500 ppb. x7500 aumentos



Comparando este espectro de rayos X con el anterior, se observa que los tres picos correspondientes al hierro crecen considerablemente. Se deduce que el hierro se retiene fácilmente en la ceniza volante funcionalizada. En este espectro, obtenido a los mismos aumentos que el espectro de la Figura 79, sí aparece el pico de plomo y, sin embargo, desaparece el de titanio.

Esto es debido a que la distribución del titanio sobre la superficie de la ceniza suele ser muy heterogénea. La Figura 81 trata de explicar cómo se encuentra retenido el hierro en la ceniza volante.

Figura 81. Imágenes de electrones secundarios de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de hierro. Plomo 500 ppb. x7500 aumentos



Si se observan las imágenes proporcionadas por los electrones secundarios, se hace evidente que la distribución del hierro sobre la superficie de la ceniza funcionalizada coincide espacialmente con la distribución del oxígeno.

Este hecho permitiría concluir que el metal posiblemente se retiene en la ceniza en forma de óxido.

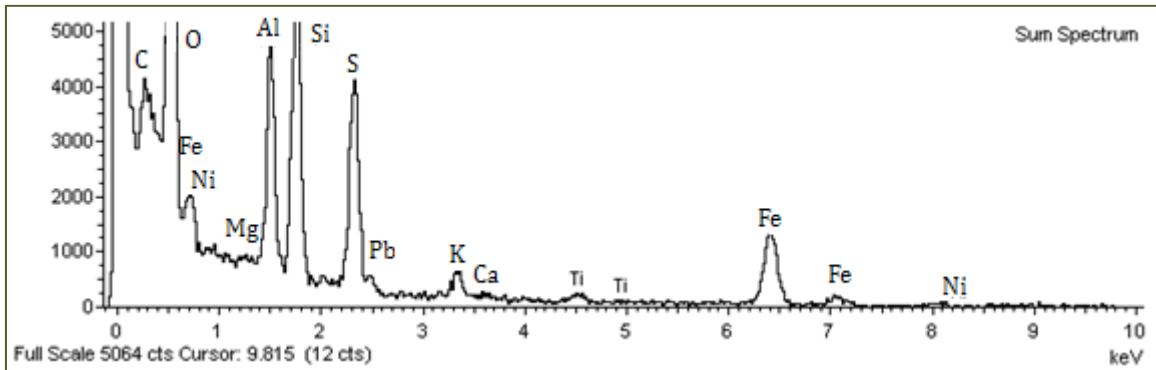
Níquel

El estudio de la retención de níquel mediante SEM/ED-XRS proporcionó los resultados expuestos en las Figuras 82 y 83.

El espectro de rayos X de la Figura 82 muestra los picos característicos de la ceniza (carbono, oxígeno, hierro, sodio, magnesio, aluminio, silicio, fósforo, potasio, calcio y titanio). También aparece el pico del azufre procedente del ligando orgánico y el pico perteneciente al plomo que ha sido retenido por la ceniza.

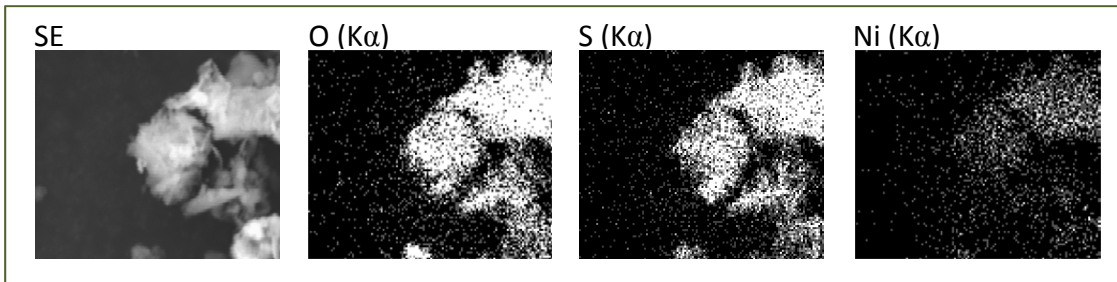
Se observa que el pico del níquel es muy pequeño. Esto hace pensar que la retención no se ve muy favorecida bajo las condiciones que se han impuesto.

Figura 82. Espectro de Rayos X de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de níquel. Plomo 500 ppb. x40000 aumentos



Las imágenes de electrones secundarios (Figura 83) ponen de manifiesto la coincidencia espacial entre la distribución del níquel, del oxígeno y del azufre. Por esta razón, este estudio no es suficiente para afirmar que la retención del níquel se lleva a cabo exclusivamente a través de los grupos -SH del ligando orgánico, 2-mercaptoetanol, con el que se ha funcionalizado la ceniza volante.

Figura 83. Imágenes de electrones secundarios de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de níquel. Plomo 500 ppb. x40000 aumentos

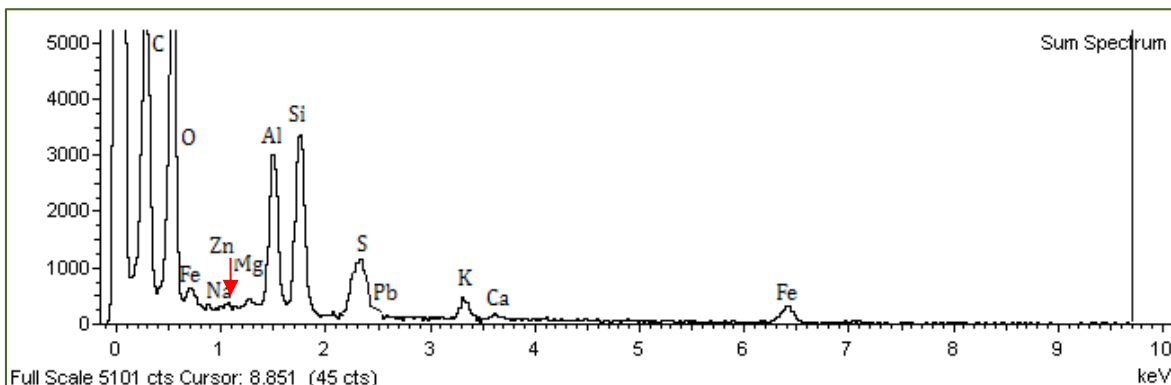


Cinc

Los estudios realizados para evaluar la retención de cinc en cenizas volantes de carbón se desarrollaron del mismo modo que para la retención de arsénico, cadmio, hierro y níquel expuestos anteriormente.

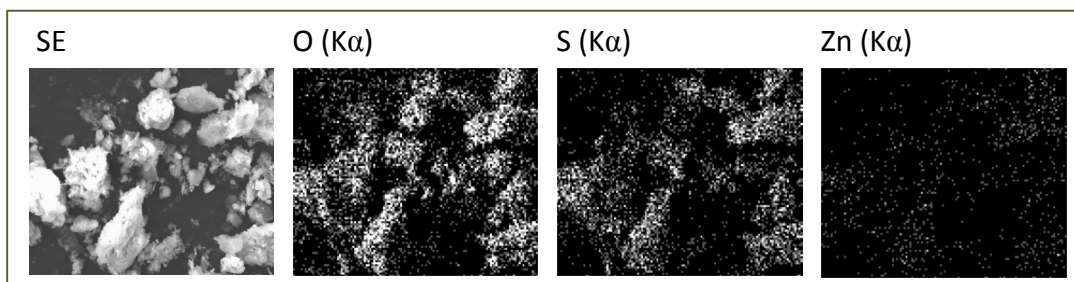
De esta forma, se llevó a cabo un estudio de SEM/ED-XRS que se incluye en la Figura 84. Se observa que el pico correspondiente al cinc es muy pequeño, por lo que se deduce que su retención podría tener lugar de forma muy leve.

Figura 84. Espectro de Rayos X de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de cinc. Plomo 500 ppb. x2500 aumentos



El espectro de rayos X muestra los picos correspondientes a la matriz de la ceniza (carbono, oxígeno, hierro, sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio y calcio), al azufre del 2-mercaptoetanol y al plomo. En esta ocasión, se aprecia un pico muy pequeño de cinc. Como ocurrió para el caso del cadmio, este pico tan bajo lleva a pensar que el cinc no se retiene fácilmente en la ceniza funcionalizada en estas condiciones. En la Figura 85 se incluyen las imágenes de electrones secundarios de la muestra anterior.

Figura 85. Imágenes de electrones secundarios de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de cinc. Plomo 500 ppb. x2500 aumentos

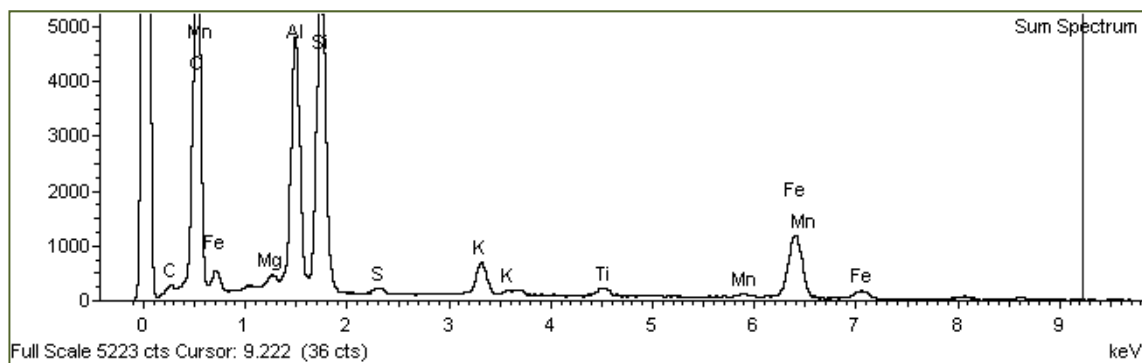


El análisis anterior no permite deducir cómo se retiene el cinc en la ceniza funcionalizada, puesto que lo hace de forma muy débil. Se intentó obtener más información realizando un estudio espectrométrico con las técnicas Raman e Infrarrojo, cuyos resultados se exponen en los *Apartados 3.3.2. y 3.3.3.*

Manganeso

Los estudios correspondientes a la retención de manganeso se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones expuestas anteriormente. El espectro de rayos X que aparece en la Figura 86 pone de manifiesto los picos habituales en la matriz de la ceniza, así como el del azufre característico del ligando utilizado y un pequeño pico de plomo. Se observa, en esta ocasión, un pico de poca intensidad debido al manganeso.

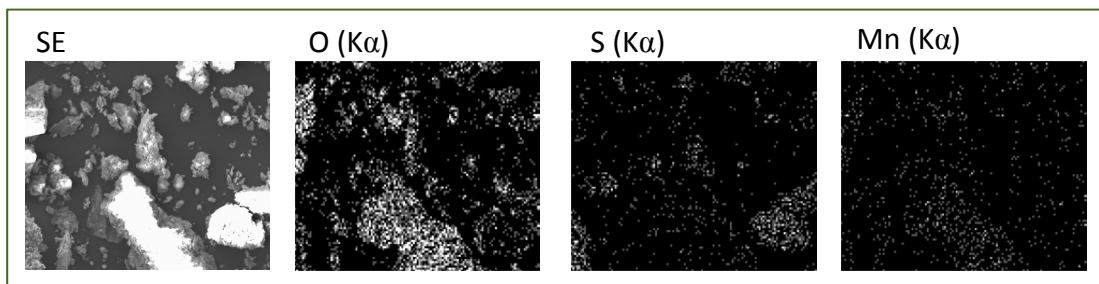
Figura 86. Espectro de Rayos X de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de manganeso. Plomo 500 ppb. x5000 aumentos



Por este motivo se deduce que el manganeso podría quedar retenido en la ceniza; sin embargo, la baja intensidad de este pico revela que este proceso podría haber tenido lugar de forma poco significativa.

Las imágenes de electrones secundarios ayudan a dilucidar cómo se retiene el manganeso en la ceniza. En la Figura 87 se aprecia ligeramente que la distribución espacial del manganeso y la del oxígeno coinciden, pero no la del azufre, lo que permitiría deducir que el manganeso queda retenido por la ceniza en forma de óxido.

Figura 87. Imágenes de electrones secundarios de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de manganeso. Plomo 500 ppb. x5000 aumentos



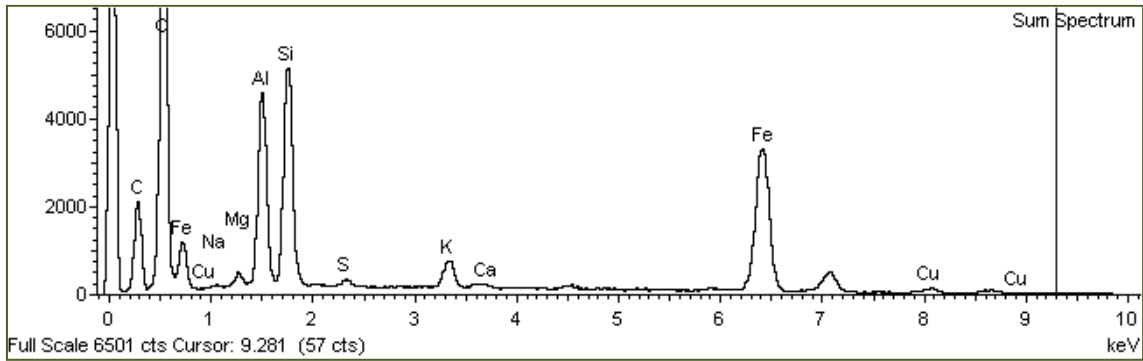
Sin embargo, la escasa cantidad de manganeso retenida hace que las imágenes no sean determinantes para confirmar esta conclusión.

Cobre

El mismo procedimiento de estudio de la retención de metales pesados mediante SEM/ED-XRS que se ha expuesto hasta ahora se empleó también con el cobre.

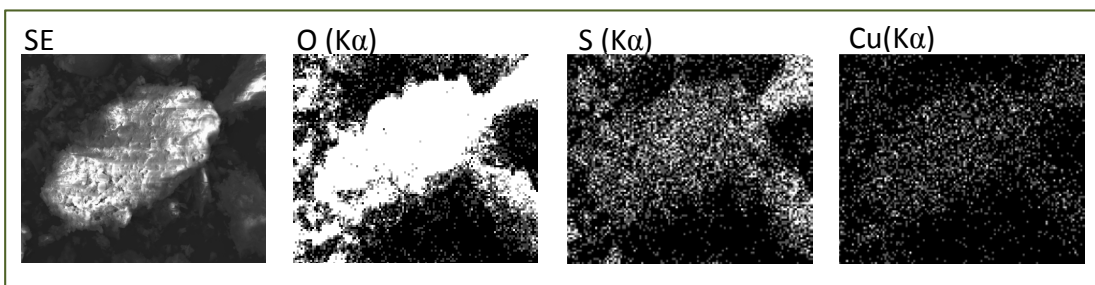
El espectro de rayos X permite distinguir los picos debidos al carbono, oxígeno, hierro, sodio, magnesio, aluminio, silicio, potasio y calcio (presentes en la ceniza), y el del azufre debido al 2-mercaptoetanol (Figura 88). Se observan tres picos pertenecientes al cobre, por lo cual se puede decir que su retención se ha llevado a cabo.

Figura 88. Espectro de Rayos X de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de cobre. Plomo 500 ppb. X6500 aumentos



El análisis de las imágenes de electrones secundarios proporcionados por el SEM (Figura 89) pone de manifiesto que el cobre coincide espacialmente tanto con el oxígeno como con el azufre. Esta técnica, por tanto, no es lo suficientemente buena para determinar si el cobre está retenido por la ceniza en forma de óxido o si, por el contrario, se une al ligando mediante un enlace azufre-metal.

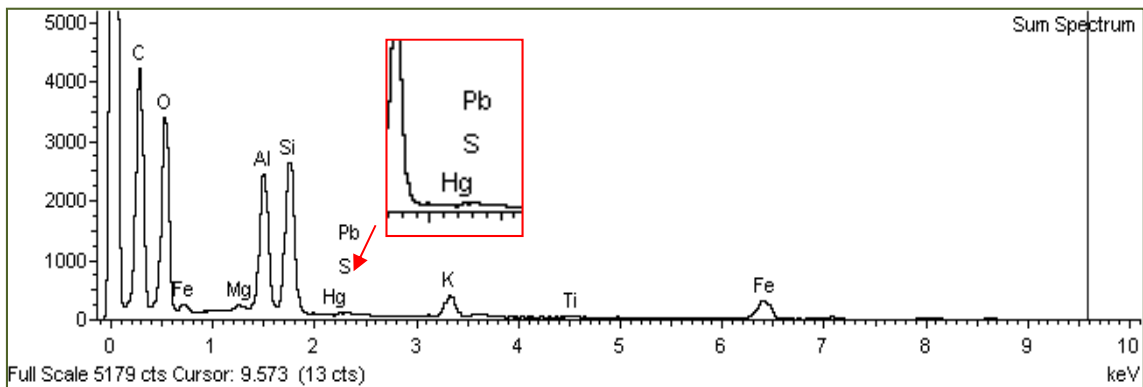
Figura 89. Imágenes de electrones secundarios de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de cobre. Plomo 500 ppb. X6500 aumentos



Mercurio

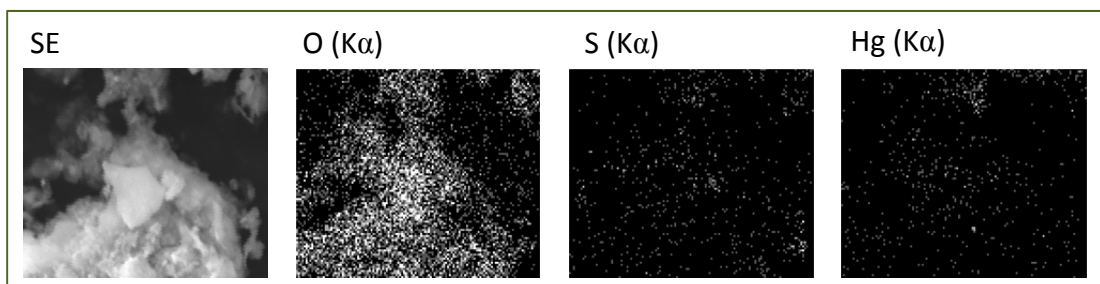
Finalmente, se estudió la retención de mercurio. En el espectro de rayos X de la Figura 90 se observan los picos característicos de la ceniza, pero no aparece ningún pico que revele la presencia de mercurio. Podría concluirse que este metal no se ha retenido; sin embargo en los espectros estudiados se observa que no aparece el pico del azufre, quizás debido a una liberación del ligando cuando se une al mercurio.

Figura 90. Espectro de Rayos X de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de mercurio. Plomo 500 ppb. X3200 aumentos



Como cabe esperar, las imágenes de electrones secundarios no revelan información importante (Figura 91).

Figura 91. Imágenes de electrones secundarios de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de mercurio. Plomo 500 ppb. X3200 aumentos



A continuación, y a fin de esclarecer en la medida de lo posible el proceso de retención de estos metales por la ceniza funcionalizada, se llevó a cabo un estudio de su retención empleando las técnicas FTIR y Raman. Los resultados se incluyen a continuación.

3.3.2. Espectrometría de Infrarrojo

Para tratar de determinar el mecanismo de retención del arsénico, cadmio, hierro, níquel, cinc, manganeso, cobre y mercurio en la ceniza volante funcionalizada a la que se le añadió plomo (50 ppm), se obtuvieron los espectros FTIR de esta ceniza sin tratar y puesta en contacto durante una hora con una disolución 100 ppm de cada uno de los metales. En la Figura 92 se incluyen los espectros correspondientes a los ocho metales estudiados puestos en contacto con la ceniza funcionalizada con ácido mercaptoacético, mientras que en la Figura 93 se reproducen los espectros IR empleando 2-mercaptoetanol.

En algunos espectros se puede observar la presencia de un pico muy débil a 3010 cm^{-1} , debido a la vibración del CH (hibridación sp^2 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), la cual ocurre normalmente en la región 3095 cm^{-1} - 3010 cm^{-1} [Yadav *et al.*, 2005].

Figura 92. Espectros de Infrarrojo de la ceniza volante funcionalizada con ácido mercaptoacético, puesta en contacto con 100 ppm de distintos metales

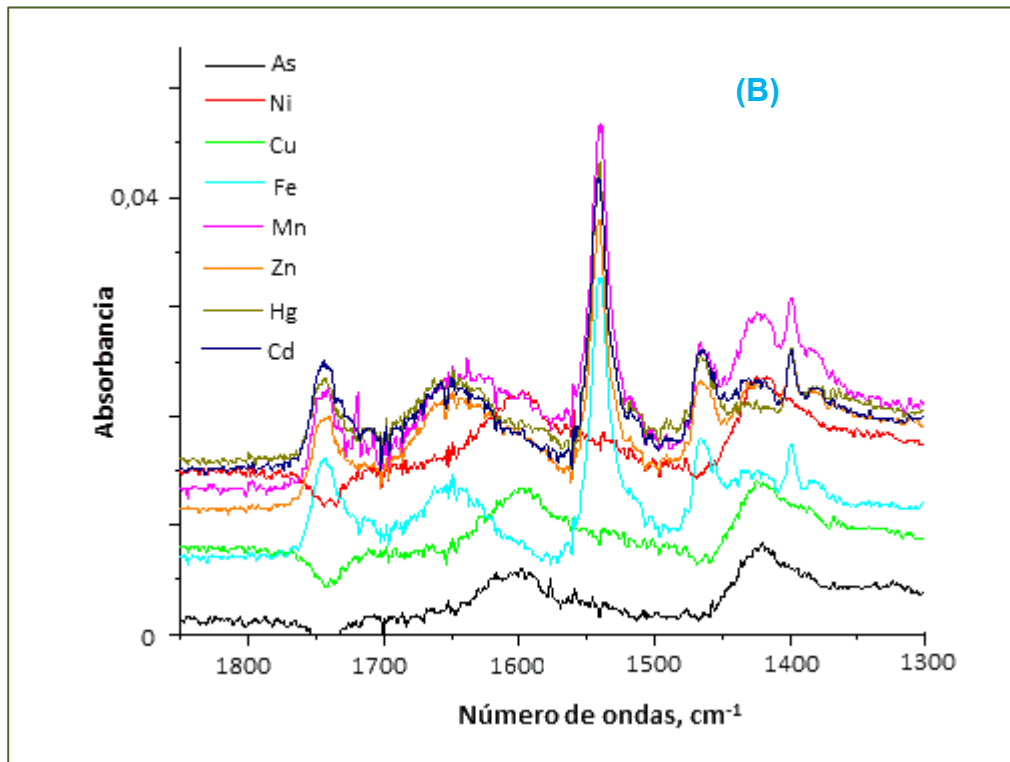
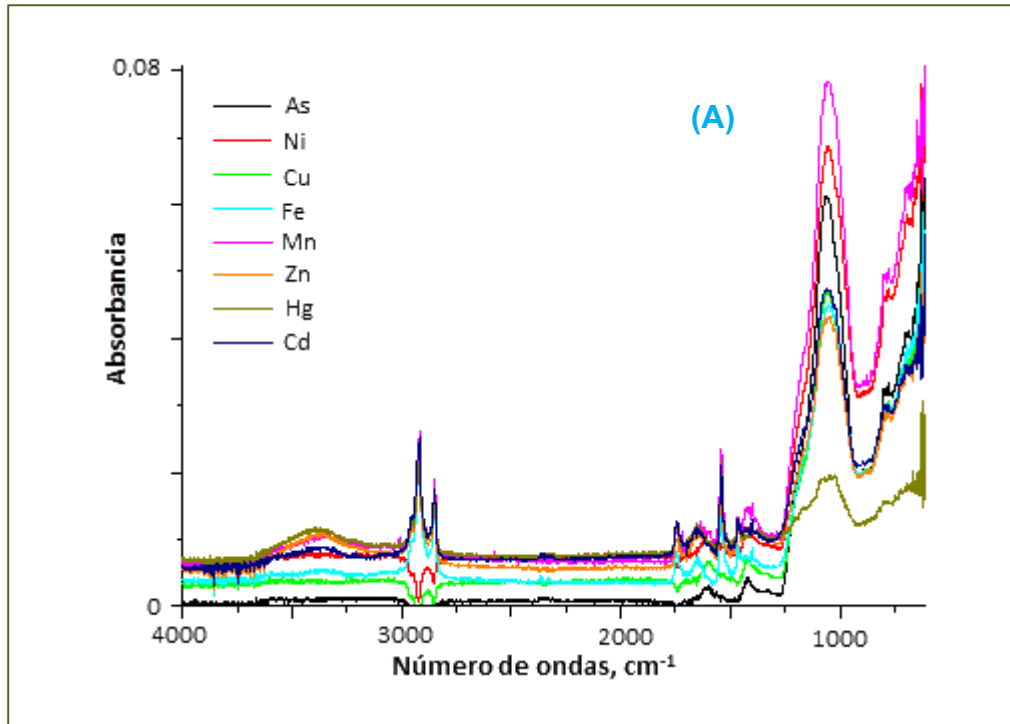
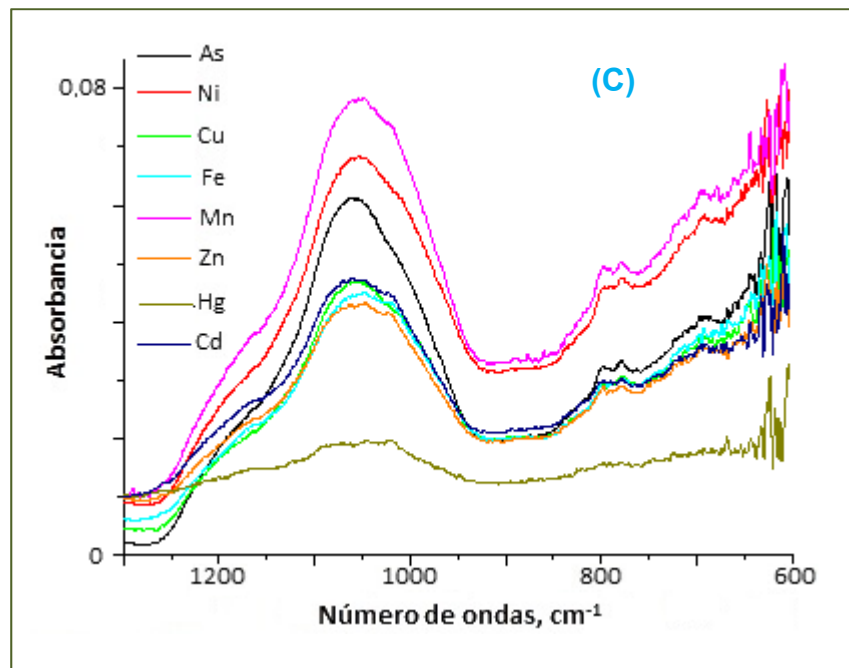


Figura 92. Continuación



La banda a 2962 cm^{-1} se asignó a la vibración de tensión asimétrica del CH_2 , mientras que se deduce una débil vibración de tensión del enlace S-H al aparecer un débil pico a 2580 cm^{-1} en el espectro correspondiente a la retención de manganeso [Bois *et al.*, 2003].

En la región de $2000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, se aprecia un pico a 1744 cm^{-1} , junto a otro más pequeño y estrecho a 1719 cm^{-1} , que sólo aparece en presencia de manganeso. Estos picos son debidos a la vibración de tensión simétrica del $-\text{COOH}$ [Max *et al.*, 2004], probablemente junto con la contribución de los grupos éster. La banda a 1650 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión del agua [Joshi *et al.*, 1997; Max *et al.*, 2004; Córdoba *et al.*, 1996], aunque la intensidad varía ligeramente entre unos y otros espectros, lo que parece indicar que la cantidad de agua retenida disminuye cuando se retienen los metales [Christidis *et al.*, 2003]. El pico a 1598 cm^{-1} sólo aparece para arsénico, cobre y

manganeso y puede ser originado por moléculas de agua unidas débilmente a hidrógenos en la segunda esfera de hidratación [Frost *et al.*, 2004], pero puede ser debido a la vibración de tensión asimétrica del -COO^- [Max *et al.*, 2004]. De forma similar, el pequeño pico que aparece a 1560 cm^{-1} también puede ascribirse a la vibración de tensión asimétrica del ion carboxilato [Max *et al.*, 2004]. Esto sugiere que una determinada cantidad del ácido carboxílico interactúa con la superficie de la ceniza. Adicionalmente, a 1744 cm^{-1} se observa una banda debida a la vibración de tensión asimétrica del C-O [Pawsey *et al.*, 2002].

Los responsables de la banda que aparece alrededor de $1044\text{-}1088\text{ cm}^{-1}$ son las vibraciones de tensión Si-O(Si) y Si-(O)Al y en gran medida la cantidad de agua en la matriz de la ceniza [Sarkany *et al.*, 1994, 1999, 2002]. La vibración de tensión asimétrica debida a los siloxanos inorgánicos da lugar a picos a 1070 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} , mientras que la banda a 1048 cm^{-1} se debe a la presencia de siloxano orgánico [Sudzaltsev *et al.*, 2004]. La posición de esta banda es muy dependiente de la desaluminización de la matriz [Yang *et al.*, 1997], donde la pérdida del catión aluminio podría causar un desplazamiento hipsocrómico (hacia mayores números de onda) de esta banda [Mozgawa, 2000]. Sin embargo, la posición invariable de esta banda indica que no tiene lugar una desaluminización notable de la ceniza durante su funcionalización y la retención de los metales.

Figura 93. Espectros de Infrarrojo de la ceniza volante funcionalizada con 2-mercaptoetanol, puesta en contacto con 100 ppm de distintos metales

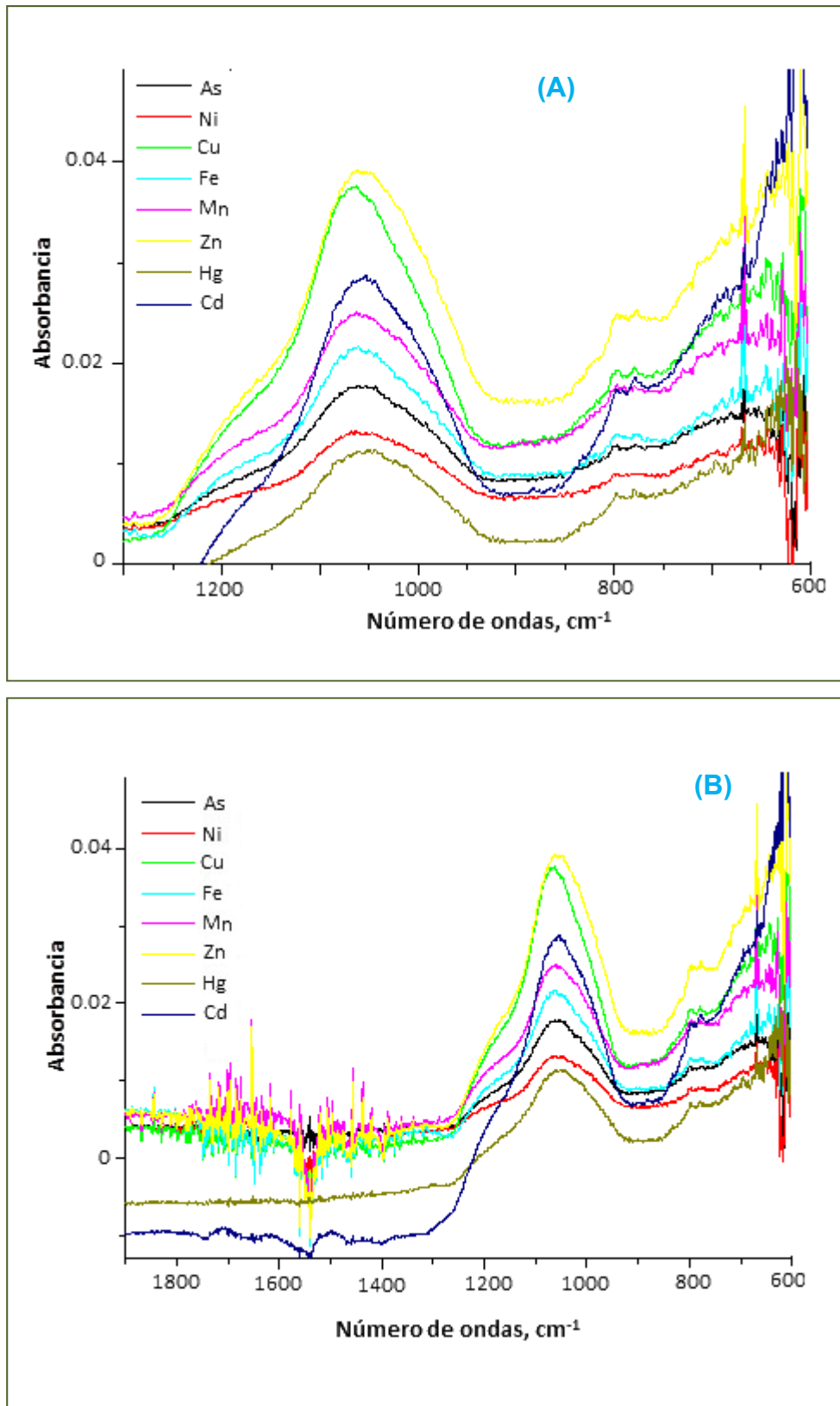
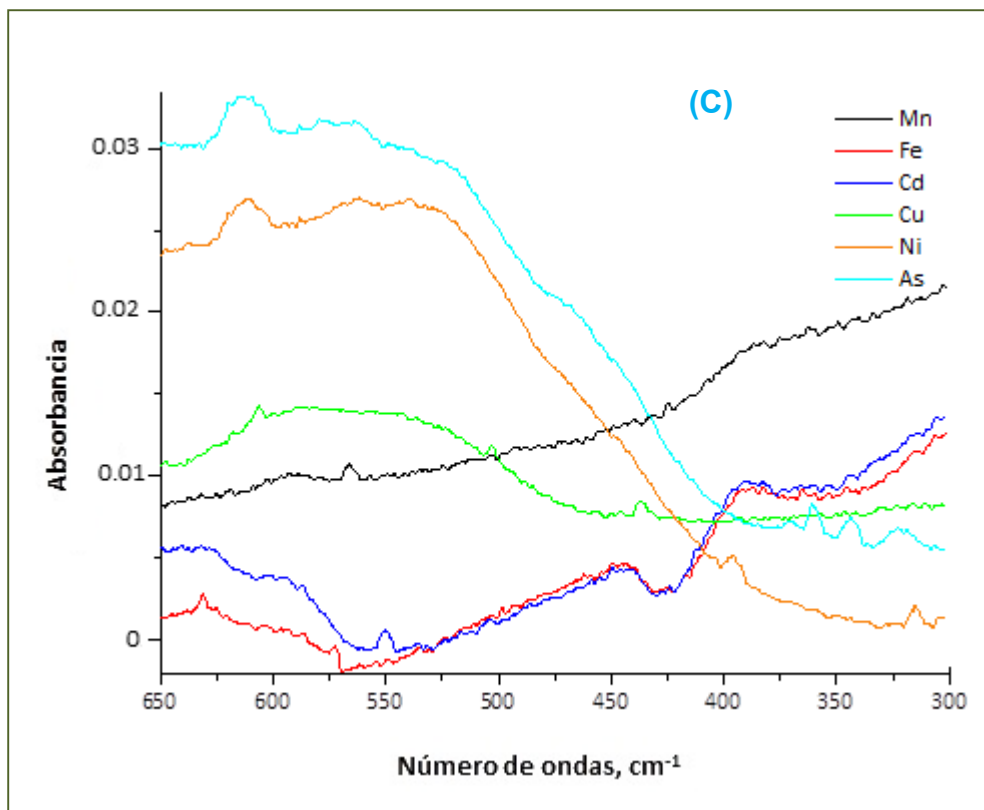


Figura 93. Continuación



El intervalo de número de ondas desde 900 cm^{-1} a 700 cm^{-1} proporciona picos débiles adicionales. A 877 cm^{-1} aparece la vibración del oxígeno no enlazado en la red de sílice/SiOH [Bertoluzza *et al.*, 1982]. El espectro FTIR muestra un pico a 835 cm^{-1} , debido al enlace Pb-S [Zhao *et al.*, 2005], confirmando la formación de sulfuro de plomo como responsable de la retención del metal. Se observan dos picos a 798 cm^{-1} y 780 cm^{-1} , donde el pico a 798 cm^{-1} se asigna a la vibración correspondiente al anillo deformado O-Si-O, pico característico de la sílice amorfa [Madejova, 2003; Bertoluzza *et al.*, 1982; Casu *et al.*, 2003], mientras que el pico a 780 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión simétrica Si-O-Si [Sudzaltsev *et al.*, 2004]. Sin embargo, el pico a 798 cm^{-1} puede solaparse con una banda debida a la deformación del enlace C-SH [Bardakçy *et al.*, 2010].

Por debajo de 700 cm^{-1} , observamos dos picos a 679 cm^{-1} y 692 cm^{-1} , que tienen lugar por la vibración del anillo de 4 ó 6 miembros del tetraedro de SiO_4 o AlO_4 , mientras que un pico a 645 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión del Si-O-Si [Palanivel *et al.*, 2007]. El pico que aparece a 615 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión de los enlaces intertetraédricos típicos de estructuras cristalinas [Mozgawa *et al.*, 2002; Sitarz *et al.*, 1998; Kubicki *et al.*, 1993]. Sin embargo, el pico a 692 cm^{-1} también se ha descrito como debido a la vibración de la molécula $\text{CH}_2\text{-S-CH}_3$ [Balfour *et al.*, 1993] y el pico a 679 cm^{-1} como debido a la vibración fuera del plano del enlace Fe-O [Madejova, 2003]. La banda IR a 692 cm^{-1} es de menor intensidad que la que aparece a 679 cm^{-1} en el espectro de la ceniza sin tratar. Esta intensidad aumenta con los procesos de retención de iones, con radios iónicos grandes y mayores cargas, causando probablemente la deformación del anillo alumino-silicato [Castaldi *et al.*, 2005]. La banda a 679 cm^{-1} se considera a veces un indicador de un proceso de intercambio de iones [Mozgawa, 2002]. Otros picos a 480 cm^{-1} se relacionan con la vibración de flexión metal-O [Christidis *et al.*, 2003], mientras que la zona de bajos números de onda proporciona información adicional de metales específicos, como se verá a continuación. En la Tabla 25 se incluyen los picos que se han descrito.

Tabla 25. Picos FTIR que aparecen en los espectros de la ceniza volante de carbón con metales retenidos

Tipo de ceniza	Picos, cm ⁻¹	ASIGNACIÓN	REFERENCIA
Sin tratar	3200	-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997; Doula <i>et al.</i> , 2002; Jentys <i>et al.</i> , 1989
	1541	-COO-	Max <i>et al.</i> , 2004; Ahn <i>et al.</i> , 1996
	1330	C-H	Coates, 2000
	1200	Si-O	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1175	Si-H	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1090	Si-O	Mozgawa, 2000
	1070	Si-O-Si	Coates, 2000
	1045	C-C	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	905	CH ₂	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	820	Si-O-Si	Arico, 2003
	615	Al-O, Si-O	Mozgawa <i>et al.</i> , 2002; Kubicki <i>et al.</i> , 1993; Sitarz <i>et al.</i> , 1998
Lavada con HNO ₃	3374	-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997
	3738	Si-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997
	3600	-OH	Majdan <i>et al.</i> , 2003
	3200	-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997; Doula <i>et al.</i> , 2002; Jentys <i>et al.</i> , 1989
	2923	CH ₂	Ebsworth <i>et al.</i> , 1959; Madejova, 2003
	2850	CH ₂	Ebsworth <i>et al.</i> , 1959; Madejova, 2003
	1541	-COO-	Max <i>et al.</i> , 2004; Ahn <i>et al.</i> , 1996
	1465	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Meade <i>et al.</i> , 1996
	1424	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Meade <i>et al.</i> , 1996
	1400	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Meade <i>et al.</i> , 1996
	1340	NO ₃ ⁻	Coates, 2000
	1329	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Bardaksi <i>et al.</i> , 2010
	1285	NO ₃ ⁻	Coates, 2000
	1261	C-O	Marchewkaa <i>et al.</i> , 2003
	1218	C-O	Marchewkaa <i>et al.</i> , 2003
	1200	Si-O	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1175	Si-H	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1132	NO _x	Tuazon <i>et al.</i> , 1978
	1090	Si-O	Mozgawa, 2000
	1070	Si-O-Si	Coates, 2000
	1045	C-C	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	1022	Si-O-Si	Coates, 2000
	1000	CH ₂	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	950	SiO ₂	Suzdal'tsev <i>et al.</i> , 2003
	905	CH ₂	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	840	NO ₃ ⁻	Coates, 2000
820	Si-O-Si	Arico, 2003	
615	Al-O, Si-O	Mozgawa <i>et al.</i> , 2002; Kubicki <i>et al.</i> , 1993; Sitarz <i>et al.</i> , 1998	

Funcionalizada	3374	-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997
	3738	Si-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997
	3600	-OH	Majdan <i>et al.</i> , 2003
	3200	-OH	Joshi <i>et al.</i> , 1997; Doula <i>et al.</i> , 2002; Jentys <i>et al.</i> , 1989
	2923	CH ₂	Ebsworth <i>et al.</i> , 1959; Madejova, 2003
	2850	CH ₂	Ebsworth <i>et al.</i> , 1959; Madejova, 2003
	1541	-COO ⁻	Max <i>et al.</i> , 2004; Ahn <i>et al.</i> , 1996
	1465	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Meade <i>et al.</i> , 1996
	1424	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Meade <i>et al.</i> , 1996
	1400	CH ₂	Max <i>et al.</i> , 2004; Bardaksi <i>et al.</i> , 2010
	1329	CH ₂	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1200	Si-O	Bois <i>et al.</i> , 2003
	1175	Si-H	Snyder <i>et al.</i> , 1963
	1149	SO ₄ -2	Snyder <i>et al.</i> , 1963
	1090	Si-O	Coates, 2000
	1070	Si-O-Si	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	1057	C-O	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	1045	C-C	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	905	CH ₂	Nandy <i>et al.</i> , 1973
	820	Si-O-Si	Arico, 2003
710	C-S	Coates, 2000	
620	S-S	Coates, 2000	
615	Al-O, Si-O	Mozgawa <i>et al.</i> , 2002; Kubicki <i>et al.</i> , 1993; Sitarz <i>et al.</i> , 1998	

Para el caso del arsénico, en el espectro IR aparece un pico a 360 cm⁻¹ y una pequeña banda a 343 cm⁻¹. Ambos han sido identificados como vibraciones del enlace As-S [Billes *et al.*, 1999]. La presencia de estos picos implica que el arsénico quedaría retenido en la ceniza por medio del azufre presente en los grupos tiol del ligando empleado, el 2-mercaptoetanol. Cuando se estudia el espectro de la ceniza puesta en contacto con cadmio, se observa un pequeño pico a 550 cm⁻¹, identificado por Kimura *et al.* (1986) como correspondiente a la vibración Cd-O. Por tanto, se puede deducir que el cadmio quedaría retenido en la ceniza en forma oxidada, posiblemente sin la intervención del ligando.

En cuanto al espectro de la ceniza puesta en contacto con hierro, aparecen dos picos característicos, a 572 y 631 cm⁻¹, que se atribuyen a vibraciones del enlace Fe-O

[Yu *et al.*, 2004]. Esto confirma la hipótesis de que el hierro también queda retenido en forma oxidada, FeO. La intervención del ligando orgánico no se pone de manifiesto en la retención de hierro, al igual que sucedía en el caso del cadmio. Esto sugiere la unión del hierro y del cadmio a algún óxido de la matriz de la ceniza. En el espectro IR de la ceniza funcionalizada puesta en contacto con níquel se observan picos a 315 y 395 cm^{-1} . Con respecto al primer pico, Ikram (1972) indica que en un intervalo cercano a 312 cm^{-1} , aparece una vibración del enlace $\nu\text{Ni-S}$. Del mismo modo, Rejane (1999) reconoce el pico a 395 cm^{-1} como otra vibración del mismo enlace $\nu\text{Ni-S}$. Ambos resultados hacen pensar que la retención del níquel se lleva a cabo mediante la unión al azufre del ligando orgánico.

En el espectro IR de la ceniza puesta en contacto con manganeso, sólo podemos identificar un pico nuevo, a unos 564 cm^{-1} . La bibliografía asigna dicho pico a la vibración del enlace Mn-O [Mirinova *et al.*, 2009]. Por tanto, la técnica de FTIR permite suponer que el manganeso queda retenido por la ceniza como óxido.

Para el caso del cobre, se han identificado tres picos a 605, 503 y 435 cm^{-1} en el espectro IR de la ceniza puesta en contacto con este metal. Estos picos se identifican como vibraciones del enlace Cu-O [Muhamad *et al.*, 2007]. Esta información permite concluir que el cobre, al igual que el hierro, cadmio y manganeso, queda retenido por la ceniza en forma de óxido.

Finalmente, cabe destacar que, al igual que se realizó para el resto de metales, también se trató de obtener el espectro FTIR de la ceniza puesta en contacto con cinc y

con mercurio. En ambos casos no se pudo determinar ningún pico que pudiera confirmar la retención del metal.

Como conclusión general, el enlace de los metales pesados estudiados a la ceniza funcionalizada es particularmente notable en el pico a 1054 cm^{-1} , que crece visiblemente, mientras que el pico a 1329 cm^{-1} desaparece. Además, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, se aprecia que al menos parte del plomo podría unirse al sulfato, aunque la mayoría del plomo, arsénico y níquel lo hacen al sulfuro, mientras que el cadmio, hierro, manganeso y cobre lo hacen al oxígeno.

La Tabla 26 resume la información de los picos obtenidos con la técnica FTIR.

Tabla 26. Picos IR característicos de los metales pesados retenidos por la ceniza

Metal	Picos, cm^{-1}	ASIGNACIÓN	REFERENCIA
As, 100 ppm	360	As-S	Billes <i>et al.</i> , 1999
	343	As-S	
Cd, 100 ppm	550	Cd-O	Kimura <i>et al.</i> , 1986
Fe, 100 ppm	631	Fe-O	Yu <i>et al.</i> , 2004
	572	Fe-O	
Ni, 100 ppm	395	Ni-S	Rejane <i>et al.</i> , 1999
	315	Ni-S	Ikram <i>et al.</i> , 1972
Zn, 100 ppm	No se han encontrado picos		
Mn, 100 ppm	566	Mn-O	Mirinova- Ulmane <i>et al.</i> , 2009
Cu, 100 ppm	606	Cu-O	Muhamad <i>et al.</i> , 2007
	503	Cu-O	
	437	Cu-O	
Hg, 100 ppm	No se han encontrado picos		

3.3.3. Espectrometría Raman

Del mismo modo que se hizo con la técnica FTIR, se trató de determinar el mecanismo de retención del arsénico, cadmio, hierro, níquel, cinc, manganeso, cobre y mercurio por la ceniza volante funcionalizada empleando el espectrómetro Raman Renishaw Ramanscope. De los espectros obtenidos podemos extraer información (Figuras 94 y 95) que permite dilucidar diversos aspectos del mecanismo de retención de estos metales. La Figura 94 muestra el espectro Raman de la ceniza volante funcionalizada con ácido mercaptoacético junto con los metales retenidos. En la Figura 95 se representan los espectros correspondientes en el caso de la funcionalización con 2-mercaptoetanol.

En estos espectros en los que se retienen metales, las bandas asignadas a la vibración S-H desaparecen, lo que pudiera indicar que estos metales se unen químicamente al S-H y, por tanto, estos enlaces no aparecían libres. Debido a la donación de electrones del azufre al metal, el enlace C-S se debilita, por lo que las frecuencias de vibración se desplazarían al rojo. En presencia de plomo los principales picos Raman aparecen a 768 cm^{-1} y 892 cm^{-1} cuando se funcionaliza la ceniza con ácido mercaptoacético (Figura 94.A), y a 610 cm^{-1} y 738 cm^{-1} cuando se emplea 2-mercaptoetanol (Figuras 95.A). La banda observada a 892 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión simétrica del O-Si-O procedente del $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ [Frost et al., 2007], mientras que el pico a 768 cm^{-1} se relaciona con la vibración de flexión del COO^- [Manoj et al., 2010].

Figura 94. Espectros Raman de la ceniza volante funcionalizada con ácido mercaptoacético (MA), puesta en contacto con 1 ppm de distintos metales

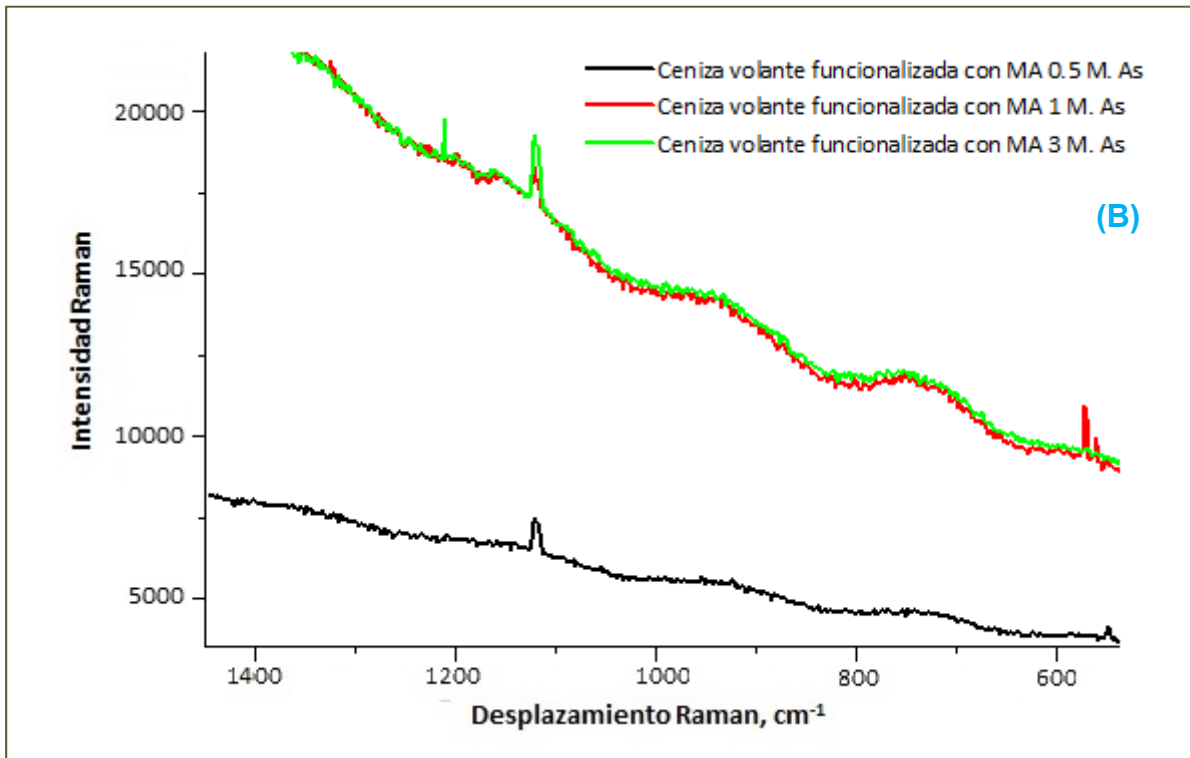
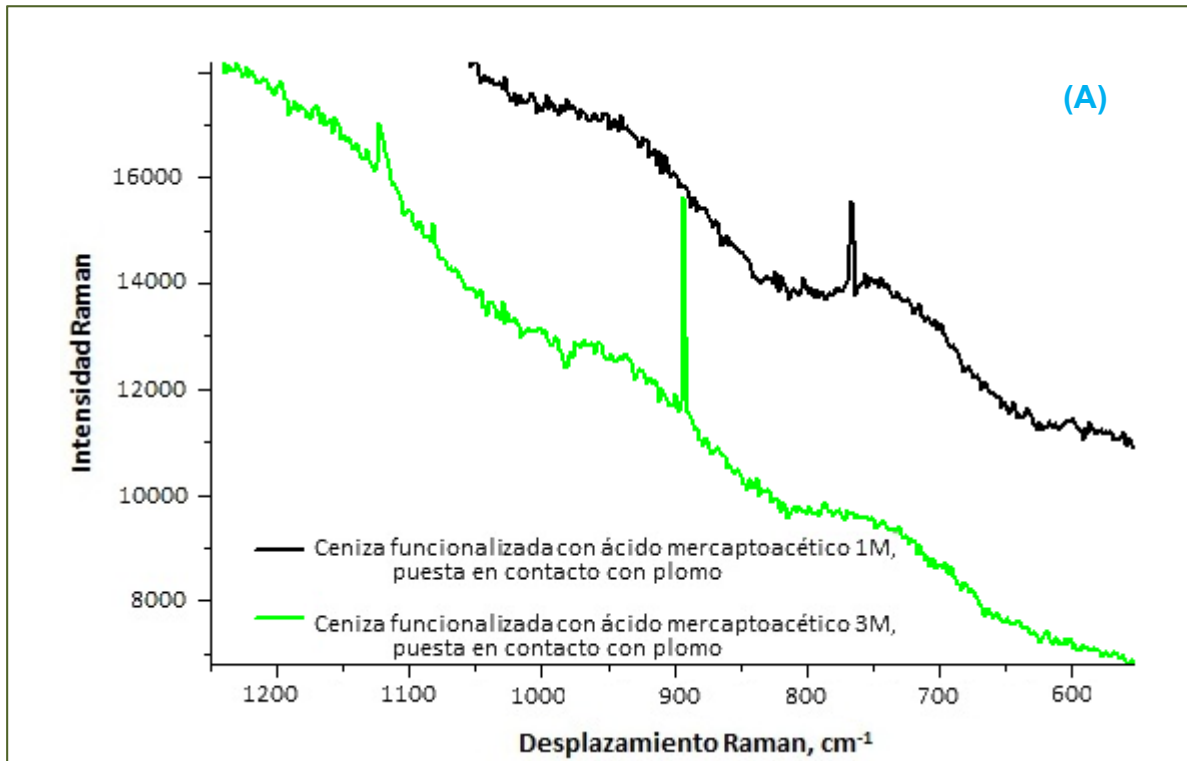


Figura 94. Continuación

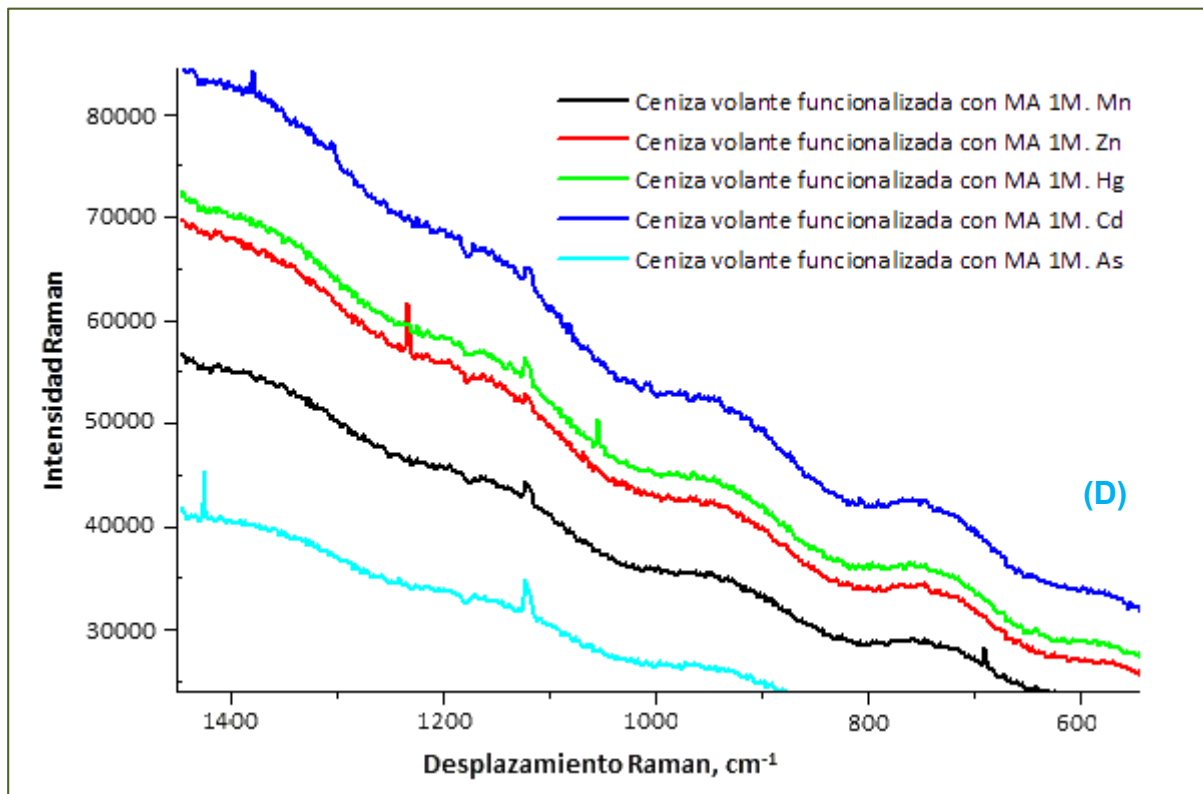
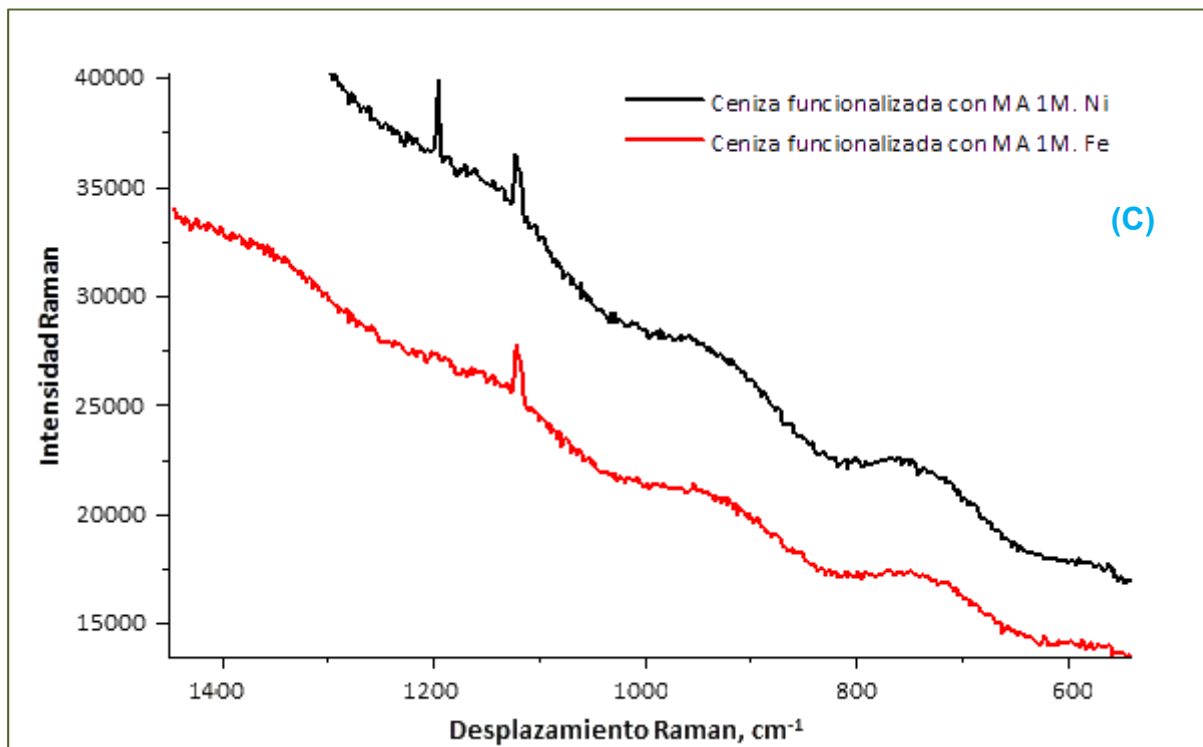


Figura 95. Espectros Raman de la ceniza volante funcionalizada con 2-mercaptoetanol (ME), puesta en contacto con 1 ppm de distintos metales

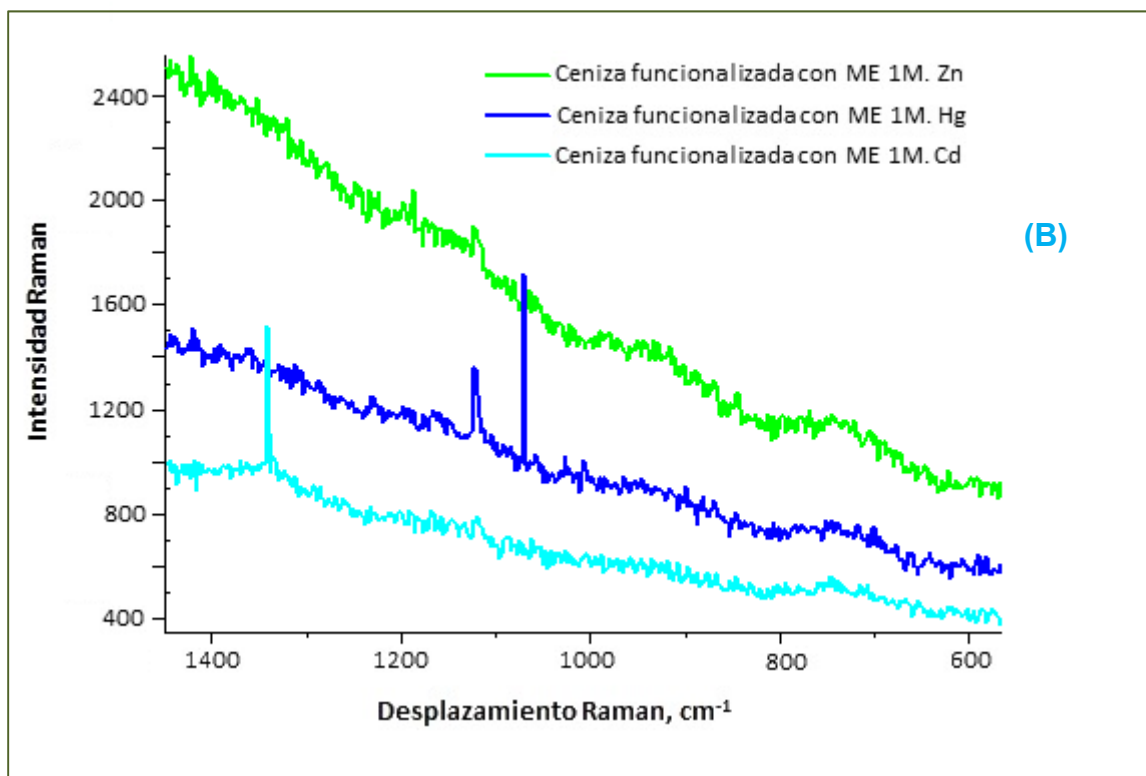
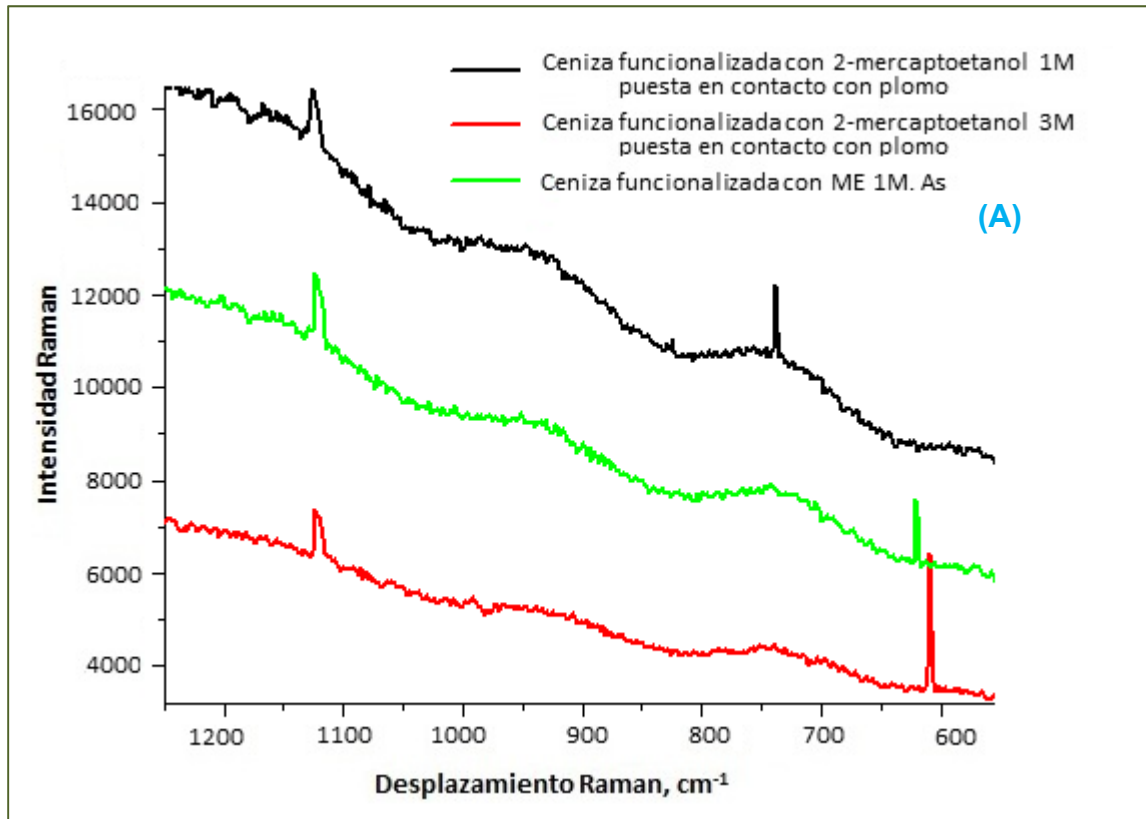
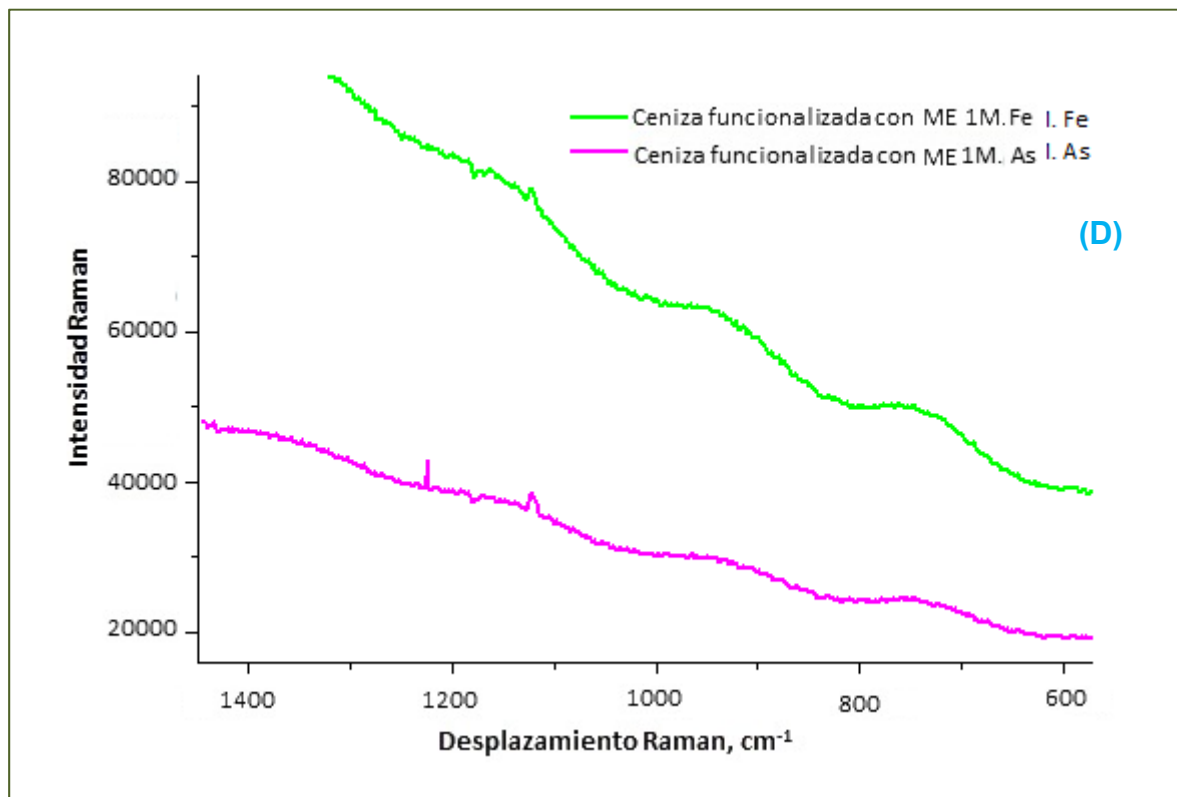
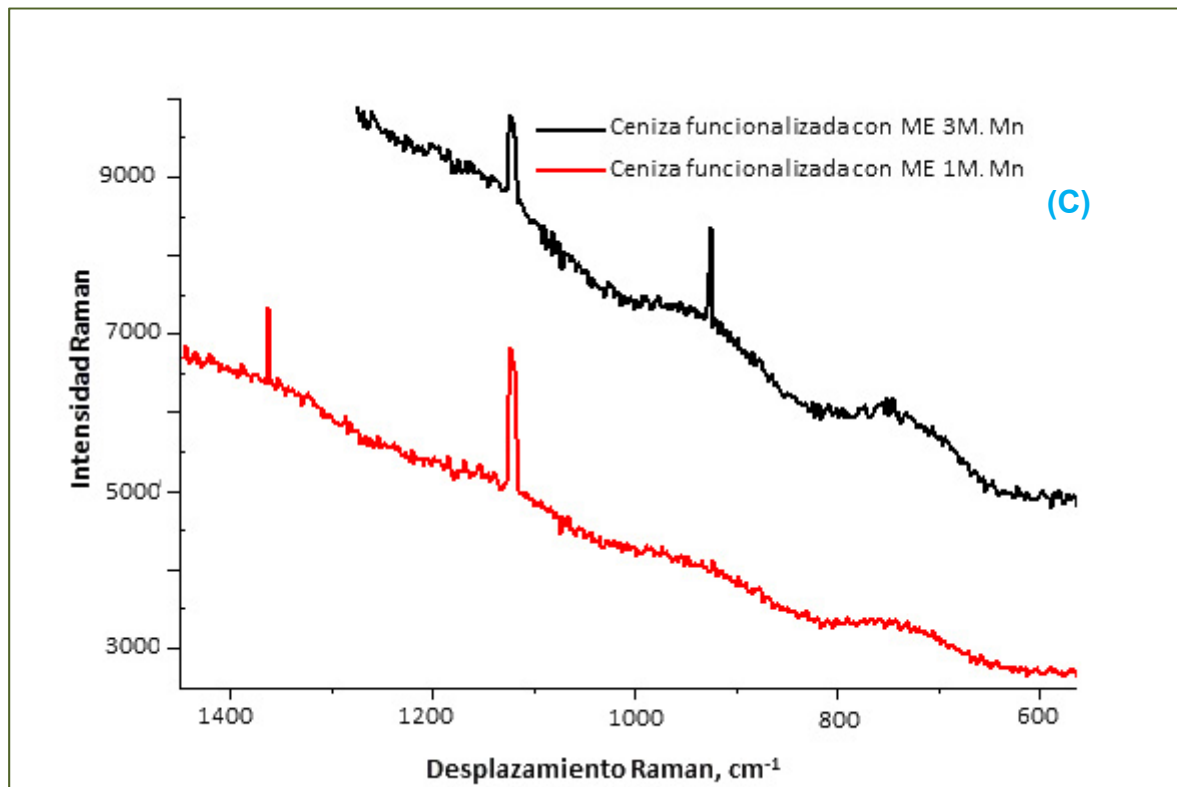


Figura 95. Continuación



En el espectro de la ceniza tratada con arsénico aparece un pico a 375 cm^{-1} debido a la vibración de tensión As-S [Helz *et al.*, 1995], indicando la existencia de un enlace arsénico-azufre. Adicionalmente, el decrecimiento de la intensidad de la vibración del enlace S-H al retener arsénico evidencia la unión directa del metal al grupo tiol. Sin embargo, el espectro Raman también proporciona información sobre otras uniones entre el oxígeno y el arsénico.

Así, los picos que aparecen a 549 , 562 y 574 cm^{-1} en los espectros correspondientes a la ceniza funcionalizada con ácido mercaptoacético (Figura 94.B) y el pico que aparece a 555 cm^{-1} en el espectro de la ceniza tratada con 2-mercaptoetanol (Figura 95.A) se asignan a la vibración de tensión simétrica del enlace As-O-As y del grupo As_4O_6 [Bahfenne *et al.*, 2010]. Por otra parte el pico que aparece a 620 cm^{-1} (Figura 95.A) se asigna a la vibración de tensión asimétrica del enlace As-O [Goldberg *et al.*, 2001].

Algunos espectros Raman muestran fuertes bandas en el intervalo comprendido entre 660 y 600 cm^{-1} y 550 y 510 cm^{-1} , debido a los óxidos de cobre [Boerio *et al.*, 1978]. Como la banda correspondiente al óxido de cobre se solapa con la banda del enlace C-S, es difícil identificarlo. El pico Raman a 680 y 613 cm^{-1} en el espectro de la ceniza en la que se ha retenido hierro puede deberse a la vibración de tensión del enlace C-S [Balfour *et al.*, 1993; Hayashi *et al.*, 1966; Scott *et al.*, 1969], pero la contribución de la vibración de tensión del enlace Fe-O [Zoppi *et al.*, 2006] también es posible. En el espectro Raman correspondiente a la retención del níquel aparece un pico a 1196 cm^{-1} , asignado a la vibración $\rho_t(\text{CH}_2)$ [Kincaid *et al.*, 1976].

La Tabla 27 muestra los picos más característicos y su asignación.

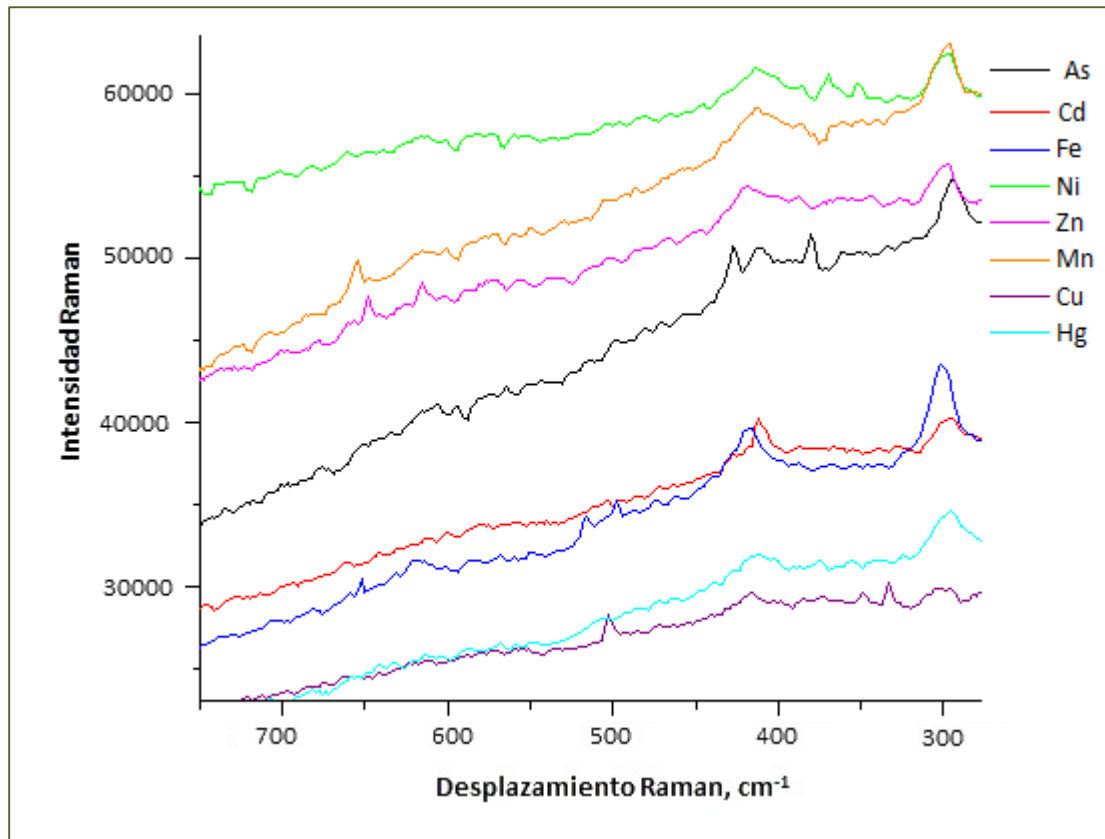
Tabla 27. Picos Raman característicos de los metales pesados retenidos por la ceniza

Tipo de ceniza	Picos, cm ⁻¹	ASIGNACIÓN	REFERENCIA
Funcionalizada/ metal pesado	1196	CH ₂	Kincaid <i>et al.</i> , 1976
	892	O-Si-O	Frost <i>et al.</i> , 2007
	768	COO-	Manoj <i>et al.</i> , 2010
	680	C-S	Balfour <i>et al.</i> , 1993; Hayashi <i>et al.</i> , 1966; Scott <i>et al.</i> , 1969
		Fe-O	Zoppi <i>et al.</i> , 2006
	660	Cu-O	Boerio <i>et al.</i> , 1975
	600	As-O	Goldberg <i>et al.</i> , 2001
	620	C-S	Balfour <i>et al.</i> , 1993; Hayashi <i>et al.</i> , 1966; Scott <i>et al.</i> , 1969
	613	Fe-O	Zoppi <i>et al.</i> , 2006
	574	As-O-As	Bahfenne <i>et al.</i> , 2010
	562	As-O-As	Bahfenne <i>et al.</i> , 2010
	555	As-O-As	Bahfenne <i>et al.</i> , 2010
	549	As-O-As	Bahfenne <i>et al.</i> , 2010
375	As-S	Helz <i>et al.</i> , 1995	

A continuación se muestran los espectros obtenidos con el espectrómetro Raman del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de León (Figura 96).

En el espectro Raman de la ceniza puesta en contacto con arsénico aparecen picos característicos a 430 y 381 cm⁻¹. La bibliografía ha asignado estos picos a la vibración del enlace As-S [Teixeira *et al.*, 2007]. La presencia de estos picos confirma nuevamente la posible unión entre el arsénico y el azufre del 2-mercaptoetanol. En el espectro Raman de la ceniza puesta en contacto con cadmio se ha localizado un pico a 411 cm⁻¹, que ha sido asignado a la vibración Cd-O [Sandtröm *et al.*, 1978]. Por tanto, también se pone de manifiesto nuevamente que el cadmio quedaría retenido por la ceniza en forma oxidada.

Figura 96. Espectros Raman de la ceniza volante funcionalizada, puesta en contacto con 1 ppm de distintos metales



En el espectro Raman correspondiente a la ceniza funcionalizada empleada para retener hierro se observan dos picos a 652 y 516 cm^{-1} . El pico presente a 652 cm^{-1} ha sido asignado por Lübbe (2010) al enlace Fe-O en minerales. La presencia de este pico indica nuevamente que el hierro se encuentra unido a la ceniza volante de carbón a través del oxígeno. Li *et al.* (2003) asigna el pico a 516 cm^{-1} a la vibración simétrica de tensión del enlace Fe-O-Si. En este caso, tampoco es tan clara la contribución del ligando orgánico en la retención de hierro. Aparece, también, un pico bien definido a 498 cm^{-1} , descrito por Faria *et al.* (1997) como debido a la vibración del enlace Fe-O.

En el espectro Raman de la ceniza funcionalizada en contacto con níquel aparece un pico a 350 cm^{-1} y una pequeña banda a 370 cm^{-1} , lo que pone de manifiesto que el metal quedaría retenido a la ceniza volante funcionalizada a través de su unión al azufre del 2-mercaptoetanol. La bibliografía asigna dichos picos a la vibración del enlace Ni-S [Bishop, 1998].

Observando el espectro Raman de la ceniza en contacto con cinc se pone de manifiesto la presencia de dos picos a 647 y 616 cm^{-1} , atribuidos a la vibración del enlace Zn-S [Bell *et al.*, 1997]. A pesar de que la espectrometría de Infrarrojo no ha proporcionado información acerca del proceso de retención del cinc, la técnica Raman permite concluir que el metal queda unido al azufre del 2-mercaptoetanol, utilizado para funcionalizar la ceniza volante.

Cuando la ceniza se pone en contacto con 100 ppm de manganeso, en el espectro Raman se observa un pico nuevo a 654 cm^{-1} debido probablemente, según la bibliografía, a la vibración del enlace Mn-O [Li *et al.*, 1998]. En el espectro Raman correspondiente al cobre se han encontrado dos picos a 348 y 334 cm^{-1} . La bibliografía asigna dichos picos a la vibración de tensión simétrica y asimétrica del enlace Cu-O [Thomsen *et al.*, 1988]. Del mismo modo, el pico encontrado a 502 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión del mismo enlace Cu-O.

Finalmente, estudiando el espectro Raman de la ceniza utilizada para retener mercurio, se pone de manifiesto la presencia de dos picos débiles a 585 y 570 cm^{-1} . Estos han sido identificados por Yang [Yang *et al.*, 1995] como pertenecientes a la vibración del enlace Hg-O.

En estos últimos tres casos, manganeso, cobre y mercurio, la retención de los metales en la ceniza mediante el empleo de 2-mercaptoetanol no está probada con la técnica de Espectrometría Raman, puesto que no se han encontrado picos atribuibles al enlace metal-azufre (M-S).

Para concluir este estudio, en la Tabla 28 se incluyen los picos Raman descritos anteriormente.

Tabla 28. Picos Raman característicos de los metales pesados retenidos por la ceniza

Metal	Picos, cm⁻¹	ASIGNACIÓN	REFERENCIA
As, 100 ppm	481	As-S	Teixeira., 2007
	430	As-S	
Cd, 100 ppm	411	Cd-O	Sandtröm <i>et al.</i> , 1978
Fe, 100 ppm	652	Fe-O	Lübbe, 2010
	516	Fe-O-Si	Li <i>et al.</i> , 2003
	498	Fe-O	Faria <i>et al.</i> , 1997
Ni, 100 ppm	370	Ni-S	Bishop, 1998
	350	Ni-S	Bishop, 1998
Zn, 100 ppm	647	Zn-S	Bell <i>et al.</i> , 1997
	616	ZnS	Bell <i>et al.</i> , 1997
Mn, 100 ppm	654	Mn-O	Li <i>et al.</i> , 1998
Cu, 100 ppm	502	Cu-O	Thomsen <i>et al.</i> , 1998
	348	Cu-O	Thomsen <i>et al.</i> , 1998
	334	Cu-O	Thomsen <i>et al.</i> , 1998
Hg, 100 ppm	585	Hg-O	Yang <i>et al.</i> , 1995
	570	Hg-O	Yang <i>et al.</i> , 1995

A modo de conclusión, podríamos indicar que los metales: arsénico, níquel y cinc parecen retenerse a través del azufre, mientras que los metales: cadmio, hierro, manganeso, cobre y mercurio se retendrían a través del oxígeno. No está claro si este oxígeno pertenece al ligando o a la matriz de la ceniza.

3.4. Estudio teórico de la retención de plomo

El empleo de superficies sólidas para eliminar contaminantes de aguas residuales es muy frecuente actualmente [Mckay, 1996].

Por este motivo, los procesos de retención de contaminantes, como los metales pesados, en superficies sólidas, deben estar bien caracterizados [Mckay, 1996]. Tal es el caso de los estudios de retención de plomo en siderita [Erdem *et al.*, 2005], turba [Ho *et al.*, 2002] o suelos [Bradl, 2004].

La caracterización de los procesos de retención implica, al menos, un estudio del equilibrio de distribución y de las condiciones termodinámicas, así como una evaluación de las características cinéticas [Álvarez *et al.*, 2003].

El estudio teórico del equilibrio de retención se ha llevado a cabo empleando modelos matemáticos para tratar de comprobar cuál de ellos se ajusta mejor a los resultados experimentales. En este trabajo se evalúan varios modelos con el fin de comprobar cuál se ajusta mejor al proceso de retención de plomo por la ceniza volante funcionalizada con 2-mercaptoetanol.

Del mismo modo, el conocimiento de los aspectos termodinámicos de la retención es fundamental a la hora de establecer y describir el modo en que se desarrollan las reacciones químicas [Arias *et al.*, 2009]: el conocimiento de la energía libre de Gibbs, la entalpía o la entropía de los procesos de retención permite deducir si las reacciones vinculadas a estos procesos se llevan a cabo de forma espontánea o no, si

necesitan aporte de calor para llevarse a cabo o por el contrario son exotérmicas, o si tienen lugar en un sistema que tiende al orden o al desorden. En este trabajo se evalúan estos parámetros termodinámicos en el proceso de retención de plomo en un amplio intervalo de temperaturas (20 °C a 56 °C).

En los estudios teóricos de retención hay que tener en cuenta la velocidad a la que éste se desarrolla: Los aspectos cinéticos de los procesos de retención son importantes para establecer predicciones acerca de cómo se desarrolla este proceso: qué etapas son más rápida y favorables o qué etapas son lentas y, por tanto, limitantes de la retención [Khitome *et al.*, 1998].

La cinética de las reacciones se ha estudiado mediante el planteamiento de distintos modelos matemáticos en los que se relaciona la concentración de la especie retenida con el tiempo de retención.

3.4.1. Equilibrio de retención

La retención de una especie química en una fase sólida ocurre como consecuencia de las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el material que se va a retener.

La cantidad retenida de una determinada especie depende no sólo de la composición del material de retención empleado, sino también de la propia especie química de la que se trate y de su concentración en disolución, así como de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la retención. La representación gráfica de la concentración del analito en fase líquida (de la cual se extrae) y en fase sólida (material

extractante) en equilibrio a varias concentraciones, y temperatura constante, se denomina *isoterma de retención*.

En la bibliografía se describen diversas ecuaciones o modelos de isotermas de retención, deducidos para condiciones diferentes. Entre ellos, se encuentran los siguientes:

- Ecuación de Langmuir
- Ecuación de Freundlich
- Ecuación de Dubinin-Radushkevich
- Ecuación de Temkin

que son los que compararemos en este trabajo.

3.4.1.1. Ecuación de Langmuir

El modelo de Langmuir, desarrollado en 1918 [Langmuir, 1918], considera que:

- La retención de las moléculas está limitada a la formación de una monocapa;
- la retención se lleva a cabo en sitios determinados, es decir, está localizada;
- todos los sitios de retención son equivalentes.

La ecuación de Langmuir que suele utilizarse es la siguiente (1):

$$Q_e = \frac{bQ_m C_e}{1 + bC_e} \quad (1)$$

La cual puede transformarse en la ecuación:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m C_e} \quad (2)$$

donde

Q_e : cantidad de plomo retenido por gramo de ceniza ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en el equilibrio

C_e : concentración de plomo en la fase líquida ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) en el equilibrio

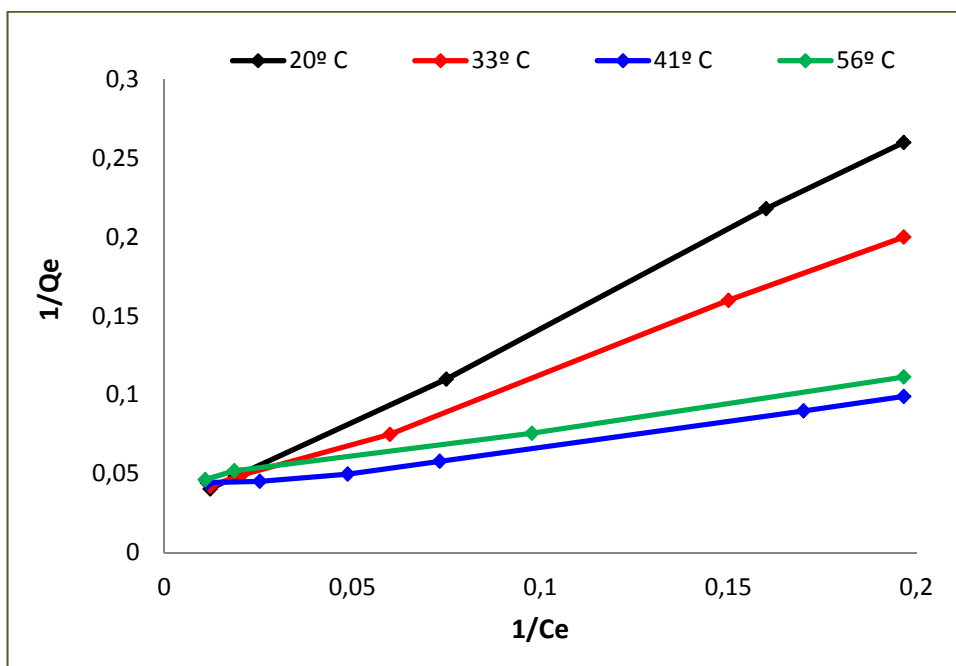
Q_m : capacidad máxima de retención ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

b : constante de Langmuir, relacionada con la energía de retención ($\text{l}/\mu\text{g}$)

De la ecuación (2), puede observarse que al representar $1/Q_e$ frente a $1/C_e$ se obtendría una línea recta si se cumpliera este modelo, de donde podrían obtenerse los valores Q_m y b , de la ordenada en el origen y de la pendiente de la recta. La ecuación (2) se aplicó a los datos experimentales obtenidos y se representaron gráficamente los valores de $1/Q_e$ frente a $1/C_e$ (Figura 97).

Los estudios se realizaron a pH 5.5 y a cuatro temperaturas, utilizando disoluciones con concentraciones de plomo hasta $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Figura 97. Representación de la isoterma de Langmuir para la retención de plomo a cuatro temperaturas



En la Tabla 29 se recogen los valores de Q_m y b deducidos del modelo de Langmuir.

Tabla 29. Valores de los parámetros termodinámicos deducidos de la Ecuación de Langmuir

LANGMUIR			
Temperatura	$Q_m (\mu g \cdot g^{-1})$	$b (l \cdot \mu g^{-1})$	r^2
20 °C	45.5	0.05	0.9873
33 °C	41.7	0.08	0.9907
41 °C	35.7	0.10	0.9785
56 °C	25.0	0.12	0.9936

Se observa que la constante de Langmuir, Q_m , que hace referencia a la capacidad máxima de retención, disminuye con el aumento de la temperatura, lo cual sugiere que el proceso de retención se ve favorecido a temperaturas no muy elevadas. Este comportamiento se hace más evidente para grandes concentraciones de plomo,

dándose en menor grado para concentraciones de plomo inferiores a $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Éste comportamiento estaría en consonancia con los estudios realizados anteriormente relativos al efecto de la temperatura en la retención de plomo (*Apartado 3.2.4.2.*), en donde se sugirió el deterioro de los ligandos a altas temperaturas. Sin embargo, el parámetro b aumenta ligeramente con la temperatura. Este parámetro hace referencia a la energía de retención, por lo que cabe pensar que temperaturas elevadas estabilizan el proceso.

Hay que tener en cuenta, en relación a este aspecto, que el modelo de Langmuir considera factores macroscópicos, por lo que las constantes de estabilidad que proporciona son en realidad constantes condicionales. Además, a altas temperaturas los ligandos podrían deteriorarse. Si se observan los coeficientes de determinación, r^2 , obtenidos a todas las temperaturas, se presentan valores relativamente elevados y aceptables en todos los casos.

La eficiencia del proceso de retención se puede predecir mejor empleando el parámetro adimensional R_L [Hall *et al.*, 1966], relacionado con la concentración inicial de plomo, C_o , a través de la ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_o} \quad (3)$$

En la Tabla 30 se indican los valores obtenidos para R_L en función de la temperatura. Los valores de R_L son menores que la unidad ($0 < R_L < 1$) para el intervalo

de concentraciones de plomo estudiado, ya que todos ellos están entre 0.14 y 0.28. Esto significa que el proceso de retención es muy favorable.

Tabla 30. Valor de R_L en función de la temperatura

Temperatura	R_L
20 °C	0.28
33 °C	0.2
41 °C	0.16
56 °C	0.14

3.4.1.2. Ecuación de Freundlich

El modelo de Freundlich, establecido en 1906 [Freundlich *et al.*, 1906] asume, al igual que el modelo de Langmuir, la hipótesis de la retención en monocapa. Sin embargo, este modelo experimental tiene en cuenta la posibilidad de interacción entre las moléculas retenidas en sitios activos contiguos, lo que conlleva que no se acepten las otras dos hipótesis propuestas en el modelo de Langmuir. Presenta una limitación importante, ya que no admite fenómenos de saturación.

La ecuación del modelo de Freundlich es:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

La cual, al tomar logaritmos, proporciona la ecuación linealizada:

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{5}$$

donde

Q_e : cantidad de plomo retenido por gramo de ceniza ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en el equilibrio

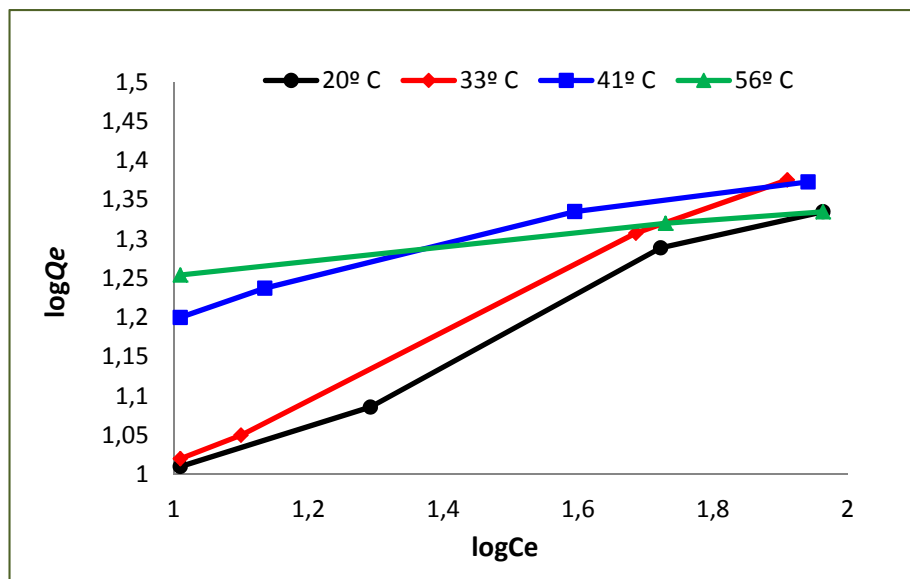
C_e : concentración de plomo en la fase líquida ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) en el equilibrio

K_F : constante de Freundlich ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), relacionada con la capacidad de retención

$1/n$: intensidad de retención

Los valores de los parámetros K_F y $1/n$ se obtendrían de la representación gráfica del $\log Q_e$ frente al $\log C_e$, si los datos experimentales se ajustasen bien al modelo. La Figura 98 muestra la representación de las isotermas de Freundlich, para las cuatro temperaturas estudiadas y para varias disoluciones de plomo entre 10 y 200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Figura 98. Representación de la isoterma de Freundlich para la retención de plomo a cuatro temperaturas



En la Tabla 31 se recogen los valores de K_F y n deducidos del modelo de Freundlich.

Tabla 31. Valores de los parámetros termodinámicos calculados a partir de la Ecuación de Freundlich

FREUNDLICH			
Temperatura	$K_F (\mu g \cdot g^{-1})$	$n (l \cdot \mu g^{-1})$	r^2
20 °C	0.56	1.16	0.9716
33 °C	1.50	2.35	0.9587
41 °C	12.00	6.75	0.9408
56 °C	14.94	13.14	0.9212

Se pone de manifiesto que la constante K_F está fuertemente influenciada por la temperatura, al igual que el parámetro n : Ambos parámetros crecen con la temperatura, lo cual indica un incremento en la intensidad de la retención con la temperatura.

El valor de $1/n$, que varía entre cero y uno, indicaría que la superficie de retención es heterogénea. Teniendo en cuenta que el valor de la fracción $1/n$ es proporcional a la heterogeneidad de la superficie [Benés y Majer, 1980], los valores tan bajos de $1/n$ obtenidos para temperaturas altas evidencian que la superficie de la ceniza funcionalizada tiende a homogeneizarse con la temperatura (Tabla 32). Por tanto, la heterogeneidad de la superficie de la ceniza queda determinada del siguiente modo:

$$\text{Heterogeneidad a } 20 \text{ °C} > \text{a } 33 \text{ °C} > \text{a } 41 \text{ °C} > \text{a } 56 \text{ °C}$$

Tabla 32. Valores de $1/n$ en función de la temperatura

Temperatura	$1/n (\mu g \cdot l^{-1})$
20 °C	0.86
33 °C	0.42
41 °C	0.15
56 °C	0.08

Sin embargo, en la Tabla 31 podemos observar que el valor de r^2 disminuye con la temperatura, obteniendo en casi todos los casos ajustes no muy buenos, por lo que el modelo de Freundlich parece menos indicado que el de Langmuir para describir este tipo de retención.

3.4.1.3. Ecuación de Dubinin-Radushkevich

El modelo de Dubinin-Radushkevich [Dubinin *et al.*, 1947] cuestiona el concepto de superficie específica e introduce la existencia de microporos en los sólidos. De este modo, el modelo reemplaza el concepto de superficie específica por el de volumen de microporos.

Comparando las isothermas de Dubinin-Radushkevich y de Langmuir, cabe indicar que el modelo Dubinin-Radushkevich es más general, ya que no se fundamenta en situaciones ideales como la equipotencialidad de los sitios de retención, la homogeneidad microscópica de la superficie y la ausencia del impedimento estérico entre el analito y el extractante.

La ecuación que se emplea en este modelo es la siguiente:

$$Q_e = Q_m e^{-k \left(RT \left[\ln \frac{1}{1+C_e} \right] \right)^2} \quad (6)$$

La cual puede linealizarse al aplicar logaritmos neperianos, obteniendo la ecuación siguiente:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - k \left(RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \right)^2 \quad (7)$$

donde

Q_e : cantidad de plomo retenido por gramo de ceniza ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en el equilibrio

C_e : concentración de plomo en la fase líquida ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) en el equilibrio

Q_m : capacidad máxima de retención ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

k : constante relacionada con la energía de retención ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R : constante universal de los gases ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

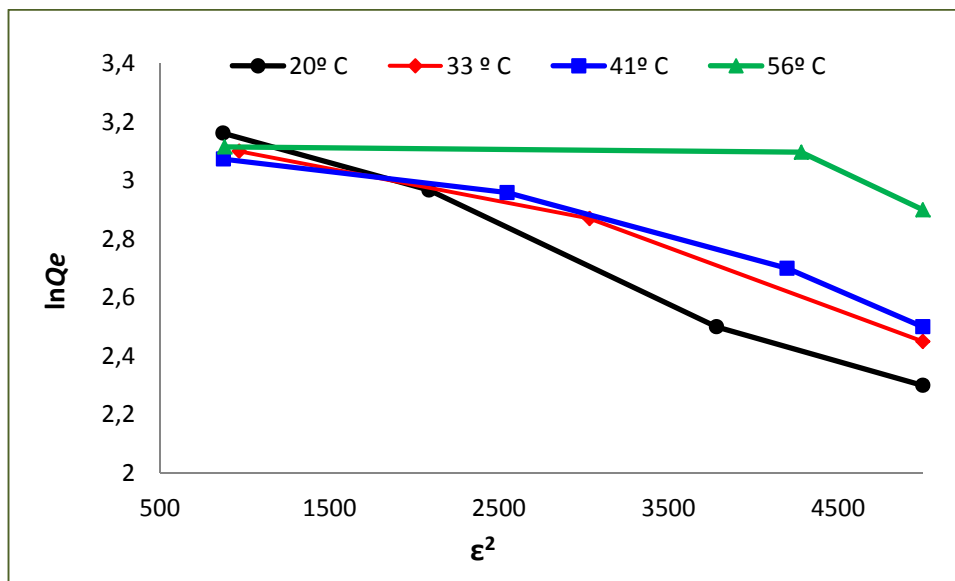
T : temperatura absoluta (K)

A partir de los valores obtenidos de k , se puede deducir la energía de retención, E_s ($\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$), de acuerdo con el modelo de Dubinin-Radushkevich:

$$E_s = \left(\frac{1}{2k} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Si denominamos ε al término $RT \ln(1+1/C_e)$, y representamos $\ln Q_e$ frente a ε^2 , los valores de Q_m y k pueden obtenerse de dicha representación gráfica, si los datos experimentales se ajustasen al modelo de Dubinin-Radushkevich. La Figura 99 muestra dicha representación gráfica para concentraciones de plomo hasta $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, a las cuatro temperaturas estudiadas.

Figura 99. Representación de la isoterma de Dubinin-Radushkevich para la retención de plomo a cuatro temperaturas



En la Tabla 33 se recogen los valores de Q_m y k deducidos del modelo de Dubinin-Radushkevich.

Tabla 33. Valores de los parámetros termodinámicos deducidos de la Ecuación de D-R

Temperatura	D-R		
	$Q_m (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$K (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	r^2
20 °C	29.79	$2\cdot 10^{-4}$	0.9582
33 °C	25.6	$3\cdot 10^{-5}$	0.9576
41 °C	23.69	$8\cdot 10^{-6}$	0.9634
56 °C	21.04	$3\cdot 10^{-6}$	0.9663

Según estos resultados, se observa que el valor de Q_m disminuye con la temperatura, de forma similar a los resultados obtenidos aplicando el modelo de Langmuir. Se deduce que la capacidad máxima de retención de la ceniza disminuye, por tanto, con la temperatura. Sin embargo, los valores de r^2 son pequeños, por lo que el ajuste no es muy bueno y los resultados poco fiables.

A partir de los valores del parámetro k y aplicando la ecuación (8), se pueden obtener los valores de E_s , que se incluyen en la Tabla 34.

Tabla 34. Valores de E_s (mol/J) deducidos de la ecuación (8) en función de la temperatura

Temperatura	E_s (mol·J ⁻¹)
20 °C	50
33 °C	129
41 °C	250
56 °C	408

Los valores de E_s aumentan significativamente con la temperatura hasta un valor cercano a los 408 mol·J⁻¹, lo cual pondría de manifiesto la naturaleza química de la retención. Es importante destacar que, para este modelo, los valores que se obtuvieron de r^2 (Tabla 33) no son tan elevados como los obtenidos con el modelo de Langmuir, por lo que la fiabilidad de los datos no sería tan grande.

3.4.1.4. Ecuación de Temkin

El modelo de Temkin (1941) [Temkin, 1941] tiene en cuenta la heterogeneidad de la superficie de retención, bajo la suposición de que la entalpía molar de retención disminuye linealmente a medida que aumenta la retención. La expresión matemática de este modelo es la siguiente:

$$Q_e = B_T \ln(K_T C_e) \tag{9}$$

La cual suele expresarse en forma lineal:

$$Q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (10)$$

Siendo:

$$B_T = \frac{R_T}{b_T} \quad (11)$$

donde

Q_e : cantidad de plomo retenido por gramo de ceniza ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en el equilibrio

C_e : concentración de plomo en la fase líquida ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) en el equilibrio

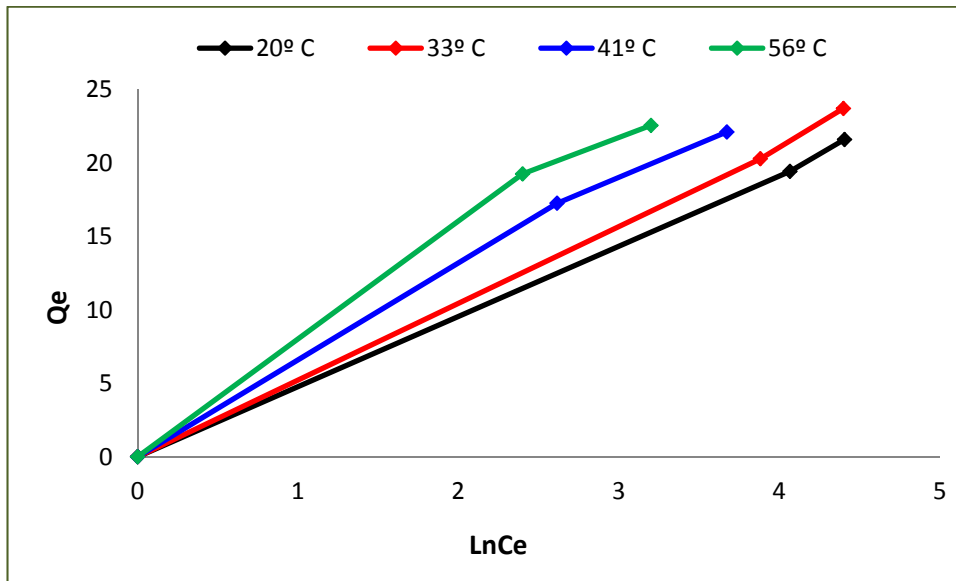
K_T : constante de Temkin, relativa a la capacidad máxima de retención ($\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$)

B_T y b_T : constantes de retención relacionadas con la energía de retención

La representación de Q_e frente al $\ln C_e$ se ajustaría a una línea recta si los datos experimentales se adaptasen bien al modelo de Temkin, lo que permitiría deducir los valores de los parámetros K_T , B_T y b_T .

La Figura 100 muestra los resultados de tal representación para las temperaturas estudiadas en un intervalo de concentraciones de plomo entre 0 y 200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Figura 100. Representación de la isoterma de Temkin para la retención de plomo a cuatro temperaturas



En la Tabla 35 se incluyen los valores de las constantes K_T y b_T de Temkin deducidas de la Figura 100 para las cuatro temperaturas.

Tabla 35. Parámetros derivados de la ecuación de Temkin

TEMKIN				
Temperatura	$K_T (l \cdot \mu g^{-1})$	B	$b_T (J \cdot mol^{-1})$	r^2
20 °C	0.036	275.43	8.84	0.9817
33 °C	0.04	305.26	8.33	0.9808
41 °C	0.045	331.55	7.87	0.9753
56 °C	0.051	355.37	7.67	0.9675

De la información establecida en dicha Tabla 35 se extrae como conclusión que el parámetro K_T , que hace referencia a la energía de retención, aumenta ligeramente con la temperatura, lo cual coincide con la tendencia de las constantes b de Langmuir y K_F de Freundlich. La constante $b_T (J \cdot mol^{-1})$, que es inversamente proporcional al parámetro adimensional B_T varía en sentido contrario, es decir, disminuye al aumentar la

temperatura. Estos valores, que se encuentran relacionados con la entalpía molar de retención, sugieren que la reacción es de naturaleza exotérmica. En cuanto a los valores de r^2 , se aprecia que éstos disminuyen con la temperatura, lo que indicaría que el modelo no es muy adecuado.

Comparación de los modelos

Se compararon los cuatro modelos de retención aplicados con el fin de establecer cuál de ellos se ajustaba mejor a la retención de plomo en la ceniza volante funcionalizada.

En la tabla-resumen (Tabla 36) figuran los resultados deducidos para cada uno de los modelos empleados. El modelo que mejor se ajusta a nuestros datos experimentales es el modelo de Langmuir, ya que proporciona coeficientes de determinación más elevados que el resto de modelos. Por tanto la retención de plomo en la ceniza funcionalizada está basada en un proceso de retención con las siguientes características:

- Se trata de una retención de plomo limitada a la formación de una única monocapa sobre en la superficie de la ceniza funcionalizada.
- La retención ocurre en sitios fijos de la superficie de la ceniza funcionalizada; es decir, la retención de plomo estaría localizada sobre los ligandos orgánicos unidos a la partícula.
- El proceso de retención de plomo se ajusta al modelo de Langmuir en un amplio intervalo de temperaturas (desde 20 °C a 56 °C), siendo bueno el ajuste aún para temperaturas elevadas.

- Se trata de un proceso endotérmico, en mayor grado para concentraciones de plomo superiores a $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Tabla 36. Comparación de los cuatro modelos de retención en función de la temperatura

Modelo		Temperatura			
		20 °C	33 °C	41 °C	56 °C
LANGMUIR	$Q_m (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	45.5	41.7	35.7	25.0
	$b (\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1})$	0.05	0.08	0.10	0.12
	r^2	0.9873	0.9906	0.9785	0.9936
FREUNDLICH	$K_F (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	0.56	1.50	12.00	14.94
	$n (\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1})$	1.16	2.35	6.76	13.14
	r^2	0.9716	0.9587	0.9408	0.9212
DUBININ-RADUSHKEVICH	$Q_m (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	29.79	25.6	23.69	21.04
	$k (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$2\cdot 10^{-4}$	$3\cdot 10^{-5}$	$8\cdot 10^{-6}$	$3\cdot 10^{-6}$
	r^2	0.9582	0.9576	0.9634	0.9663
TEMKIN	$K_T (\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1})$	0.036	0.04	0.045	0.051
	$b_T (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	8.84	8.33	7.87	7.67
	r^2	0.9817	0.9808	0.9753	0.9675

3.4.2. Parámetros termodinámicos

En esta parte del trabajo, se determinaron varios parámetros termodinámicos, relacionados con la retención de plomo por las cenizas funcionalizadas. Estos parámetros fueron la variación de energía libre de Gibbs (ΔG), la variación de entalpía (ΔH) y la variación de entropía (ΔS).

En el apartado anterior se puso de manifiesto que el modelo que mejor se ajustaba al proceso de retención de plomo por la ceniza funcionalizada era el modelo de Langmuir. La variación de energía libre del proceso de retención está relacionada con la constante b de Langmuir por medio de la ecuación:

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (12)$$

El cálculo de ΔG proporciona información sobre la espontaneidad del proceso de retención. Los valores de ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) se calcularon en función de la constante b de Langmuir para las cuatro temperaturas y se recogen en la Tabla 37.

Tabla 37. Valores de ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculado a partir de la constante b de Langmuir en función de la temperatura

Temperatura	ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
20 °C	-39.35
33 °C	-42.29
41 °C	-43.98
56 °C	-46.44

Observamos en la tabla anterior que, para el caso de la retención de plomo en la ceniza funcionalizada, los valores de la energía libre de Gibbs disminuyen con la

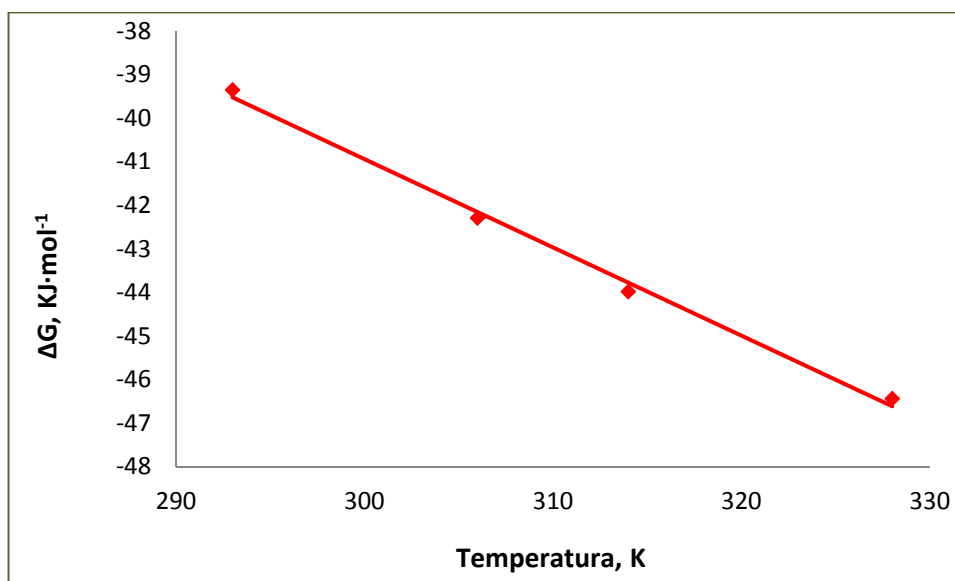
temperatura, lo que indica que a temperaturas elevadas la espontaneidad del proceso se ve favorecida.

Los valores de ΔH ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) y ΔS ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) se calcularon a partir de la variación de ΔG con la temperatura, según la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

Si la representación gráfica de ΔG frente a la temperatura se ajustase a una línea recta, podríamos deducir el valor de ΔH y ΔS de la ordenada en el origen y de la pendiente, respectivamente. La representación gráfica de ΔG frente a la temperatura se refleja en la Figura 101.

Figura 101. Variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura



En la Figura 101 se aprecia que el valor de la energía libre disminuye al aumentar la temperatura. El valor de r^2 para el ajuste a una línea recta es 0.9905, lo que sugiere un buen ajuste.

Los valores deducidos de ΔH y ΔS son:

- $\Delta H = 19.88 \pm 3.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\Delta S = 0.20 \pm 0.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

El valor positivo de la entalpía pone de manifiesto la naturaleza endotérmica del proceso de retención del plomo en la ceniza volante. La entropía, que hace referencia al grado de desorden del sistema, toma también un valor positivo, aunque muy pequeño, por lo que estaríamos ante un proceso en el que la disposición del plomo retenido en la superficie de la ceniza volante funcionalizada incrementaría sólo algo el desorden.

3.4.3. Estudios cinéticos

De forma simultánea al estudio realizado acerca del equilibrio de retención, también se llevaron a cabo estudios relativos a la cinética del proceso de retención.

La cantidad de plomo retenido en función del tiempo se puede calcular empleando la fórmula:

$$q_{r,t} = \frac{C_o - C_t}{m} V \quad (14)$$

donde

$q_{r,t}$: cantidad de plomo retenido en la ceniza en un tiempo t ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

C_o : concentración inicial de plomo en la disolución ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

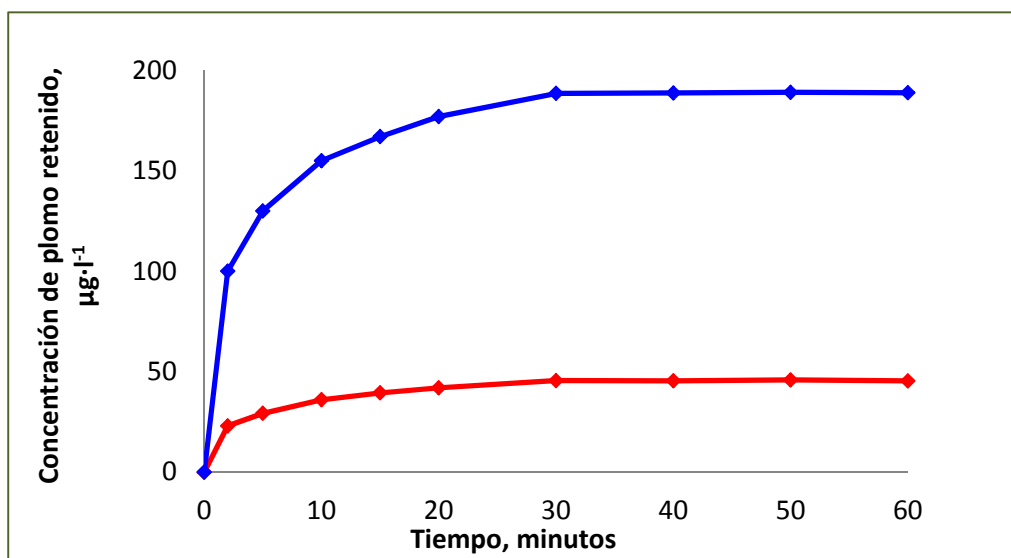
C_t : concentración de plomo en la disolución en un tiempo t ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

V: volumen de la disolución acuosa (L), en este caso 0.01 l

m: masa de ceniza volante funcionalizada (g) utilizada para la reacción, en este caso 0.05 g.

Los estudios cinéticos se realizaron para procesos de retención a la temperatura de 20 °C, puesto que es la temperatura a la cual se produce la máxima retención según el modelo de Langmuir. En la Figura 102 se representan los resultados cinéticos correspondientes a la retención de plomo para dos concentraciones iniciales a la temperatura de 20 °C.

Figura 102. Cinética de la retención del plomo. C_0 = concentración inicial de plomo. Línea roja: $C_0= 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; Línea azul: $C_0= 200\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$



Los resultados obtenidos confirman que la retención de plomo aumenta con el tiempo de retención, tanto más cuanto mayor sea la concentración inicial de plomo. En la Figura 102 se observa que la retención tiene lugar de forma rápida en los primeros

cinco minutos, a partir de los cuales la velocidad de retención disminuye hasta llegar a estabilizarse a partir de los treinta minutos.

En estos estudios, se ha utilizado una concentración inicial de $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de plomo, 50 mg de ceniza funcionalizada y una temperatura de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para evaluar los datos experimentales correspondientes a un proceso de retención sólido-líquido, se han desarrollado diversos modelos cinéticos, entre los cuales hemos seleccionado los siguientes:

- Modelo de pseudo-primer orden
- Modelo de pseudo-segundo orden
- Modelo de Elovich
- Modelo de difusión intrapartícula
- Modelo de difusión externa

Dichos modelos se utilizaron para contrastar nuestros datos experimentales.

3.4.3.1. Modelo de pseudo primer orden

Este modelo responde a una cinética de pseudo-primer orden y fue utilizado por Lagergren [Lagergren *et al.*, 1898], basándose en la expresión:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_r (Q_e - Q_t) \quad (15)$$

donde

Q_t : cantidad de plomo retenida en un tiempo t ($\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$)

Q_e : cantidad máxima de plomo retenida ($\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$)

K_r : constante de velocidad del proceso de retención (h^{-1})

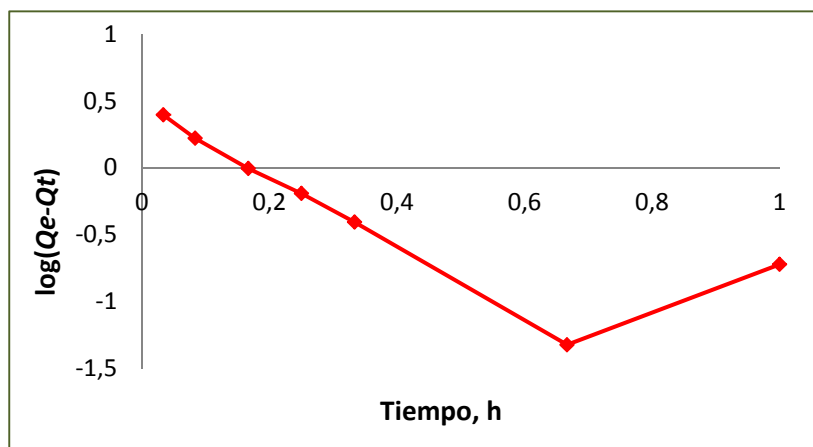
t : tiempo de retención (h)

La forma integrada de la ecuación (15) está representada por la siguiente expresión:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - K_r t \quad (16)$$

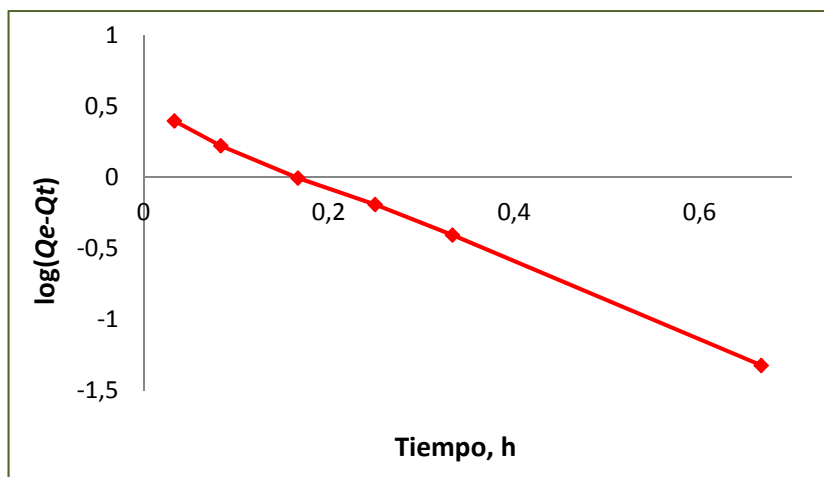
La representación gráfica de $\log(Q_e - Q_t)$ frente al tiempo, t , se ajustaría a una línea recta si los datos experimentales se adaptaran a este modelo. De dicha representación gráfica se pueden deducir los valores numéricos de los parámetros cinéticos de este modelo, Q_e y K_r . La representación gráfica del logaritmo de la diferencia (cantidad máxima de plomo retenido y la cantidad retenida en un tiempo t) frente al tiempo aparece en la Figura 103.

Figura 103. Aplicación del modelo de pseudo-primer orden en la retención de plomo por 50 mg de ceniza funcionalizada



Observamos cómo el modelo parece ajustarse bien a una línea recta, pero sólo hasta los 40 primeros minutos. Sin embargo, para tiempos de retención mayores, hasta una hora, los resultados no se ajustan bien a este modelo. Por esta razón, se procedió a estudiar el intervalo de tiempo en el que el modelo de pseudo-primer orden parecía cumplirse. En la Figura 104 se incluyen los resultados correspondientes a los 40 primeros minutos.

Figura 104. Aplicación del modelo de pseudo-primer orden en los primeros 40 minutos



De la ordenada en el origen de la recta ajustada podemos deducir la cantidad de plomo máxima teórica retenida, Q_e , bajo estas condiciones, y de la pendiente de la recta deducimos la constante de velocidad, K_r . En la Tabla 38 aparecen los valores de Q_e , K_r y r^2 deducidos a partir de la recta ajustada para estas dos situaciones.

Tabla 38. Valores de Q_e , K_r y r^2 deducidos del modelo de pseudo-primer orden

PSEUDO-PRIMER ORDEN			
Intervalo de tiempo	$K_r (h^{-1})$	$Q_e (ng \cdot mg^{-1})$	r^2
0-40 minutos	2.67	2.91	0.9889

La cantidad máxima retenida es, por tanto, de 2.91 ng de plomo por cada mg de ceniza funcionalizada. La constante de velocidad toma un valor de 2.67 h^{-1} . Para este intervalo de tiempo, el valor de r^2 es 0.9889, por lo que cabe pensar que el ajuste a una línea recta es bueno, aunque sólo para los 40 primeros minutos de la retención.

3.4.3.2. Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo fue propuesto en 1998 por Ho-Mckay [Ho *et al.*, 1998]. Este modelo de retención de pseudo-segundo orden se ajusta bien a un mecanismo de retención sobre superficies sólidas de naturaleza heterogénea. La ecuación correspondiente a este modelo es:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (17)$$

donde

Q_t : cantidad de plomo retenida en un tiempo t ($\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$)

Q_e : cantidad máxima de plomo retenida ($\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$)

K_r : constante de velocidad del proceso de retención ($\text{mg}\cdot\text{ng}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)

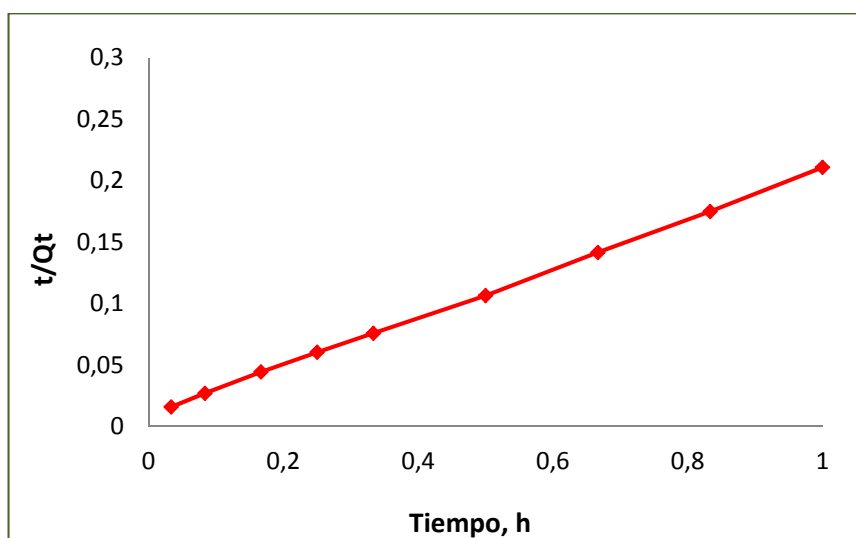
t : tiempo de retención (h)

La forma linealizada de la ecuación (17) está representada por la siguiente expresión:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_r Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (18)$$

Por tanto, la representación del cociente t/Q_t frente al tiempo, t , se ajustaría a una línea recta si los datos experimentales se adaptasen a este modelo de retención. En la Figura 105 se incluye la representación gráfica de los datos experimentales.

Figura 105. Aplicación del modelo de pseudo-segundo orden para la retención de plomo por 50 mg de ceniza funcionalizada



Para todo el intervalo estudiado (una hora), la representación gráfica de los resultados obtenidos parece ajustarse muy bien a una línea recta. De la ordenada en el origen podemos calcular la constante de velocidad, K_r , y de la pendiente de la recta deducimos la cantidad máxima de plomo retenido, Q_e .

En la Tabla 39 se incluyen los valores de Q_e , K_r y r^2 obtenidos a partir de la recta anterior.

Tabla 39. Valores de Q_e , K_r y r^2 deducidos del modelo de pseudo-segundo orden

PSEUDO-SEGUNDO ORDEN			
Intervalo de tiempo	K_r (mg·ng⁻¹·h⁻¹)	Q_e (ng·mg⁻¹)	r^2
0-60 minutos	4.97	4.73	0.9990

El modelo de pseudo-segundo orden se cumple para todo el intervalo de tiempo de retención estudiado. Los puntos representados se ajustan perfectamente a una línea recta, siendo el valor de r^2 muy elevado, e igual a 0.9990. El valor tan alto de r^2 alcanzado para el modelo de pseudo-segundo orden sugiere que la quimisorción constituye el mecanismo fundamental del proceso de retención [Ho y McKay, 2000]. La constante de velocidad toma un valor de 4.97 ng·mg⁻¹·h⁻¹, mientras que la cantidad máxima de plomo retenida por miligramo de ceniza funcionalizada es de unos 4.73 nanogramos por gramo de ceniza, casi el doble que la deducida en el modelo anterior.

De la ecuación (17) se puede calcular también la velocidad inicial de retención, v_o , a partir de la expresión:

$$V_o = K_r Q_e^2 \tag{19}$$

Del mismo modo, de la ecuación (18) se puede deducir el tiempo de semiretención, $t_{1/2}$:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_r} Q_e \tag{20}$$

Los valores de ambos parámetros se incluyen en la Tabla 40.

Tabla 40. Valores de v_o y $t_{1/2}$ deducidos del modelo de pseudo-segundo orden

PSEUDO-SEGUNDO ORDEN		
Intervalo de tiempo	v_o (ng·mg ⁻¹ ·h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h ⁻¹)
0- 60 minutos	111.2	0.04

Así, en dicha Tabla 40 se observa que la velocidad inicial de retención del plomo es muy elevada. Además, también se pone de manifiesto el corto tiempo para el cual se alcanza la mitad de la cantidad máxima de plomo, con un valor aproximado de 3 minutos. Esta velocidad de retención tan alta es un factor importante a la hora de emplear las cenizas volantes funcionalizadas como material de retención de metales pesados, en este caso el plomo, en procesos de remediación o eliminación del plomo en aguas residuales.

3.4.3.3. Modelo de Elovich

En el modelo de Elovich [Elovich, 1959] se tienen en cuenta tanto la constante de velocidad para la retención de plomo por la ceniza funcionalizada como la constante de velocidad para el proceso de desorción.

La ecuación desarrollada para este modelo es la siguiente:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(a\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \tag{21}$$

donde

Q_t : cantidad de plomo retenida en un tiempo t (ng·mg⁻¹)

β : constante de velocidad para la desorción (mg·ng⁻¹)

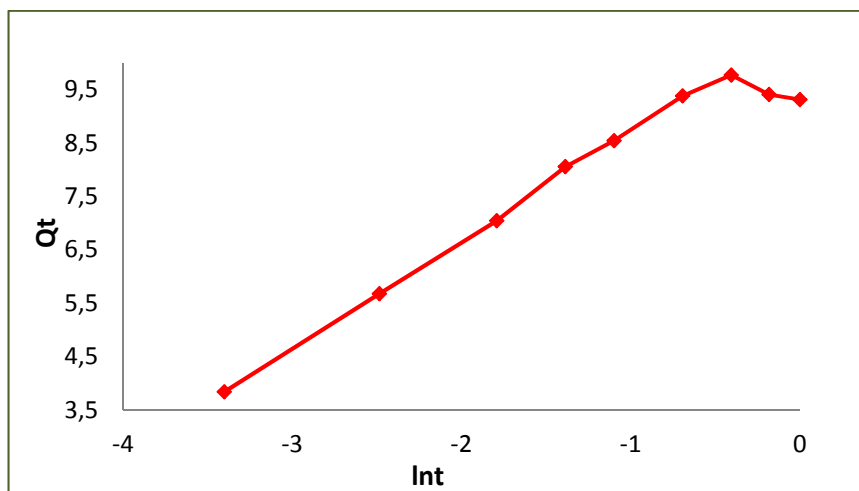
a : velocidad inicial de retención ($\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)

t : tiempo de retención (h)

La representación gráfica de Q_t frente al $\ln t$ debería proporcionar un buen ajuste a una línea recta si los datos experimentales cumplieren con este modelo.

En la Figura 106 se representa la cantidad de plomo retenido, Q_t , frente al logaritmo neperiano del tiempo de retención, para un intervalo de retención de una hora.

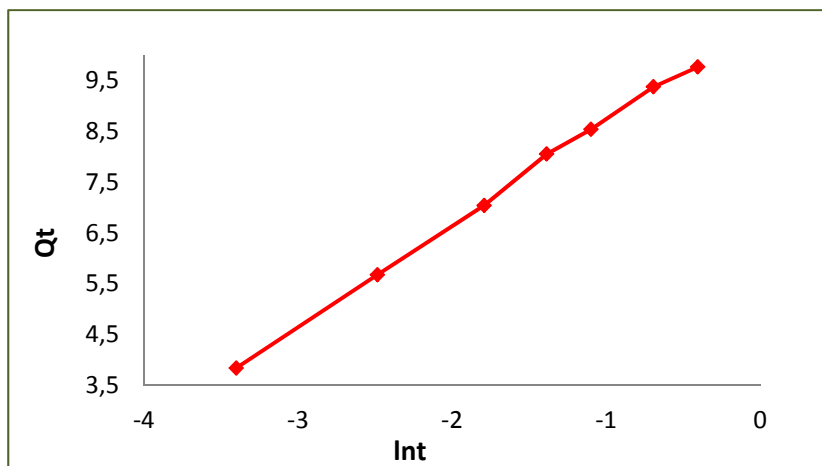
Figura 106. Aplicación del modelo de Elovich para la retención de plomo por 50 mg de ceniza funcionalizada



La figura anterior pone de manifiesto que el modelo de Elovich no se cumple en todo el intervalo de tiempo estudiado, aunque sí parece cumplirse para los primeros 40 minutos.

La Figura 107 muestra los mismos resultados en dicho intervalo.

Figura 107. Aplicación del modelo de Elovich en el intervalo de tiempo 0-40 minutos



Los valores de a y β deducidos de la línea recta ajustada, para este intervalo de tiempo, se incluyen en la Tabla 41.

Tabla 41. Valores de a , β y r^2 deducidos del modelo de Elovich

ELOVICH			
Intervalo de tiempo	a ($ng \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$)	β ($mg \cdot ng^{-1}$)	r^2
0-40 minutos	220	0.17	0.9980

Se observa que la velocidad inicial de retención es elevada, de $220 \text{ ng} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, lo que hace suponer una rápida retención en los instantes iniciales del proceso. Por otra parte, la constante de velocidad para la desorción, que es el parámetro que introduce este modelo a diferencia de los anteriores, toma un valor de $0.17 \text{ mg} \cdot \text{ng}^{-1}$ en este intervalo de tiempo, valor mucho más pequeño que el de la constante de retención, obviamente porque de lo contrario no habría retención apreciable.

A partir de los valores de a y β se determina el parámetro t_0 , o constante de tiempo de Elovich, de modo que $t_0 = 1/a\beta$. El valor de esta constante, en este caso, resulta ser $t_0 = 0.03 \text{ h}$. El coeficiente de determinación, r^2 es de 0.9980, muy elevado.

Comparación de los modelos cinéticos

Al igual que se compararon los modelos utilizados para evaluar el equilibrio de la retención de plomo, también se ha realizado una comparación entre los modelos cinéticos, a fin de concluir cuál de ellos se ajusta mejor al proceso de retención de plomo por la ceniza volante funcionalizada. En la Tabla 46 se han incluido los valores obtenidos de las constantes cinéticas para cada modelo, así como el intervalo de tiempo para el que son válidas y el coeficiente de determinación r^2 correspondiente.

En primer lugar, de la observación de los resultados podría deducirse que el modelo que mejor parece ajustarse al proceso de retención de plomo para todo el intervalo de tiempo (una hora) es el modelo de pseudo-segundo orden, ya que el coeficiente de determinación es superior al obtenido para el resto de los modelos. Para el modelo de pseudo-segundo orden, la concentración máxima de plomo que podría retenerse durante todo el intervalo de tiempo (sesenta minutos) es superior a la obtenida con cualquier otro modelo: 4.73 nanogramos de plomo por miligramo de ceniza. El modelo de pseudo-primero orden podría aplicarse en un intervalo de tiempo más pequeño.

El modelo de Elovich, que tiene en cuenta procesos de desorción, también sería válido para el intervalo de tiempo de cuarenta minutos. Para este intervalo se observó que tanto el modelo de pseudo-segundo orden como el modelo de Elovich poseen coeficientes de determinación muy altos y muy similares. Por tanto, son ambos modelos los que describen mejor la cinética de retención de plomo.

Tabla 42. Comparación de los modelos cinéticos aplicados

Modelo	TIEMPO (minutos)	CONSTANTE DE VELOCIDAD, K_r	CONCENTRACIÓN MÁXIMA RETENIDA, Q_e	r^2
Pseudo-primer orden (Lagergren)	hasta 40	2.67 h ⁻¹	2.91 ng	0.9889
Pseudo-segundo orden (Ho- Mckay)	hasta 60	4.98 mg·ng ⁻¹ ·h ⁻¹ $V_0=111.2$ mg·ng ⁻¹ ·h ⁻¹	4.73 ng	0.9990
Elovich	hasta 40	$a=V_0=220$ ng·mg ⁻¹ ·h ⁻¹ $\beta= 0.17$ mg·ng ⁻¹		0.9980

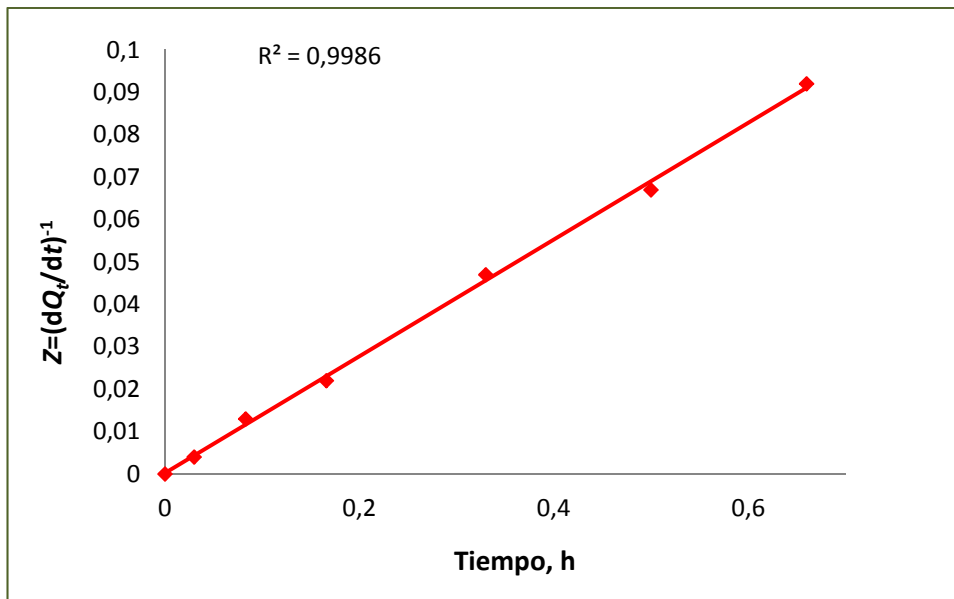
Sin embargo, para poder discriminar, entre dos modelos, cuál es el que mejor describe la cinética de retención de plomo, no es adecuado recurrir al coeficiente de determinación cuando los valores de ambos modelos son muy similares.

Ungarish y Aharoni (1976) propusieron comparar la aplicabilidad del modelo de pseudo-segundo orden y del modelo de Elovich representando la inversa de (dQ_t/dt) , parámetro denominado Z , frente al tiempo, t . Teniendo en cuenta la ecuación (21) se puede establecer la relación entre Z y t por medio de la siguiente ecuación:

$$Z = \beta(t + t_0) \tag{22}$$

La ecuación (22) implica que, en el caso de que la retención de plomo se ajustara perfectamente al modelo de Elovich, al representar Z frente al tiempo se debería obtener una línea recta. La Figura 108 muestra tal resultado.

Figura 108. Representación de Z frente al tiempo para el modelo de Elovich



Efectivamente, se comprueba que la retención de plomo se ajusta perfectamente al modelo de Elovich. Al representar Z frente al tiempo se ha obtenido un coeficiente de determinación muy alto, de 0.996.

De semejante modo, se representaron los mismos parámetros para el modelo de pseudo-segundo orden. Para este caso se obtuvo una línea curva, de donde se deduce que, definitivamente, el modelo de Elovich es el que mejor se ajusta a la retención de plomo en cenizas volantes.

El modelo de McLintock *et al.*, (1967) constituye una alternativa a la representación de Z frente al tiempo. La ecuación correspondiente a este modelo es la que sigue:

$$\ln\left(\frac{dQ_t}{dt}\right) = -\beta Q_t + \ln a \quad (23)$$

La representación de $\ln(dQ_t/dt)$ frente a Q_t también dio lugar a una línea recta, que permitió determinar los parámetros β y a del modelo de Elovich. Los valores obtenidos de este modo ($\beta = 0.18$; $a = 201$) resultaron ser similares a los valores obtenidos a partir de la representación de la ecuación (21), incluidos en las Tablas 41 y 42.

Estos resultados confirman la hipótesis ya propuesta de que la quimisorción constituye una etapa limitante de la retención de plomo por cenizas volantes de carbón funcionalizadas.

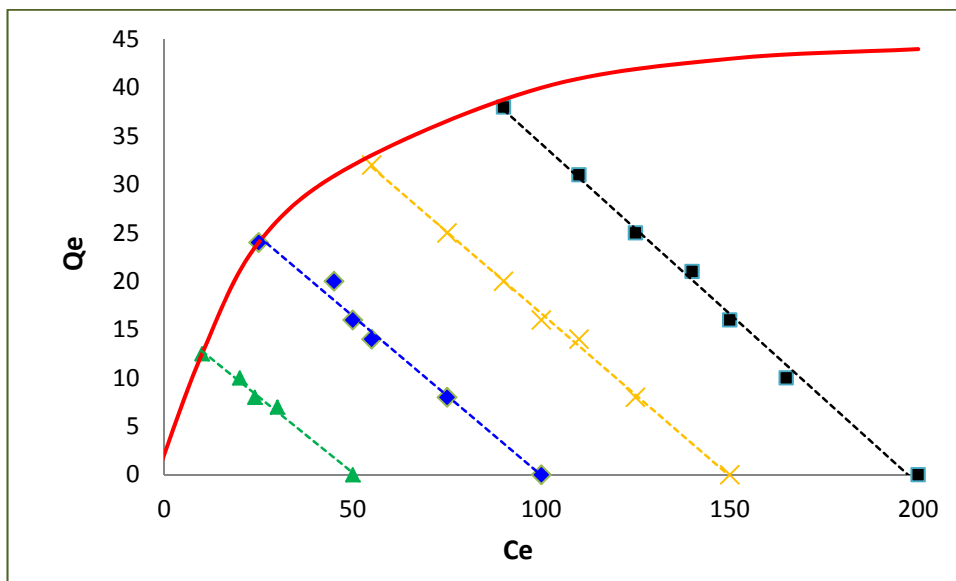
Para finalizar, se representaron los resultados cinéticos obtenidos sobre el diagrama de la isoterma de Langmuir, en forma de líneas de operación. Los puntos de intersección de las líneas y la curva de Langmuir representan la capacidad máxima de retención para cada concentración inicial de plomo (50, 100, 150 y 200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$).

Todas las líneas de operación resultaron paralelas y las cantidades máximas retenidas para las cuatro concentraciones iniciales de plomo estudiadas fueron:

$$Q_{200} > Q_{150} > Q_{100} > Q_{50}$$

La Figura 109 muestra que la cantidad máxima de plomo retenido, determinada mediante la ecuación de pseudo-segundo orden, fue comparable con la obtenida para la Isoterma de Langmuir.

Figura 109. Líneas de operación e Isoterma de Langmuir en la retención de plomo en cenizas volantes funcionalizadas



3.4.3.4. Modelos de difusión

La cinética de las reacciones químicas también está condicionada, en cierto modo, por los procesos de difusión de las especies que se han retenido en la superficie sólida [Sze *et al.*, 2010]. Estos procesos de difusión se han modelizado matemáticamente, obteniéndose diferentes ecuaciones que proporcionan información acerca de qué ocurre durante la retención y de qué modo.

Para que los iones plomo puedan ser retenidos por la partícula de ceniza funcionalizada, dichos iones deben difundir desde el seno de la disolución hasta la interfase sólido-disolución y después experimentar un proceso de difusión intrapartícula antes de alcanzar el punto de retención. Por tanto, debe clarificarse cuál de los procesos de difusión, externa o intrapartícula, constituye la etapa limitante.

Modelos de difusión intrapartícula

Modelo de Boyd

El modelo de Boyd [Boyd *et al.*, 1947], derivado de un modelo cinético de pseudo-primer orden, hace referencia al proceso de difusión en película. Se fundamenta en la siguiente ecuación:

$$-\ln(1-F) = Bt \quad (24)$$

donde F hace referencia al cociente Q_t/Q_e , siendo

Q_t : cantidad de plomo retenido en un tiempo t ($\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$)

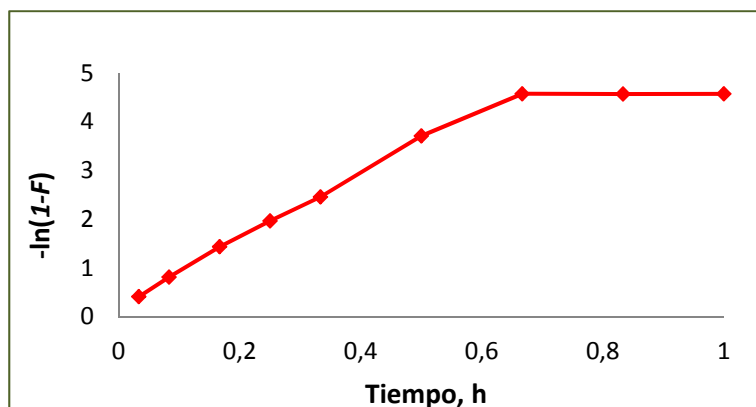
Q_e : cantidad máxima de plomo retenido ($\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$)

B : constante de velocidad para la retención de plomo (h^{-1})

t : tiempo de retención (h)

En la Figura 110 se representa gráficamente el $-\ln(1-F)$ frente al tiempo.

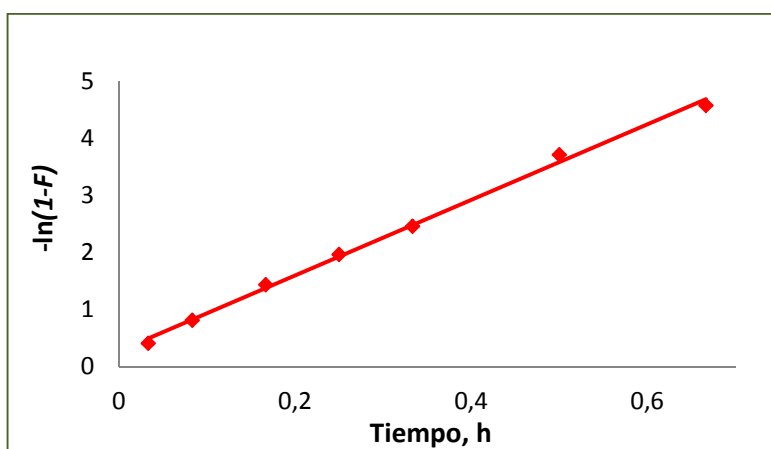
Figura 110. Aplicación del modelo de Boyd para la retención de plomo por 50 mg de ceniza



Es evidente que para todo el intervalo estudiado, la retención de plomo no cumple este modelo, ya que para tiempos de retención superiores a cuarenta minutos parece producirse una saturación.

Por tal motivo, los valores se ajustaron a una línea recta dentro de los cuarenta primeros minutos (Figura 111), como en el caso del modelo de pseudo-primer orden.

Figura 111. Aplicación del modelo de Boyd en el intervalo de tiempo 0-40 minutos



Los puntos experimentales se ajustaron a una línea recta y se determinó el valor de la constante de velocidad, B , el cual se incluye en la Tabla 43.

Tabla 43. Valores de B y r^2 obtenidos a partir del modelo de Boyd

Intervalo de tiempo	BOYD	
	$B (h^{-1})$	r^2
0-40 minutos	6.61	0.9969

En este intervalo de tiempo, se obtuvo una r^2 de 0.9969. La constante de velocidad es $6.61 h^{-1}$, mayor que la calculada aplicando el modelo de Lagergren (pseudo-primer orden).

Modelo de Weber-Morris

En 1963, Weber y Morris [Weber *et al.*, 1963] establecieron la ecuación del modelo de difusión intrapartícula que establece que la cantidad retenida de analito es directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de retención:

$$Q_t = K_p t^{1/2} \quad (25)$$

donde

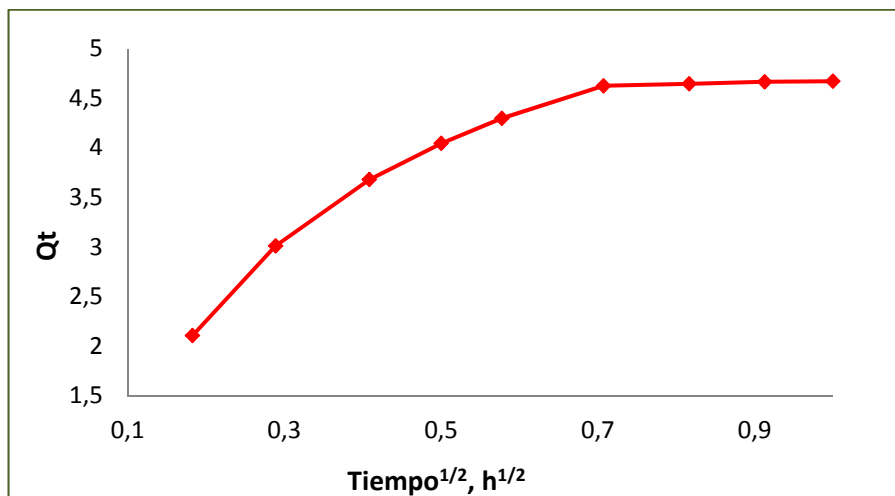
Q_t : cantidad de plomo retenida en un tiempo t ($\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$)

K_p : constante de difusión intrapartícula ($\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$)

t : tiempo de retención (h)

Para comprobar si la difusión intrapartícula es una etapa limitante del proceso de retención, la representación de la cantidad de plomo retenida Q_t frente a la raíz cuadrada del tiempo, en horas, debería ajustarse bien a una línea recta. La representación gráfica indicada se incluye en la Figura 112. En esta figura se observa que el comportamiento no es lineal en todo el intervalo de tiempo estudiado. Sin embargo, podrían establecerse tres tramos lineales: (i) hasta los diez primeros minutos, en los que la pendiente es máxima; (ii) desde los diez minutos hasta los cuarenta minutos, en los que la pendiente tiende a suavizarse, y por tanto disminuye la constante de difusión intrapartícula; y (iii) desde los cuarenta minutos hasta los sesenta minutos finales, en los que el proceso de retención está prácticamente estabilizado.

Figura 112. Aplicación del modelo de Weber-Morris para la retención de plomo por 50 mg de ceniza funcionalizada



Comparando los tres tramos, es evidente que el valor de las pendientes de la recta va disminuyendo con el tiempo de retención. A partir de esta representación gráfica se han calculado los valores de K_p y r^2 , que se incluyen en la Tabla 44.

Tabla 44. Valores de K_p y r^2 obtenidos a partir del modelo de Weber-Morris

WEBER-MORRIS		
Intervalo de tiempo	K_p ($ng \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1/2}$)	r^2
0-10 minutos	6.95	0.9894
10-40 minutos	3.14	0.9871
40-60 minutos	0.16	0.9662

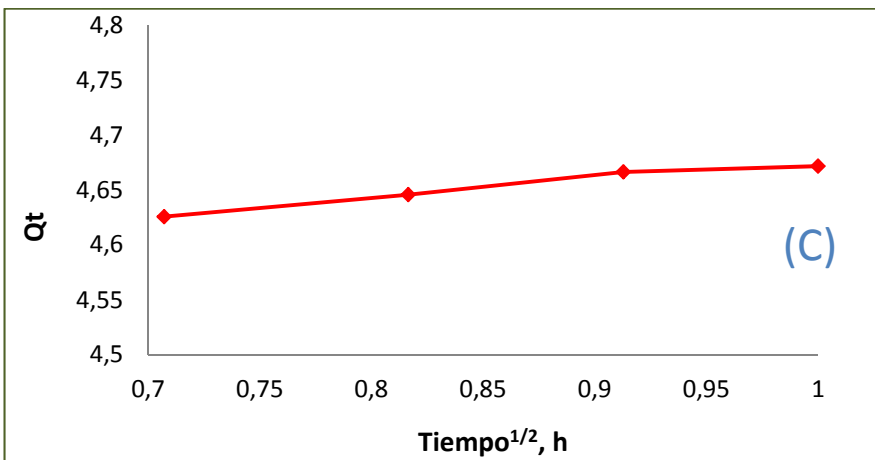
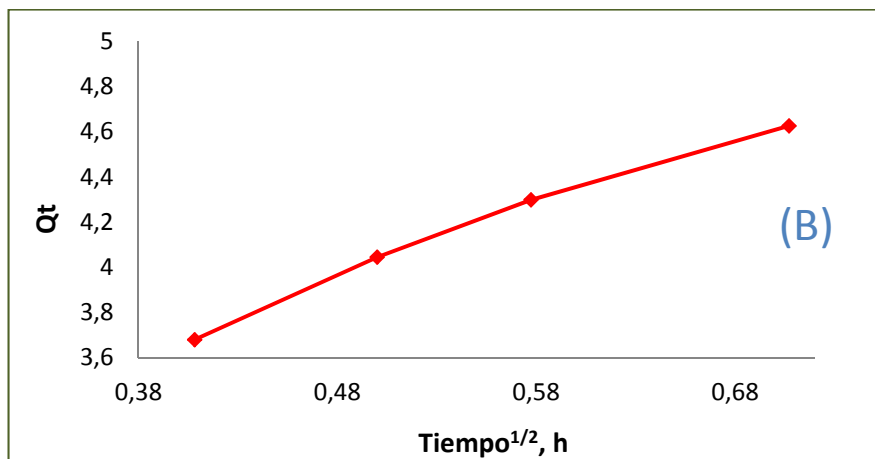
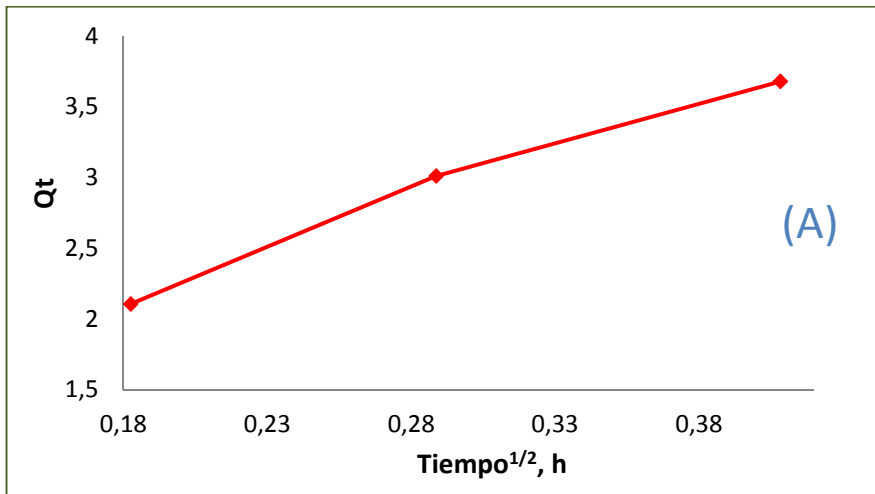
Observamos que en los primeros instantes del proceso de retención, la velocidad de difusión toma un valor de $6.947 \text{ mg} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{h}^{-1/2}$, y va disminuyendo hasta alcanzar un valor de $0.1638 \text{ mg} \cdot \text{ng}^{-1} \cdot \text{h}^{-1/2}$ en el intervalo final, desde 40 a 60 minutos. Estos resultados sugieren que el primer tramo refleja la contribución de la difusión intrapartícula, la cual ocurre con gran intensidad en los instantes iniciales del proceso de

retención de plomo. Los dos tramos siguientes se atribuyen a contribuciones de la difusión de partícula y/o de frontera.

El coeficiente r^2 disminuye con el tiempo de retención, por lo que el ajuste al modelo va empeorando.

En la Figura 113 se pone de manifiesto la partición de la representación gráfica en función de los tres intervalos de tiempo.

Figura 113. Aplicación del modelo de Weber-Morris para la retención de plomo en 50 mg de ceniza funcionalizada para un intervalo de tiempo: de 0 a 10 minutos (A); de 10 a 40 minutos (B); de 40 a 60 minutos (C)



Modelo de Taylor

Este modelo de difusión intrapartícula, que deriva de un modelo de retención de pseudo-primer orden, fue desarrollado por [Taylor *et al.*, 1995] y establece la siguiente ecuación:

$$\ln Q_t = z \ln t + \ln K_p \quad (26)$$

donde

Q_t : cantidad de plomo retenida en un tiempo t ($\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}$)

K_p : constante de difusión intrapartícula (h^{-1})

Z : constante de retención ($\text{ng}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)

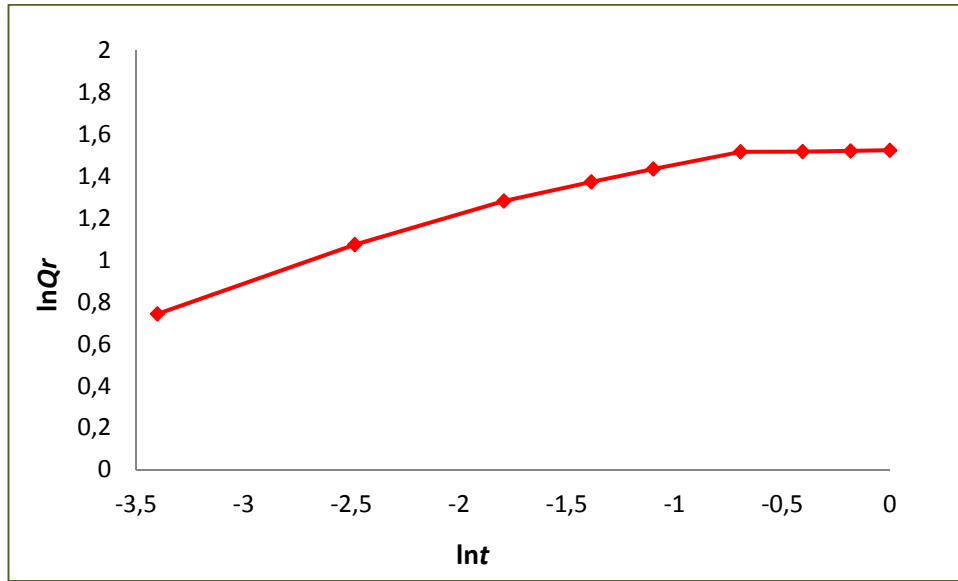
t : tiempo de retención (h)

La representación gráfica de $\ln Q_t$ frente al $\ln t$ debería ajustarse a una línea recta si se cumpliera este modelo. En este caso, se podrían obtener los valores numéricos de Z y K_p .

La representación gráfica de esta ecuación se incluye en la Figura 114.

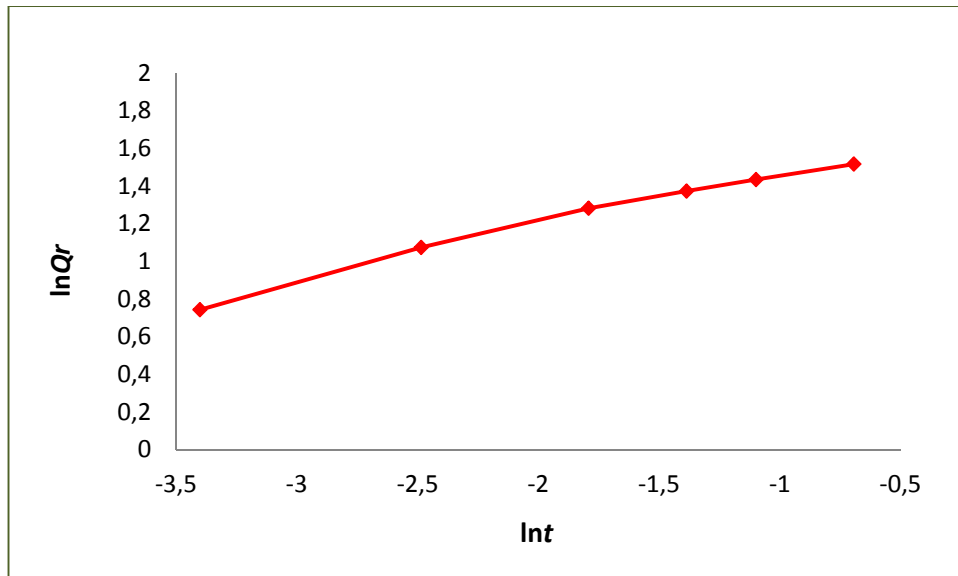
Aunque el ajuste parece algo más completo que en el modelo anterior, el modelo de Taylor tampoco se ajusta perfectamente a una línea recta en todo el intervalo de tiempo estudiado.

Figura 114. Aplicación del modelo de Taylor para la retención de plomo por 50 mg de ceniza funcionalizada



Se procedió, por tanto, al estudio de la difusión intrapartícula para el intervalo correspondiente a los primeros 40 minutos. Los resultados se muestran en la Figura 115.

Figura 115. Aplicación del modelo de Taylor para la retención de plomo por 50 mg de ceniza funcionalizada en un intervalo de tiempo de 0 a 40 minutos



En la Figura 115 vemos que, para el intervalo de tiempo estudiado, el modelo de difusión intrapartícula parece ajustarse bien a los datos experimentales.

A partir de estos resultados se han podido deducir la constante de difusión intrapartícula y los valores de la constante z que se incluyen en la Tabla 45.

Tabla 45. Valores K_p , z y r^2 obtenidos a partir del modelo de Taylor para el intervalo de tiempo estudiado

TAYLOR			
Intervalo de tiempo	$K_p (h^{-1})$	$z (ng \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1})$	r^2
0-40 minutos	5.78	0.29	0.9857

De la Tabla 45 podemos deducir que el valor de K_p es de $5.78 h^{-1}$. El valor de z es de $0.29 ng \cdot mg^{-1}$. Cabe pensar que la difusión intrapartícula limita el proceso de retención especialmente en los primeros minutos. Esta hipótesis concordaría con los resultados obtenidos para el modelo de Weber-Morris visto anteriormente. El valor de r^2 revela que la retención de plomo se ajusta bastante bien al modelo de Taylor en los primeros 40 minutos.

Modelo de difusión externa

El modelo de Spahn- Schlunder [Spahn *et al.*, 1975] se aplica para evaluar el proceso de difusión externa. La ecuación en la que se basa este modelo es:

$$\ln \frac{C_t}{C_o} = -K_s \frac{A}{V} t \tag{27}$$

donde

C_t : concentración de plomo retenido en un tiempo t ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

C_o : concentración inicial de plomo en la disolución $0,05$ ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

K_s : coeficiente de difusión externa de masa ($\text{m} \cdot \text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$)

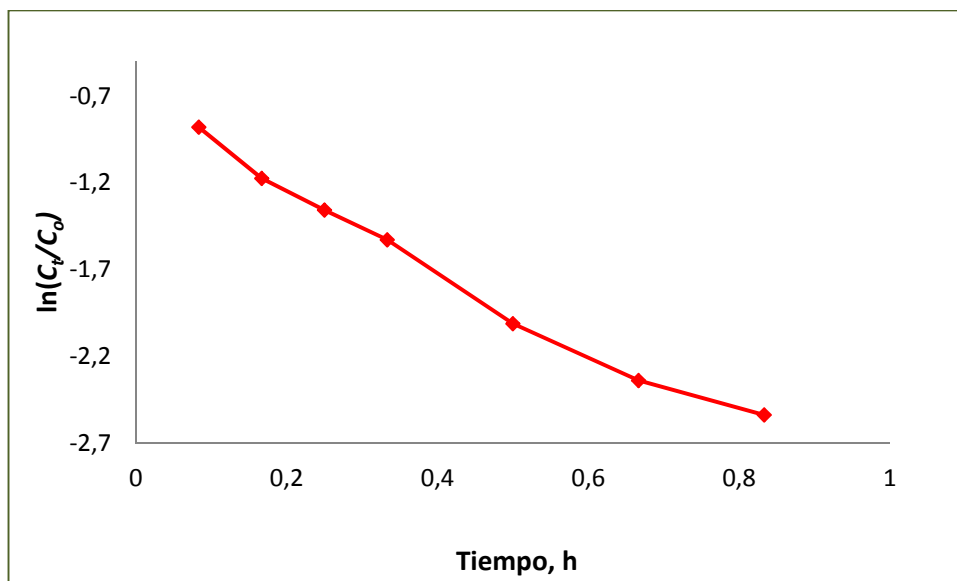
V : volumen de disolución: $1 \cdot 10^{-5}$ (m^3)

A : área superficial de ceniza funcionalizada: $0,15$ ($\text{m}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$)

t : tiempo de retención (h)

Si la representación gráfica (Figura 114) del logaritmo neperiano de C_t/C_o en función del tiempo, t , se ajustase a una línea recta supondría que el proceso de retención estaría limitado por la difusión externa y permitiría calcular los valores numéricos de los parámetros del modelo.

Figura 116. Aplicación del modelo de Spahn- Schlunder para la retención de plomo por 50 mg de ceniza funcionalizada



En la Figura 116 se observa que, para todo el intervalo de tiempo estudiado, los resultados experimentales no se ajustan bien a una línea recta. Aún así, se calculó el valor del coeficiente de difusión externa a partir del modelo de Spahn-Schlunder para un tiempo de retención hasta 50 minutos. Su valor se incluye en la Tabla 46.

Tabla 46. Valores de K_s y r^2 deducidos del modelo de Spahn- Schlunder

SPAHN- SCHLUNDER		
Intervalo de tiempo	K_s ($m \cdot mg \cdot h^{-1}$)	r^2
10-50 minutos	$2.24 \cdot 10^{-4}$	0.9856

Se ha obtenido un valor de K_s de $2.24 \cdot 10^{-4} m \cdot mg \cdot h^{-1}$. Este valor es muy bajo, por lo que se deduce que la difusión externa no constituiría un factor limitante del proceso de retención de plomo en cenizas funcionalizadas.

Comparación de los modelos de difusión

En la Tabla 47 se incluyen los valores obtenidos a partir de los modelos de difusión considerados.

Tabla 47. Comparación de los modelos de difusión aplicados

Modelo	TIEMPO (minutos)	COEFICIENTE DE DIFUSIÓN, K_p	r^2
Coeficiente de difusión interna (Boyd)	hasta 40	$b=6.61 h^{-1}$	0.9969
Coeficiente de difusión interna (Weber - Morris)	hasta 10	$6.95 mg \cdot ng^{-1} \cdot h^{-1/2}$	0.9894
	10 a 30	$3.14 mg \cdot ng^{-1} \cdot h^{-1/2}$	0.9871
	30 a 60	$0.16 mg \cdot ng^{-1} \cdot h^{-1/2}$	0.9662
Coeficiente de difusión interna (Taylor)	hasta 40	$5.78 h^{-1}$	0.9857
Coeficientes de difusión externa (Spahn- Schlunder)	10 -50	$K_s=2.24 \cdot 10^{-4} m \cdot mg \cdot h^{-1}$	0.9856

Los tres modelos de difusión intrapartícula estudiados proporcionan resultados semejantes: se aprecia que el proceso de difusión interna varía con el tiempo durante el proceso de retención. En los primeros instantes (40 primeros minutos) la difusión interna limita de manera considerable el proceso de retención, haciéndose menos importante con el transcurso del tiempo (siguientes 20 minutos). El modelo de Weber-Morris permite distinguir dos periodos de tiempo dentro del primer intervalo de tiempo: en los primeros 10 minutos se han obtenido valores de la constante de difusión interna mayores que para el intervalo de tiempo desde 10 a 30 minutos. Por tanto, cabe deducir que el proceso de retención se ve fuertemente influenciado por la difusión interna en los primeros instantes de este proceso.

La constante de difusión externa, aplicando el modelo de Spahn-Schlunder, adquiere valores muy pequeños a lo largo de todo el proceso de retención ($2.24 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$).

Finalmente, a partir de la información obtenida estudiando los modelos cinéticos y de difusión, podemos concluir que:

- El proceso de retención de plomo utilizando las cenizas volantes funcionalizadas se ajusta mejor a un modelo cinético de Elovich, comparable en muchos aspectos al modelo de pseudo-segundo orden.
- El proceso de retención de plomo está limitado por un proceso de quimisorción.

- La retención de plomo está limitada por procesos de difusión intrapartícula, especialmente en los primeros instantes de la retención.
- Durante todo el proceso de retención están teniendo lugar fenómenos de difusión externa, si bien no constituyen un factor determinante de este proceso de retención de plomo en la ceniza volante funcionalizada.

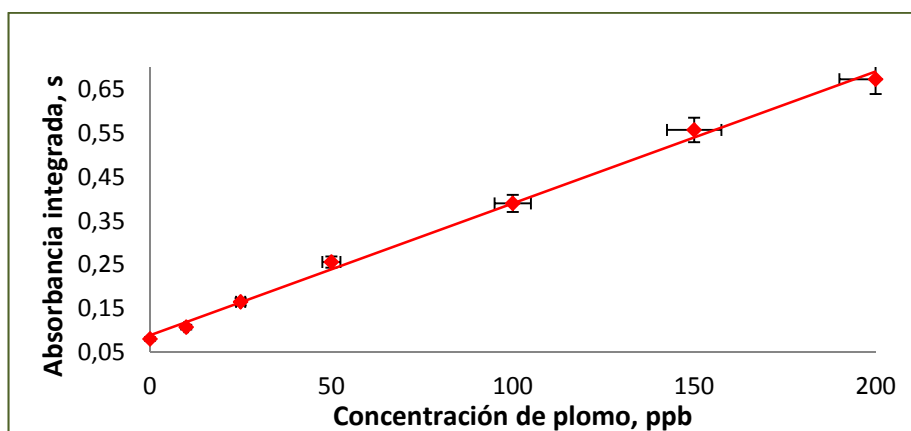
3.5 Aplicación del sistema de retención desarrollado para la determinación de plomo en aguas

En los *Apartados 3.2 y 3.3* se ha desarrollado y caracterizado un método para retener plomo en aguas empleando cenizas volantes funcionalizadas. Para ello, se han modificado químicamente las cenizas volantes haciendo uso de dos ligandos orgánicos: ácido mercaptoacético y 2-mercaptoetanol. A este respecto, se concluyó que este último, el 2-mercaptoetanol, era el que proporcionaría resultados más adecuados para la retención del plomo por las razones indicadas en el *Apartado 3.3*. Para este motivo, la aplicación analítica siguiente sólo incluye cenizas funcionalizas con dicho ligando.

3.5.1. Calibración

Inicialmente, se construyó una línea de calibrado (Figura 117) utilizando cenizas volantes ($5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$) funcionalizadas con 2-mercaptoetanol, con el fin de extraer plomo de disoluciones acuosas patrón, empleando 10 ml de muestra de agua a pH 5.

Figura 117. Recta de calibrado obtenida empleando un patrón de plomo añadido a una suspensión de ceniza modificada químicamente con 2-mercaptoetanol. Error representado: 5%



3.5.2. Intervalo de Respuesta Lineal

La línea de calibrado obtenida es lineal para valores cercanos al límite de detección y hasta $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ Pb en la disolución inicial. La ecuación de la recta obtenida al representar la absorbancia integrada (A) frente a la concentración de plomo (C_o) fue la siguiente:

$$A = 0.0144 C_o + 0.06 \quad (r^2 = 0.9970)$$

Siendo válido dentro del intervalo de respuesta lineal (0-200).

Realizándose un estudio estadístico al 95% de confianza y empleando la distribución *t de Student*, se confirma que los resultados se ajustan perfectamente a una línea recta en todos los puntos de ésta. El factor de mejora, que se determina a partir de la relación entre la pendiente de la recta obtenida mediante el procedimiento de preconcentración y la pendiente obtenida empleando disoluciones acuosas estándar de plomo, fue de 9.0.

3.5.3. LOD

El límite de detección bajo las condiciones óptimas de análisis fue $0.18 \mu\text{g Pb l}^{-1}$ (3σ), ligeramente más bajo que los obtenidos por otros autores [Arslan *et al.*, 2007; Perez Cid *et al.*, 2002; Tokman *et al.*, 2003] para materiales similares.

3.5.4. Interferencias

Se estudió el efecto de diversos iones, tales como sodio, potasio, calcio, magnesio, cadmio, níquel, hierro, cobre, manganeo, cinc, arsénico, cloruros, nitratos y

fosfatos, en la separación/determinación de plomo empleando el método propuesto. Se concluyó que el efecto de estos iones en la retención/determinación de plomo es mínimo (< 5%) cuando se encuentran en concentraciones no superiores a $100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

3.5.5. Validación del método

Una vez construida la recta de calibrado y evaluadas las características analíticas, se procedió a evaluar la validez del procedimiento analítico utilizando muestras de cenizas certificadas y muestras preparadas en laboratorio.

Se tomaron, de este modo, 5 ml de cada una de las aguas certificadas SRM 1640 y SRM 1643d y se llevaron a 10 ml con agua milliQ. Simultáneamente, se prepararon cuatro alícuotas de agua milliQ (10 ml), a las que se añadieron distintas concentraciones conocidas de plomo. Para cada muestra se realizaron tres réplicas del análisis. A las muestras preparadas en el laboratorio, empleadas para determinar la validez y fiabilidad del método, se las denominó Muestra A, Muestra B, Muestra C y Muestra D. A continuación se procedió a determinar el plomo utilizando el método propuesto mediante ETAAS, introduciendo la ceniza en forma de suspensión, mantenida ultrasónicamente dentro del atomizador (SS-ETAAS). Los resultados se recogen en la Tabla 48.

Tabla 48. Determinación de plomo en distintas muestras de agua certificadas/preparadas en el laboratorio. (n = 3; media \pm S.D.)

Muestras de agua	CONCENTRACIÓN CERTIFICADA/PREPARADA (ng·ml ⁻¹)	CONCENTRACIÓN CALCULADA (ng·ml ⁻¹)
Muestra A	50	50.92 \pm 0.04
Muestra B	150	151 \pm 0.12
Muestra C	200	201.08 \pm 0.32
Muestra D	25	26.6 \pm 0.71
SRM 1640	27.89 \pm 0.14	27.91 \pm 0.25
SRM 1643d	18.15 \pm 0.64	18.06 \pm 0.32

A partir de estos resultados podría concluirse que todas las concentraciones calculadas con el método propuesto son similares, estadísticamente, a las concentraciones certificadas/preparadas. Las concentraciones de plomo encontradas en las muestras certificadas son muy similares a las concentraciones certificadas. Al calcular la precisión en la determinación de 10 réplicas empleando disoluciones patrón de 25 $\mu\text{g Pb}\cdot\text{l}^{-1}$, se obtuvo un valor de la desviación típica relativa estándar (RSD) igual a 2.8%.

3.5.6. Aplicación del método propuesto a muestras reales

Finalmente, se recogieron varias muestras de agua de diversa procedencia, agua corriente de grifo, agua de manantial y agua de río. Seguidamente se tomaron 10 ml de cada una de las muestras y se preconcentraron siguiendo el método propuesto. Para cada una de ellas, al igual que se hizo para las muestras certificadas, se realizaron 3 réplicas del análisis, determinándose el plomo mediante SS-ETAAS. Los resultados se representan en la Tabla 49.

En la Tabla 49 se aprecia que la concentración de plomo en las muestras reales se sitúa en unos valores por debajo de los 25 ng·ml⁻¹ permitidos por el Real decreto

140/2003 de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, e incluso por debajo de los $10 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ previstos para 2014. Los valores más bajos de plomo se presentan en la muestra de agua corriente. Este hecho es lógico si pensamos que el agua corriente que obtenemos del grifo está destinada al uso y consumo humano. Simultáneamente, observamos que el agua de manantial estudiado posee unos niveles de plomo inferiores a los que presenta el agua de río, que para este trabajo es el que ha proporcionado una concentración mayor de plomo.

La Tabla 49 también refleja el porcentaje de recuperabilidad de plomo en las muestras reales y preparadas analizadas. La recuperación de plomo en las tres muestras de agua toma valores comprendidos entre 99.0% y 101.9%.

Tabla 49. Determinación de plomo en distintas muestras de agua. (n = 3; media \pm S.D.)

Muestras de agua	CONCENTRACIÓN AÑADIDA ($\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$)	CONCENTRACIÓN CALCULADA ($\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$)	RECUPERABILIDAD (%)
Agua corriente	0	0.20 ± 0.11	
	10	10.18 ± 0.22	99.8
	25	25.1 ± 0.32	99.6
Agua de manantial	0	7.03 ± 0.21	
	10	17.01 ± 0.30	99.8
	25	32.5 ± 0.31	101.9
Agua de río	0	9.6 ± 0.27	
	10	19.5 ± 0.33	99
	25	34.7 ± 0.42	100.4

La precisión del método fue superior al 3.2% para concentraciones de plomo de $25 \mu\text{g}$ en la muestra original de agua. A pesar de que las aguas naturales pueden contener diferentes iones/ interferentes, su influencia en la determinación de plomo

mediante ETAAS es nula. Estos resultados validan, por tanto, la aplicación del sistema de retención de plomo y su posterior determinación mediante ETAAS al análisis de muestras reales de aguas.

4. CONCLUSIONES

1. Se puso a punto un método para la determinación de plomo mediante SS-ETAAS (temperatura de pirólisis: 900 °C, temperatura de atomización: 1800 °C y longitud de onda: 217 nm), en el cual el modificador químico que más incrementaba la sensibilidad del plomo en suspensiones acuosas de cenizas volantes era el torio. La cantidad idónea de este modificador químico, añadida a la plataforma de atomización, fue de 500 ng.

2. La adición de 1500 ng de paladio en forma de disolución sobre la plataforma de grafito o el recubrimiento de ésta con 210 ng de rodio proporcionó una señal analítica del plomo menor, en comparación con la obtenida al emplear el torio como modificador químico.

3. El mecanismo de actuación del torio como modificador químico de plomo, determinado mediante SEM/ED-XRS, implicó la estabilización del plomo en el atomizador formando una mezcla de óxidos de plomo y torio.

4. Se optimizó un sistema de retención de plomo en aguas utilizando cenizas volantes de carbón, caracterizadas por la presencia mayoritaria de óxidos de silicio y aluminio, funcionalizadas con ligandos orgánicos.

5. La unión del 2-mercaptoetanol a la ceniza y al plomo, estudiada mediante SEM/ED-XRS y las técnicas espectrométricas FTIR y RAMAN, implicó enlaces del ligando a la ceniza mediante grupos los –OH y/o carboxilato, y al plomo mediante grupos -SH.

6. Las condiciones óptimas para la retención de plomo por las cenizas volantes funcionalizadas fueron: cantidad de ceniza de 15 mg/ml, temperatura de retención entre 22 y 33° C, tiempo de retención de 30 minutos y pH 5.

7. La ceniza volante funcionalizada también retuvo otros metales pesados distintos al plomo presentes en aguas residuales, pero que no interferían en ETAAS. El arsénico, níquel y cinc se unían a la ceniza a través del azufre del 2-mercaptoetanol, mientras que el cadmio, hierro, manganeso, cobre y mercurio lo hacían fundamentalmente a través del oxígeno de la matriz de la ceniza o del ligando.

8. El modelo teórico que mejor se ajustó al proceso de retención de plomo por la ceniza volante funcionalizada fue el modelo de Langmuir en un intervalo amplio de temperaturas. El proceso de retención resultó endotérmico. La retención se ajustó mejor al modelo de Elovich, junto con el modelo de pseudo segundo orden, lo que significa que la retención de plomo está controlada por un proceso de quimisorción.

9. El sistema de retención desarrollado permitió la determinación de plomo en muestras reales, con una elevada sensibilidad, estando exento de interferencias.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

Abdel Halim, S.H., Shehata, A.M.A., El Shahat, M.F. Water Research, 37 (2003) 1678-1683.

Abia, A., Asuquo, E.D. African Journal of Biotechnology, 5 (2006) 1475-1482.

Acar, O. Talanta, 55 (2001) 613-622.

Acar, O., Türker, A. R., Kiliç, Z. Analytica Chimica Acta, 382 (1999) 328-338.

Acar, O., Türker, A. R., Kiliç, Z. Talanta, 49 (1999) 135-142.

Ahn, D.J., Berman, A., Charych, D. Journal of Physical Chemistry, 100 (1996) 12455-12461.

Al-Harashsheh, M., Shawabkeh, R., Al-Harashsheh, K.T., Batiha, M.M. Applied Surface Science, 255 (2009) 8098-8103.

Aller, A. J. Analytical Sciences, 12 (1996) 977-980.

Aller, A. J. Espectroscopía Atómica Electrotérmica Analítica. Universidad de León (2003) León.

Almeida Pereira, L., Amorim I., Borba da Silva, J.B. Talanta, 68 (2006) 771-775.

Álvarez Benedí, J., Bolado Rodríguez, S., Cancillo Carro, I., Calvo Revuelta, C. Actas de las VI Jornadas sobre Investigación de la zona no saturada del Suelo, VI (2003) 331-338.

Aminzadeh, A. Applied Spectroscopy, 51 (1997) 817-819.

Apak, R., Tütem, E., Hügül, M., Hizal, J. Water Research, 32 (1998) 430-440.

**Araujo, R.G.O., Oleszczuk, N., Rampazzo, R.T., Costa, P.A., Silva, M.M., Valec, M.G.R.,
Welz, B., Ferreira, S.L.C.** Talanta, 77 (2008) 400-406.

Arias, J.M., Paternina, E., Barragán, D. Química Nova, 32 (2009) 1350-1355.

Arico, A.S., Baglio, V., Di Blasi, A. Electrochemistry Communications, 5 (2003) 862-866.

Arslan, Z., Tyson, J.F. Microchemical Journal, 86 (2007) 227-234.

B

Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L., Buyukgungor, H. Enzyme and Microbial Technology, 41
(2007) 98-102.

Bahfenne, S., Frost, R.L. Applied Spectroscopy Reviews, 45 (2010) 101-129.

Balfour, W.J., Fougere, S.G., Klapstein, D., Nau, W.M. Canadian Journal of Chemistry, 71
(1993) 1627-1631.

Baralkiewicz, D. Talanta, 56 (2002) 105-114.

Baralkiewicz, D., Siepak, S. Analytica Chimica Acta, 437 (2001) 11-16.

Barbier, F., Duc, G., Petit- Ramel, M. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and
Engineering Aspects, 166 (2000) 153-159.

Bardakçi, B., Bahçeli, S. Indian Journal of Pure and Applied Physics, 48 (2010) 615-620.

- Battisti, D., Nazri, G.A., Klassen, B., Aroca, R.** Journal of Physical Chemistry, 97 (1993) 5826-5830.
- Bektas, N., Kara, S.** Separation and Purification Technology, 39 (2004) 189-200.
- Bell, I.M., Clark, R.J.H., Gibbs, P.J.** Spectrochimica Acta Part A, 53 (1997) 159-179.
- Bendicho, C., Loos-Vollebregt, M.T.C.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 6 (1991) 353-374.
- Benes, P. Majer, V.** Trace Chemistry of Aqueous Solutions: General Chemistry and Radiochemistry. Elsevier Scientific Publishing Company (1980) London.
- Bertoluzza, A., Fagnano, C., Morelli, M.A., Gottardi, V., Guglielmi, M.** Journal of Non Crystalline Solids, 48 (1982) 117-128.
- Billes, F.; Mitsa, V.; Fejes, I.; Mateleshko, N.; Fejsa, I.** Journal of Molecular structures, 513 (1999) 109-115.
- Bishop, D.W., Thomas, P.S. Roy, A.S.** Material Research Bulletin, 33 (1998) 1303-1306.
- Bjorn, O. Mysen, L.W., Finger, D.V., Friedrich, A.S.** American Mineralogist, 67 (1982) 686-695.
- Boerio, F.J., Armogan, L.** Applied Spectroscopy, 32 (1978) 509-511.
- Bois, L., Bonhomme, A.** Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 221 (2003) 221-230.

Boyd, G.E., Adamson, A.W., Myers, L.S. Journal of American Chemical Society, 69 (1947) 2836-2848.

Bradl, H.B. Journal of Colloid and Interface Science, 277 (2004) 1-18.

Breck, D.W. Ion Exchange Reactions in Zeolites. Chapter 7 of Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use. John Wiley & Son (1984) New York. 771.

Bright, A., Renuga Devi, T. S., Gunasekaran, S. International Journal of ChemTech Research, 2 (2010) 379-388.

Bulska, E., Kandler, W., Hulanicki, A. Spectrochimica Acta Part B, 51 (1996) 1263-1270.

Burriel F., Lucena, F., Arribas, S., Hernández, J. Química Analítica Cualitativa. Paraninfo (1992) Barcelona.

C

Cabon, J. Y. Spectrochimica Acta Part B, 57 (2002) 413-524.

Cabon, J. Y., Le Bihan, A. Spectrochimica Acta Part B, 51 (1996) 619-631.

Cal Prieto, M.J., Felipe Sotelo, M., Andrade, J.M., López Mahía, P., Muniategui, S., Prada, D. Talanta, 56 (2002) 1-51.

Cao, X., Ma, L.Q., Rhue, D.R., Appel, C.S. Environmental Pollution, 131 (2004) 435-444.

CARBUNION. Federación Nacional de Empresarios de Minas de Carbón (2010) www.carbunion.com.

Carrión, N., Itriago, A.M., Alvarez M.A., Eljuri E. Talanta, 61 (2003) 621-632.

Carson, B.L. Ellis III, H.Y., McCann, J.L. Toxicology and Biological Monitoring of Metal in Human (1986) 128-135.

Casas, J.S., Sordo, J. Lead. Chemistry Analytical Aspects, Environmental Impact and Health effects. Elsevier (2006) Amsterdam.

Castaldi, P. Santona, L. Cozza, C. Giuliano, V. Abbruzzese, C. Nastro, V. Melis, P. Journal of Molecular Structure, 734 (2005) 99-105.

Castro, M.A., Aller, A.J. Spectrochimica Acta Part B, 58 (2003) 901-918.

Castro, M.A., Faulds, K., Smith, W.E., Aller, A.J., Littlejohn, D. Spectrochimica Acta Part B, 59 (2004) 827-839.

Castro, M.A., Faulds, K., Smith, W.E., Aller, A.J., Littlejohn, D. Journal Analytical Atomic Spectrometry, 22 (2007) 310-317.

Castro, M.A., Feo, J.C., Aller, A.J. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 18 (2003) 260-267.

Castro, M.A., García Olalla, C., Robles, L.C, Aller, A.J. Spectrochimica Acta Part B, 57 (2002) 1-14.

Casu, M., Casula, M.F., Corrias, A., Paschina, G. Journal of Non Crystalline Solids, 315 (2003) 97-106.

CEPIS. Introducción a la toxicología de la contaminación por metales pesados. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (2002) Medellín.

Christidis, G.E., Moraetis, D., Keheyn, E., Akhlbedashvili, L., Kekelidze, N., Gevorkyan, R., Yeritsyan, H., Sargsyan, H. Applied Clay Science, 24 (2003) 79-91.

Coates, J. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Ed. Meyers, R.A. J. Wiley & Sons (2000) United Kingdom. 10815-10837.

Córdoba, G., Arroyo, R., Fierro, J.L.G., Viniegra, M. Journal of the Solid State Chemistry, 123 (1996) 93-99.

Correia, PRM., Oliveira, E., Oliveira, P. V. Analytica Chimica Acta, 405 (2000) 205-211.

D

Dabeka, R.W. The Science of the Total Environment, 89 (1989) 271-277.

Dias, L.F., Saint'Pierre, T.D., Maia, S.M., Mesquita da Silva, M.A., Frescura, V.L.A., Welz, B., Curtius, A.J. Spectrochimica Acta Part B, 57 (2002) 2003-2015.

Dirck, G. Waste Management, 16 (1996) 51-58.

Doadrio, A.L. Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia, 72 (2006) 409-422.

Dobrowolski, R., Adamczyk, A., Otto, M. Talanta, 82 (2010) 1325-1331.

Domy, A. Soil Remediation Using in Situ Immobilization Techniques (2001) University of Georgia. www.uga.edu.

Doula, M., Ioannou, A., Dimirkou, A. Journal of Colloid and Interface Sciences, 245 (2002) 237-250.

Dubinín, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 21 (1947) 1351-1371.

E

Ebsworth, E.A.V., Sheppard, N. Spectrochimica Acta, 13 (1959) 261-270.

ECOBA. European Association for Use of the by-products of coal -fired power- stations (2001) www.ecoba.com.

Elovich, S.J. Ed by Schulman J.H. Academic Press, 11 (1959) New York. p. 253.

Erdem, M., Ozverdi, A. Separation and Purification Technology, 42 (2005) 259-264.

Escribano, R.; Sloan, J.J.; Siddique, N.; Sze, N. and Dudev, T. Vibrational Spectroscopy, 26 (2001) 179-186.

F

Faghihian, H., Ghannadi-Marageh, M., Kazemian, H. Separation Science and Technology, 34 (1999) 2275-292.

Faria, D.L.A., Venancio Silva, S., Oliveira, T. Journal of Raman Spectroscopy, 28 (1997) 873-878.

Fermo, P., Cariati, F., Pozzi, A., Demartin, F., Tettamanti, M., Collina, E., Lasagni, M., Pitea, D., Puglisi, O., Russo, U. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 365 (1999) 666-673.

Firsov, S.P., Zhibankov, G.R., Bakhranov, M., Abdukadyrov, A., Gafurov, A. Journal of

Applied Spectroscopy, 59 (1993) 644-647.

Forzatti, P., Castoldi, L., Lietti, L., Nova, I., Tronconi, E. Studies in Surface Science and Catalysis, 171 (2007) 175-208.

Freschi, G.P., Dakuzaku, C.S., de Moraes, M., Araújo, J., Gomes, J.A. Spectrochimica Acta Part B, 56 (2001) 1987-1993.

Freundlich, H.M.F. Journal of Physical Chemistry, 57 (1906) 385-470.

Frost, R.L., Henry, D.A., Erickson, K. Journal of Raman Spectroscopy, 35 (2004) 255-260.

Frost, R.L., Pinto, C. Journal of Raman Spectroscopy, 38 (2007) 841-845.

Furtado da Silva, A., Welz, B., Curtius, A.J. Spectrochimica Acta Part B, 57 (2002) 2031-2045.

G

Gammelgaard, B., Larsen, E.H. Talanta, 47 (1998) 503-507.

Giacomelli, M.B.O., Lima, M.C., Stupp, V., Carvalho Jr., R.M., Borba da Silva, J.B., Bermejo Barrera, P. Spectrochimica Acta Part B, 57 (2002) 2151-2157.

Goldberg, S., Johnston, C.T. Journal of Colloid and Interface Science, 234 (2001) 204-216.

Goumans, J.J.M., Van der Sloot, H.A., Albers, T. Environmental aspects of construction with waste material. Memories of International Conference on Environmental Implications of construction materials and technology developments. Elsevier

Science (1994) Maastrich.

Green, S., Bradley, D.A., Palethorpe, J.E., Mearman, D., Chettle, D.R., Lewis, A.D., Mountford, P.J., Morgan W.D. Physics in Medicine and Biology, 38 (1993) 389-396.

Grinberg, P., de Campos, R.C. Spectrochimica Acta part B, 56 (2001) 1831-1843.

Grutzeck, M.W., Siemer, D. Journal of the American Ceramic Society, 80 (1997) 2449-2453.

Guees, A., Valentim, B., Prieto, A.C., Sanz, A., Flores, D., Norohna, F. International Journal of Coal Geology, 73 (2008) 359-370.

Gupta, N., Amritphale, S.S., Chandra, N. Journal of Hazardous Materials, 163 (2009) 1194-1198.

Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S. Water Research, 35 (2001) 1125-1134.

H

Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T. Industrial and Ingeeniering Chemistry Fundamentals, 5 (1966) 212-223.

Hanson, A. Industrial Minerals, 339 (1995) 40-53.

Hayashi, M., Shiro, Y., Murata, H. Bulletin of Chemical Society of Japan, 39 (1966) 112-117.

Hebai, S., Youbao, W., Haifeng, Y., Jisen, J. Chinese Science Bulletin, 48 (2003) 2698-

2702.

Heike, B. Brade. Journal of Colloid and Interface Science, 277 (2004) 1-18.

Helz, G.R., Tossell, J. A., Charnock, J.M., Pattrick, R.A.D. Vaughan, D.J., Garner, C.D.
Geochimica and Cosmochimica Acta, 59 (1995) 4591-4601.

Ho, Y.S. Bioresource Technology, 96 (2005) 1292-1296.

Ho, Y.S., Mckay, G. Chemical Engineering Journal, 70 (1998) 115-124.

Ho, Y.S., Porter, J.F., Mckay, G. Water, Air and Soil Pollution, 141 (2002) 1-33.

Hoffer, P.B., Jones, W.B., Crawford, R.B., Beck, R., Gottschalk, A. Radiology, 90 (1968)
342-344.

Hoost, T.E., Laframboise, K.A., Otto, K. Catalysis Letters, 33 (1995) 105-116.

Huang, E., Chen, C.H., Huang, T., Lin, E.H., Xu, J. American Mineralogist, 85 (2000) 473-
479.

I

Ikram, M., Powell, D.B. Spectrochimica Acta, 28A (1972) 59-64.

Inoe, K., Tsunematsu, S., Yamade, H. Manufactured of A-type zeolites. Japanese Patent.
N1. PIJP 07109117 A2 950425, 1993.

J

Jehlicka, J., Edwards, H.G.M., Jorge Villar, S.E. Spectrochimica Acta Part A, 65 (2006)

229-234.

Jentys, A., Warecka, G., Derewiński, M., Lercher, J.A. Journal of Physical Chemistry, 93 (1989) 4837-4843.

Joshi, M.S., Joshi, V.V., Choudari, A.L., Kasture. M.W. Materials Chemistry Physics, 48 (1997) 160-163.

K

Kiliç, Z., Acar, O., Ulasan, M., Ilim, M. Food Chemistry, 76 (2002) 107-116.

Kim, Y.H., Yeon Park, J., Yoo, Y.J., Kwak, J.W. Process Biochemistry, 34 (1999) 647-652.

Kimura, M., Kuroda, Y., Shibuya, I. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 41 (1986) 2026-2029.

Kincaid, J.R., Nakamoto, K. Spectrochimica Acta Part A, 32 (1976) 277-283.

Kithome, M., Paul, J. W., Lavkulich, M., Bomke, A.A. Soil Science Society of America Journal, 62 (1998) 622-629.

Kluth, G.J., Carraro, C., Maboudian, R. Physical Review B: Condensed Matter, 59 (1999) 10449-10452.

Kneipp, K., Kneipp, H., Itzkan, I., Dasari, R.R., Feld, M. S. Chemical Reviews, 99 (1999) 2957-2976.

Koukouzas, N., Vasilatosi, C., Itskos, G., Miktis, I., Moutsatsou, A. Journal of Hazardous Materials, 173 (2010) 581-588.

Kovalchuk, G., Fernández Jiménez, A., Palomo, A. *Materiales de Construcción*, 54 (2008) 35-52.

Kowalewska, Z., Bulska, E., Hulanicki, A. *Spectrochimica Acta Part B*, 54 (1999) 835-843.

Kubicki, J.D., Sykes, D. *Physical and Chemical Mineralogist*, 19 (1993) 381-391.

Kukier, U., FauziahIshak, Ch., Sumner, M.E., Miller, W.P. *Environmental Pollution*, 123 (2003) 255-266.

Kurfürst, U. *Calibration in Solid Sampling Analysis*. Springer (1998) Berlin, Heidelberg, New York. pp. 35-60.

L

Lagregren, S., Seven, K. *Vetenskapsakad Handl Band*, 24 (1898) 1-39.

Langmuir, I. *Journal of American Chemical Society*, 40 (1918) 1361-1403.

Li, N., Hao, M., Phalen, R.F., Hinds, W.C., Nel, A.E. *Clinical Immunology*, 109 (2003) 250-265.

Li, W., Gibbs, G.V., Oyama, S.T. *Journal of the American Chemical Society*, 120 (1998) 9041-9046.

Lima, E.C., Brasil, J.L., Santos, A.H.D.P. *Analytica Chimica Acta*, 484 (2003) 233-242.

Lima, E.C., Krug, F.J., Jackson, K.W. *Spectrochimica Acta Part B*, 53 (1998) 1791- 1804.

Liu, T.Z., Lai, D., Osterloh, J.D. *Analytical Chemistry* 1, 69 (1997) 3539-3543.

López Antón, M.A., Tascón, J.M.D., Martínez-Tarazona, M.R. Fuel Processing Technology, 77/78 (2002) 353-358.

Lübbe, M.K., Gigler, A.M., Sterk, R.W., Moritz, W. Surface Science, 604 (2010) 679-685.

M

Ma, Z., Lee, I., Kubota, J., Zaera, F. Journal of Molecular Catalysis A, 216 (2004) 199-207.

Machida, M., Kikuchi, Y., Aikawa, M. Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspect, 240 (2004) 179-186.

Madejová, J. Vibrational Spectroscopy, 31 (2003) 1-10.

Majdan, M., Kowalska-Ternes, M., Pikus, S., Staszczuk, P., Skrzypek, H., Ziba, E. Journal of Molecular Structure, 649 (2003) 279-285.

Manz, I. Fuel, 76 (1997) 691-696.

Manoj, B., Kunjoman, A.G. Asian Journal of Material Science, 2 (2010) 197-204.

Marchewkaa, M.K., Debrusb, S., Pietraszkoa, A., Barnesc, A.J., Ratajczak, H. Journal of Molecular Structure, 656 (2003) 265-273.

Max, J.J., Chapados, C. Journal of Physical Chemistry A, 108 (2004) 3324-3337.

Mckay, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. CRC Press (1996) New York, Tokio.

McLintock, I.S. Nature, 216 (1967) 1204-1205.

Meade, A., Lyng, F., Knief, P., Byrne, H.J. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387 (2007) 1717-1728.

Meeravali N.N., Kumar, S.J. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 17 (2002) 704-709.

Mierzwa, J., Sun, Y.C., Yang, M.H. Spectrochimica Acta Part B, 53 (1998) 63-68.

Miller, F.A., Carlson, G.L., Bentley, F.F., Jones, W.H. Spectrochimica Acta, 16 (1960) 135-235.

Mirinova - Ulmane, N., Kuzmin, A., Grube, N. Journal of Alloys and Compounds, 480 (2009) 97-99.

Misra, A.; Bist, H.D.; Navati, M.S.; Thareja, R.K. and Narayan, J. Material Science Engineering B, 79 (2001) 49-54.

More, J.W., Ramamorthy, S. Heavy metals in natural waters. Springer- Verlag (1984) New York.

Moreno, N., Querol, X., Ayora, C. Environmental Science Technology, 35 (2001) 3526-3534.

Mortensen, A., Christensen, D.H., Faurskov Nielsen, O., Pedersen, E. Journal of Raman Spectroscopy, 24 (1993) 667-673.

Mouflih, M., Aklil, A., Jahroud, N., Gourai, M., Sebti, S. Hydrometallurgy, 81 (2006) 219-225.

Mozgawa, W. Journal of Molecular Structure, 555(2000) 299-304.

Mozgawa, W., Fojud, Z., Handke, M., Jurga, S. Journal of Molecular Structure, 614 (2002) 281-287.

Muhamad, E.N., Irmawati, R., Abdullahi, A.H., Taufiq, Y.H., Abdul Hamid, S.B. The Malaysian Journal of Analytical Sciences, 11 (2007) 294-301.

Mumpton, F.A. Mineralogical Society of America Short Course Notes, 4 (1977) 177-197.

Mysen, B.O., Seifert, F., Virgo, D. American Mineralogist, 65 (1980) 867-884.

N

Nandy, S.K., Mukherjee, D.K., Roy, D.K., Kastha, G.S. Canadian Journal of Chemistry, 51 (1973) 1139-1141.

NAS/NRC. Measuring Lead in Exposure in Infants, Children, Other Sensitive Populations. Academic Press (1993) Washington. pp. 337.

Nascimento, M., Moreira Soares, P.S., de Souza, V.P. Fuel, 88 (2009) 1714-1719.

Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton- Smith, C., Chambers, B.J. The Science of the Total Environment, 311 (2003) 205-219.

O

O.M.S. Organización Mundial de la Salud. www.oms.org.

P

Palanivel, R., Velraj, G. Indian Journal of Pure and Applied Physics, 45 (2007) 501-508.

Paschal, D. Spectrochimica Acta Part B, 44 (1990) 1229-1236.

Pawlukojc, A., Leciejewicz, J., Ramírez-Cuesta, A.J., Nowicka-Scheibe, J. Spectrochimica Acta Part A, 61 (2005) 2474-2481.

Pawsey, S., Yach, K., Reven, L. Langmuir, 18 (2002) 5205-5212.

Pérez Cid, B., Silva, C., Boia, C. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 374 (2002) 477-483.

Podstawka, E., Ozaki, Y., Proniewicz, L.M. Applied Spectroscopy, 58 (2004) 570-580.

Potgieter- Vermaak, S.S., Potgieter, J.H., Belleil, M., DeWeerd, F., Van Grieken, R. Cement and Concrete Research, 36 (2006) 663-670.

Q

Querol, W., Alastuey, A., Moreno, N., Álvarez Ayuso, E., García Sánchez, A., Cama, J., Simón, M. Chemosphere, 62 (2006) 171-180.

Querol, X., Moreno, N., Umaña, J.L., Hernández, A., López, E., Soler, A., Plana, F. International Journal of Coal Geology, 50 (2002) 413-423.

Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Soler, A. Fuel, 76 (1997) 793-799.

R

Raji, C., Anirudhan, T.S. Industrial Chemistry Technology, 4 (1997) 228-236.

Raso, S.W., Clark, P.L., Haase-Pettingell, C., King, G., Thomas Jr., G.J. Journal of

Molecular Biology, 307 (2001) 899-911.

Rayner-Canham, G. Química Inorgánica Descriptiva. Pearson Education (2002) Mexico.

Rejane L.L., Souza, L.R., Gomes, M., Beraldo, H. Journal of the Brazilian Chemical Society, 10 (1999) 184-188.

Reynolds, K., Kruger, R., Rethman, N. The manufacture and evaluation of an artificial soil (SLASH) prepared from fly ash and sewage sludge. Ash Utilization Symposium (1999) Kentucky.

Rosa, C.S., Freschi, G.C., de Moraes, M., Gomes, J.A., Araújo, J., Araújo, A.R., Sacramento, L.V. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (2003) 3920-3923.

Ruan, H.D., Frost, R.L., Kloprogge, J.T. Journal of Raman Spectroscopy, 32 (2001) 745-750.

S

Saint' Pierre, T., Aucelio, R.Q., Curtius, A.J. Microchemical Journal, 75 (2002) 59-67.

Salim, R., El-Halawa, A. Trans ICheme Part B, 80 (2002) 270-276.

Salzmann, G.C., Llewellyn, S.A., Tobias, G., Ward, M.A.H., Huh, Y., Green, M.L.H. Advanced Materials, 19 (2007) 883-887.

Sandtröm, M., Persson, I., Arhland, S. Acta Chemica Scand, 32 (1978) 607-625.

Sarbak, Z., Kramer- Wachowiak, M. Powder Technology, 123 (2002) 53-58.

- Sarkany, J.** Applied Catalysis A: General, 188 (1999) 369-379.
- Sarkany, J.** Applied Catalysis A: General, 229 (2002) 291-312.
- Sarkany, J.** Topics in Catalysis, 18 (2002) 271-277.
- Sarkany, J., Sachtler, W.M.H.** Zeolites, 14 (1994) 7-11.
- Scott, D.W., El-Sabban, M.Z.** Journal of Molecular Spectroscopy, 30 (1969) 317-337.
- Schwingel R., A., Curtius, A.J., Poceban, D.** Microchemical Journal, 64 (2000) 105-110.
- Shawabkeb, R., Al-Harashsheh, A., Hami, M., Khlaifat. A.** Fuel, 83 (2004) 981-985.
- Sheng, J., Huang, B., Zhang, H.** Fuel, 82 (2002) 181-185.
- Silva, M.M., Goreti, M., Vale, R., Carabao, E.B.** Talanta, 50 (1999) 1025-1043.
- Sitarz, M., Mozgawa, W., Handke, M.** Journal of Molecular Structure, 450 (1998) 229-238.
- Slavin, W.** Methods in Enzymology: Metallobiochemistry, Part A. Academic Press (1988)
New York. pp. 117-144.
- Smeda, A., Zyrnicki, W.** Microchemical Journal, 72 (2002) 9-16.
- Smith, D.R., Osterloh, J.D., Flegal, A.R.** Environmental Health Perspective, 104 (1996)
60-66.
- Snyder, R.G., Schachtsneider, J.H.** Spectrochimica Acta, 19 (1963) 85-116.
- Spahn, H., Schlunder, U.** Chemical Engineering Science, 30 (1975) 529-537.

Steenbruggen, G., Hollman, G.G. Journal of Geochemical Exploration, 61 (1998) 305-309.

Suzdal'tsev, E.I., Borodai, S.P. Refractories and Industrial Ceramics, 45 (2003) 236-241.

Suzdal'tsev, E.I., Borodai, S.P., Khamitsaev, A.D., Kharitonov, D.V. Glass and Glass Ceramic, 45 (2004) 19-24.

Sze, M.F.F., McKay, G. Environmental Pollution, 158 (2010) 1669- 1674.

T

Taylor, R.W., Hassan, K., Mehadi, A.A., Shuford, J.W. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 26 (1995) 1761-1771.

Teixeira, M.C., V.S.T. Ciminelli, V.S.T, Silva Dantas, M.S., Diniz, S.F., Duarte, H.A. Journal of Colloid and Interface Science, 315 (2007) 128-134.

Temkin, M.I. Journal of Physical Chemistry, 15 (1941), 296.

Thermie. Dirección General de la Energía de la CEE (1992) Bruselas.

Thomsen, C., Liu, R., Bauer, M., Wittlin, A., Genzel, L., Cardona, M., Schönherr, E., Bauhofer, W., König, W. Solid State Communications, 65 (1988) 55-58.

Tokman, N., Akman, S., Ozcan, M. Talanta, 59 (2003) 201-205.

Tsalev, D.L., Lampugnani, L., Georgieva, R., Chakarova, K.K., Petrov Jr., I.I. Talanta, 58 (2002) 331-340.

Tsuboi, I., Kaasay, S. Journal of Chemical Engineering of Japan, 24 (1991) 15-20.

Tuazon, E.C., Winer, A.M., Graham, R.A., Schmid, J.P., Pitts, J. Environmental Science
Technology, 12 (1978) 954-958.

Turan, M., Mart, U., Yüksel, B., Çelik, M.S. Chemosphere, 60 (2005) 1487-1492.

Tüzen, M. Microchemical Journal, 74 (2003) 289-297.

U

Ungarish, M., Aharoni, M. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 72
(1976) 400-408.

USEPA, Air Quality Criteria for Lead, Vol I-IV EPA 600/8-83/02aF. US Environmental
Protection Agency (2010) Washington.

V

Valdivia, M.M. Revista de la Sociedad Peruana de Medicina Interna, 18 (2005) 22-27.

Vale, M.G.R., Silva, M.M., Welz, B., Lima, E.C. Spectrochimica Acta Part B, 56 (2001)
1859-1873.

**Vilches, L.F., Fernández-Pereira, C., Olivares del Valle, J., Rodríguez Piñero, M., Vale,
J.** Development of new fire- product made from coal fly ash. Progres workshop
on novel products from combustion residues (2001) Morella, Castellon. pp.
343-351.

Volynsky, A.B. Spectrochimica Acta Part B, 53 (1998) 509-535.

Volynsky, A.B., Akman, S., Dogan, E., Koklu, U. Spectrochimica Acta Part B, 56 (2001) 2361-2369.

W

Warneck, P. Chemistry of the natural atmosphere. International Geophysics Series (1998) 753-759.

Weber, W.J., Asce, A.M., Morris, J.C. Journal of the Sanitary Engineering Division; Proceedings of American Society of Civil Engineering, 89 (1963) 31-59.

Welz, B., Schlemmer, G., Mudakavi, J.R. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 7 (1992) 1257-1271.

Woolard, D., Franks, R., Smith, D.R. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13 (1998) 1015-1019.

Wright, J. Environmental Chemistry. Routledge (2003) London.

Y

Yadav, L.D.S. Organic Spectroscopy. Kluwer Academic Publishers (2005) Dordrecht, Netherlands.

Yang, I.S., Lee, H.G., Hur, N.H., Yu, J. Physical Review, 52 (1995) 15078-15081.

Yang, C., Xu, Q. Zeolites, 19 (1997) 404- 410.

Yu, S., Moog, G. Journal of Materials Chemistry, 14 (2004) 2781-2786.

Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A. Shukla, S.S. Journal of Hazardous Materials, B84 (2001) 83-94.

Yu, J.C., Ho, K.F., Lee, S.C. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 369 (2001) 170-175.

Yucra, S., Gasco, M., Rubio, J., Gonzales, G.F. Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública, 25 (2008) N°4.

Z

Zhang, Y.H., Guo, L., Zhang, R., Zhang, Q., Yang, S.H. Chemistry - An European Journal, 13 (2007) 2903-2907.

Zhao, Y., Zou, J., Shi, W. Materials Science and Engineering B, 121 (2005) 20-24.

Zhou, Y., Parson, P.J., Aldous, K.M., Brockman, W., Slavin, W. Spectrochimica Acta Part B, 57 (2002) 727-740.

Zoppi, A., Lofrumento, C., Castellucci, E.M., Dejoie, C., Sciau, Ph. Journal of Raman Spectroscopy, 37 (2006) 1131-1138.

6. ANEXOS

6.1. Artículos publicados durante la Tesis

Appraisal of the chemical modification process for the determination of lead by ultrasonic slurry sampling-electrothermal atomic absorption spectrometry.

Muñoz, M.I.; Aller, A.J. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 21 (2006) 329-337.

Chemical modification of coal fly ash for the retention of low levels of lead from aqueous solutions. Muñoz, M.I.; Aller, A.J. Fuel, 102 (2012) 135-144.

The bonding of heavy metals on 2-mercaptoethanol- and tioglycolic acid-functionalized nitric acid-etched coal fly ashes. Muñoz, M.I.; Aller, A.J.; Littlejohn, D. Artículo enviado para su publicación.

Colaboración en otros trabajos:

Retention of inorganic arsenic by coryneform mutant strains. Feo, J.C.; Ordoñez, E.;

Letek, M.; Castro, M.A.; Muñoz, M.I.; Gil, J.A.; Mateos, L.M.; Aller, A.J. *Water Research*, 41 (2007) 531-542.

Retention of arsenate using genetically modified coryneform bacteria and determination of arsenic in solid samples by ICP-MS. Villadangos, A.F.; Ordoñez,

E.; Muñoz, M.I.; Pastrana, I.M.; Fiuza, M.; Gil, J.A.; Mateos, L.M.; Aller, A.J. *Talanta*, 80 (2010) 1421-1427.