

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS E INGENIERIA

MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERIA



*"PROCESO DE DEPURACION DE AGUA URBANA E INDUSTRIAL PRE-TRATADA MEDIANTE
ADSORCION DE IONES METALICOS POR UN SISTEMA DE SUSPENSIÓN CON SILICE AMORFA
MODIFICADA"*

Tesis

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

Presenta

M.C Oscar Gustavo Miranda Sandoval



Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

FOLIO No. 281

Tijuana, B. C., a 22 de Agosto 2019

M.C. Oscar Gustavo Miranda Sandoval
Pasante de: Doctor en Ciencias
Presente

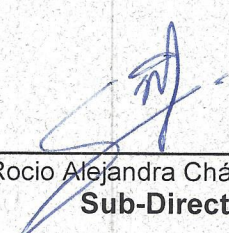
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

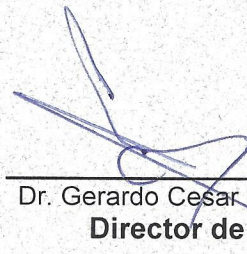
Es propuesto, por el C. Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

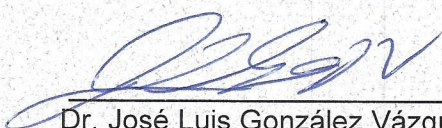
Quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al
tema “Proceso de depuración de agua urbana e industrial pre-tratada mediante
adsorción de iones metálicos por un sistema de suspensión con sílice amorfa
modificada”

El cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- OBJETIVO GENERAL
- II.- JUSTIFICACION
- III.- HIPOTESIS
- IV.- MARCO TEORICO
- V.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- VI.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL
- VII.- RESULTADOS
- VIII.- INTERPRETACION DE RESULTADOS
- IX.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS
- X.- CONCLUSIONES


Dra. Rocio Alejandra Chávez Santoscoy
Sub-Director


Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo
Director de Tesis


Dr. José Luis González Vázquez
Director



INDICE

Objetivo general	I
Justificación	II
Hipótesis	III
Marco teórico	IV
Desarrollo experimental	V
Metodología experimental	VI
Resultados	VII
Interpretación de resultados	VIII
Discusión de resultados	IX
Conclusiones	X



“PROCESO DE DEPURACION DE AGUA URBANA E INDUSTRIAL PRE-TRATADA MEDIANTE ADSORCION DE IONES METALICOS POR UN SISTEMA DE SUSPENSIÓN CON SILICE AMORFA MODIFICADA”

Resumen

Un tratamiento de regeneración de aguas residuales fue diseñado con éxito utilizando sílice amorfa modificada como agente de adsorción, este material cerámico se genera como un desecho industrial en una planta de energía geotérmica ubicada en la ciudad de Mexicali, Baja California.

Se diseñó un proceso de aguas residuales terciarias para la eliminación de metales pesados del agua residual mediante la modificación de la sílice amorfa purificada (99,40% en peso). El uso de este agente adsorbente permitió eliminar iones metálicos monovalentes y divalentes; 61.19% de plata, 96.28% de cadmio y hasta 98% de zinc, cobre, níquel y plomo; presentes en una muestra estándar y entre 39.56 y 84.22% de níquel, cobre y zinc en una muestra industrial pre- tratada.

Se llevó acabo la modificación de la sílice amorfa purificada con reactivos de bajo costo en una reacción de sol-gel; El tratamiento de aguas residuales con la modificación de urea permitió eliminar 40% de cromo y zinc, 70% de níquel, 60% de cobre y 90% de plomo; mientras que la modificación del carbonato permitió eliminar el 30% de níquel, el 70- 80% de cromo y cobre y más del 90% de aluminio y zinc; logrando una buena calidad de efluente con condiciones físico-químicas óptimas para su reutilización

I. Objetivo General

Llevar a cabo la purificación, la caracterización y el empleo de sílice micro – amorfa como agente adsorbente, para estructurar una planta de aguas residuales a pequeña escala, estudiando de esta manera los factores que favorecen a la remoción de metales pesados en aguas residuales.

Por otra parte, se estructuraron y evaluaron diferentes metodologías para llevar a cabo la modificación superficial – estructural de la sílice micro amorfa, con el fin de obtener un material adsorbente con altas capacidades de retención iónica, interacción intermolecular, intercambio catiónico, área superficial y regeneración.

Constituyendo así un proceso robusto, rentable, eficaz y eficiente de un solo paso; capaz de eliminar significativamente la carga metálica de agua residual de procedencia urbana o industrial.



II. Justificación

Resulta fundamental prestar atención a las condiciones, caracterización y naturaleza del tipo de agua sobre el cual este trabajo se enfoca el presente trabajo. La eliminación de metales pesados en los afluentes de una planta tratadora de agua residual urbana o industrial es crucial para el desarrollo sustentable, puesto que impacta en equilibrio entre la población y los ecosistemas; acorde a recientes investigaciones “una porción significativa de carga metálica es fuente de contaminación de muchos de los recursos alimenticios ya que una porción significativa de los metales en disolución son asimilados por vegetales en cultivo y por animales de ganado¹”, hay que hacer hincapié en que los valores de dosis media letal (LD50) son distintos acorde a la toxicidad del metal en cuestión. Siendo la LD50 para metales con alto grado de toxicidad un valor muy bajo (mg/Kg) y viceversa para cationes metálicos de menor toxicidad.

Es importante mencionar que dentro de los tratamientos convencionales de aguas residuales urbanas e industriales no se tiene contemplado ningún proceso operativo que reduzca de manera significativa la concentración de metales disueltos en el afluente a tratar puesto que en la depuración de aguas residuales urbanas se centra en un tratamiento secundario biológico de lodos activados, el cual se encuentra enfocado a reducir la carga orgánica biodegradable. Por otra parte, los tratamientos de las plantas tratadoras de aguas industriales se encuentran en su mayoría basados procesos de floculación – coagulación los cuales tampoco disminuyen la cantidad de iones metálicos presentes en los afluentes.

La principal explicación radica en el costo de inversión y de operación de tratamientos específicos para la eliminación de iones metálicos; puesto que la concentración de dichos contaminantes no es muy elevada usualmente lo único que se procura es no rebasar los valores permisibles estipulados por la norma oficial mexicana.

Sin embargo, las concentraciones metálicas contenidas en el efluente limitan en gran medida la reutilización de dicho recurso, ya que la calidad de un efluente es el factor que señala la rentabilidad de empleo dependiendo de la actividad en cuestión (aplicación final del agua depurada).

Por otra parte, muchos de los casos los afluentes urbanos se mezclan con corrientes industriales debido a la falta de control en descargas, por lo que es común encontrarse con afluentes que poseen cantidades considerables de contaminantes metálicos.

¹ Mejía, Cecilia Metales Pesados en Suelos y plantas, Contaminación y Fitotoxicidad. Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión. 2011
Recuperado el día: 11/04/15
URL:<http://es.scribd.com/doc/204360496/METALES-PESADOS-EN-SUELOS-Y-PLANTAS-CONTAMINACION-Y-FITOTOXICIDAD#scribd>



Este trabajo propone la remoción metálica mediante una operación sencilla, rápida y económica; empleando como agente adsorbente, sílice micro- amorfa superficialmente modificada. Cabe destacar que dicha materia prima se obtiene como un residuo industrial en el proceso geotérmico de la planta de Cerro Prieto, Mexicali.

En la actualidad La variación de aplicaciones para la sílice amorfa es muy amplia, sin embargo, se identificaron pocos documentos relacionados con métodos para regenerar agua por medio del empleo de dicho material, cabe destacar que la búsqueda engloba más de 300 documentos de patentes, solicitudes de patente y modelos de utilidad recuperados, publicaciones además de literatura no relacionada con patentes. Cabe destacar a su vez que se usaron las siguientes bases de datos: ESPACENET, PATENTSCOPE, USPTO Y SIGA.

Existen patentes como la WO1995028353A1 que establece un proceso de purificación de agua mediante el paso de agua mineral a través de una capa de material amorfo y una capa de sílice amorfa; este enfocado a la disminución de sólidos suspendidos por medio de la obstrucción de partículas por su tamaño.

Por otra parte existen publicaciones que hacen referencia a la modificación de sílice amorfa con fines medio ambientales; dentro de las cuales se destacan dos vertientes principales: la modificación de la cantidad de poros del material amorfo por medio de tratamientos térmicos² y la sustitución o adición de grupos funcionales a la capa superficial del agente adsorbente por medio de grupos ramificados, altamente polares o quelatantes como lo pueden ser grupos aminados, tioles, glicoles, siloxanos etc.^{3 4 5}

A diferencia de las publicaciones y patentes consultadas en donde la sílice amorfa utilizada es grado reactivo, el presente trabajo se enfoca en encontrar una aplicación rentable a un residuo industrial proveniente de la planta geotérmica de Cerro Prieto en Mexicali B.C; lo cual atribuye grandes cualidades de rentabilidad puesto que la materia prima requiere del mínimo tratamiento para ser purificada y modificada.

² Abdelhamid Sayari, Safia Hamoudi ,Yong Yang. (2004) Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 1. Removal of Heavy Metal Cations and Organic Pollutants from Wastewater. Chemistry of Materials. Vol. 17, Pages. 212-216 DOI: 10.1021/cm048393e

³ Guoliang Li, Zongshan Zhao, Jiyan Liu, Guibin Jiang. (2011) Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica. ELSEVIER. Journal of Hazardous Materials. Volume 192, Pages 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.015>

⁴ José Aguado, Jesús M.Arsuaga, Amaya Arencibia, Montaña Lindo, Victoria Gascón. (2009) Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. ELSEVIER. Journal of Hazardous Materials. Volume 163, Pages 213-221. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.080>

⁵ Ratan K, Dey, Fernando J.V.E.Oliveira, Claudio Airolti. (2008) Mesoporous silica functionalized with diethylenetriamine moieties for metal removal and thermodynamics of cation–basic center interactions. ELSEVIER. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Volume 324, Pages 41-46 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.03.030>



III. Hipótesis

Se espera comprobar un fenómeno de sinergia entre los procesos de suspensión – filtración, mediante el cual se alcance un punto de inflexión donde la interrelación entre los mecanismos de tratamiento permitirá que la remoción de la carga metálica en un 30 %, en un periodo de 1hr para volúmenes de entre 2 a 4 L de agua residual tratada.

Por otra parte, se pretende potencializar la capacidad adsorbente de la sílice micro amorfa, mediante la modificación superficial de la misma. De tal forma que únicamente sea necesario suspender (omitiendo el sistema de filtración puesto que eleva los costos de operación) dicho agente adsorbente para alcanzar remociones metálicas cercanas a un 45% en volúmenes de entre 2 – 4 L de agua residual no tratada.

Es importante destacar que dicho procedimiento sustenta su rentabilidad en la reutilización de un residuo industrial y los bajos costos de operación lo que representara un claro panorama de la factibilidad de emplear el sistema de filtración – suspensión para generar un agua producto con la calidad deseada.

IV. Marco Teórico

Necesidad de la regeneración de aguas residuales.

Las necesidades de abastecimiento hídrico dictaminan tanto la calidad de agua requerida para las diversas aplicaciones u objetivos a seguir, así como también es una clave fundamental para la elección de las tecnologías disponibles u optimas a emplear para cumplir los objetivos establecidos, por lo tanto, es fundamental agrupar dichas necesidades en tres grandes bloques:

-Necesidades Urbanas: Esta necesidad es la de mayor preocupación y el principal objetivo de la regeneración de aguas residuales, ya que pretende abastecer del recurso hídrico a aquellas comunidades urbanas que cuentan con limitadas fuentes del mismo. Por lo tanto, la “reutilización del agua para diversas aplicaciones resulta un paso crucial para lograr un menor consumo y desgaste de los recursos hídricos⁶”, así como también un mayor aprovechamiento de los mismos para que las comunidades urbanas tengan la posibilidad de realizar sus actividades cotidianas con la disposición adecuada del recurso.

⁶ Aguado, Jose Regeneracion y reutilización de las aguas: Actuaciones en las EDAR de España. 2010. Recuperado el día: 16/09/2014
URL: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2010/03/15/131429>



-Necesidades Industriales: La regeneración de sus aguas grises, es decir toda agua residual que no procede de los procesos industriales (sanitarios, comedor etc.) o bien aguas de procesos industriales que no tienen contacto con sustancias peligrosas (refrigeración de equipos, lavados externos etc.). La generación de ciclos de regeneración de agua dentro de la industria es un punto clave para la reducción de costos, así como también de desarrollo sustentable con el ambiente.⁷

-Necesidades ambientales: Una óptima regeneración del agua asegura que el equilibrio entre desarrollo urbano-industrial y el ambiente, no se verá fuertemente desbalanceado. Es decir que la explotación de los recursos naturales hídricos será menor por lo que el ambiente amortiguara menos el impacto antropológico.

Contaminantes en el agua residual urbana y la regeneración.

Los contaminantes de las aguas urbanas e industriales trazan una guía fundamental para la conceptualización de un sistema específico de regeneración del agua. Cabe destacar que “no todas las aguas urbanas poseen la misma caracterización, debido a que esta depende de múltiples factores⁸” como lo son la mezcla de afluentes, la cercanía con zonas urbanas en desarrollo, las condiciones medio ambientales, la naturaleza de los procesos industrializados etc.

Por la misma razón no es posible realizar una generalización de tecnología o bien un diseño único para el tratamiento de regeneración. A continuación, se destacan los principales puntos que se deben de tener en cuenta en base a la caracterización específica de un efluente doméstico (urbano):

- Elección de las tecnologías a emplear: Existen diferentes tecnologías que son más afines a eliminar con mayor efectividad ciertos contaminantes. Por lo tanto, si se tiene claro un estudio cualitativo y semi-cuantitativo de los contaminantes contenidos en el agua a regenerar, también se tendrán diferentes alternativas de diseño tecnológico para lograr la recuperación del agua a la mayor calidad posible.

⁷ Grupo E3. Catedra Unesco de Territorio y medio ambiente, Universidad Rey Juan Carlos. La regeneración de aguas residuales en el sector industrial español. Recuperado: 15/09/14 URL: <http://www.consolider-tragua.com/documentos/ALICANTE/POSTERS/E/POSTER%20E3.pdf>

⁸ Muñoz, Amílcar. Caracterización de tratamiento de aguas residuales. Universidad Autónoma de Hidalgo. Monografía. Capítulo 2, pp. 89. 2008. Recuperado el día: 11/10/2014
URL: <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/bitstream/231104/514/1/Caracterizacion%20y%20tratamiento%20de%20aguas%20residuales.pdf>



- Calidad del agua producto: La conceptualización generalizada de la calidad del agua regenerada a obtener depende de la determinación cualitativa y cuantitativa de los contaminantes, la interrelación entre estos, los volúmenes a depurar y las tecnologías disponibles. Este punto es fundamental para determinar la posible aplicación del agua regenerada.
- Posible aplicación del agua regenerada: Tal y como fue citado anteriormente este punto depende directamente de la calidad del agua producto. Dependiendo del grado de calidad el rango de aplicaciones varia, es decir la ventana de posibilidades va desde “obtener un agua producto con calidad de potable^{9 10}” hasta depurar agua que únicamente puede ser aprovechada para fines agrícolas.

Metales pesados.

“Estrictamente los metales pesados están constituidos por elementos de transición y post-transición incluyendo algunos metaloides como el arsénico y selenio. Estos elementos tienen una gravedad específica significativamente superior a la del sodio, calcio, y otros metales ligeros. Por otro lado, estos elementos se presentan en diferente estado de oxidación en agua, aire y suelo y presentan diversos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua.¹¹”. A modo de ejemplificación en la imagen 7.6 se muestra la “evolución histórica de los niveles de contaminación por Plomo en depósitos de hielo¹²”, claramente se puede apreciar como dicho contaminante tiende a acumularse de manera continua a través del tiempo.

⁹ Aguado, Jose Tratamiento y reutilización de aguas residuales mediante humedales: Alternativa ecologica para poblaciones con problemas de abastecimiento. 2009. Recuperado el día: 16/09/2014

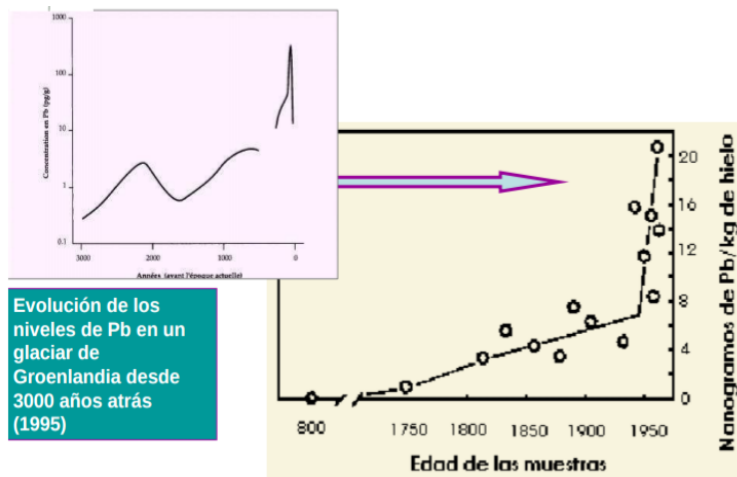
URL: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2009/04/02/115734>

¹⁰ Jovés, Joan. Navaz , Alfredo. Trillo, Juan. Riera, Simón. Sanz, Joan. Ortega, Juan. Mujeriego, Rafael. Regeneración de Aguas para la Industria: Proyecto de Demostración de El Camp de Tarragona Sin fecha. Recuperado: 10/10/14 URL: <http://www.veoliawatertechnologies.es/vwst-iberica/ressources/documents/1/6286,Regeneraci%C3%B3n-de-Aguas-para-la-Indus.pdf>

¹¹ Sin Autor. Contaminación del agua por metales. Centro Virtual de Información del Agua. Recuperado el día: 25/04/2015
URL: http://www.agua.org.mx/h2o/index.php?option=com_content&view=article&id=3218:contaminacion-del-agua-por-metales&catid=1291:saneamiento-basico&Itemid=100148

¹² Sin Autor. Contaminación por metales. Recuperado: 09/05/15
URL: http://www2.uah.es/tejedor_bio/bioquimica_ambiental/T11-metales.pdf

Imagen 7.6. Evolución histórica de los niveles de contaminación por Plomo en depósitos de hielo.



Las sales solubles en agua de los metales pesados como el plomo, cadmio y mercurio son muy tóxicas y acumulables por los organismos que los absorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por alguno de sus eslabones. Al ser ingeridos por el hombre en el agua y alimentos contaminados por los compuestos de mercurio, plomo o cadmio le provocan ceguera, amnesia, raquitismo, miastenia o hasta la muerte.

Por otra parte una forma opcional de nombrar al grupo de metales pesados es como “elementos tóxicos”, los cuales, de acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la “Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), incluyen a los siguientes elementos: Arsénico, cromo, cobalto, níquel, cobre, zinc, plata, cadmio, mercurio, titanio, selenio y plomo.¹³” Dentro de las principales razones por las cuales los metales pesados son considerados tan dañinos para los sistemas biológicos se encuentran:

1. “Entran en la cadena alimenticia y se acumulan en los tejidos grasos de los seres vivos.
2. Son altamente tóxicos
3. Se evaporan y viajan distancias en el aire y en el agua lo que hace aún más difícil el control y la determinación del grado de contaminación en áreas con precisión.
4. Son persistentes, en otras palabras, duran años o bien largos periodos de tiempo den degradarse en compuestos menos dañinos.¹⁴”

¹³ Sin Autor. EPA. Heavy Metals Removal from Contaminated Water Solutions. Recuperado el día: 03/05/15
URL:<http://cfpub.epa.gov/ncer/abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractdetail/abstract/5291/report/0>

¹⁴ Sin autor. 3. Introducción, 3.1 Contaminación por metales pesados. Recuperado el día: 28/04/15
URL:http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lbi/lobos_s_vn/capitulo3.pdf



Antecedentes de la sílice micro- amorfa en la planta geotérmica de cerro prieto

“La tecnología denominada Geotermia, es utilizada para generar energía eléctrica, de ésta se aprovecha el calor contenido en el agua que se han concentrado en ciertos sitios del subsuelo conocidos como yacimientos geotérmicos, y se basa en el principio de la operación de energía calorífica en energía eléctrica, con análogos a los de una termoeléctrica tipo vapor.¹⁵”

La planta geotérmica de Cerro Prieto localizada en el municipio de Mexicali, Baja California (México) “está asentada geológicamente sobre rocas sedimentarias (areniscas, limonitas y lutitas).¹⁶” “Los principales minerales no metálicos presentes en los sedimentos son: caolinita, calcita, cloritas, dolomita, feldespatos, geles de hierro e illitas dispuestas en capas mixtas.¹⁷” Por cual, la zona de mayor afluente de calor es la zona que contener mayor contenido de sílice. A través de ellos, circulan manantiales acuíferos que se cree proceden de mezcla de aguas del río Colorado con infiltraciones del acuífero.

Dichas mezclas elevan su temperatura en contacto con las rocas circundantes del área, dado que éstas se encuentran en estado recientemente solidificado y/o plástico, eliminan calor, que es aprovechado por el fluido presente y éste, se encarga de transportarlo a la superficie terrestre. “Durante su recorrido, se transfieren al vapor elementos de los minerales presentes en los sedimentos tales como boro, calcio, litio, potasio, sílice y sodio, así como otros propios del agua de mar. El magnesio, sulfatos y una cantidad pequeña de sodio procedentes de esta última se precipitan por un proceso inverso sobre la roca.¹⁸”

El gradiente térmico (diferencial de temperatura) causado por el transporte del vapor a través de los conductos (tuberías) da lugar a una precipitación de sílice en estado sólido, siendo su aspecto físico el de polvo blanco. “Este polvo, impurificado por los elementos anteriormente enumerados, se deposita en la superficie interior de los tubos y se endurece con el tiempo haciendo difícil su eliminación.

Como consecuencia, el rendimiento de aprovechamiento del vapor y/o fluido caliente disminuye. Para mantener alto este rendimiento se hace necesario sustituir las tuberías periódicamente o eliminar manualmente la capa precipitada.¹⁹” En la actualidad estos residuos se desechan sin habérseles encontrado ninguna aplicación práctica.

¹⁵ Autor desconocido. Capitulo I. Sin Fecha. Recuperado el día: 12/10/2014.

URL: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/3148/Capitulo1.pdf>

¹⁶ Luz, Quintanilla Suarez, Francisco Fuente de calor en el campo geotérmico de Cerro prieto y su relación con la anomalía magnética Nuevo León, México. Geofísica internacional. Vol.33 Nym. 4 pp 575-584 , 1994.

¹⁷ Espinosa, Hector Moosek, Federico EL POZO M-3 DEL CAMPO GEOTÉRMICO DEL CERRO PRIETO, B. C, MÉXICO. Boletín de la asociación mexicana de geólogos petroleros Vol. XVI. Núms. 7-8. Sin fecha. Recuperado el día: 05/11/14URL: http://www.amgp.org/ws/articulos/1964/1964_Jul_Ago_03.pdf

¹⁸ Diaz, Cesar. Tratamiento químico de la escoria de sílice de una planta geotérmica para su aplicación en cerámica y vidrio. BOLSOC.ESP.CERAM.VIDR. 29, 3, 18J-184. 1990. Recuperado el día: 01/12/2014.

URL: <http://boletines.secv.es/upload/199029181.pdf>

¹⁹ Autor desconocido. Capitulo I. Sin Fecha. Recuperado el día: 12/10/2014.

“La composición química de los fluidos geotérmicos subterráneos dependen de su historia de formación (tiempo, temperatura y contorno rocoso por lo cual se estima que contienen una amplia variedad y concentración de constituyentes disueltos. Los parámetros químicos más sencillos que se utilizan para caracterizar dichos fluidos son: el contenido total de sólidos disueltos (tsd) en partes por millón (ppm) o miligramos/litro (mg/l) y el pH.

Los principales componentes químicos identificados hasta la fecha en los fluidos geotérmicos están clasificados generalmente en mayoritarios y minoritarios, que a su vez se subdividen en cationes, aniones y compuestos gaseosos. Dentro del grupo de los mayoritarios se encuentran a los cationes de: calcio, magnesio, sodio y potasio y a los aniones: sulfato, cloruro, fluoruro, carbonato y bicarbonato. Los elementos químicos minoritarios están limitados por el tipo de fluido geotérmico.”^{20 21 22}



Imágenes 9.9 – 9.13 Residuos silíceo depositado en: a) canaletas, b) Laguna de Evaporación, c) Laguna de Inyección y c) Laguna con residuo de sílice y sales

URL: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/3148/Capitulo1.pdf>

²⁰ Díaz, C., Rincón, J. M. (1990). Tratamiento químico de la escoria de sílice de una planta geotérmica para su aplicación en cerámica y vidrio”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 29(3), 181-194.

²¹ Díaz Trujillo, G. C. (1994). Caracterización y purificación del residuo de sílice de la central geotérmica de Cerro Prieto (Baja California, México). Su aplicación a la producción de materiales vítreos y cerámicos. repositorio.uam.es (1994)

²² Rincón, J. M., Romero, M., Díaz, C., Balek, V., & Malek, Z. (1999). Thermal behaviour of silica waste from a geothermal power station and derived silica ceramics. Journal of thermal analysis and calorimetry, 56(3), 1261-1269.



V. Desarrollo Experimental

Técnicas Analíticas

La mayoría de las técnicas analíticas utilizadas en este estudio se basan en los métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales (22ª edición); que es una publicación conjunta de la American Public Health Association (APHA), la American Water Works Association (AWWA) y la Water Environment Federation (WEF). ([27])

La turbidez se midió utilizando un turbidímetro LTC3000w La Motte, de acuerdo con el método nefelométrico de turbidez 2130 B en los métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales.

Los métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales (22ª edición) se usaron para analizar sólidos suspendidos y sólidos disueltos; por los métodos 2540 D, sólido suspendido total secado a 103- 105 °C, y el 2540 C, sólidos disueltos totales secados a 180 °C.

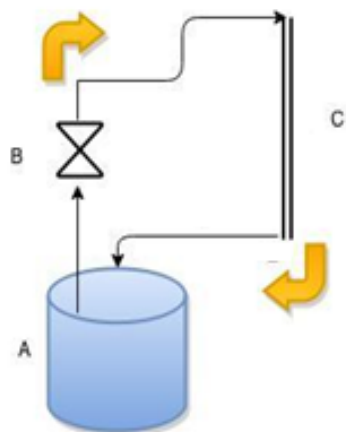
La sílice disuelta se midió usando un espectrofotómetro Hach DR 2000 de acuerdo con el procedimiento del método heteropoli blue 4500-SiO₂ D de los métodos estándar para el examen de agua y aguas residuales. Tanto el pH como la conductividad de las muestras se midieron mediante el método electrométrico potenciométrico 4500-H + B y el método 2510 B de los métodos estándar de aguas residuales utilizando un potenciómetro Orion-Star plus Thermo Scientific.

Dentro de la primera etapa experimental el cromo, cobre, plata, plomo, zinc, níquel y cadmio se midieron utilizando la espectroscopía de absorción atómica por método de llama (Thermo Elemental Solar S4) de acuerdo con los métodos estándar de aguas residuales 3030E / 3131 B. Mientras que en la segunda etapa experimental; los metales totales, incluida la sílice, se midieron utilizando el análisis de espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (Perkin Elmer NexION 300x) según la EPA 200.8 y los Métodos estándar de aguas residuales 3125. Para evaluar la concentración total de metal, muestras se diluyeron al 2% (v / v) usando ácido nítrico (2,0 normal) para asegurar la solubilidad total de los metales.

El análisis morfológico de sílice amorfa se realizó mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-7600F) equipada con espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y un detector de ventana ultradelgada (UTW) para examinar la microestructura. La fase cristalina se caracterizó por el uso de un analizador de difracción de rayos X (XRD, Bruker 08 Advance) con radiación Cu K Cu.

La identificación cualitativa de las modificaciones de la sílice amorfa se midió utilizando un analizador de espectroscopía infrarroja Thermo Scientific Nicolet iS5.

Configuración Experimental



La primera etapa de eliminación de iones metálicos se llevó a cabo en un reactor de filtración-suspensión de un compartimento a escala de laboratorio, equipado con un tanque de mezcla de polietileno de 4 litros [suspensión de 5 gramos de sílice amorfo por lote] (ver figura 1- A) a acoplado con un agitador placa (Corning 6795-220 placa caliente de agitación), una bomba de cabeza de potencia eléctrica (Aqueon QuietFlow AQ2300) (consulte la figura 1- B). Y también un dispositivo extractor de soxhlet de vidrio (usualmente usado para análisis de aceite y grasa) como un soporte de filtro [cada paquete filtra con 5 gramos de sílice amorfa / usando 1 por lote] (vea la figura 1- C).

Fig.1. Configuración experimental de filtración-suspensión

Dentro de la segunda etapa experimental la sílice amorfa modificada se preparó usando una balanza analítica Mettler Toledo (modelo MS304S) y vasos de precipitados de vidrio con agitador magnético como reactores. La mezcla se llevó a cabo con una placa de agitación Fisher (Modelo 120MR).

Además, se utilizó un modelo D641 E-pure Thermo Scientific Barnstead para obtener agua desionizada para la preparación de todas las muestras; también una centrífuga Thermo Scientific Sorvall Legend X1 y un horno estándar Fisher Scientific Isotemp 600; se usaron para proceder con el procedimiento de lavado de sílice amorfa.

Se realizaron pruebas de depuración a escala de laboratorio de muestras de laboratorio y de aguas residuales en un agitador de muñeca Burrell modelo 75 mediante la creación de un sistema de suspensión con el agente de adsorción en condiciones estándar de temperatura y presión.



VI. Metodología Experimental

Se tomaron muestras de sílice amorfa de la Planta de Energía Geotérmica Cerro Prieto ubicada en la ciudad de Mexicali, Baja California. Se preparó y purificó con una extracción de digestión ácida utilizando 2 ml de ácido nítrico- agua DI [1: 1] por gramo de sílice, agitando y calentando a $95 \pm 5^\circ \text{C}$ durante 2 horas, enfriando a 20°C y lavar vigorosamente con agua DI.

Para la primera etapa experimental se prepararon muestras estándar de dos litros con concentraciones de entre 2 y 5 partes por millón de iones metálicos como: cromo, cobre, plata, plomo, zinc, níquel y cadmio. El pH, la conductividad y la concentración de metales se midieron antes de añadir 5 gramos de sílice amorfa al reactor; la agitación de la muestra fue necesaria para crear una suspensión homogénea. Se localizaron otros 5 gramos del material adsorbente (la sílice amorfa se envolvió en un filtro de celulosa de $10 \mu\text{m}$) en el soporte del filtro (un dispositivo extractor de vidrio soxhlet).

Tabla 1. Composición química de muestras preparadas en el laboratorio durante la primera etapa experimental.

Composición	Concentración [mg/L]
Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Ag ¹⁺ , Ni ²⁺ & Cd ²⁺	2
Sólidos suspendidos totales	< 2.5
Sólidos disueltos totales	70
Nitrato	30
Cloruro	20

Nota: El valor de pH varía dependiendo el experimento a realizar.



Tabla 2. Composición química de una muestra de origen industrial.

Composición	Concentración [mg/L]
Zn ²⁺	5 mg / L
Pb ²⁺ , Cr ³⁺ , Ag ¹⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺	< 0.2 mg / L
+	
Ni ²⁺	3 mg / L
Sólidos suspendidos totales	400 mg / L
Sólidos disueltos totales	24,000 mg / L
COD	850 mg / L

Nota: El valor de pH para esta muestra fue de 7.21

Para esta etapa experimental cada ensayo se llevó a cabo durante 2 horas de recirculación a través del sistema de filtración- suspensión; Bajo condiciones estándar de temperatura y presión. El uso de cualquier método de conservación (ácidos) se descartó para evaluar puramente la eficiencia de la tecnología estudiada. La composición química promedio de las muestras se encuentra detallada en las Tablas 1 y 2. Las condiciones de operación de cada experimento se describen claramente en la sección de R & D.

Para la segunda etapa experimental la modificación de la sílice amorfa se llevó a cabo mediante un proceso de sol-gel; mezclando el agente modificador (ver las cantidades utilizadas en la Tabla 3 / todos los agentes se disolvieron previo a la mezcla con la sílice) y 1 gramo de la sílice amorfa previamente purificada en 50 ml de una solución de agua 1: 1 de metanol / DI a 250 rpm durante 24 horas a 40 ° C.

La mezcla se transfirió a un tubo de polipropileno (certificado) de 50 ml y se centrifugó a 1500 rpm durante 20 minutos. El líquido se desechó y la sílice amorfa modificada se lavó con agua DI y se mezcló usando un agitador de acción de muñeca durante 5 minutos; Este procedimiento se repitió 10 veces. Después del proceso de modificación, la sílice amorfa se secó en un horno a 60 ° C.



La prueba de eliminación de iones metálicos se llevó a cabo pesando y agregando entre 0,2 g y 1 g de sílice amorfa modificada seca (la cantidad se seleccionó según las variables del experimento) a 50 mililitros de la muestra preparada artificialmente / agua residual (la composición de la muestra se muestra en las Tablas 1 y 2) en un agitador de acción de muñeca durante 15 minutos, utilizando recipientes de digestión con certificado de precisión de volumen y contenido metálico.

Tabla 3. Agentes modificantes por gramo de sílice amorfa

Agentes modificantes	Concentración / SiO ₂ g
Ácido Fluorhídrico 48%	2 , 10 , 25 % w/w
Hidróxido de amonio 30 %	15 mL
Urea	10 g
Carbonato de Sodio	1 – 5 g
Etilenglicol 96%	10 mL
Glicerol 99.5%	15 mL
Solución Piraña *	10 mL
Etiltriethoxisilano 96%	5.0 mL

* Solución piraña: Mezcla [4:1] de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno

** Peso Seco



Dentro de la segunda etapa experimental, todos los ensayos se llevaron a cabo en condiciones estándar de temperatura y presión. El uso de cualquier método de preservación se descartó para evaluar puramente la eficiencia de la tecnología estudiada. La composición química promedio de las muestras se muestra en las Tablas 3 y 4. Las condiciones de operación de cada experimento se describen claramente en la sección de R&D.

Tabla 3. Composición de muestras preparadas en el laboratorio

Composición	Concentración
Ensayos de agentes adsorbentes [Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2}]	1000 $\mu\text{g} / \text{L}$
Curvas de adsorción * [Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2}]	Variable = 0.55 to 52 μg
Sólidos suspendidos totales	< 2.5 mg / L
Sólidos disueltos totales	$\approx$ 100 mg / L
pH	6.80

Tabla 4. Composición de aguas residuales empleadas en la experimentación

Composición	Concentración
[Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} & Cd^{+2} , Al^{+3} , V^{+2} , Ba^{+2}]	Variable = 0.1- 1000 $\mu\text{g} / \text{L}$
Sólidos suspendidos totales	20- 800 mg / L
Sólidos disueltos totales	2,000- 10,000 mg / L
pH	6.5 – 7.5

Dentro de la primera fase experimental los parámetros más favorables para la eliminación de metales se determinaron en una matriz simple (muestras preparadas estándar) donde las interferencias de sólidos suspendidos entre la sílice amorfa y los metales fueron mínimas. En otras palabras, la interacción entre el agente contaminador y el agente de adsorción es máxima.



En la tabla 5 se muestran las variables probadas en cada ensayo; tal y como lo son los valores de pH, el método de adsorción y la cantidad de sílice amorfa utilizada en cada uno de los experimentos para identificar qué parámetros son los más favorables en la eliminación de metales pesados. Mientras tanto, el resumen de los resultados en partes por millón (mg / L) para cada uno de los experimentos de acuerdo con la variación de los factores se muestra en la tabla 7.

Tabla 5. Comparación de las variables en cada uno de los experimentos utilizando muestras preparadas en laboratorio.

Código	pH	SiO ₂ (g)	T (°C)	Método de adsorción
Experimental		usada		
K/ 1	2.63	10.01	25	Filtración de Sílice (sin suspensión SiO ₂)
K/ 2	10.65	10.01	25	Filtración de Sílice (sin suspensión SiO ₂)
K/ 3	6.5	10.05	25	Filtración de Sílice (sin suspensión SiO ₂)
K/ 4	6.5	7.17	25	Filtración de Sílice (sin suspensión SiO ₂)
K/ 5	6.53	10.18	25	Suspensión de SiO ₂
K/ 6	6.56	10.24	25	Filtración + suspensión de Sílice
K/ 7	6.56	10.10	25	Filtración + suspensión de Sílice

VII. Resultados

En la figura 2a se muestra el escaneo de microscopía electrónica de una muestra de residuos de sílice de la planta geotérmica; las microestructuras se componen principalmente de partículas de sílice (SiO_2) y cloruro de sodio (NaCl).

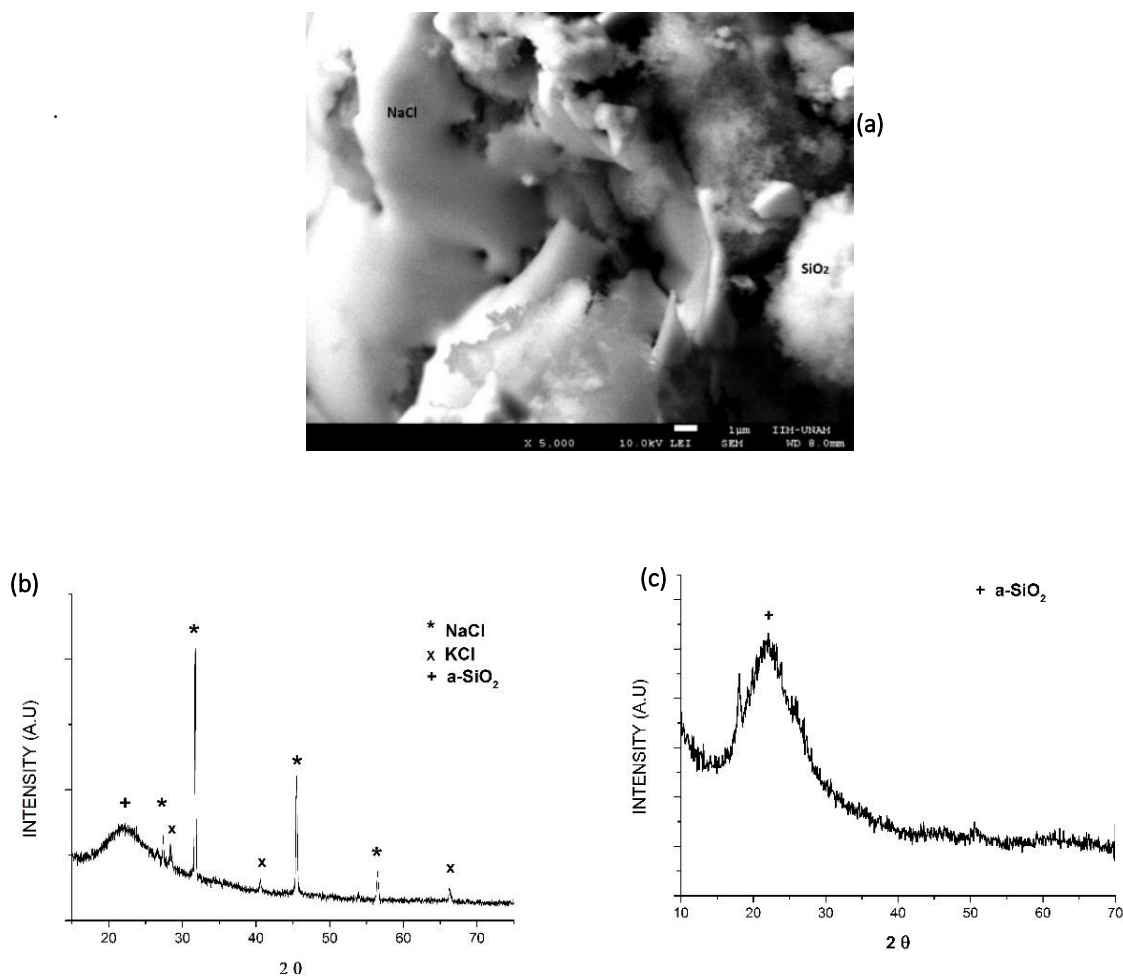


Fig. 2. (a) Microfotografía electrónica de barrido (SEM); (b) Patrones de residuos de sílice de DRX, (c) Patrones de DRX de sílice purificada.



El líquido de digestión ácida del proceso de purificación de sílice amorfa se analizó mediante el uso de ICP- MS (de acuerdo con el EPA 200.8, el método 3125 de los Métodos Estándar de aguas residuales, el método EPA SW846 3050B y el método EPA SW846 6010 C.) El porcentaje de la composición del metal (% p / p) en 1 gramo de muestra de residuos de sílice provenientes del proceso geotérmico de la planta Cerro Prieto en Mexicali, BC se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Impurezas en 1 g de sílice amorfa

Metal	(%w/w)	Metal	(%w/w)
Be	1.1E-06	Se	6.7E-07
Cr	1.6E-04	Tl	1.9E-07
Cu	9.5E-04	V	1.3E-04
Cd	9.6E-06	Co	3.3E-06
Hg	6.6E-06	Mo	6.7E-07
B	3.8E-04	Pb	3.9E-04
Fe	4.7E-02	Zn	1.1E-03
As	6.4E-05	Ni	3.9E-05
Sb	2.8E-05	Ag	4.4E-04
Al	3.1E-02	Ba	9.3E-05
Mn	4.3E-04		



Tabla 7. Resumen de los resultados en partes por millón (mg / L) para cada uno de los experimentos de acuerdo con la variación de factores como el pH, la cantidad de sílice utilizada, la temperatura y el método de adsorción

METAL	Time	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5	Experimento 6	Experimento 7
Zn	0	1.4701	1.2462	1.0889	1.2388	1.1772	1.1	0.9645
	5	1.5216	0.5897	1.0653	1.0456	0.7211	0.7027	0.1128
	30	1.5558	0.5211	0.8671	0.7432	0.6629	0.6874	0.0959
	60	1.5704	0.5071	0.4702	0.596	0.6588	0.6744	0.0546
	120	1.5866	0.4917	1.0884	0.5334	0.62	0.65	<0.05
Pb	0	1.0999	0.9082	0.9656	0.9994	0.8339	0.7205	0.8199
	5	1.0315	0.4923	0.8004	0.7582	0.3359	0.468	< 0.1
	30	1.0564	0.4825	0.5234	0.423	0.2727	0.5017	< 0.1
	60	1.0705	0.4473	0.2977	0.3869	0.2724	0.4781	< 0.1
	120	1.0385	0.4753	0.667	0.2513	0.1639	0.4581	< 0.1
Cr	0	1.0773	1.0413	1.155	0.8811	0.9663	0.7105	0.8689
	5	1.0616	0.5544	1.0532	0.8066	0.2846	< 0.1	< 0.1
	30	1.0514	0.4886	0.6986	0.5809	0.2129	< 0.1	< 0.1
	60	1.0129	0.479	0.2788	0.374	0.21	< 0.1	< 0.1
	120	0.9915	0.4719	1.15	0.3182	0.1642	< 0.1	< 0.1
Ni	0	1.6855	1.4704	1.3719	1.4248	1.608	1.403	1.3409
	5	1.6191	0.7245	1.3719	1.2301	1.326	1.163	< 0.1
	30	1.5943	0.6169	1.2507	1.0092	1.2531	1.1235	< 0.1
	60	1.6133	0.6041	1.0525	0.9543	1.2361	1.1144	< 0.1
	120	1.6252	0.574	1.1517	0.8937	1.1896	1.113	< 0.1
Ag	0	0.3654	0.8728	0.4771	0.862	0.9732	0.8881	0.6416
	5	0.3901	0.5536	0.4771	0.7472	0.9439	0.7803	0.2842
	30	0.4722	0.4849	0.3953	0.6953	0.9424	0.7036	0.2685
	60	0.5064	0.469	0.282	0.6386	0.9383	0.6228	0.2356
	120	0.4488	0.4751	0.4055	0.625	0.9286	0.5271	0.249
Cu	0	1.0774	0.9754	0.82	0.9041	0.8922	0.701	0.8368
	5	1.0543	0.5373	0.7168	0.7634	0.3059	< 0.1	< 0.1
	30	1.0611	0.5032	0.5142	0.4593	0.247	< 0.1	< 0.1
	60	1.0652	0.4884	0.2396	0.3519	0.2365	< 0.1	< 0.1
	120	1.0646	0.4727	0.82	0.2822	0.2019	< 0.1	< 0.1
Cd	0	1.2461	1.0931	1.0474	1.1269	1.1147	1.0192	1.0809
	5	1.2165	0.5678	1.0474	0.9944	0.9908	1.0732	< 0.05
	30	1.2043	0.5164	0.9952	0.9108	0.9863	1.0131	< 0.05
	60	1.2135	0.4988	0.8281	0.8451	0.9844	1.0216	< 0.05
	120	1.2285	0.4757	0.8536	0.8121	0.9797	1.0066	< 0.05

Fig.3. Correlación entre la concentración de zinc (a), plomo (b), cromo (c), níquel (d), plata (e), cobre (f) y cadmio (g) en partes por millón (mg / L) y el tiempo (min); De acuerdo con las variables de cada uno de los experimentos.

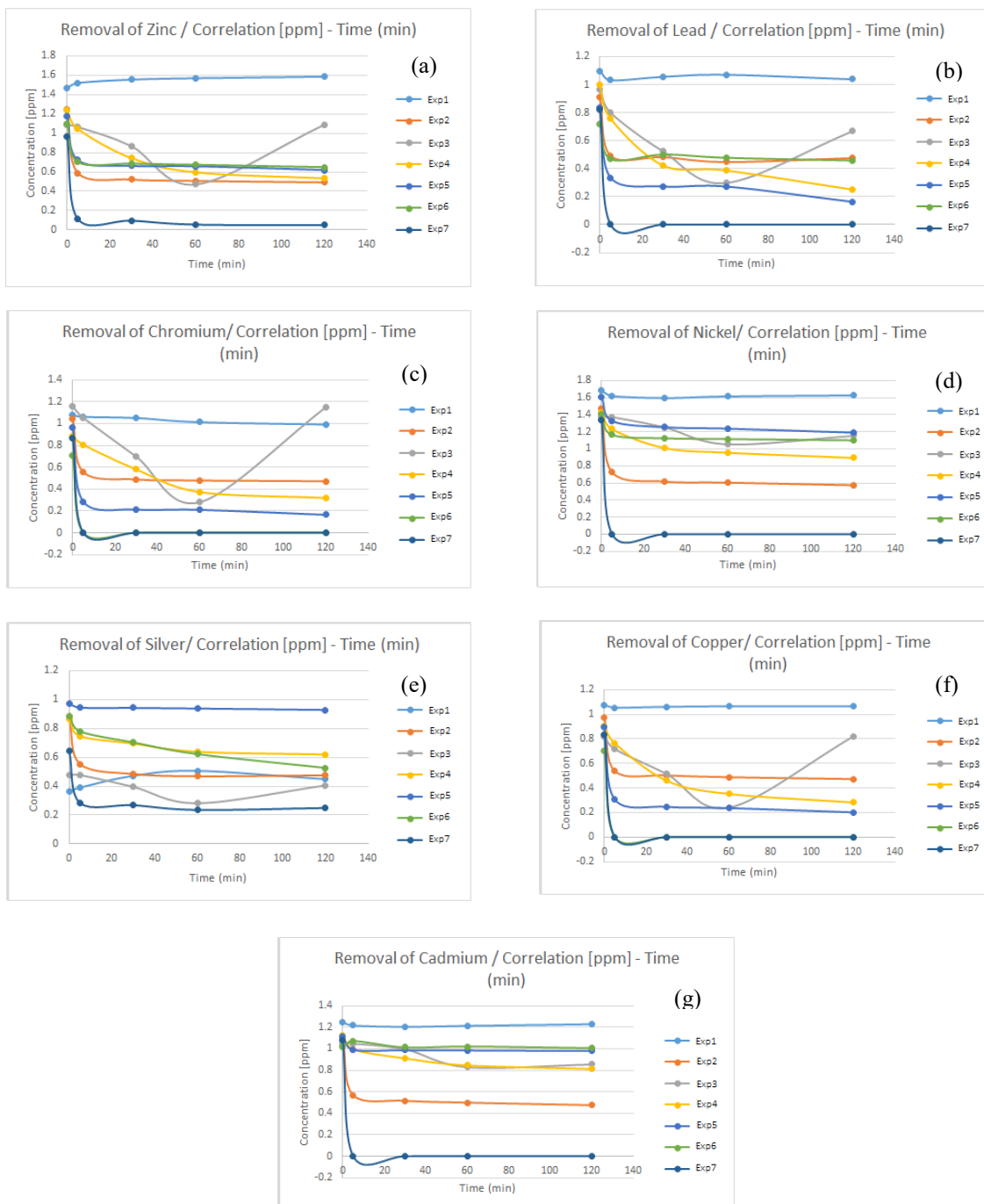




Tabla 8. Comparación de los potenciales de eliminación en cada uno de los experimentos utilizando muestras preparadas en laboratorio.

Metal	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5	Experimento 6	Experimento 7
Zinc	<0.01	0.08	<0.01	0.10	0.05	0.04	0.09
Plomo	0.01	0.04	0.03	0.10	0.07	0.03	0.07
Cromo	0.01	0.06	0.00	0.08	0.08	0.06	0.08
Nickel	0.01	0.09	0.02	0.07	0.04	0.03	0.12
Plata	<0.01	0.04	0.01	0.03	0.00	0.04	0.04
Cobre	<0.01	0.05	<0.01	0.09	0.07	0.06	0.07
Cadmio	<0.01	0.06	0.02	0.04	0.01	<0.01	0.10

Tabla 9. Comparación de la capacidad de adsorción (mg / g) de la sílice amorfa en cada uno de los experimentos utilizando muestras preparadas en laboratorio.

Metal	p [M ⁺] /1	p [M ⁺] /2	p [M ⁺] /3	p [M ⁺] /4	p [M ⁺] /5	p [M ⁺] /6	p [M ⁺] /7
Zn	1.19 ⁻⁰³	-4.87 ⁻⁰³	-0.014	-5.43 ⁻⁰³	-3.42 ⁻⁰³	-7.44 ⁻⁰⁴	-0.031
Pb	-1.98 ⁻⁰⁴	-3.14 ⁻⁰³	-0.019	-8.61 ⁻⁰³	-9.84 ⁻⁰³	-3.98 ⁻⁰⁴	ND*
Cd	-1.95 ⁻⁰⁵	-4.42 ⁻⁰³	-3.90 ⁻⁰³	-4.15 ⁻⁰³	-6.18 ⁻⁰⁴	-4.05 ⁻⁰⁴	-0.035
Ni	-1.34 ⁻⁰⁴	-5.10 ⁻⁰³	-4.49 ⁻⁰³	-2.45 ⁻⁰³	-1.76 ⁻⁰³	-7.60 ⁻⁰⁴	-0.02
Cu	-9.51 ⁻⁰⁶	-3.75 ⁻⁰³	-0.02	-7.97 ⁻⁰³	-8.22 ⁻⁰³	-5.63 ⁻⁰³	ND*
Ag	1.61 ⁻⁰³	-3.35 ⁻⁰³	-8.92 ⁻⁰³	-4.20 ⁻⁰³	-2.74 ⁻⁰⁴	-3.95 ⁻⁰³	-4.92 ⁻⁰³
Cr	-6.78 ⁻⁰⁴	-4.17 ⁻⁰³	-0.023	-7.96 ⁻⁰³	-9.94 ⁻⁰³	0.014	ND*

(K) = mg de contaminante metálico eliminado por unidad de tiempo (minutos)

Fig.4. Remoción de metales para una muestra de matriz de la industria de galvanización con un pH = 7.21 utilizando filtración de sílice y suspensión como método de adsorción a 25 ° C.

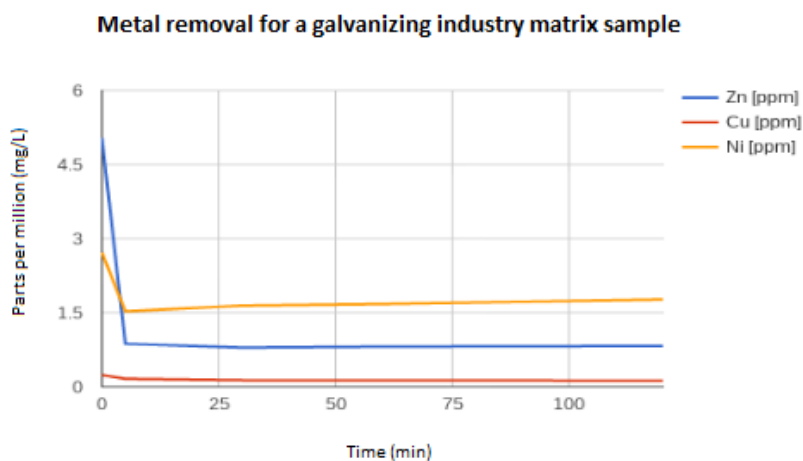


Tabla 10. Remoción metálica de las modificaciones de sílice amorfa en muestras estándar

Modificación	% Remoción Cu	% Remoción Pb	% Remoción Zn
Sílice (Sin modificación)	15.32	27.86	-0.11
Carbonato de sodio (1 g)	93.83	90.48	98.26
Carbonato de sodio (5 g)	51.27	90.56	99.14
Etiltrietoxisilano 96%	3.54	16.70	-0.09
Carbonato de potasio (1 g)	77.16	73.67	97.14
Solución piraña*	17.21	10.60	5.48
Urea	9.81	54.14	32.60
Etilenglicol 96%	14.58	27.50	16.09
Hidróxido de amonio 30 %	17.95	10.48	2.65
Glicerol 99.5%	19.07	38.13	21.86
Ácido Fluorhídrico 48%	12.90	4.80	6.18

Fig 5. Comparación entre el porcentaje de eliminación de metal para cada modificación de sílice amorfa contra la sílice amorfa purificada (sin una modificación).

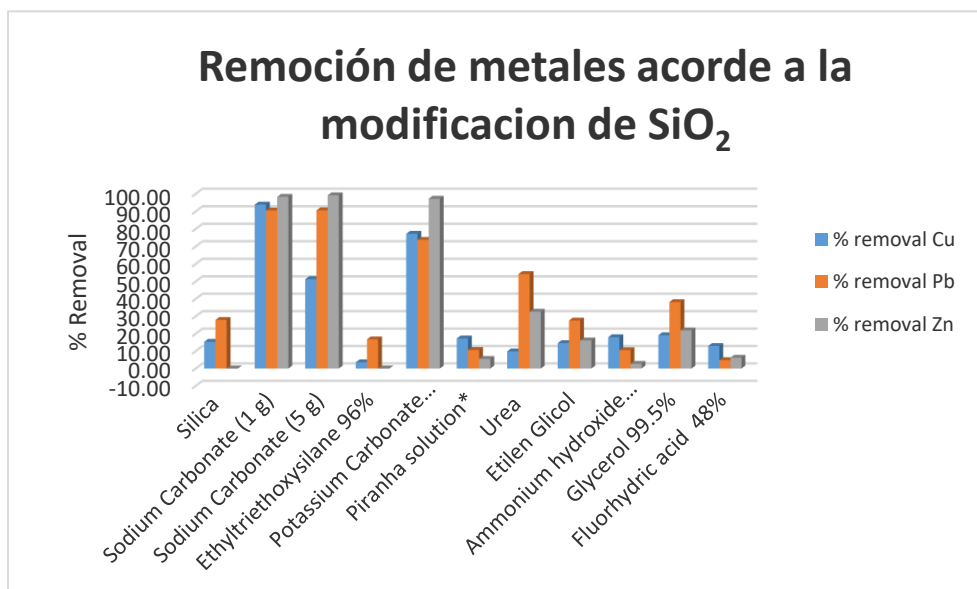


Tabla 11. Comparación potencial de Z de cada una de las modificaciones de sílice amorfa contra la sílice amorfa purificada (sin una modificación).

Modificación	Potencial Z (mV)
Sílice (Sin modificación)	-20.5
Ácido Fluorhídrico 2% w/w	-10.1
Ácido Fluorhídrico 10% w/w	-4.49
Ácido Fluorhídrico 25% w/w	-3.33
Ácido Fluorhídrico Eq% w/w	-4.18
Hidróxido de amonio	-12.7
Urea	-40.0
Etilenglicol	-12.6
Glicerol 99.5%	-25
Carbonato de sodio	-65.2
Solución piraña	-12.3
Etiltriethoxisilano 96%	-15.6

Fig 6. Comparación potencial de Z de cada una de las modificaciones de sílice amorfa contra la sílice amorfa purificada (sin una modificación).

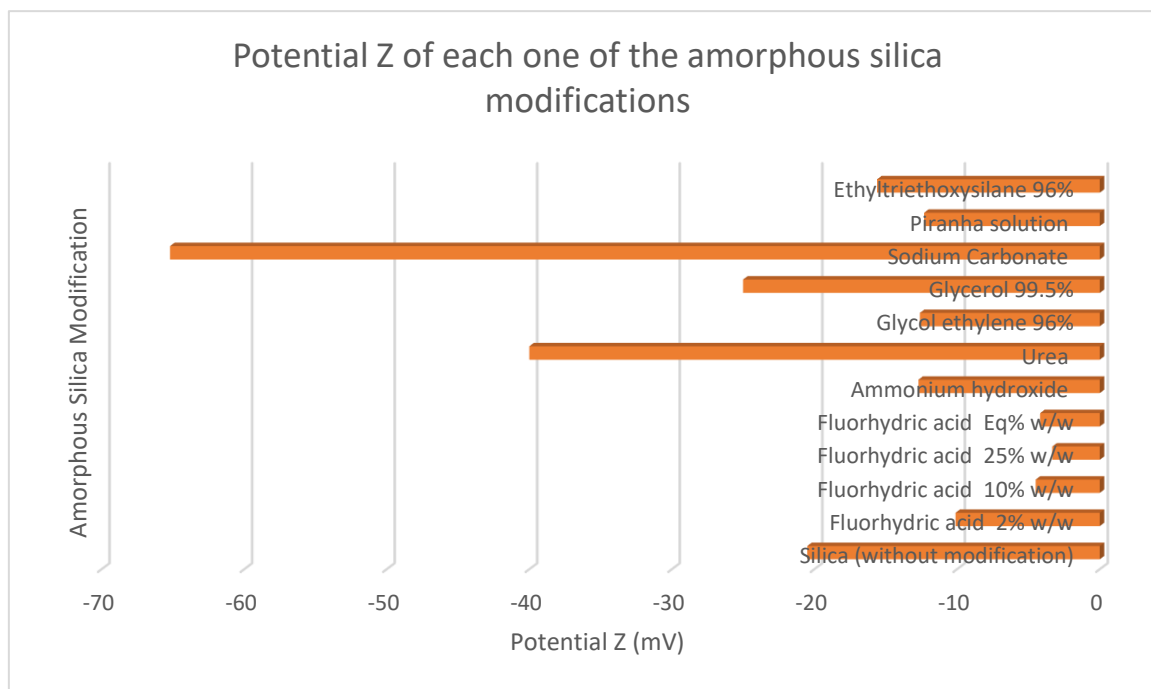
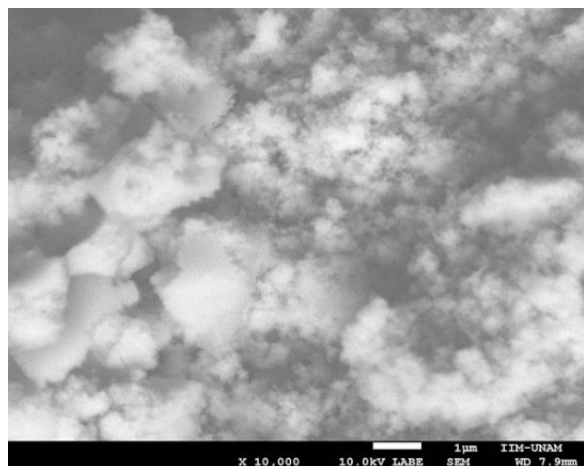
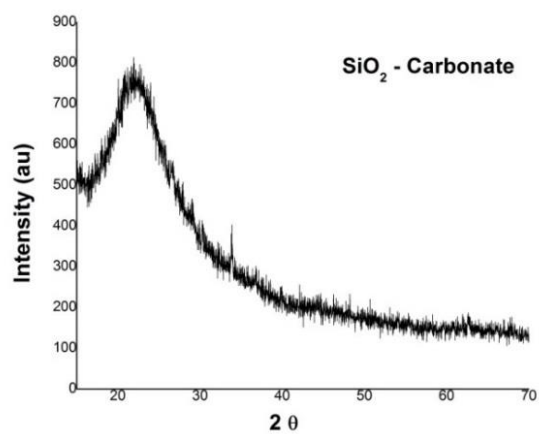


Fig. 7. (a,c) Microfotografías electrónicas de barrido (SEM) y (b) Patrones XRD de sílice- carbonato, (c) Patrones XRD de sílice- urea.

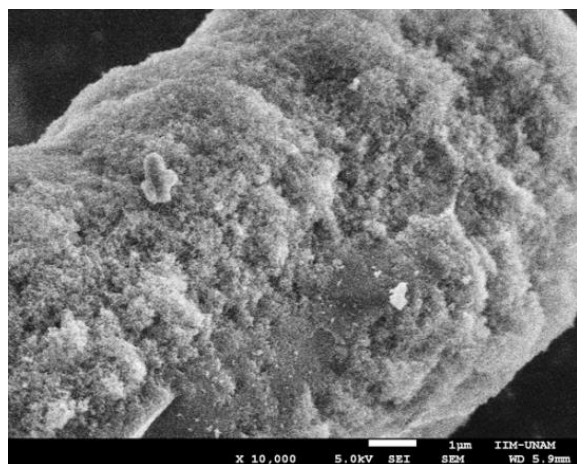
(a)



(b)



(c)



(d)

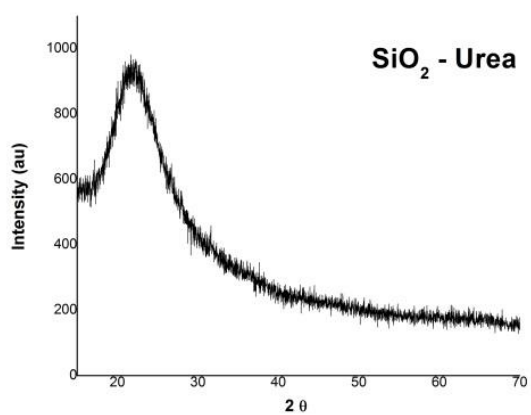


Fig 8. Correlación entre los porcentajes de eliminación y la cantidad de metales mediante el uso de sílice-carbonato amorfo.

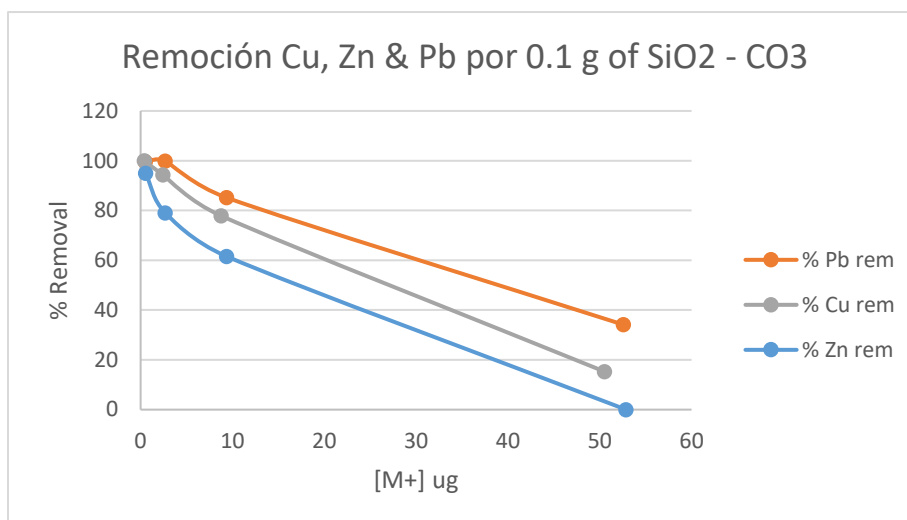


Fig 9. Correlación entre los porcentajes de eliminación y la cantidad de metales mediante el uso de sílice amorfa- urea.

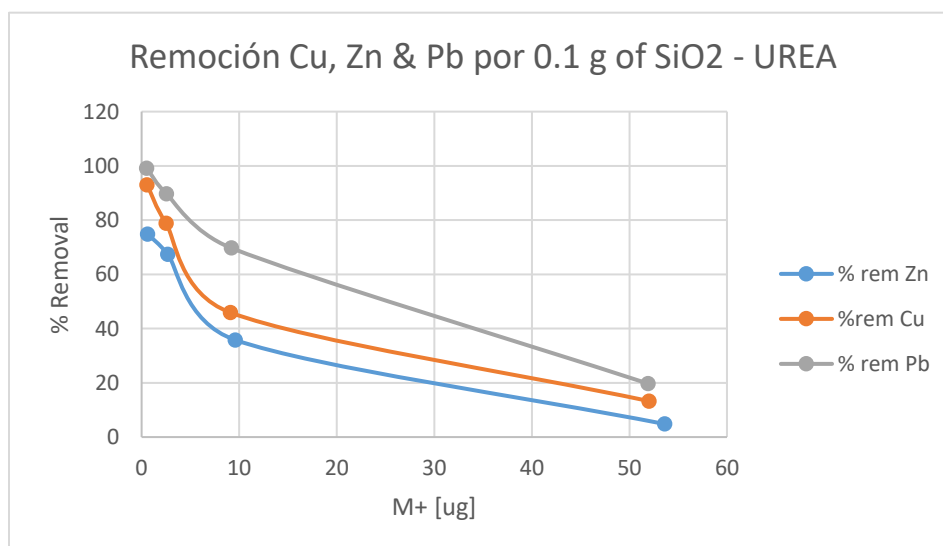




Tabla 12. Porcentajes de eliminación para muestras preparadas en laboratorio utilizando sílice carbonato

Carga (μg)	% Remoción Zn	% Remoción Pb	% Remoción Cu
0.55	94.9	99.6	100.0
2.69	79.1	99.9	94.3
9.35	61.6	85.2	77.8
52.87	0.0	34.1	15.3

Tabla 13. Porcentajes de eliminación para muestras preparadas en laboratorio utilizando sílice- urea.

Carga (μg)	% Remoción Zn	% Remoción Pb	% Remoción Cu
0.55	93.0	74.9	99.1
2.69	78.8	67.4	89.7
9.35	45.9	35.8	69.7
52.87	13.3	4.8	19.7

Tabla 14. Porcentajes de eliminación de muestras de aguas residuales mediante el uso de sílice – urea

Muestra	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	As	Se	Sb	Pb
Efluente 1	36.35	34.16	41.58	34.49	74.53	63.78	12.85	20.8	50.32	98.57
Efluente 2	61.06	25.3	9.85	49.49	62.84	38.34	48.72	69.49	76.36	103.16
Influente 1	36.21	37.7	31.35	40.16	69.36	58.19	36.46	65.71	71.21	81.08
Influente 2	20.47	65.23	30.76	73.78	81.83	81.46	56.27	66.89	68.1	87.35
Promedio	38.5	40.6	28.4	49.5	72.1	60.4	38.6	55.7	66.5	92.5

*Volumen de muestra= 50 mL

** Metales con < 5% no se muestran en la tabla



Fig 10. Comparación de los porcentajes de eliminación para muestras de aguas residuales mediante el uso de sílice amorfa- urea

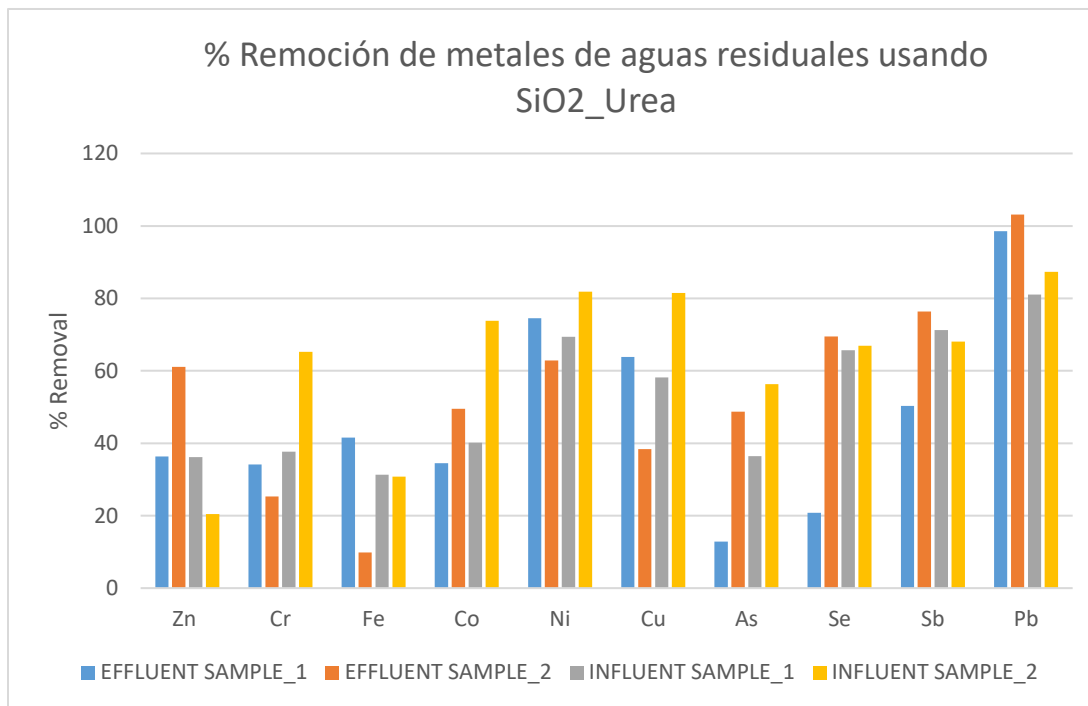


Tabla 15. Porcentajes de eliminación de muestras de aguas residuales mediante el uso de sílice- carbonato

Muestra	Al	V	Zn	Cr	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Mo	Ba
Efluente 1	72.72	33.29	89.11	54.07	93.44	78.94	16.23	9.91	32.81	6.71	52.36
Efluente 2	95.98	43.95	94.14	83.24	71.95	65.74	51.65	21.21	94.35	24.7	55.36
Influente 1	97.75	49.08	95.26	83.94	93.11	16.99	59.71	47.58	96.62	26.98	55.14
Influente 2	94.77	47.76	88.67	72.13	83.86	29.98	48.89	47.83	87.6	60.49	50.1
Promedio	90.3	43.5	91.8	73.3	85.6	47.9	44.1	31.6	77.8	29.7	53.2

*Volumen de muestra= 50 mL

** Metales con < 5% no se muestran en la tabla

Fig 11. Comparación de los porcentajes de eliminación para muestras de aguas residuales mediante el uso de sílice amorfa- carbonato

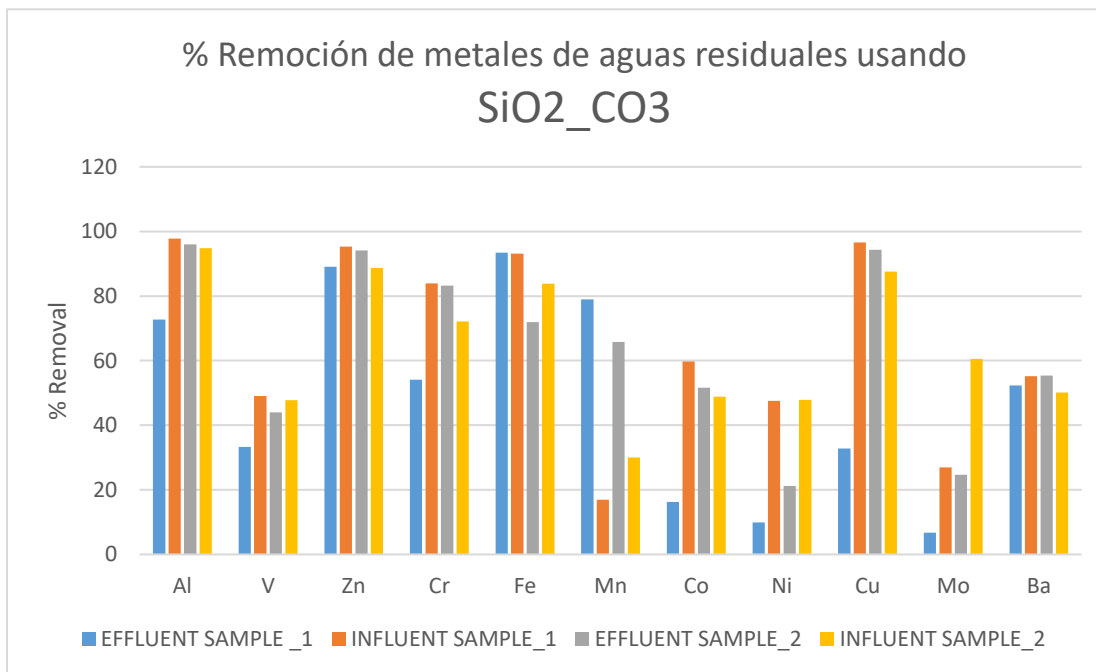


Tabla 15. Comparación de la remoción de metales pesados entre las modificaciones de carbonato y urea.

Promedio de % remoción	Modificación de sílice	
	Urea	Carbonato
< 5	Al	Pb , As, Se
< 40	Zn, Cr, Fe, As	V, Co, Ni, Mo
50	Co, Se	Mn, Ba
60	Cu ,Sb	-
70	Ni	Cr
80	-	Fe, Cu
> 90	Pb	Al, Zn



VII. Interpretación de resultados

La figura 2b muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de los residuos cerámicos; se identificó tanto sílice amorfa como también dos fases solubles adicionales, en las cuales el cloruro de sodio fue la fase principal identificada por SEM; así como también se muestra cloruro de potasio en una intensidad mucho menor. Mientras tanto, en la figura 2c se muestra la difracción de rayos X (DRX) de la sílice purificada, el análisis muestra un material sin sales.

La intención de los tres primeros experimentos fue demostrar la importancia del pH en la eficiencia del tratamiento; ya que en el experimento K1 el pH fue ajustado a un valor muy bajo, por lo cual la solubilidad de los metales es muy alta y la eliminación de los metales fue inferior al 5%. Mientras que al ajustar el pH a un valor de 11, la eliminación de los metales se lleva a cabo mediante la precipitación de los hidróxidos metálicos y no a la acción de la sílice amorfa. De acuerdo con los datos que se muestran en la tabla 6, los mejores resultados de estos tres experimentos se obtuvieron cuando el pH se ajustó a 6.5.

Los experimentos K / 4 y K / 5 mostraron que la efectividad del tratamiento de las aguas residuales es proporcional a la cantidad de sílice amorfa utilizada, así como que muestra la comparación entre la filtración y la suspensión como métodos de adsorción. De acuerdo con los datos del experimento 7 en la tabla 6, el método de adsorción de filtración y suspensión permitió eliminar alrededor del 85- 95% de los metales pesados de las muestras preparadas en el laboratorio (excepto la plata que solo se eliminó en 61%); por lo que este procedimiento fue el más efectivo para la eliminación de contaminantes.

En la figura 3 (a- g) se muestra la correlación entre la concentración de los cationes en partes por millón (mg / L) y el tiempo de operación (min); La comparación entre tablas, deja claro que el ajuste de las variables que favorecieron en mayor proporción la eliminación de partículas metálicas fue: un valor de pH de 6.5 para el procedimiento de operación, un tiempo de exposición al tratamiento de 30 minutos a temperatura ambiente y el uso. de un método de adsorción basado en la suspensión y filtración de sílice amorfa.

Por otra parte, con el fin de comprender el alcance de los ensayos experimentales, es necesario relacionar los datos que comprenden la variación de la eliminación de iones metálicos con respecto al tiempo de tratamiento en cada uno de los experimentos citados en la Tabla 6; estos datos se representaron con magnitudes lineales (figura 3); Permitiendo apreciar de forma clara y sencilla la tendencia de eliminación del tratamiento de cada experimentación.



Sin embargo, para comprender con mayor profundidad la eficiencia de cada uno de los tratamientos establecidos, una representación logarítmica de todos los datos facilita la determinación de una constante teórica de la eliminación de metales por unidad de tiempo. Esto permite una adecuada interpretación y comparación de los resultados. Utilizando todos los datos presentados en la Tabla 6; se calculó una ecuación exponencial para cada uno de los experimentos descritos en la Tabla 3, como el que se describe a continuación:

$$Y = ne^{kx}$$

Donde:

Y = Concentración de contaminantes en escala logarítmica (metales en la muestra)

n = Concentración inicial metálica (corte en abscisas).

k = Constante de eficiencia (los potenciales de capacidad de eliminación p [M +] son la eliminación de metales en la muestra a tiempo)

X = Tiempo experimental (minutos)

Un valor negativo indica la eliminación de un metal específico y un valor K positivo significa que no hubo una eliminación de metal de la matriz acuosa. La tabla 7 muestra todos los potenciales de capacidad de eliminación p [M +] considerando cada una de las variables estipuladas durante las pruebas experimentales.

El valor mostrado en la tabla 8 para el potencial de eliminación de zinc en el experimento 5 (condiciones: pH = 6.53, usando 10.1807 g de sílice amorfa a temperatura de 25 ° C con suspensión como método de adsorción) es -3.42×10^{-3} , lo que significa que Se eliminaron 0,00342 miligramos de zinc de la muestra de agua residual (preparada artificialmente) por cada minuto de tratamiento.

Por lo tanto, la comparación entre los potenciales de eliminación de contaminantes para cada uno de los experimentos es una herramienta que facilita la comprensión de cuál de las variables seleccionadas hace que el tratamiento sea un sistema más eficaz.

La capacidad de absorción de la sílice amorfa en cada uno de los experimentos con muestras preparadas en laboratorio se muestra en la tabla 9, esta información permite calcular cuántos gramos de sílice amorfa son necesarios para eliminar una cantidad específica de metales pesados.



Por ejemplo, para una muestra con una concentración de 1.2 miligramos por litro de níquel, sería necesario usar 10 gramos de sílice amorfa para lograr su eliminación total en las condiciones utilizadas en el experimento número 7 (condiciones: pH = 6.56 a temperatura 25). ° C con filtración de sílice y suspensión como método de adsorción).

En base a los datos experimentales presentados en las tablas 5, 6, 7 y 8, la mejor efectividad de eliminación se logró en el experimento 7; utilizando 10 gramos de sílice amorfa (5 gramos de sílice amorfa en una suspensión homogénea y otros 5 gramos del material adsorbente envuelto en un filtro), a un pH neutro y una temperatura de 25 ° C durante 30 minutos.

Una vez determinadas las variables mayormente favorables para la eliminación de metales en muestras preparadas estándar, fue necesario probar el sistema de tratamiento de aguas residuales en una muestra de matriz real, por lo que se tomó una muestra de aguas residuales pre- tratadas (su composición se muestra en la Tabla 4) de una industria galvánica.

Mediante el uso de la configuración de tratamiento de remoción metálica descrita en la sección 2.3; El tratamiento con sílice fue capaz de eliminar 84.22% de Zinc, 39.53% de Níquel y 47.93% de Cobre; Los resultados obtenidos se muestran la figura 4.

Por otra parte dentro de la segunda sección experimental la preparación de nuevos agentes adsorbentes, se estructuró mediante ensayos de remoción de iones metálicos en una matriz estándar preparada; Los resultados en partes por billón ($\mu\text{g} / \text{L}$) y el porcentaje de eliminación de cobre, plomo y zinc para cada una de las modificaciones de sílice amorfa (utilizando las cantidades de los agentes modificadores que se muestran en la tabla 3) en comparación con el uso de la sílice amorfa Sin modificaciones se muestran en la tabla 10.

La caracterización de cada una de las modificaciones proporciona información valiosa para la interpretación de los ensayos experimentales; por esta razón, la tabla 11 y la figura 6 muestran la comparación potencial de Z (mV) entre la sílice amorfa purificada (sin modificación) y todos los ensayos de modificación. Los agentes de absorción con los valores más altos (negativos) de potencial Z fueron las modificaciones de urea (-40.0 mV) y carbonato de sodio (-65.2 mV).

Así mismo la selección de las modificaciones de sílice amorfa más eficientes se facilitó por medio de la comparación de los resultados mostrados en la tabla 10 se presentan en una tabla en la figura 5. La comparación entre el porcentaje de eliminación de las modificaciones de sílice y la sílice amorfa



previamente purificada (sin una modificación). permite ver que los carbonatos y la urea son, con mucho, los mejores agentes para la eliminación de metales pesados.

Basados en los datos adquiridos, las modificaciones de urea y carbonato se seleccionaron como las opciones más efectivas para la remoción de metales pesados a bajo costo. Los estudios de microscopía electrónica para ambas modificaciones se muestran en la figura 7 a, c; independientemente del agente modificador utilizado, las microestructuras se componen principalmente de partículas de sílice amorfa (SiO_2). Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para las modificaciones de urea y carbonato se muestran en la figura 7 b, d; Solo se identificaron fases amorfas en ambos materiales.

Una vez determinadas las cantidades más favorables de las modificaciones de sílice amorfa que se utilizarán para la eliminación de metales en muestras preparadas artificialmente; era importante probar los agentes de adsorción en muestras de matriz de aguas residuales, por esa razón, cuatro muestras de aguas residuales (su composición se muestra en la Tabla 4) se tomaron de una planta de tratamiento de aguas residuales.

De acuerdo con la Tabla 14, el tratamiento de eliminación de metal (configuración descrita en la sección 2.3) basado en el uso de 1,0 gramos de sílice amorfa- modificación de urea fue capaz de eliminar alrededor del 40% de arsénico, cromo y zinc, 60% de cobre. 70% de cobalto, níquel, selenio y antimonio y hasta 90% de plomo; Los resultados obtenidos se muestran en la figura 7.

Por otra parte, se analizó la correlación entre el porcentaje de eliminación y la cantidad total (μg) de metales pesados en muestras preparadas estándar para cada una de las modificaciones de sílice amorfa seleccionadas (carbonato de sodio y urea); La tendencia de eliminación de estos experimentos se muestra en las figuras 8 y 9.

La modificación de sílice- carbonato amorfo también se usó para tratar efluentes y muestras de aguas residuales influyentes. De acuerdo con la tabla 15, el uso de 1,0 gramos del agente de adsorción fue capaz de eliminar alrededor del 30- 40% de vanadio, cobalto, molibdeno y níquel bario. 50% de bario, 70% de cromo, 75- 85% de hierro y cobre y hasta 90% de aluminio y zinc, los resultados obtenidos se muestran en la figura 11.



IX. Discusión de resultados

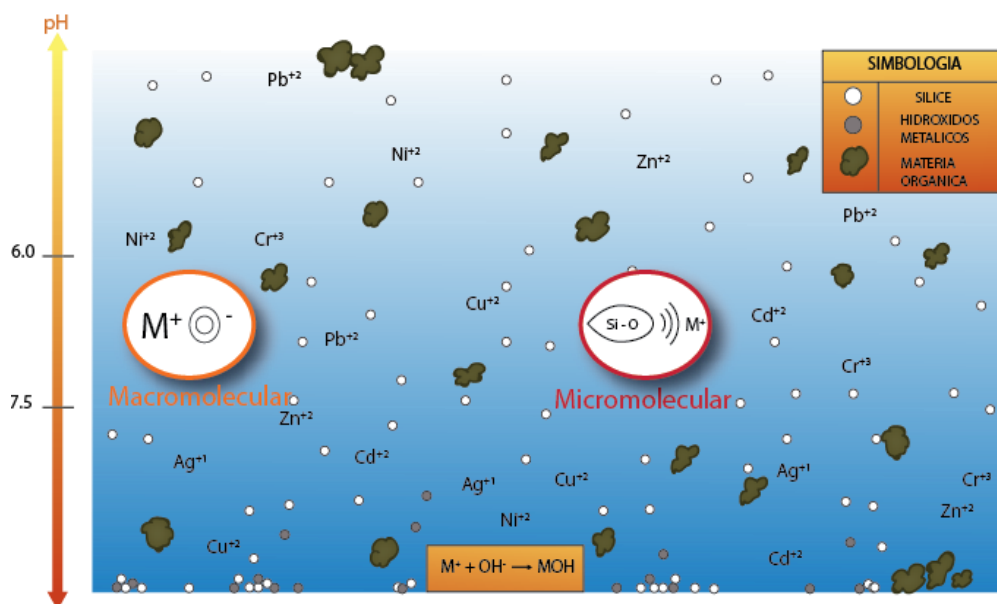
Como ya fue mencionado anteriormente durante la primera etapa experimental se comprobó la viabilidad de emplear sílice micro amorfa como medio adsorbente; las tablas 5, 6, 7 y 8 indican que la mejor efectividad de eliminación se logró en el experimento 7; utilizando 10 gramos de sílice amorfa (5 gramos de sílice amorfa en una suspensión homogénea y otros 5 gramos del material adsorbente envuelto en un filtro), a un pH neutro y una temperatura de 25 ° C durante 30 minutos.

Previo a comenzar las modificaciones del agente adsorbente es importante analizar cuales son los factores directos e indirectos que favorecen el mecanismo de remoción (en una suspensión de iones metálicos y sílice micro amorfa); tal y como se representa en la figura 12, desde el punto de vista del Kps (solubilidad) al incrementar el valor del pH la eliminación de iones metálicos de la solución se lleva a cabo por medio de la precipitación de hidróxidos metálicos, por otra parte al aumentar el valor del pH por el contrario la solubilidad de los iones metálicos se incrementa por lo que su adsorción a la superficie del agente cerámico se imposibilita.

Otro factor importante que juega un papel fundamental en la eficiencia del tratamiento es la presencia de materia orgánica; desde un punto de vista macromolecular esta puede actuar como una barrera física para la interacción entre el contaminante y el agente adsorbente. Es por dicha razón que dentro de los resultados obtenidos se aprecia una clara disminución en la eficiencia del tratamiento al pasar de una matriz preparada (agua estándar) a una matriz real con solidos suspendidos. Continuando con el mecanismo de remoción desde un punto de vista macromolecular la carga negativa de la sílice micro amorfa tiende a atraer y retener superficialmente los iones metálicos que poseen una carga positiva.

Por otra parte, en el enfoque micro molecular se destaca el enlace dipolo – dipolo entre Si – O: puesto que tiende a sufrir desplazamientos en su densidad electrónica (fuerzas de Coulomb / radio iónico) por lo que la nube electroestática tiende a tomar cargas parcialmente negativas en las áreas cercanas al oxígeno, fenómeno que abre la posibilidad de atraer y retener parcialmente cargas positivas (iones metálicos).

Fig 12. Mecanismo de remoción



Dentro de la segunda sección se prestó atención a modificar superficialmente la sílice micro amorfa con el fin de aumentar significativamente su capacidad de adsorción.

Las tablas 12 y 13 indican que el agente adsorbente tiene una tasa de saturación competitiva; es decir que la eficiencia del tratamiento disminuye cuando aumenta la cantidad de múltiples metales pesados; por dicha razón dentro del intervalo de 0,55 a 52,87 μg de zinc, plomo y cobre se trataron individualmente con los agentes de adsorción. Un total de 0,1 gramos de la modificación de carbonato de sílice fue capaz de eliminar más de la mitad de la concentración de los metales pesados; mientras tanto, entre el 35 y el 70% de los metales pesados se eliminaron utilizando el agente de sílice- urea en muestras preparadas artificialmente cuando se agregó una cantidad de 9.35 μg .

La comparación de los porcentajes de eliminación de metales pesados entre las modificaciones del carbonato de sílice amorfo y la urea se muestra en la tabla 15; los ensayos se llevaron a cabo en condiciones estándar (temperatura y presión), utilizando la misma cantidad de sílice amorfa modificada y dividiendo alícuotas homogéneas de aguas residuales para ambos agentes de adsorción. Es importante mencionar que esta tabla muestra como cada una de las modificaciones estructuradas poseen especificidad para ciertos metales; tal y como fue el caso Aluminio y Plomo; puesto que la modificación de urea cuenta con la capacidad de eliminar más del 90% del Plomo en la muestra; su eficiencia con respecto a la eliminación del Aluminio es inferior al 5%, caso totalmente opuesto cuando la muestra fue tratada con el agente de carbonato, el cual obtuvo porcentajes de remoción del 90% para aluminio y <5% para plomo.



X. Conclusiones

La regeneración de aguas residuales urbanas e industriales se basa en encontrar la integración adecuada de métodos, materiales y tecnologías para lograr un efecto conjunto y positivo en el incremento de la calidad del agua mediante la eliminación de contaminantes.

Los residuos industriales del proceso geotérmico de la planta de Cerro Prieto en Mexicali, BC, son un material sin explotar que se dirige directamente al confinamiento en los estanques de evaporación. Por dicha razón se trabajó en la búsqueda de posibles usos de dicho material cerámico para encontrar un tratamiento altamente factible para el tratamiento de eliminación de metales en aguas residuales.

Durante la primer fase experimental el uso de la sílice amorfa permitió eliminar iones metálicos monovalentes y divalentes para muestras preparadas en el laboratorio; los porcentajes de metales pesados eliminados fueron 60% de plata, 96% de cadmio y hasta 98% de zinc, cobre, níquel y plomo. Para matrices industriales, el método de adsorción propuesto fue capaz de eliminar alrededor del 40% al 80% de los metales pesados como el zinc, el níquel y el cobre; La calidad del agua obtenida representa una ventaja económica y ambiental.

Por otra parte la modificación de sílice amorfa a través del proceso sol- gel con reactivos de bajo costo como carbonato de sodio y urea permitió eliminar iones metálicos monovalentes y divalentes de efluentes y muestras de aguas residuales influyentes; los porcentajes promedio de metales pesados extraídos de matrices de aguas residuales con sólidos en suspensión de hasta 800 mg / L mediante el uso de la modificación de urea fueron del 40% para cromo y zinc, 70% para níquel, 60% de cobre y 90% para plomo. Para la modificación de sílice- carbonato amorfo, los porcentajes promedio de los metales pesados extraídos de las matrices de aguas residuales fueron 30% de níquel, 70 - 80% de cromo y cobre y más de 90% de aluminio y zinc.

Cada agente de adsorción tiene una selectividad de metales pesados diferente, y por esta razón, el uso de la sílice amorfa modificada elegida dependerá de los usos futuros del agua tratada, la calidad del efluente requerido y la composición de las aguas residuales. A través de la purificación y modificación de la sílice amorfa, una opción rentable, el tratamiento de las aguas residuales para disminuir la concentración de metales pesados puede constituirse con el objetivo de lograrlo de manera efectiva y económica. No existe un registro de uso previo en el uso de un desecho industrial modificado en la superficie generado en una planta de energía geotérmica como agente de absorción de aguas residuales que, si se implementa (o se pone en práctica), representa una oportunidad económica y ambiental para obtener agua de buena calidad a bajo costo.

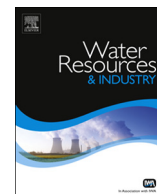


Fuentes Consultadas

1. Mejía, Cecilia Metales Pesados en Suelos y plantas, Contaminación y Fitotoxicidad. Universidad Nacional Jose Faustino Sánchez Carrión. 2011 Recuperado el día: 11/04/15
URL: <http://es.scribd.com/doc/204360496/METALES-PESADOS-EN-SUELOS-Y-PLANTAS-CONTAMINACION-Y-FITOTOXICIDAD#scribd>
2. Abdelhamid Sayari, Safia Hamoudi ,Yong Yang. (2004) Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 1. Removal of Heavy Metal Cations and Organic Pollutants from Wastewater. Chemistry of Materials. Vol. 17, Pages. 212-216 DOI: 10.1021/cm048393e
3. Guoliang Li, Zongshan Zhao, Jiyan Liu, Guibin Jiang. (2011) Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica. ELSEVIER. Journal of Hazardous Materials. Volume 192, Pages 277-283. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.015>
4. José Aguado, Jesús M.Arsuaga, Amaya Arencibia, Montaña Lindo, Victoria Gascón. (2009) Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. ELSEVIER. Journal of Hazardous Materials. Volume 163, Pages 213-221. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.080>
5. Ratan K, Dey, Fernando J.V.E.Oliveira, Claudio Airoidi. (2008) Mesoporous silica functionalized with diethylenetriamine moieties for metal removal and thermodynamics of cation–basic center interactions. ELSEVIER. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Volume 324, Pages 41-46 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.03.030>
6. Aguado, Jose Regeneracion y reutilización de las aguas: Actuaciones en las EDAR de España. 2010. Recuperado el día: 16/09/2014
a. URL: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2010/03/15/131429>
7. Grupo E3. Catedra Unesco de Territorio y medio ambiente, Universidad Rey Juan Carlos. La regeneración de aguas residuales en el sector industrial español. Recuperado: 15/09/14URL:<http://www.consolider-tragua.com/documentos/ALICANTE/POSTERS/E/POSTER%20E3.pdf>
8. Muñoz, Amilcar. Caracterización de tratamiento de aguas residuales. Universidad Autónoma de Hidalgo. Monografía. Capítulo 2, pp. 89. 2008. Recuperado el día: 11/10/2014
URL:<http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/bitstream/231104/514/1/Caracterizacion%20y%20tratamiento%20de%20aguas%20residuales.pdf>
9. Aguado, Jose Tratamiento y reutilizacion de aguas residuales mediante humedales: Alternativa ecologica para poblaciones con problemas de abastecimiento. 2009. Recuperado el día: 16/09/2014
a. URL: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2009/04/02/115734>
10. Jovés, Joan. Navaz , Alfredo. Trillo, Juan. Riera, Simón. Sanz, Joan. Ortega, Juan. Mujeriego, Rafael. Regeneración de Aguas para la Industria: Proyecto de Demostración de El Camp de TarragonaSin fecha. Recuperado:10/10/14
URL:<http://www.veoliawatertechnologies.es/vwst-iberica/ressources/documents/1/6286,Regeneraci%C3%B3n-de-Aguas-para-la-Indus.pdf>
11. Sin Autor. Contaminación del agua por metales. Centro Virtual de Información del Agua. Recuperado el día: 25/04/2015
URL:http://www.agua.org.mx/h2o/index.php?option=com_content&view=article&id=3218:contaminacion-del-agua-por-metales&catid=1291:saneamiento-basico&Itemid=100148



12. Sin Autor. Contaminacion por metales. Recuperado: 09/05/15
a. [URL:http://www2.uah.es/tejedor_bio/bioquimica_ambiental/T11-metales.pdf](http://www2.uah.es/tejedor_bio/bioquimica_ambiental/T11-metales.pdf)
13. Sin Autor. EPA. Heavy Metals Removal from Contaminated Water Solutions. Recuperado el día: 03/05/15
[URL:http://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractdetail/abstract/5291/report/0](http://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractdetail/abstract/5291/report/0)
14. Sin autor. 3. Introduccion, 3.1 Contaminacion por metales pesados. Recuperado el día: 28/04/15
[URL:http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lbi/lobos_s_vn/capitulo3.pdf](http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lbi/lobos_s_vn/capitulo3.pdf)
15. Autor desconocido. Capitulo I. Sin Fecha. Recuperado el día: 12/10/2014.
URL: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/3148/Capitulo1.pdf>
16. Luz, Quintanilla Suarez, Francisco Fuente de calor en el campo geotérmico de Cerro prieto y su relación con la anomalía magnética Nuevo León, México. Geofisica internacional. Vol.33 Nym. 4 pp 575-584 , 1994.
17. Espinosa, Hector Moosek, Federico EL POZO M-3 DEL CAMPO GEOTÉRMICO DEL CERRO PRIETO, B. C, MÉXICO. Boletín de la asociación mexicana de geólogos petroleros Vol. XVI. Núms. 7-8. Sin fecha. Recuperado el día: 05/11/14URL: http://www.amgp.org/ws/articulos/1964/1964_Jul_Ago_03.pdf
18. Díaz, Cesar. Tratamiento químico de la escoria de sílice de una planta geotérmica para su aplicación en cerámica y vidrio. BOLSOC.ESP.CERAM.VIDR. 29, 3, 18J-184. 1990. Recuperado el día: 01/12/2014.
URL: <http://boletines.secv.es/upload/199029181.pdf>
19. Autor desconocido. Capitulo I. Sin Fecha. Recuperado el día: 12/10/2014.
URL: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/3148/Capitulo1.pdf>
20. Díaz, C., Rincón, J. M. (1990). Tratamiento químico de la escoria de sílice de una planta geotérmica para su aplicación en cerámica y vidrio”. Boletín de la Sociedad Española de Ceramica y Vidrio, 29(3), 181-194.
21. Díaz Trujillo, G. C. (1994). Caracterización y purificación del residuo de sílice de la central geotérmica de Cerro Prieto (Baja California, México). Su aplicación a la producción de materiales vítreos y cerámicos. repositorio.uam.es (1994)
22. Rincon, J. M., Romero, M., Díaz, C., Balek, V., & Malek, Z. (1999). Thermal behaviour of silica waste from a geothermal power station and derived silica ceramics. Journal of thermal analysis and calorimetry, 56(3), 1261-1269.



Amorphous silica waste from a geothermal central as an adsorption agent of heavy metal ions for the regeneration of industrial pre-treated wastewater

Oscar Gustavo Miranda Sandoval^{a,*}, Gerardo Cesar Díaz Trujillo^a,
Alma Elia Leal Orozco^b

^a Faculty of Chemical Sciences and Engineering, Baja California Autonomous University, Baja California, Mexico

^b Department of Metals, Division of Environmental Management and Technical Services, City of San Diego, United States

ARTICLE INFO

Keywords:

Amorphous silica
Adsorption agent
Water regeneration
Heavy metals
Geothermal central
Metal removal
Wastewater

ABSTRACT

An industrial wastewater regeneration treatment was successfully designed taking advantage of the amorphous silica adsorption properties, generated as an industrial waste in a geothermal power plant located in the city of Mexicali, Baja California. A tertiary wastewater process for the removal of heavy metals from a pre-treated galvanic industry effluent was designed by using a suspension-filtering system, employing previously purified amorphous silica (99.40% by weight) as an adsorbent of metal ions.

The use of the amorphous silica allows to eliminate monovalent and divalent metal ions; 61.19% of silver, 96.28% of Cadmium and up to 98% of zinc, copper, nickel and lead; present in a standard prepared sample solution and between 39.56% and 84.22% of nickel, copper and zinc in a pre - treated industrial sample, achieving a good effluent quality with optimal chemical-physical conditions for its use.

1. Introduction

The current and projected demand for water resources is increasing, due to growing urban, industrial and environmental needs, which is why it is necessary to search for solutions that allow the efficient decontamination of water for possible reuse in various activities [1–3]. The reclamation of urban and industrial wastewater is based on finding a proper integration of methods [4,5], materials and technologies to achieve a joint and positive incremental effect of water quality by the elimination of pollutants [6,7].

The application of reclaimed wastewater is very broad field that is influenced by not only on the technology used [8,9], but also on the differences in initial and final water quality while during its treatment, balancing at all times to have the greatest effectiveness and efficiency in terms of resources, energy, operating costs and installation and use of space [10].

On the other hand the wastewater reclamation process design depends in the pollutant physicochemical properties, toxicity, persistence, the amount of it, the matrix complexity and volume of water that we want to regenerate [11].

Is important to mention that the industries activities generate pollutants as unwanted byproducts, the range of such pollutants is wide ranging and they involve both organic and inorganic pollutants as pathogenic microbes, nutrients, substances that consume oxygen from water, heavy metals and persistent organic matter, as well as suspended solids and pesticides, which in some cases, come

* Correspondence to: Faculty of Chemical Sciences and Engineering, Baja California Autonomous University, Calzada Universidad #14418, Mesa De Otay Universidad, 22427 Tijuana, Baja California, Mexico.

E-mail address: gmiranda@uabc.edu.mx (O.G.M. Sandoval).

<https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.07.002>

Received 10 March 2018; Received in revised form 7 June 2018; Accepted 19 July 2018

2212-3717/ © 2018 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

from diffuse sources (not localized) [12,13].

The most common pollutants that we find in industry process wastewater are heavy metals cations: zinc, lead, cadmium, nickel silver and chromium [14]. These elements are considered very dangerous because they enter to the food chain through biogeochemical cycles and are usually accumulate in the muscle and fatty tissues [15,16]. Heavy metals are highly harmful, hazardous and persistent, in other words, they require long periods of time to degrade into less harmful compounds [17]; also they can travel long distances by air, water and soil. Because of this it is very hard to evaluate their environmental impact, and also is not easy to track their pollution origin [18].

Some of the most studied and common techniques for the heavy metal removal from water and wastewater are the adsorption and the absorption of cations in solids surfaces [19]; using solids with high porosity, small diameters and high cation exchange capacity as clay, zeolites, activated charcoal or silica gel [20,21].

One of the most studied adsorption agents is the amorphous silica; for example the patent US4349513 describes a process which comprises capturing the uranium and/or thorium from an industrial liquid by an amorphous silica precipitate formed by adding water glass to the liquid, recovering the captured metals by acid-treatment [22]; unlike the mentioned patent, in this study an industrial waste was selected as a re-generable adsorption agent material for the removal of heavy metals found in sewage.

The amorphous silica is a non-desired secondary product in the Cerro Prieto Geothermal Power Plant, located in the city of Mexicali, Baja California [23,24]. The silica is the main component of a solid that is deposited on the different pipelines; those that transport the water from the interior of the earth's crust to the surface and those that carry the condensed brine to the evaporation ponds at an average temperature of 100 °C [25,26].

This paper focuses on taking advantage of the amorphous silica adsorption properties for the study of the most favorable factors in standard prepare samples to approach simultaneous removal of different heavy metal ions as zinc, lead, cadmium, nickel, copper, silver and chromium from actual pre-treated industrial effluents. To the author's knowledge there is no previous experience in the usage of an industrial waste generated in a Geothermal Power Plant as adsorption agent and only a previous work has been found related to the integration of amorphous silica; although applied to the removal of Uranium and Thorium during the treatment of industrial wastewaters.

2. Materials and methods

2.1. Analytical techniques

Most of the analytical techniques used in this study are based on the standard methods for the examination of water and wastewater (22th edition); which is a joint publication of the American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF) [27].

Turbidity was measured using a LTC3000w La Motte turbidimeter, according to the 2130 B turbidity nephelometric method in the standard methods for the examination of water and wastewater.

Total chromium, copper, silver, lead, zinc, nickel and cadmium were measured using the atomic absorption spectroscopy by flame method (Thermo Elemental Solar S4) according to the Standard Methods of wastewater 3030E/3131 B. To evaluate the total metal concentration, samples were diluted to 2% (v/v) using nitric acid (2.0 normal) to ensure total solubility of the metals.

Methods 2540 D total suspended solid dried at 103–105 °C and 2540 C total dissolved solids dried at 180 °C from the standard methods for the examination of water and wastewater (22th edition) were used to analyze both suspended solids and dissolved solids.

Dissolved silica was measured using a hach spectrophotometer DR 2000 according to the 4500-SiO₂ D heteropoly blue method procedure of the Standard Methods for the examination of water and wastewater. Both pH and conductivity of samples were measured by the potentiometric 4500-H+ B electrometric method and the 2510 B method of the Standard Methods of wastewater using an Orion-Star plus Thermo scientific potentiometer.

The amorphous silica morphological analysis was made by using scanning electron microscopy (JEOL JSM-7600F) equipped with energy-dispersive spectroscopy (EDS) and an ultra-thin window (UTW) detector to examine the microstructure. The crystalline phase was characterized by using a X-Ray diffraction analyzer (XRD, Bruker 08 Advance) with Cu K α radiation.

2.2. Experimental setup

The metal ion removal test was carried out in a bench scale single compartment filtration – suspension reactor, equipped with a 4 l polyethylene mixing tank [suspension of 5 g of amorphous silica per batch] (see Fig. 1 - A) a coupled with a stirrer plate (Corning 6795-220 Stirring hot plate), an electric power head pump (Aqueon QuietFlow AQ2300) (see Fig. 1 - B). And also a glass soxhlet extractor device (usually used for oil and grease analysis) as a filter support [each packet filter with 5 g of amorphous silica/using 1 per batch] (see Fig. 1 - C).

2.3. Experimental procedure

Amorphous silica was sampled from the Cerro Prieto Geothermal Power Plant located in the city of Mexicali, Baja California. It was prepared and purified with an acid digestion extraction by using 2 mL of nitric acid - DI water [1:1] per gram of silica, stirring and heating at 95 $\pm$ 5 °C for 2 h, cooling down to 20 °C and washing vigorously with DI water.

Two liter size standard prepared samples with concentrations between 2 and 5 ppm of chromium, copper, silver, lead, zinc, nickel

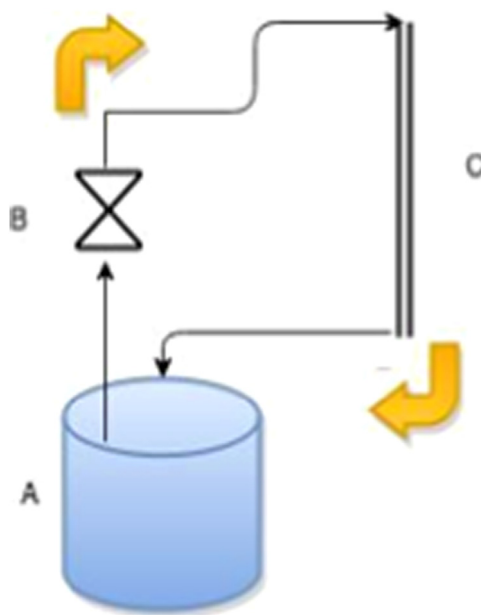


Fig. 1. Filtration –suspension experimental setup.

and cadmium were located in the adsorption reactor; the pH, conductivity and metals concentration were measured before adding 5 g of amorphous silica to the reactor; stirring the sample was necessary to create a homogenous suspension. Another 5 g of the adsorbent material were located (the amorphous silica was wrapped in a 10 μm cellulose filter) in the filter support (a glass soxhlet extractor device).

Each depuration test of standard prepared and wastewater samples was carried out for 2 h of recirculation through the filtration –suspension system; under standard conditions of temperature and pressure. The use of any preservation method (acids) was discarded in order to purely assess the efficiency of the technology studied. The average chemical composition of the samples is shown in the Tables 1 and 2. Operation conditions of every experiment are clearly described in the R&D section.

3. Results and discussion

An electron microscopy scan of a silica waste sample from the geothermic plant is shown in the Fig. 2a; the microstructures are mainly composed of Silica (SiO_2) particles and Sodium Chloride (NaCl).

The Fig. 2b shows the X-ray diffraction (XRD) pattern of the ceramic waste; amorphous silica was identified plus two additional soluble phases, in which ones the sodium chloride is the principal phase identified by SEM; and also potassium chloride is shown in a much lower intensity. Meanwhile in the Fig. 2c the X-ray diffraction (XRD) of the purified silica is shown, the analysis shows a salts free material.

The most favorable parameters for the metals removal were determined in a very simple matrix (standard prepared samples) where the suspended solids interferences between the amorphous silica and the metals were minimal. In other words the pollutant – adsorption agent interaction was arranged to be maximum. In the Table 3 are shown several variables tested as pH values, the adsorption method and the amount of amorphous silica used in each one of the experiments in order to identify which parameters are the most favorable in the heavy metals removal. Meanwhile the summary of results in parts per million (mg/L) for each one of the experiments according with the variation of factors is shown in the Table 4.

The intention of the first three experiments was to demonstrate the importance of pH in the efficiency of the treatment; since in the K1 experiment the pH was very low, the solubility of the metals is very high and the removal of the metals was less than 5%.

Table 1
Chemical average composition of laboratory prepared samples.

Composition	Concentration [mg/L]
Pb2+, Zn2+, Cr3+, Cu2+, Ag1+, Ni2+ & Cd2+	2
Total suspended solids	< 2.5
Total dissolved solids	70
Nitrate	30
Chloride	20

Note: The pH value varies depending on the conditions of each experiment.

Table 2
Chemical average composition of a pre-treated industrial wastewater sample.

Composition	Concentration [mg/L]
Zn ²⁺	5 mg/L
Pb ²⁺ , Cr ³⁺ , Ag ¹⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺	< 0.2 mg/L
Ni ²⁺	3 mg/L
Total suspended solids	400 mg/L
Total dissolved solids	24,000 mg/L
COD	850 mg/L

Note: The pH value for this particular sample was 7.21.

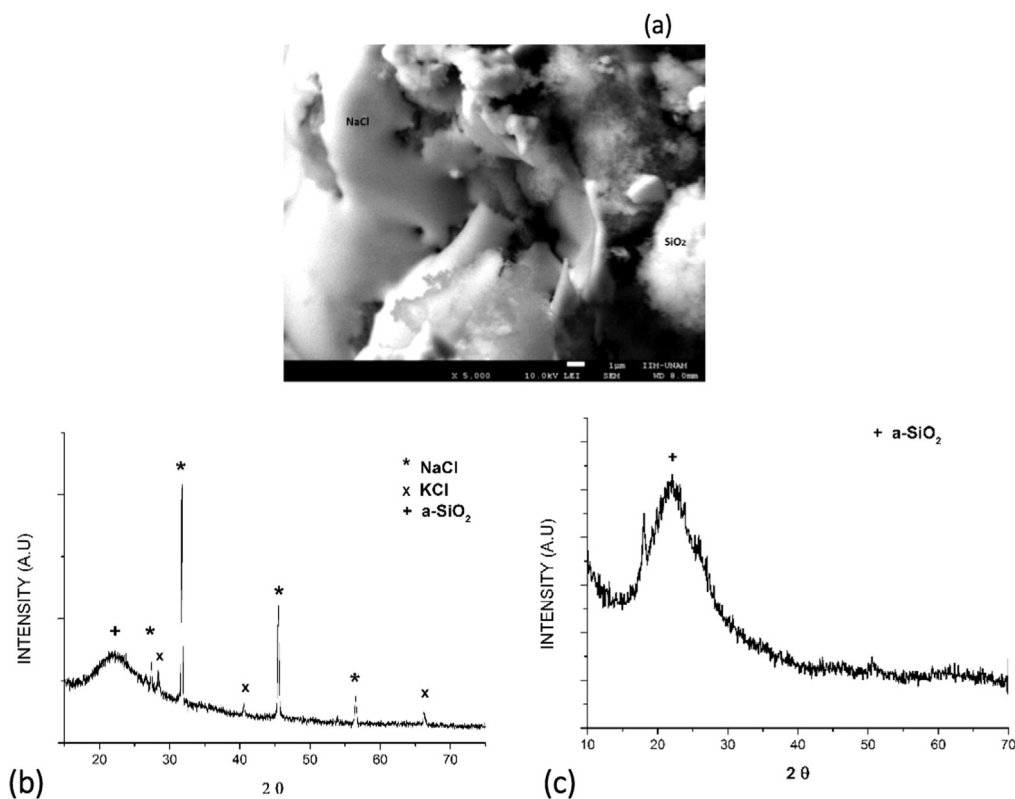


Fig. 2. (a) Scanning Electron Microphotograph (SEM) and (b) XRD Patterns of Silica Waste, (c) XRD Patterns of the purified silica.

Table 3

Comparison of the variables in each one of the experiments using laboratory prepared samples.

Experiment code	pH	SiO ₂ (g) used	T (°C)	Adsorption method
K/1	2.63	10.01	25	Silica filtration (without SiO ₂ suspension)
K/2	10.65	10.01	25	Silica filtration (without SiO ₂ suspension)
K/3	6.5	10.05	25	Silica filtration (without SiO ₂ suspension)
K/4	6.5	7.17	25	Silica filtration (without SiO ₂ suspension)
K/5	6.53	10.18	25	SiO ₂ suspension
K/6	6.56	10.24	25	Silica filtration and suspension
K/7	6.56	10.10	25	Silica filtration and suspension

Whereas when the pH was very high (about 11), the elimination of the metals was due to the precipitation of the metal hydroxides and not due to the action of the amorphous silica. According to the data shown in Table 4, the best results of these three experiments were obtained when the pH was adjusted to 6.5.

The experiments K/4 and K/5 showed that the effectiveness of the wastewater treatment is proportional to the amount of amorphous silica used as well as it shows that the comparison between filtration and suspension as adsorption methods. According with the experiment 7 data on Table 4, the filtration - suspension adsorption method allowed to eliminate around 85–95% of the

Table 4

Summary of results in parts per million (mg/L) for each one of the experiments according with the variation of factors such as pH, amount of silica used, temperature and adsorption method.

Metal	Time	Experiment 1	Experiment 2	Experiment 3	Experiment 4	Experiment 5	Experiment 6	Experiment 7
Zn	0	1.4701	1.2462	1.0889	1.2388	1.1772	1.1	0.9645
	5	1.5216	0.5897	1.0653	1.0456	0.7211	0.7027	0.1128
	30	1.5558	0.5211	0.8671	0.7432	0.6629	0.6874	0.0959
	60	1.5704	0.5071	0.4702	0.596	0.6588	0.6744	0.0546
	120	1.5866	0.4917	1.0884	0.5334	0.62	0.65	< 0.05
Pb	0	1.0999	0.9082	0.9656	0.9994	0.8339	0.7205	0.8199
	5	1.0315	0.4923	0.8004	0.7582	0.3359	0.468	< 0.1
	30	1.0564	0.4825	0.5234	0.423	0.2727	0.5017	< 0.1
	60	1.0705	0.4473	0.2977	0.3869	0.2724	0.4781	< 0.1
	120	1.0385	0.4753	0.667	0.2513	0.1639	0.4581	< 0.1
Cr	0	1.0773	1.0413	1.155	0.8811	0.9663	0.7105	0.8689
	5	1.0616	0.5544	1.0532	0.8066	0.2846	< 0.1	< 0.1
	30	1.0514	0.4886	0.6986	0.5809	0.2129	< 0.1	< 0.1
	60	1.0129	0.479	0.2788	0.374	0.21	< 0.1	< 0.1
	120	0.9915	0.4719	1.15	0.3182	0.1642	< 0.1	< 0.1
Ni	0	1.6855	1.4704	1.3719	1.4248	1.608	1.403	1.3409
	5	1.6191	0.7245	1.3719	1.2301	1.326	1.163	< 0.1
	30	1.5943	0.6169	1.2507	1.0092	1.2531	1.1235	< 0.1
	60	1.6133	0.6041	1.0525	0.9543	1.2361	1.1144	< 0.1
	120	1.6252	0.574	1.1517	0.8937	1.1896	1.113	< 0.1
Ag	0	0.3654	0.8728	0.4771	0.862	0.9732	0.8881	0.6416
	5	0.3901	0.5536	0.4771	0.7472	0.9439	0.7803	0.2842
	30	0.4722	0.4849	0.3953	0.6953	0.9424	0.7036	0.2685
	60	0.5064	0.469	0.282	0.6386	0.9383	0.6228	0.2356
	120	0.4488	0.4751	0.4055	0.625	0.9286	0.5271	0.249
Cu	0	1.0774	0.9754	0.82	0.9041	0.8922	0.701	0.8368
	5	1.0543	0.5373	0.7168	0.7634	0.3059	< 0.1	< 0.1
	30	1.0611	0.5032	0.5142	0.4593	0.247	< 0.1	< 0.1
	60	1.0652	0.4884	0.2396	0.3519	0.2365	< 0.1	< 0.1
	120	1.0646	0.4727	0.82	0.2822	0.2019	< 0.1	< 0.1
Cd	0	1.2461	1.0931	1.0474	1.1269	1.1147	1.0192	1.0809
	5	1.2165	0.5678	1.0474	0.9944	0.9908	1.0732	< 0.05
	30	1.2043	0.5164	0.9952	0.9108	0.9863	1.0131	< 0.05
	60	1.2135	0.4988	0.8281	0.8451	0.9844	1.0216	< 0.05
	120	1.2285	0.4757	0.8536	0.8121	0.9797	1.0066	< 0.05

heavy metals from the laboratory prepared samples (except for silver which was only removed in 61%); whereby this procedure was the most effective for the elimination of contaminants.

A clear view of the correlation between the concentration of the cations in parts per million (mg/L) and the operation time (min) is shown in the Fig. 3(a–g); the comparison between charts, shows that the adjustment of the variables that favored in greater proportion the elimination of metallic particles were: a pH value of 6.5 for the operation procedure, a time of exposure to the treatment of 30 min at room temperature and the use of an adsorption method based in the amorphous silica suspension and filtration.

The treatment scope compression lies in the processing of data that relate the variation of the removal of metal ions with respect to the treatment time in each of the experiments cited in Table 4, this data was plotted with linear magnitudes (Fig. 3); allowing to appreciate in a clear and simple way the treatment removal tendency of each experimentation.

However, a logarithmic representation of all the data facilitates the determination of a theoretical constant of the metals removal per time unit. This allows an appropriate interpretation and comparison of the results. Using all the data presented in the Table 4; an exponential equation was calculated for each one of the experiments described in the Table 3, such as the one described below:

$$Y = ne^{kX}$$

where: Y = Pollutant concentration in logarithmic scale (metals in the sample), n = Metallic initial concentration (cut in abscissas), k = Efficiency Constant (potentials of removal capacity p [M⁺] being the removal of metals in the sample in time), X = Experiment time (minutes)

Being a negative value indicates the removal of a specific metal and a positive K value means there wasn't a metal elimination from the aqueous matrix. The Table 5 shows all of the potentials of removal capacity p [M⁺] considering each of the variables stipulated during the experimental tests.

The value shown in the Table 5 for the zinc removal potential in the experiment 5 (conditions: pH = 6.53, using 10.1807 g of amorphous silica at temperature 25 °C with suspension as adsorption method) is -3.42×10^{-3} , which means that 0.00342 mg of zinc were eliminated from the wastewater sample (artificially prepared) for each minute of treatment.

Therefore, the comparison between the pollutant removal potentials for each one of the experiments is a tool that makes it easier

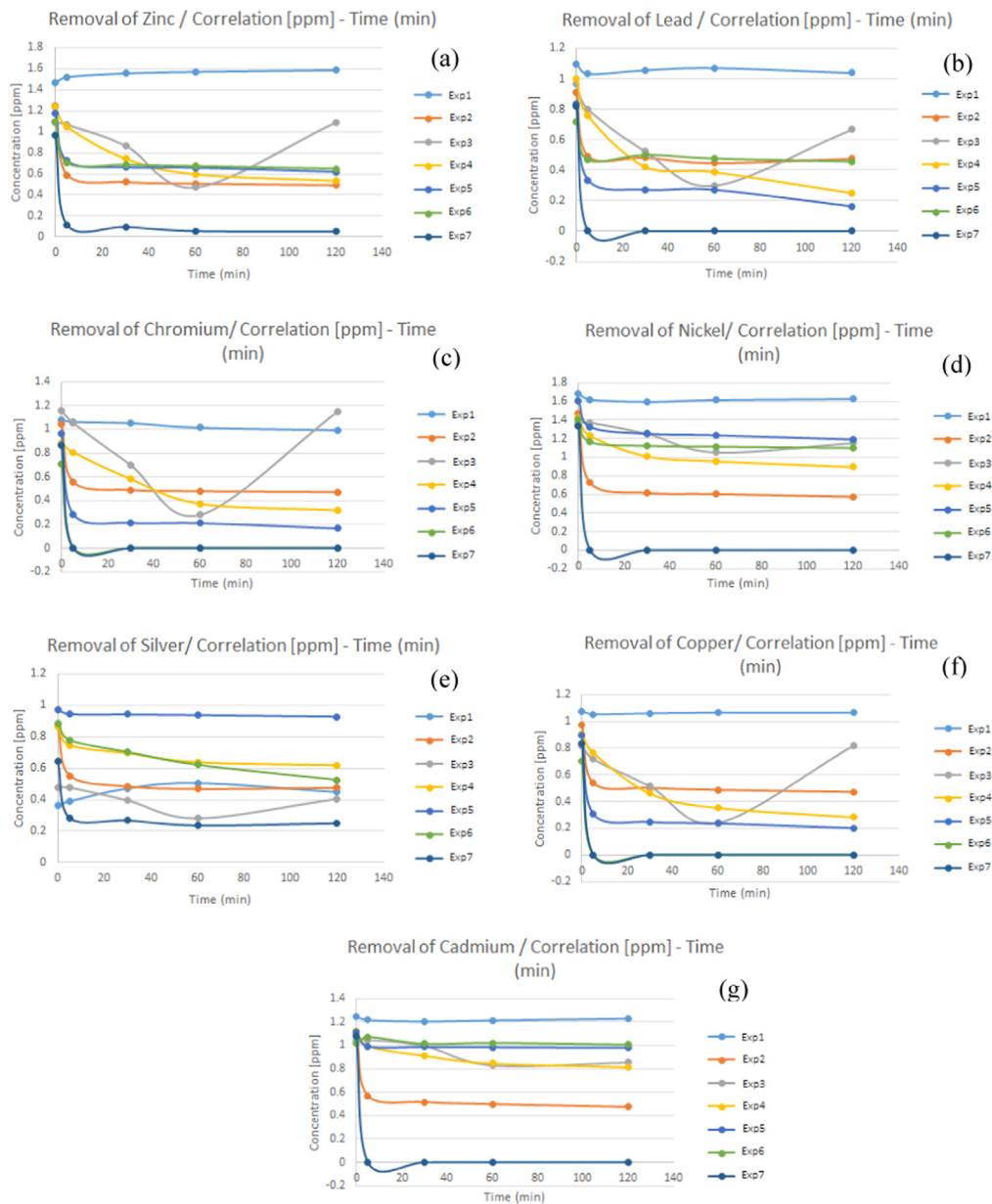


Fig. 3. Correlation between the concentration of zinc (a), lead (b), chromium (c), nickel (d), silver (e), copper (f) and cadmium (g) in parts per million (mg/L) and the time (min); according with the variables of each one of the experiments.

Table 5

Comparison of the removal potentials in each one of the experiments using laboratory prepared samples.

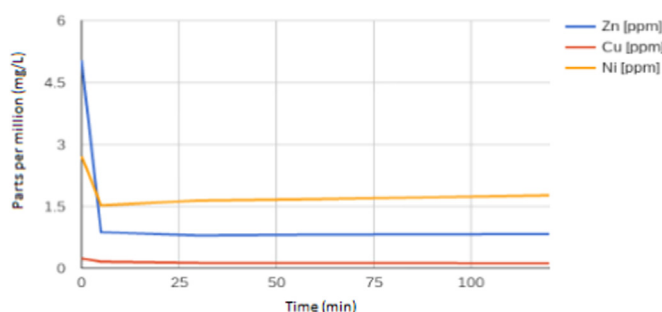
Metal	p [M ⁺] /1	p [M ⁺] /2	p [M ⁺] /3	p [M ⁺] /4	p [M ⁺] /5	p [M ⁺] /6	p [M ⁺] /7
Zn	1.19 ⁻⁰³	− 4.87 ⁻⁰³	− 0.014	− 5.43 ⁻⁰³	− 3.42 ⁻⁰³	− 7.44 ⁻⁰⁴	− 0.031
Pb	− 1.98 ⁻⁰⁴	− 3.14 ⁻⁰³	− 0.019	− 8.61 ⁻⁰³	− 9.84 ⁻⁰³	− 3.98 ⁻⁰⁴	ND*
Cd	− 1.95 ⁻⁰⁵	− 4.42 ⁻⁰³	− 3.90 ⁻⁰³	− 4.15 ⁻⁰³	− 6.18 ⁻⁰⁴	− 4.05 ⁻⁰⁴	− 0.035
Ni	− 1.34 ⁻⁰⁴	− 5.10 ⁻⁰³	− 4.49 ⁻⁰³	− 2.45 ⁻⁰³	− 1.76 ⁻⁰³	− 7.60 ⁻⁰⁴	− 0.02
Cu	− 9.51 ⁻⁰⁶	− 3.75 ⁻⁰³	− 0.02	− 7.97 ⁻⁰³	− 8.22 ⁻⁰³	− 5.63 ⁻⁰³	ND*
Ag	1.61 ⁻⁰³	− 3.35 ⁻⁰³	− 8.92 ⁻⁰³	− 4.20 ⁻⁰³	− 2.74 ⁻⁰⁴	− 3.95 ⁻⁰³	− 4.92 ⁻⁰³
Cr	− 6.78 ⁻⁰⁴	− 4.17 ⁻⁰³	− 0.023	− 7.96 ⁻⁰³	− 9.94 ⁻⁰³	0.014	ND*

(K) = mg of metal pollutant removed per time unit (minutes).

Table 6

Comparison of the sorption capacity (mg/g) of the amorphous silica in each one of the experiments using laboratory prepared samples.

Metal	Experiment 1	Experiment 2	Experiment 3	Experiment 4	Experiment 5	Experiment 6	Experiment 7
Zinc	< 0.01	0.08	< 0.01	0.10	0.05	0.04	0.09
Lead	0.01	0.04	0.03	0.10	0.07	0.03	0.07
Chromium	0.01	0.06	0.00	0.08	0.08	0.06	0.08
Nickel	0.01	0.09	0.02	0.07	0.04	0.03	0.12
Silver	< 0.01	0.04	0.01	0.03	0.00	0.04	0.04
Copper	< 0.01	0.05	< 0.01	0.09	0.07	0.06	0.07
Cadmium	< 0.01	0.06	0.02	0.04	0.01	< 0.01	0.10

**Fig. 4.** Metal removal for a galvanizing industry matrix sample with a pH = 7.21 using silica filtration and suspension as adsorption method at 25 °C.

to appreciate which of the selected variables make the treatment a more effective system.

The sorption capacity of the amorphous silica in each one of the experiments using laboratory prepared samples is shown in the Table 6, this information allows to calculate how many grams of amorphous silica are necessary to remove a specific amount of heavy metals.

For example, for a sample with a concentration of 1.2 mg per liter of nickel, it would be necessary to use 10 g of amorphous silica to achieve its total removal under the conditions used in experiment number 7 (conditions: pH = 6.56 at temperature 25 °C with Silica filtration and suspension as adsorption method).

Based on the experimental data presented in the Tables 3–6, the best removal effectiveness was achieved in the experiment 7; by using 10 g of amorphous silica (5 g of amorphous silica in a homogenous suspension and another 5 g of the adsorbent material wrapped in a filter), at a neutral pH and a temperature of 25 °C for 30 min.

Once determined the most favorable variables for the metal removal in standard prepared samples it was important to test the wastewater treatment system in a real matrix sample, for that reason a pre - treated wastewater (its composition is shown in the Table 2) sample was taken from a galvanic industry.

By using the metal removal treatment setup described in the Section 2.3; the silica treatment was capable to eliminate 84.22% of Zinc, 39.53% of Nickel and 47.93% of Copper; the results obtained are shown in the chart 8 (Fig. 4).

4. Conclusions

The regeneration of urban and industrial wastewater is based on finding the proper integration of methods, materials and technologies that achieve a joint and positive effect in the increment of the water quality by the elimination of pollutants.

A highly feasible solution was tested by using as an adsorption agent an industrial waste coming from the geothermal process of the Cerro Prieto plant in Mexicali, BC, which does not really have any application and goes directly to confinement in the evaporation ponds.

There is no previous experience in the usage of an industrial waste generated in a Geothermal Power Plant as adsorption agent; through the purification of this material a profitable option can be constituted for the treatment of industrial wastewater with the purpose of diminishing economically, effectively the concentration of heavy metals.

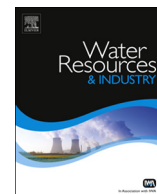
The use of the amorphous silica allowed to eliminate monovalent and divalent metal ions for laboratory prepared samples; the percentages of heavy metals removed were 60% of silver, 96% of cadmium and up to 98% of zinc, copper, nickel and lead.

For industrial matrices the proposed adsorption method was capable to eliminate around 40–80% of heavy metals as Zinc, Nickel and Copper; the quality of the obtained water represents an economic and environmental advantage.

References

- [1] James Crook, Rao Y. Surampalli, Water reclamation and reuse criteria in the U.S. Water Sci. Technol. 33 (1996) 451–462, [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00448-9](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00448-9).

- [2] Glen T. Daigger, Evolving urban water and residuals management paradigms: water reclamation and reuse, decentralization, and resource recovery, *Water Environ. Res.* 81 (2009) 809–823, <https://doi.org/10.2175/106143009X425898>.
- [3] S. Surendran, A.D. Wheatley, Grey-water reclamation for non-potable Re-use. *Water and environment, Promot. Sustain. Solut.* 12 (1998) 406–413, <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.1998.tb00209.x>.
- [4] D. Bixio, C. Thoeye, T. Wintgens, A. Ravazzini, V. Miska, M. Muston, H. Chikurel, A. Aharoni, D. Joksimovic, T. Melinb, Water reclamation and reuse: implementation and management issues, *Desalination* 218 (2008) 13–23, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.039>.
- [5] Manuel Rodrigo, Salvador Cotillas, Javier Llanos, Oscar Miranda, Gerardo Diaz, Coupling UV irradiation and electro-coagulation for reclamation of urban wastewater, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 396–403, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.037>.
- [6] D.P.L. Rousseau, E. Lesage, A. Story, P.A. Vanrolleghem, N. Pauwc, Constructed wetlands for water reclamation, *Desalination* 218 (2008) 181–189, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.09.034>.
- [7] Marcos Von Sperling, *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal. Biological Wastewater Treatment Series Volume I Department of Sanitary and Environmental Engineering; Federal University of Minas Gerais, IWA Publishing, Brazil, 2007*, pp. 3–28.
- [8] Carlos A. Martínez-Huitle, Leonardo S. Andrade, Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances, *Sci-cielo. Quim. Nova* 34 (5) (2011) 850–858, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000500021>.
- [9] Petrus L. du Pisani, Direct reclamation of potable water at Windhoek's Goreangab reclamation plant, *Desalination* 188 (2006) 79–88, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.104>.
- [10] Nicholas Cheremisinoff, *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Butterworth Heinemann, 2002, pp. 6–56.
- [11] Wenzel Henrik, Hans Henrik Knudsen, Gert Holm Kristensen, JohnHansen, Reclamation and reuse of process water from reactive dyeing of cotton, *Desalination* 106 (1996) 195–203, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(96\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(96)00109-9).
- [12] C. Guéguen, R. Gilbin, M. Pardos, J. Dominik, Water toxicity and metal contamination assessment of a polluted river: the Upper Vistula River (Poland), *Appl. Geochem.* 19 (2004) 153–162, [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00110-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00110-0).
- [13] Surindra Suthar, Arvind Nema, Mayuri Chabukdhara, Sanjay Gupta, Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: impact of industrial and urban discharges, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1088–1095, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.109>.
- [14] Vivek P. Utgikar, Navendu Chaudhary, Arthur Koeniger, Henry H. Tabak, John R. Haines, Rakesh Govind, Toxicity of metals and metals mixtures: analysis of concentration and time dependence for zinc and copper, *Water Res.* 38 (2004) 3651–3658, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.05.022>.
- [15] Mustafa Tüzén, Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Food Chem.* 80 (2003) 119–123, [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00264-9](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00264-9).
- [16] José Usero, Carmen Izquierdo, José Morillo, Ignacio Gracia, Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* and *Liza aurata*) from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain, *Environ. Int.* 29 (2004) 949–956, [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00061-8](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00061-8).
- [17] Benoit Ferrari, Nicklas Paxéus, Roberto LoGiudice, Antonino Pollio, Jeanne Garric, Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55 (2003) 359–370, [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(02\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(02)00082-9).
- [18] Shuiping Cheng, Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (2003) 192–198, <https://doi.org/10.1065/espr2002.11.141.1>.
- [19] M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks, Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, *Sep. Sci. Technol.* 25 (13–15) (1990) 1555–1569, <https://doi.org/10.1080/01496399008050409>.
- [20] Su-Hsia Lin, Ruey-Shin Juang, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 315–326, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00026-2).
- [21] P.A. Brown, S.A. Gill, S.J. Allen, Metal removal from wastewater using peat, *Water Res.* 34 (2000) 3907–3916, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00152-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00152-4).
- [22] Shoji Ishiwata, Yasuo Kuroda, Shoichi Tanaka, Tsuneo Watanabe, Shinichi Hasegawa, Process for recovering uranium and/or thorium from a liquid containing uranium and/or thorium. United States Patent [US4349513A], 1982.
- [23] G.C. Díaz Trujillo, Caracterización y purificación del residuo de sílice de la central geotérmica de Cerro Prieto (Baja California, México). Su aplicación a la producción de materiales vítreos y cerámicos, 1994.
- [24] G.C. Díaz Trujillo, R. Ruiz, M.P. Haro Vazquez, E.G. Carrillo Cedilla, F.T. Wakida, M.E. Zayas Saucedo, Inorganic galvanic waste added to glass-ceramic affects crystallization process, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 87 (6) (2008) 9201–9203.
- [25] Hector Espinosa, Federico Moossek. El pozo M-3 del Campo Geotérmico del Cerro Prieto, B. C, México. Boletín de la asociación mexicana de geólogos petroleros Vol. XVI. Núms. 7-8. Recuperado el día: 10/18/2017. URL: <http://archivos.datapages.com/data/amgp/pdf-content/1964/1964_Jul_Ago_03_X.html>.
- [26] D. Valenzuela, C. Diaz, M. Avalos-Borja, Sinterization of doping mullite with rare earths using a silica rich residue from a geothermal power plant, *Eng. Mater. vols.* 132–136, (1997) 1862–1865 (European Ceramic Society).
- [27] Eugene Rice, Rodger Baird, Andrew Eaton, Lenore Clesceri, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed., American Public Health association. American Water Works Association. Water Environment Federation, 2012.



Modified amorphous silica from a geothermal central as a metal adsorption agent for the regeneration of wastewater

Oscar Gustavo Miranda Sandoval^{a,*}, Alma Elia Leal Orozco^b, Sandra Valenzuela^b, Gerardo Cesar Díaz Trujillo^a

^a Faculty of chemical sciences and engineering, Baja California Autonomous University, Baja California, Mexico

^b Metals department, Division of Environmental Management and Technical Services, City of San Diego, United States

ARTICLE INFO

Keywords:

Amorphous silica
Adsorption agent
Water regeneration
Heavy metals
Geothermal central
Metal removal
Wastewater
Sol – gel reaction

ABSTRACT

A wastewater regeneration treatment was successfully designed by using modified amorphous silica as an adsorption agent, this ceramic material is generated as an industrial waste in a geothermal power plant located in the City of Mexicali, Baja California.

A tertiary wastewater process for the removal of heavy metals from wastewater was designed by modifying purified amorphous silica (99.40% by weight) with low cost reagents as urea and sodium carbonate in a sol – gel reaction.

The wastewater treatment with the urea modification allowed to eliminate 40% of chromium and zinc, 70% of nickel, 60% of copper and 90% of lead; while the carbonate modification allowed to remove 30% of nickel, 70 – 80% of chromium and copper and over 90% of aluminum and zinc; achieving a good effluent quality with optimal chemical-physical conditions for its re-use.

1. Introduction

The current and projected demand for water resources is increasing; due to growing urban, industrial and environmental needs, making necessary to search for solutions to efficiently decontaminate water for possible reuse in various activities [1–3]. The reclamation of urban and industrial wastewater is based on finding a proper integration of methods [4,5], materials and technologies to achieve a joint and positive incremental effect of water quality by the elimination of pollutants [6,7].

The application of reclaimed wastewater is a very broad field influenced not only by the technology arena [8,9], but by the increasing water quality while during its treatment, while always balancing resources, energy, operating costs and installation and use of space to obtain the grates effectiveness and efficiency [10].

On the other hand the wastewater reclamation process design depends in the pollutant physicochemical properties, toxicity, persistence, its amount, matrix complexity and volume of water that to regenerate [11].

It is important to mention that the industries activities generates unwanted pollutants byproducts. The extent of such pollutants is wide, involving both organic and inorganic pollutants as pathogenic microbes, nutrients, oxygen consuming substances from water, heavy metals, persistent organic matter, pesticides as well as suspended solids, which in some cases, come from diffuse sources or not localized [12,13].

* Correspondence to: Faculty of Chemical Sciences and Engineering, Baja California Autonomous University, Calzada Universidad #14418, Mesa De Otay Universidad, 22427 Tijuana, Baja California, Mexico.

E-mail address: gmiranda@uabc.edu.mx (O.G.M. Sandoval).

<https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.100105>

Received 25 September 2018; Received in revised form 1 December 2018; Accepted 17 December 2018
2212-3717/ © 2018 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

The most common pollutants that we find in wastewaters from industry process are heavy metals cations: zinc, lead, cadmium, nickel silver and chromium [14]. These elements are considered very dangerous because they enter to the food chain through biogeochemical cycles and usually accumulate in the muscle and fatty tissues [15,16]. Heavy metals are highly harmful and hazardous; they are also classified as persistent, because they require long periods of time to degrade into less harmful compounds [17]; The fact that metals can travel long distances by air, water or soil, makes it very hard to evaluate their environmental impact, as well as to track their pollution origin [18].

Some of the most studied and common techniques for heavy metals removal from water and wastewater are the adsorption and the absorption of cations in solids surfaces [19]; using solids with high porosity, small diameters and high cation exchange capacity as clay, zeolites, activated charcoal or silica gel [20,21].

One of the most studied adsorption agents is the amorphous silica; for example the patent US4349513 describes a process which comprises capturing the uranium and/or thorium from an industrial liquid by an amorphous silica precipitate formed by adding water glass to the liquid, recovering the captured metals by acid-treatment [22].

Unlike the mentioned patent, in this study a ceramic waste was selected as a re - generable adsorption agent material for the removal of heavy metals found in sewage.

The amorphous silica used in this study, is a non-desired secondary product in the Cerro Prieto Geothermal Power Plant, located in the city of Mexicali, Baja California [23,24]. The silica is the main component of a solid that is deposited on the different pipelines; that transport the water from the interior of the earth's crust to the surface and carry the condensed brine to the evaporation ponds at an average temperature of 100 °C [25,26].

This paper focuses on how to take advantage of the amorphous silica after surface modification using several low cost compounds as a way to increase its absorbent properties. Comparison studies were performed to identify the most favorable conditions in artificially prepared samples to approach simultaneous removal of different metals as zinc, lead, chromium, nickel and copper from actual treated industrial wastewaters. To the author's knowledge there is no previous experience in the usage of a modified industrial waste generated in a Geothermal Power Plant as a metal adsorption agent. On the other hand, there are several studies on the modification of silica gel with siloxanes and amine-functionalized mesoporous silica [27–33] for the removal of metals from wastewater, but none of the above consider the use of amorphous silica obtained as an industrial waste.

2. Materials and methods

2.1. Analytical techniques

Most of the analytical techniques used in this study are based on the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (22th edition); which is a joint publication of the American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF) [34].

Turbidity was measured using a LTC3000w La Motte turbidimeter, according to the 2130 B turbidity nephelometric method in the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Total metals including silica were measured using the inductively coupled plasma mass spectrometry analysis (Perkin Elmer NexION 300x) according to the EPA 200.8 and to the Standard Methods of wastewater 3125. To evaluate the total metal concentration, samples were diluted to 1% (v/v) using 2 N HNO₃: HCl to ensure total solubility of the metal.

The Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (22th edition) was used to analyze both suspended solids and dissolved solids; by the methods 2540 D, total suspended solid dried at 103–105 °C, and the 2540 C, total dissolved solids dried at 180 °C.

Both, pH and conductivity of samples were measured by using an Orion –Star plus Thermo scientific potentiometer; the 4500-H + B electrometric method and the 2510 B method of the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater were used.

The amorphous silica morphological analysis was made by using scanning electron microscopy (JEOL JSM-7600F) equipped with energy- dispersive spectroscopy (EDS) and an ultra- thin window (UTW) detector to examine the microstructure. The crystalline phase was characterized by using a X- Ray diffraction analyzer (XRD, Bruker 08 Advance) with Cu K α radiation. The qualitative peak identification of the amorphous silica modifications were measured using an infrared spectroscopy analyzer Thermo scientific Nicolet iS5.

2.2. Experimental setup

The modified amorphous silica was prepared by using a Mettler Toledo Analytical Balance (Model MS304S) and glass beakers with magnetic stirrer as reactors. The mixing was carried out with a fisher stirring plate (Model 120MR).

In addition a Thermo Scientific Barnstead E-pure Model D641 was used to obtain deionized water for all the samples preparation; also a Thermo Scientific Sorvall Legend X1 centrifuge and a Fisher Scientific Isotemp standard oven 600; were used to proceed with the amorphous silica washing procedure.

Bench-scale depuration tests of laboratory prepared and wastewater samples were carried out in a Burrel model 75 wrist action shaker by creating a suspension system with the adsorption agent under standard conditions of temperature and pressure.

Table 1
Modifier agents used per gram of amorphous silica.

Modifier agents	Concentration / SiO ₂ g
Fluorhydric acid 48%	2, 10, 25% w/w
Ammonium hydroxide 30%	15 mL
Urea	10 g
Sodium Carbonate	1–5 g
Glycol ethylene 96%	10 mL
Glycerol 99.5%	15 mL
Pirana solution*	10 mL
Ethyltriethoxysilane 96%	5.0 mL

** Dried weights.

* Piranha solution: mixture of sulfuric acid (H₂SO₄) and hydrogen peroxide (H₂O₂) [4:1].

2.3. Experimental procedure

The Amorphous silica was sampled from the Cerro Prieto Geothermal Power Plant located in the city of Mexicali, Baja California; prepared - purified with an acid digestion extraction with 0.5:1 mL of nitric acid: hydrochloric acid per gram of silica, stirring and heating at $95 \pm 5^\circ\text{C}$ for at least 2 h, cooling down and washing vigorously with DI water.

The modified amorphous silica was prepared by sol–gel process; mixing the modifier agent (see the used amounts in the Table 1 / all the agents were dissolved before the silica was added to the mix) and 1 g of the previously purified amorphous silica in 50 mL of a 1:1 methanol / DI water solution at 250 rpm for 24 h at 40°C

The silica – modifier agent mix was transferred to a 50 mL centrifuge tube and centrifuged at 1500 rpm for 20 min. The liquid was discarded and the modified amorphous silica was washed with DI water and mixed using a wrist action shaker for 5 min; this procedure was repeated 10 times. After the modification process the amorphous silica was dried in an oven at 60°C

The metal ion removal test was carried out by weighting between 0.2 g and 1 g of the dried modified amorphous silica (the amount was selected depending on the experiment variables) and mixing it with 50 milliliters of the artificially prepared / wastewater sample (the samples composition is shown in Tables 2 and 3) in a wrist action shaker for 15 min, using digestion vessels with certificate of volume accuracy and metal background.

The bench-scale depuration tests of laboratory prepared and wastewater samples were carried out under standard conditions of temperature and pressure. The use of any preservation method was discarded in order to purely assess the efficiency of the technology studied. The average chemical composition of the samples is shown in the Table 2 and 3. Operation conditions of every experiment are clearly described in the R&D section.

3. Results and discussion

The electron microscopy scan of a silica waste sample from the geothermic plant showed microstructures mainly composed of Silica (SiO₂) particles and Sodium Chloride (NaCl).

In addition in the X-ray diffraction (XRD) pattern of the ceramic waste; were identified two additional soluble phases, in which ones the sodium chloride is the principal phase identified by SEM; and also potassium chloride is shown in a much lower intensity. Meanwhile in the X-ray diffraction (XRD) of the purified silica showed a salts free material [35].

The acid digestion liquid from the amorphous silica preparation – purification process was analyzed by using ICP – MS (according to the EPA 200.8, the 3125 method of the Standard Methods of wastewater, the EPA SW846 method 3050B and EPA SW846 method 6010 C.) The percent of metal composition (% w/w) in 1 g of silica waste sample coming from the geothermal process of the Cerro Prieto plant in Mexicali, BC is shown in the Table 4.

The most efficient silica modifications for the metals removal were determined by testing a very simple matrix (laboratory prepared standard samples); where the suspended solids interferences between the amorphous silica and the metals were minimal. In other words, the pollutant – adsorption agent interaction was arranged to be maximum.

The results in parts per billion (µg/L) and the removal percentage of copper, lead and zinc for each one of the amorphous silica

Table 2
Composition of artificially prepared samples.

Composition	Concentration
Testing absorption agents [Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cu ⁺²]	1000 µg/L
Adsorption curves* [Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cu ⁺²]	Variable = 0.55–52 µg
Total suspended solids	< 2.5 mg/L
Total dissolved solids	≈ 100 mg/L
pH	6.80

Table 3
Composition of effluent and influent samples.

Composition	Concentration
[Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ & Cd ²⁺ , Al ³⁺ , V ²⁺ , Ba ²⁺]	Variable = 0.1–1000 µg/L
Total suspended solids	20–800 mg/L
Total dissolved solids	2000–10,000 mg/L
pH	6.5–7.5

Table 4
Impurities in 1 g of raw amorphous silica.

Metal	(%w/w)	Metal	(%w/w)
Be	1.1E-06	Se	6.7E-07
Cr	1.6E-04	Tl	1.9E-07
Cu	9.5E-04	V	1.3E-04
Cd	9.6E-06	Co	3.3E-06
Hg	6.6E-06	Mo	6.7E-07
B	3.8E-04	Pb	3.9E-04
Fe	4.7E-02	Zn	1.1E-03
As	6.4E-05	Ni	3.9E-05
Sb	2.8E-05	Ag	4.4E-04
Al	3.1E-02	Ba	9.3E-05
Mn	4.3E-04		

modifications (using the amounts of the modifier agents shown in the Table 1) against the use of the amorphous silica without modifications are shown in the Table 5.

To facilitate the selection of the most efficient amorphous silica modifications, all the data showed in the Table 5 is presented in a chart in the Fig. 1. The comparison between the removal percentage of the silica modifications and the previously purified amorphous silica (without a modification) allows to view that the carbonates and the urea are by far the best agents for the heavy metal removal.

The characterization of each one of the amorphous silica can provide valuable information for the experimental assays interpretation; for this reason the Table 6 and the Fig. 2 show the potential Z (mV) comparison between the purified amorphous silica (without modification) and all the modification assays. The absorption agents with the highest values (negative) of potential Z were the urea (-40.0 mV) and sodium carbonate (-65.2 mV) modifications.

Based in the acquired data the urea and the carbonate modifications were selected as the most effective options for the heavy metal removal at a low cost.

The electron microscopy scans for both modifications are shown in the Fig. 4a, c; independently of the modifying agent used, the microstructures are mainly composed of Amorphous Silica (SiO₂) particles (Fig. 3).

The X-ray diffraction (XRD) patterns for the urea and carbonate modifications, are shown in the Fig. 4b, d; only amorphous phases were identified in both materials.

In addition the correlation between the percent removal and the total amount (µg) of heavy metals in standard prepared samples was tested for each one of the selected amorphous silica modifications (sodium carbonate and urea); the removal tendency of these experiments are shown in the Figs. 4 and 5.

As the Table 7 and 8 show, the treatment efficiency decreases when the amount of the heavy metals increase; amounts in the range of 0.55–52.87 µg of zinc, lead and copper were individually treated with the adsorption agents. A total of 0.1 g of the silica – carbonate modification were capable to remove more than half the concentration of the heavy metals; meanwhile between 35% and 70% of the heavy metals were removed by using the silica – urea agent in artificially prepared samples when an amount of 9.35 µg

Table 5
Summary of results for the amorphous silica modifications using standard prepared samples.

Amorphous silica modification	% Removal Cu	% Removal Pb	% Removal Zn
Silica (without modification)	15.32	27.86	– 0.11
Sodium Carbonate (1 g)	93.83	90.48	98.26
Sodium Carbonate (5 g)	51.27	90.56	99.14
Ethyltriethoxysilane 96%	3.54	16.70	– 0.09
Potassium Carbonate (1 g)	77.16	73.67	97.14
Piranha solution*	17.21	10.60	5.48
Urea	9.81	54.14	32.60
Glycol ethylene 96%	14.58	27.50	16.09
Ammonium hydroxide 30%	17.95	10.48	2.65
Glycerol 99.5%	19.07	38.13	21.86
Fluorhydric acid 48%	12.90	4.80	6.18

Metal removal according to the silica modification

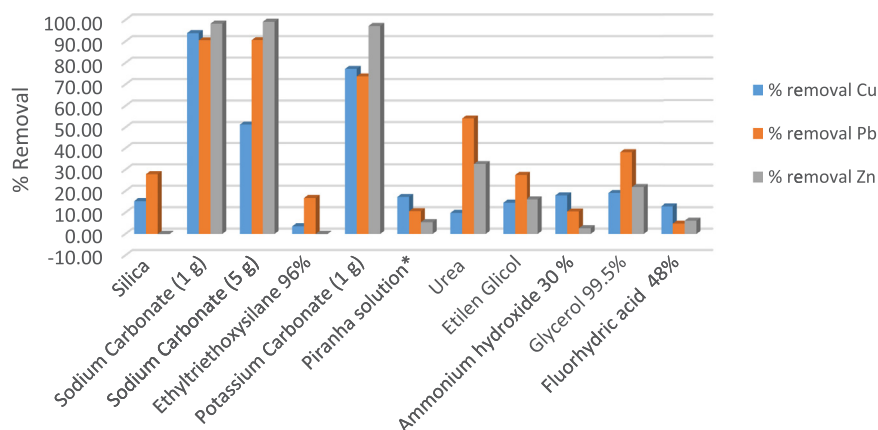


Fig. 1. Comparison between the percent of metal removal for each amorphous silica modification against the purified amorphous silica (without a modification).

Table 6

Potential Z comparison of each amorphous silica modification.

Silica modification	Z Potential (mV)
Silica (without modification)	– 20.5
Fluorhydric acid 2% w/w	– 10.1
Fluorhydric acid 10% w/w	– 4.49
Fluorhydric acid 25% w/w	– 3.33
Fluorhydric acid Eq% w/w	– 4.18
Ammonium hydroxide	– 12.7
Urea	– 40.0
Glycol ethylene 96%	– 12.6
Glycerol 99.5%	– 25
Sodium Carbonate	– 65.2
Piranha solution	– 12.3
Ethyltriethoxysilane 96%	– 15.6

Potential Z of each one of the amorphous silica modifications

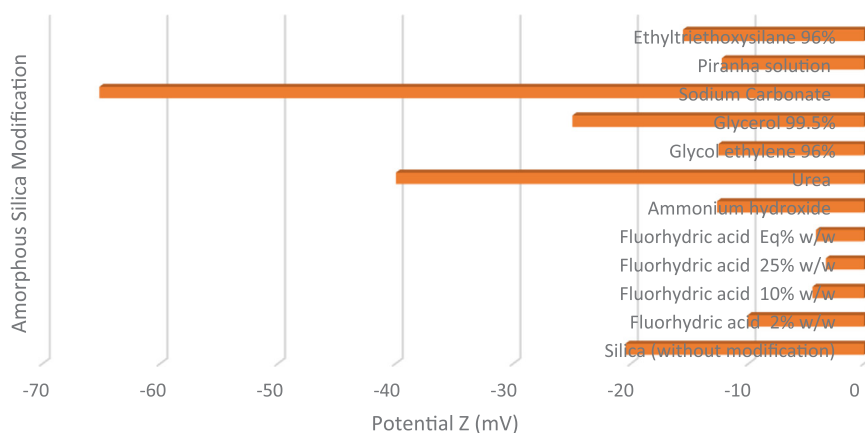


Fig. 2. Potential Z comparison of each one of the amorphous silica modifications against the purified amorphous silica (without a modification).

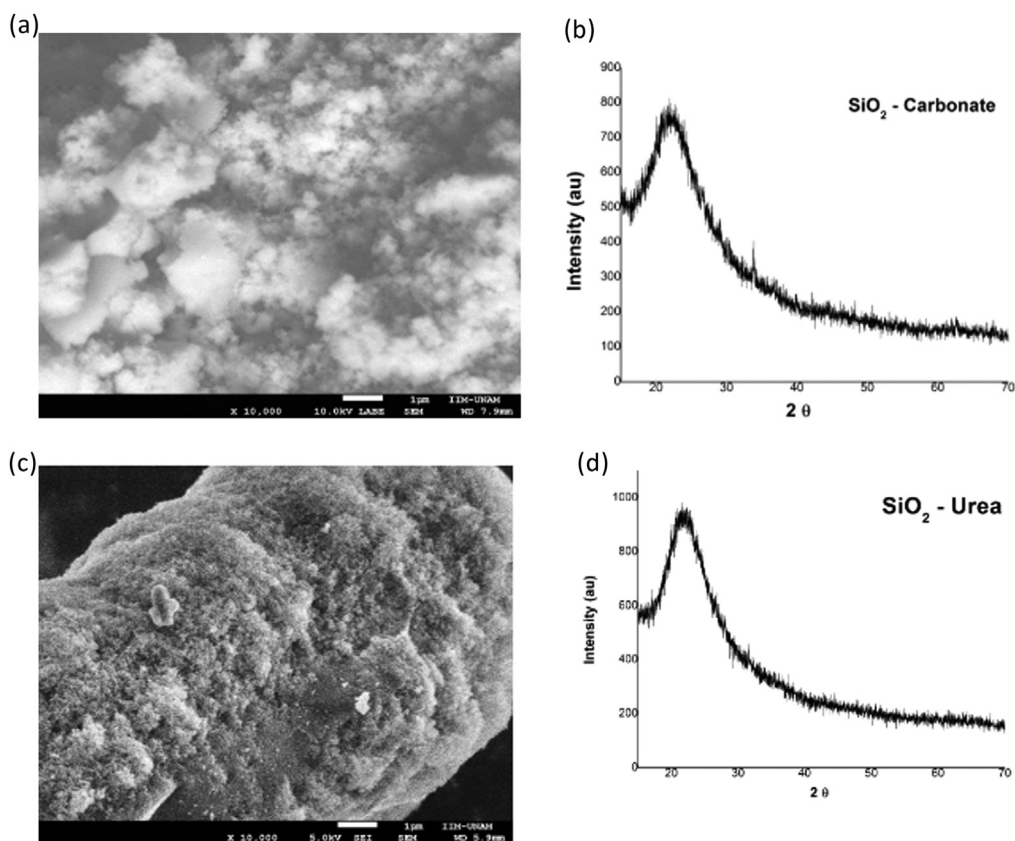


Fig. 3. (a, c) Scanning Electron Microphotographs (SEM) and (b) XRD Patterns of Silica - carbonate, (c) XRD Patterns of the Silica - urea.

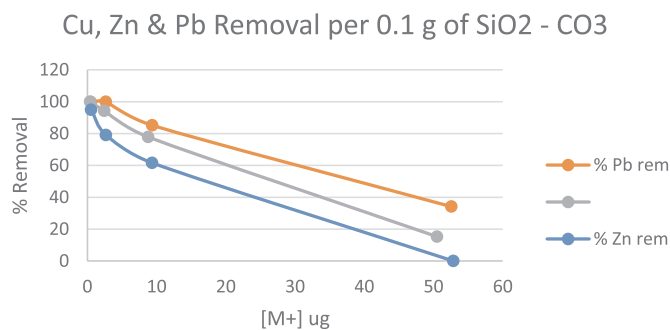


Fig. 4. Correlation between the removal percentages and the amount of metals by using amorphous silica – carbonate.

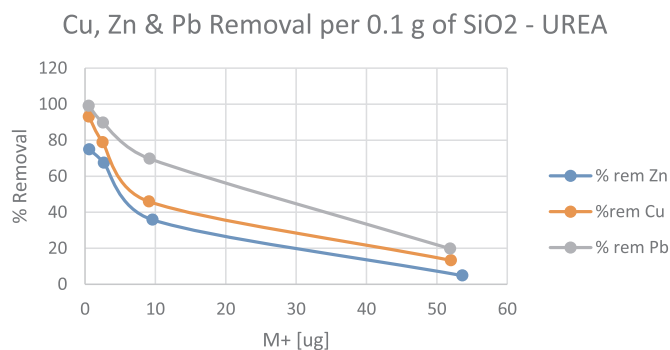


Fig. 5. Correlation between the removal percentages and the amount of metals by using amorphous silica – urea.

Table 7

Removal percentages for laboratory prepared samples by using amorphous silica – carbonate.

Amount (μg)	% Zn Removal	% Pb Removal	% Cu Removal
0.55	94.9	99.6	100.0
2.69	79.1	99.9	94.3
9.35	61.6	85.2	77.8
52.87	0.0	34.1	15.3

Table 8

Removal percentages for laboratory prepared samples by using amorphous silica – urea.

Amount (μg)	% Zn Removal	% Pb Removal	% Cu Removal
0.55	93.0	74.9	99.1
2.69	78.8	67.4	89.7
9.35	45.9	35.8	69.7
52.87	13.3	4.8	19.7

was added.

Once determined the most favorable amounts of the amorphous silica modifications to use for the metal removal in artificially prepared samples; it was important to test the adsorption agents in wastewater matrix samples, for that reason four wastewater (their composition are shown in the Table 3) samples were taken from a wastewater treatment plant.

According with the Table 9, the metal removal treatment (setup described in the Section 2.3) based on the use of 1.0 g of amorphous silica – urea modification was capable to eliminate around 40% of Arsenic, Chromium and Zinc, 60% of Copper, 70% of Cobalt, Nickel, Selenium and Antimony and up to 90% of Lead; the results obtained are shown in the Fig. 6.

The amorphous silica – carbonate modification was also used to treat effluent and influent wastewater samples, according with the Table 10 the use of 1.0 g of the adsorption agent was capable to eliminate around 30–40% of Vanadium, Cobalt, Molybdenum and Nickel Barium, 50% of Barium, 70% of Chromium, 75 – 85% of Iron and Copper and up to 90% of Aluminum and Zinc, the results obtained are shown in the Fig. 7.

The comparison of the removal percentages of heavy metals between the amorphous silica carbonate and urea modifications is shown in the Table 11; the assays were carried out under standard conditions (temperature and pressure), using the same amount of modified amorphous silica and splitting homogeneous wastewater aliquots for both adsorption agents.

4. Conclusions

The regeneration of urban and industrial wastewater is based on finding the proper integration of methods, materials and technologies to achieve a joint and positive effect in the increment of the water quality by the elimination of pollutants.

Modified industrial waste from the geothermal process of Cerro Prieto plant in Mexicali, BC, an unexploited material that goes directly to confinement in the evaporation ponds, was tested to find to be a highly feasible treatment for metals removal treatment.

The amorphous silica modification via sol – gel process with low cost reagents as sodium carbonate and urea allowed to eliminate monovalent and divalent metal ions from effluent and influent wastewater samples; the average percentages of heavy metals removed from wastewater matrices with suspended solids up to 800 mg/L by using the urea modification were 40% for chromium and zinc, 70% for nickel, 60% of copper and 90% for lead. For the amorphous silica – carbonate modification the average percentages of the heavy metals removed from wastewater matrices were 30% of nickel, 70 – 80% of chromium and copper and over 90% of aluminum and zinc.

Each adsorption agent have different heavy metals selectivity, and for this reason the use of the chosen modified amorphous silica will depend on the future uses of the treated water, the required effluent quality and wastewater composition.

Through the purification and modification of the amorphous silica a cost-effective option, the treatment of wastewater to diminish the concentration of heavy metals can be constituted with the goal in mind of achieving it effectively and economically affordable.

Table 9

Removal percentages for wastewater samples by using amorphous silica – urea.

% Removal	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	As	Se	Sb	Pb
EFFLUENT 1	36.35	34.16	41.58	34.49	74.53	63.78	12.85	20.8	50.32	98.57
EFFLUENT 1	61.06	25.3	9.85	49.49	62.84	38.34	48.72	69.49	76.36	103.16
INFLUENT 1	36.21	37.7	31.35	40.16	69.36	58.19	36.46	65.71	71.21	81.08
INFLUENT 1	20.47	65.23	30.76	73.78	81.83	81.46	56.27	66.89	68.1	87.35
Average	38.5	40.6	28.4	49.5	72.1	60.4	38.6	55.7	66.5	92.5

*Volume used of each sample = 50 mL ** Metals with < 5% removal aren't listed.

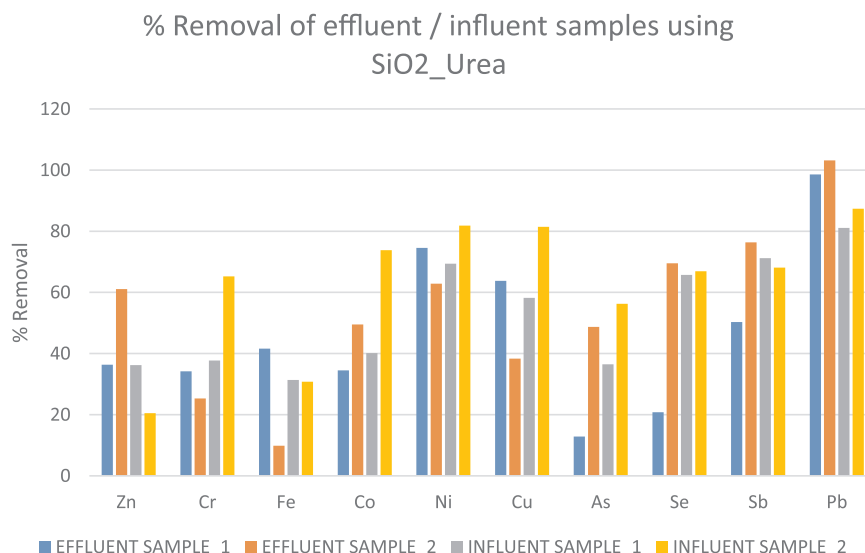


Fig. 6. Comparison of the removal percentages for wastewater samples by using amorphous silica - urea.

Table 10

Removal percentages for wastewater samples by using amorphous silica - carbonate.

% Removal	Al	V	Zn	Cr	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Mo	Ba
EFFLUENT 1	72.72	33.29	89.11	54.07	93.44	78.94	16.23	9.91	32.81	6.71	52.36
EFFLUENT 1	95.98	43.95	94.14	83.24	71.95	65.74	51.65	21.21	94.35	24.7	55.36
INFLUENT 1	97.75	49.08	95.26	83.94	93.11	16.99	59.71	47.58	96.62	26.98	55.14
INFLUENT 1	94.77	47.76	88.67	72.13	83.86	29.98	48.89	47.83	87.6	60.49	50.1
Average	90.3	43.5	91.8	73.3	85.6	47.9	44.1	31.6	77.8	29.7	53.2

*Volume used of each sample = 50 mL ** Metals with < 5% removal aren't listed.

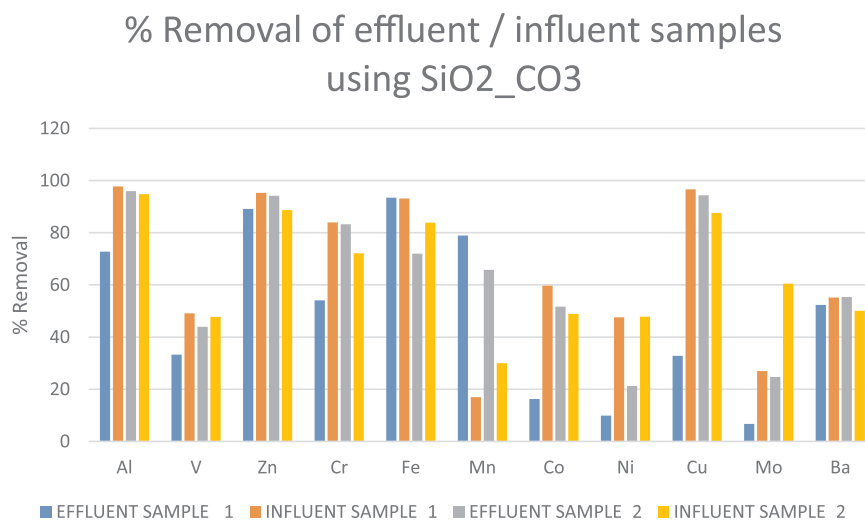


Fig. 7. Comparison of the removal percentages for wastewater samples by using amorphous silica - carbonate.

There is no previous usage record in the usage of a surface modified industrial waste generated in a Geothermal Power Plant as a wastewater adsorption agent which if implemented (or put into practice) represents an economic and environmental opportunity to obtain good quality water at low cost.

Table 11
Comparison of the heavy metals removal between the carbonate and urea modifications.

Average % Removal	Amorphous silica modification	
	Urea	Carbonate
< 5	Al	Pb, As, Se
< 40	Zn, Cr, Fe, As	V, Co, Ni, Mo
50	Co, Se	Mn, Ba
60	Cu, Sb	–
70	Ni	Cr
80	–	Fe, Cu
> 90	Pb	Al, Zn

References

- [1] James Crook, Rao, Y. Surampalli, Water reclamation and reuse criteria in the U.S. *Water Sci. Technol.* 33 (1996) 451–462, [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00448-9](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00448-9).
- [2] Glen T. Daigger, Evolving urban water and residuals management paradigms: water reclamation and reuse, decentralization, and resource recovery, *Water Environ. Res.* 81 (2009) 809–823, <https://doi.org/10.2175/106143009X425898>.
- [3] S. Surendran, A.D. Wheatley, Grey-water reclamation for non-potable Re-use, *Water Environ. Promot. Sustain. Solut.* 12 (1998) 406–413, <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.1998.tb00209.x>.
- [4] D. Bixio, C. Thoeve, T. Wintgens, A. Ravazzini, V. Miska, M. Muston, H. Chikurel, A. Aharoni, D. Joksimovic, T. Melinb, Water reclamation and reuse: implementation and management issues, *Desalination* 218 (2008) 13–23, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.039>.
- [5] Manuel Rodrigo, Salvador Cotillas, Javier Llanos, Oscar Miranda, Gerardo Diaz, Coupling UV irradiation and electro-coagulation for reclamation of urban wastewater, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 396–403, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.037>.
- [6] D.P.L. Rousseau, E. Lesage, A. Story, P.A. Vanrolleghem, N. Pauwc, Constructed wetlands for water reclamation, *Desalination* 218 (2008) 181–189, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.09.034>.
- [7] Marcos Von Sperling, *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal, Biological Wastewater Treatment Series 1 Department of Sanitary and Environmental Engineering; Federal University of Minas Gerais, Brazil. IWA Publishing, 2007, pp. 3–28.*
- [8] A. Carlos, Martínez-Huitle, S. Leonardo, Andrade, Electrocatalysis in wastewater treatment: Recent mechanism advances. *Sci-cielo, Quim. Nova* 34 (5) (2011) 850–858, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000500021>.
- [9] L. Petrus, du Pisani, Direct reclamation of potable water at Windhoek's Goreangab reclamation plant, *Desalination* 188 (2006) 79–88, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.104>.
- [10] Nicholas Cheremisinoff, *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterworth Heinemann, 2002, pp. 6–56.*
- [11] Wenzel Henrik, Hans Henrik Knudsen, Gert Holm Kristensen, John Hansen, Reclamation and reuse of process water from reactive dyeing of cotton, *Desalination* 106 (1996) 195–203, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(96\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(96)00109-9).
- [12] C. Guéguen, R. Giblin, M. Pardos, J. Dominik, Water toxicity and metal contamination assessment of a polluted river: the Upper Vistula River (Poland), *App. Geochem.* (2004) 153–162, [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00110-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00110-0).
- [13] Surindra Suthar, Arvind Nema, Mayuri Chabukdhara, Sanjay Gupta, Assessment of metals in water and sediments of Hindon River, India: Impact of industrial and urban discharges, *J. Hazard. Mater.* (2009) 1088–1095, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.109>.
- [14] P. Vivek, Navendu Utgikar, Arthur Chaudhary, Henry H. Koeniger, Tabak, R. John, Rakesh Govind Haines, Toxicity of metals and metals mixtures: analysis of concentration and time dependence for zinc and copper, *Water Res.* 38 (2004) 3651–3658, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.05.022>.
- [15] Mustafa Tüzén, Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Food Chem.* 80 (2003) 119–123, [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00264-9](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00264-9).
- [16] José Usero, Carmen Izquierdo, José Morillo, Ignacio Gracia, Heavy metals in fish (*Solea vulgaris*, *Anguilla anguilla* and *Liza aurata*) from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain, *Environ. Int.* 29 (2004) 949–956, [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00061-8](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00061-8).
- [17] Benoît Ferrari, Nicklas Paxéus, Roberto LoGiudice, Antonino Pollio, Jeanne Garric, Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrate acid, and diclofenac, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55 (2003) 359–370, [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(02\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(02)00082-9).
- [18] Shuiping Cheng, Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (2003) 192–198, <https://doi.org/10.1065/espr2002.11.141.1>.
- [19] M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks, Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, *Sep. Sci. Technol.* 25 (13–15) (1990) 1555–1569, <https://doi.org/10.1080/01496399008050409>.
- [20] Su-Hsia Lin, Ruey-Shin Juang, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *J. Hazard. Mater.* (2002) 315–326, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00026-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00026-2).
- [21] P.A. Brown, S.A. Gill, S.J. Allen, Metal removal from wastewater using peat, *Water Res.* 34 (2000) 3907–3916, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00152-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00152-4).
- [22] G.C. Díaz Trujillo, Caracterización y purificación del residuo de sílice de la central geotérmica de Cerro Prieto (Baja California, México). Su aplicación a la producción de materiales vítreos y cerámicos, 1994.
- [23] G.C. Díaz Trujillo, R. Ruiz, M.P. Haro Vazquez, E.G. Carrillo Cedilla, F.T. Wakida, M.E. Zayas Saucedo, Inorganic galvanic waste added to glass-ceramic affects crystallization process, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 87 (6) (2008) 9201–9203.
- [24] Hector Espinosa, Federico Moossek, EL POZO M-3 DEL CAMPO GEOTÉRMICO DEL CERRO PRIETO, B. C, MÉXICO. Boletín de la asociación mexicana de geólogos petroleros Vol. XVI. Núms. 7–8. Recuperado el día: 10/18/2017 URL: http://archives.datapages.com/data/amgp/pdf-content/1964/1964_Jul_Ago_03_X.html.
- [25] D. Valenzuela, C. Diaz, M. Avalos-Borja, Sinterization of doping mullite with rare earths using a silica rich residue from a geothermal power plant, *Eng. Mater. vols.* 132–136, (1997) 1862–1865 (European Ceramic Society,)(1997).
- [26] Guoliang Li, Zongshan Zhao, Jiyan Liu, Guibin Jiang, Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica, *J. Hazard. Mater.* (2011) 277–283, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.015>.
- [27] RanXu HongYang, Xiaoming Xue, Fengting Li, Guangtao Li, Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal, *J. Hazard. Mater.* (2008) 690–698, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.060>.
- [28] Abdelhamid Sayari, Safia Hamoudi, Yong Yang, Applications of pore-expanded mesoporous silica. 1. Removal of heavy metal cations and organic pollutants from wastewater, *Chem. Mater.* 17 (2004) 212–216, <https://doi.org/10.1021/cm048393e>.
- [29] Jesús M. José Aguado, Amaya Arsuaga, Montaña Arencibia, Victoria Gascón Lindo, Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 213–221, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.080>.
- [30] G. de la Rosa, J.L. Gardea-Torresdey, J.R. Peralta-Videa, I. Herrera, C. Contreras, Use of silica-immobilized humin for heavy metal removal from aqueous solution under flow conditions, *Bioresource Technol.* (2003) 11–17, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00099-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00099-3).

- [31] Ratan K. Dey, Fernando J.V.E. Oliveira, Claudio Airoidi, Mesoporous silica functionalized with diethylenetriamine moieties for metal removal and thermodynamics of cation–basic center interactions, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* (2008) 41–46, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.03.030>.
- [32] Jong-Sung Kim, Soonwoo Chah, Jongheop Yi, Preparation of modified silica for heavy metal removal, *Korean J. Chem. Eng.* 17 (1) (2000) 118–121, <https://doi.org/10.1007/BF02789264>.
- [33] Fuangfa Unob, Benjawan Wongsiri, Nuchnich Phaeon, Mahitti Puanngam, Juwadee Shiowatana, Reuse of waste silica as adsorbent for metal removal by iron oxide modification, *J. Hazard. Mater.* (2007) 455–462, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.049>.
- [34] Eugene Rice, Rodger Baird, Andrew Eaton, Lenore Clesceri, *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health association, 22ND ed., American Water works association, 2012.
- [35] Oscar Miranda, Gerardo Díaz, Alma Leal, Amorphous silica waste from a geothermal central as an adsorption agent of heavy metal ions for the regeneration of industrial pre-treated wastewater, *Water Resources Ind.* (2018) 15–22, <https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.07.002>.