

011774
Zey



DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA

**INFLUENCIA DE LA TEMPARATURA EN LA REMOCION
DE METALES PESADOS POR EL PROCESO
DE INTERCAMBIO IONICO UTILIZANDO
ZEOLITA-CLINOPTILOLITA**

T E S I S

**PRESENTADA A LA DIVISION DE ESTUDIOS DE
POSGRADO DE LA**

FACULTAD DE INGENIERIA

DE LA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

***COMO REQUISITO PARA OBTENER
EL GRADO DE***

MAESTRO EN INGENIERIA AMBIENTAL

Q. THELMA BEATRIZ PAVON SILVA



Ciudad Universitaria

1995

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: DR. PEDRO MARTINEZ PEREDA
VOCAL: DR. ILANGOVAN KUPPUSAMY
SECRETARIO: DRA. GEORGINA FERNANDEZ VILLAGOMEZ
SUPLENTE: M EN I. ELISA SILVA MARTINEZ
SUPLENTE: M EN I. JOSE LUIS MARTINEZ PALACIOS

Sitio donde se desarrollo en tema:

INSTITUTO DE INGENIERIA U.N.A.M.

Asesor:

DR. ILANGOVAN KUPPUSAMY

Sustentante:

Q. THELMA BEATRIZ PAVON SILVA

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Q. Adriana Ramírez G. su valiosa colaboración en la determinación de los cationes por espectrofotometría de Absorción Atómica.

Al jurado que revisó el trabajo escrito por los cambios que consideraron pertinentes.

Dr. Pedro Martínez Peréda

Dr. Ilangovan Kuppusamy

Dra. Georgina Fernández Villagómez

M en I. Ana Elisa Silva Martínez

M en I. José Luis Martínez Palacios

A mi madre, a quien le debo toda una vida de apoyo

a mi amado compañero Jesús Domínguez que con amor y dedicación me ayudo a la realización de esta meta.

Se agradece a CONACyT el otorgamiento de la beca para la realización de los estudios de Maestría.

Este estudio fue financiado por la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA IN-502094).

*Los expertos.
Un hombre a quien se consideraba muerto
fué llevado por sus amigos para ser
enterrado. Cuando el féretro estaba a
punto de ser introducido a la tumba,
el hombre revivió inopinadamente y
comenzó a golpear la tapa del féretro*

*Abrieron el féretro y el hombre se incorporó
¿Que estáis haciendo?, dijo
a los sorprendidos asistentes. "estoy
vivo. No he muerto".*

*Sus palabras fueron acogidas con
asombroso silencio. Al fin uno de los
deudos acertó a hablar: "Amigo, tanto
los médicos como los sacerdotes han
certificado que habías muerto. Y ¿cómo
van a haberse equivocado los expertos?".*

*Así pues, volvieron a atornillar la tapa
del féretro y lo enterraron debidamente.*

Anthony de Mello, s.j.

Este estudio le debe mucho a mucha gente, pero los errores son míos.

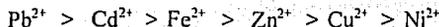
RESUMEN

La zeolita natural (Alumino-silicato) tipo clinoptilolita abundante en el estado de Oaxaca, México, puede ser utilizada en el proceso de Intercambio Iónico para remover metales pesados disueltos en agua.

En este estudio se muestra la selectividad de la zeolita homioónica con sodio para los cationes plomo, cadmio, zinc, hierro, níquel y cobre en pruebas lote a temperatura ambiente (17 - 23 °C) y temperatura controlada a 35 °C.

Para las pruebas en lote se estudiaron concentraciones de 0.01, 0.03, 0.05, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 N para los cationes $Pb(NO_3)_2$, $FeSO_4$, $Ni(Cl)_2$, $Cu(Cl)_2$, $Cd(NO_3)_2$ y $Zn(Cl)_2$ disueltos en agua destilada. De estos metales el plomo es el que presenta mayores eficiencias de remoción, con alrededor del 99 % para las concentraciones de 0.01N y 0.03 N, sin que influya la temperatura. En el caso de níquel, hierro y zinc a concentraciones 0.4 N y 0.6 N y cadmio a 0.01 N se presentan efectos muy marcados debidos al efecto de la temperatura.

De los resultados obtenidos de estas pruebas, se tiene que la selectividad mostrada por la zeolita para los iones involucrados es como sigue:



La Capacidad de Intercambio teórica (CIT), determinada a partir de la fórmula de la clinoptilolita ($Na_{0.81}K_{1.116}Ca_{1.05}Mg_6Al_{7.76}Si_{29.07}Fe_{0.726}O_{72}$) es de 2.56 meq/g, sin embargo, experimentalmente se obtuvieron las capacidades de intercambio de la zeolita para cada uno de los cationes estudiados.

Se estudió la Cinética de Intercambio y se obtuvo un valor de coeficiente cinético, $\alpha = 0.4009$, lo que indica una capacidad de intercambio favorable para estos iones.

Pruebas en columna a diferentes regimenes de flujo 2, 4 y 8 volúmenes de lecho por hora se llevaron al cabo obteniendo mejores eficiencias de remoción al menor flujo, obteniendo también los puntos de ruptura para cada uno de los cationes trabajados y, por lo tanto, la cantidad de catión removida por gramo de clinoptilolita en éste punto.

Se evaluaron las condiciones de regeneración a 4, 8, y 16 volúmenes de lecho por hora con solución de cloruro de sodio obteniendo resultados a las seis horas de la prueba.

Se realizaron pruebas en presencia de dos o tres cationes: plomo, cadmio y hierro; en las cuales se concluye que el plomo se puede remover de agua, con altas eficiencias a pesar de que se encuentra en presencia de otros cationes.

INDICE

	pag.
RECONOCIMIENTOS	i
RESUMEN	iii
RELACIÓN DE SIGLAS Y ABREVIATURAS	iv
RELACIÓN DE FIGURAS	v
RELACIÓN DE TABLAS	vi
CAPITULO I	
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos	5
1.1.1 Metas	5
1.2 Justificación	6
CAPITULO II	
ANTECEDENTES	7
2.1 Generalidades del proceso de intercambio iónico	7
2.1.1 Procesos de adsorción	7
2.1.2 Cinética de intercambio	8
2.2 Resinas sintéticas utilizadas en el proceso de intercambio iónico	8
2.3 Zeolitas Naturales	10
2.3.1 Formación de zeolitas naturales	10
2.3.2 Tipos de tamiz molecular	14
2.3.3 Adsorción por zeolitas	15
2.3.4 Clasificación y nomenclatura	16
2.3.4.1 Estructura de las zeolitas	17
2.3.4.2 Clases estructurales de silicatos	17
2.3.4.3 Clasificación estructural de las zeolitas	18
2.3.6 Clinoptilolita	23
2.3.6.1 Canales internos de la estructura de las zeolitas	24
2.3.6.2 Densidad del esqueleto	25
2.3.7 Zeolitas en México	25
2.4 Mecanismos de reacción de zeolita	29

CAPITULO III

METODOLOGÍA	33
3.1 Zona de muestreo del mineral	33
3.2 Tratamiento del mineral	33
3.2.1 Preparación del mineral	33
3.2.2 Determinación de las características físicas del mineral	35
3.3 Acondicionamiento del mineral	37
3.4 Composición química del mineral	37
3.5 Estudios en lote	38
3.6 Isotermas de Intercambio	39
3.7 Capacidad Máxima de Intercambio Catiónico (CMIC)	39
3.8 Estudios en columna	40
3.9 Pruebas de regeneración	43
3.10 Pruebas con mezclas en presencia de dos o tres cationes	44
CAPITULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1 Identificación del mineral	45
4.2 Capacidad de Intercambio Teórica	47
4.3 Capacidad Máxima de Intercambio Catiónico	48
4.3 Estudios en lote	49
4.5 Isotermas de equilibrio	54
4.6 Estudios en columnas	60
4.7 Pruebas de regeneración	76
4.8 Pruebas con mezcla en presencia de dos o tres cationes	78
CAPITULO V	
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	82
BIBLIOGRAFÍA	85
APENDICE A	89
APENDICE B Análisis estadístico	99

RELACIÓN DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

R^+	Elementos alcalinos de la tabla periódica
R^{2+}	Elementos alcalinotérreos de la tabla periódica
SBU = UCS	Unidades de construcción secundaria
A_s	Fracción equivalente del ión en solución
A_c	Fracción equivalente del ión en zeolita
Z_A	Valencia del catión A
Z_B	Valencia del catión B
α	Coefficiente de selectividad
CIT	Capacidad de Intercambio Teórica
CEC=CMIC	Capacidad Máxima de Intercambio Catiónico
N	Concentración normal (equivalentes por l^{-1})
mg	Miligramos
g	Gramos
[mg/l]	Concentración miligramos por litro
[meq/l]	Concentración miliequivalentes por litro
p	Espacio Intersticial
pe	Peso específico
$BV/h=VL/h$	Volumen de empaque (cama o lecho) por hora

RELACIÓN DE FIGURAS.

FIGURA 1.1	Ciclo de metales
FIGURA 2.1	Modelos que representan coordinación tetraédrica de iones oxígeno con aluminio y silicio
FIGURA 2.2	Unidades de construcción secundaria (UCS)
FIGURA 2.3	Algunas estructuras de poliedros en zeolitas
FIGURA 2.4	Configuración del grupo siete de las zeolitas
FIGURA 2.5	Arreglos $T_{10}O_{20}$ para algunas zeolitas
FIGURA 2.6	Esquema de los canales de zeolita analcime
FIGURA 2.7	Isoterma de reacción
FIGURA 3.1	Mapa de la zona de recolección del mineral
FIGURA 3.2	Diagrama de la columna experimental
FIGURA 4.1	Gráfica que representa la Capacidad de Intercambio Catiónico
FIGURA 4.2	Gráfica de eficiencias de remoción en comparación con temperatura
FIGURA 4.3	Gráfica de eficiencia de remoción con respecto al tiempo para los cationes Pb, Cu, Cd, Fe, Ni y Zn
FIGURAS 4.4 - 4.9	Gráficas de isotermas de reacción
FIGURA 4.10	Gráfica para la determinación de la constante cinética
FIGURAS 4.11 - 4.28	Gráficas del punto de ruptura
FIGURAS 4.29 - 4.34	Gráficas de las pruebas de regeneración
FIGURAS 4.35 - 4.37	Gráficas de la pruebas en presencia de dos o tres cationes

RELACIÓN DE TABLAS

- TABLA 2.1 Aplicación de zeolitas naturales como adsorbentes
- TABLA 2.2 Aplicación de clinoptilolita en el tratamiento de efluentes líquidos
- TABLA 2.3 Características de algunas zeolitas sedimentarias
- TABLA 2.4 Mineralogía de la roca sedimentaria (%P) tipo volcánico en la formación Suchiquiltongo, Oaxaca
- TABLA 2.5 Composición química (% P) de roca sedimentaria en la formación de Suchiquiltongo, Oaxaca
- TABLA 2.6 Composición química (% P) de una celda unitaria de zeolita tipo clinoptilolita
- TABLA 3.1 pH inicial de las soluciones cationicas a las distintas concentraciones
- TABLA 3.2 Concentraciones establecidas para trabajarse en columnas como mezcla de cationes
- TABLA 4.1 Composición química (% P) de zeolita natural tipo clinoptilolita
- TABLA 4.2 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)
- TABLA 4.3 Eficiencias de remoción de cationes, pruebas en lote
- TABLA 4.4 Coeficientes Cinéticos (α) evaluados para Pb, Cd, Cu, Fe, Ni y Zn.
- TABLA 4.5 Concentración de cationes (Pb, Cd, Fe, Ni, Cu y Zn) al punto de ruptura para clinoptilolita.
- TABLA 4.6 Concentraciones en mezcla de cationes para pruebas en columna
- TABLAS 4.7 A, B, y C Punto de ruptura en presencia de dos o tres cationes a distintas temperaturas y % de eficiencia con respecto a estas temperaturas.
- TABLA A.1 Máximos permisibles de algunos metales para agua potable. Normas internacionales
- TABLA A.2 Solubilidades de algunas sales catiónicas
- TABLA A.3 Condiciones establecidas para la digestión de muestras de zeolita en el horno de microondas
- TABLA A.4 Reporte del área superficial
- TABLA A.5 Resultados de las pruebas en lote a los distintos tiempos en cada una de las concentraciones estudiadas.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados que están presentes en procesos de tratamiento de aguas tienen generalmente su origen en la tierra. Las cantidades de algunos metales, presentes en efluentes de aguas negras dependen de la combinación de muchos factores, por ejemplo, la localización geográfica de plantas de tratamiento de aguas de desecho, localización industrial, el tipo de sistemas de alcantarillado utilizado y la presencia o ausencia de descargas domésticas e industriales. Factores que afectan en la aparición de cualquier metal en aguas residuales como las propiedades químicas, la abundancia, la disponibilidad de minerales, entre otras, sin embargo, estas pueden modificarse por las condiciones ambientales existentes como temperatura, pH, salinidad, etc. Vidales, (1978) reporta que algunos metales como plata y mercurio incrementan la toxicidad al aumentar la salinidad y temperatura.

El origen de los metales se dividen en dos principales categorías: las originadas de las actividades del hombre y las de origen natural, en donde el término antropogénico se refiere a la primera de estas categorías, las fuentes de metales se pueden agrupar como sigue:

- 1) aguas residuales domésticas,
- 2) aguas residuales industriales,
- 3) efluentes agotados o de escurrimiento,
- 4) procedentes de la atmósfera y
- 5) procedentes de la litósfera.

Las descargas domésticas e industriales son probablemente las dos más importantes de origen antropogénico. La interrelación de la mayoría de los orígenes de los metales pesados y los posibles caminos para procesos de tratamiento de aguas de desecho se muestran en la figura 1.1

Los metales pesados tienen una enorme variedad de aplicaciones industriales, las cuales serán

para algunos de predominancia extensa en su presencia en aguas de desecho. Lo demuestran estudios revisados ampliamente por Patterson (1985).

Las descargas industriales contienen altas concentraciones de metales, derivados de las actividades que ahí se desarrollan. Algunos de los usos más comunes y las industrias más representativas son las siguientes:

Las principales fuentes de generación del cadmio son la galvanoplastia, e industria de recubrimientos metálicos, aproximadamente el 33% del total del mundo es utilizado en estas áreas. Un estudio realizado en México que abarca la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (Martínez, 1995) reporta concentraciones de cadmio en este tipo de industria de 82,000 mg Cd/l en procesos de galvanoplastia, si bien, dentro del proceso existen las tinas donde se lleva al cabo el proceso de galvanoplastia (con altas concentraciones de metales) también se tienen las tinas de enjuague, que en este caso presentan concentraciones de 48 - 240 mg Cd/l. Un uso menos común son pigmentos para pintura, así como, manufactura de baterías y plásticos. Otros usos incluyen aleaciones, soldaduras, fungicidas y productos químicos para fotografía y procesos de estampado. (Lester, 1987)

El cobre es muy utilizado en la electrónica y galvanoplastia, bronceado u otras aleaciones, en galvanoplastia se utiliza con dos variantes una aplica baño ácido que contiene altas concentraciones de cobre en los enjuagues (107 - 535 mg Cu/l) y la otra es una combinación de cobre y cianuro de tal manera que se tienen concentraciones de 2.8 - 14 mg Cu/l y 58 - 290 mg CN⁻/l en los enjuagues. También se usa como fungicida y en fertilizantes.

La principal aplicación del plomo es en baterías, pigmentos y soldadura. El níquel al igual que el zinc, se utilizan en aleaciones de galvanoplastia donde se reportan concentraciones de 33,800 mg Zn/l como concentración en los baños de proceso, siendo en los enjuagues de 70 - 350 mg Zn/l aunque el zinc también se aplica en pinturas, plásticos, productos farmacéuticos y cosméticos.

Los metales pesados aparecen en las aguas de desecho de varias plantas industriales como un

contaminante, así como también en los procesos en los cuales el metal se usa. Un ejemplo de esto es la industria de generación de energía, la cual utiliza el carbón a partir de combustibles fósiles y de petróleo, produciendo desechos los cuales pueden contener cromo, vanadio y zinc.

En acabados metálicos, la descarga de soluciones en las plantas de producción de oro es conocida como "purga ácida" y contiene concentraciones altas de cianuro de hierro. Sin embargo, las concentraciones de cobre y zinc en los efluentes no tratados presentan valores más altos, utilizando técnicas de intercambio iónico para tratar el efluente se descargan al drenaje cantidades $<0.5 \text{ mg Cu / l}$ y 0.2 mg Zn / l . (PRC Environmental Management, Inc. 1989)

Dentro de los tratamientos sugeridos para remover y estabilizar metales pesados de aguas de desecho están reportados: la neutralización, adsorción por carbón activado, ósmosis inversa, técnicas de flotación de espuma, evaporación, cementación, intercambio iónico, recuperación electrolítica de metales, etc.. De todas estas técnicas la precipitación y el intercambio iónico son las más utilizadas por su bajo costo, pero hay que considerar el uso que se le dará al agua tratada y si se requiere recuperación de metales. (Higgins., 1989).

En la neutralización generalmente se utiliza hidróxido de calcio, pero es importante considerar algunas desventajas como: la generación de altos volúmenes de lodos y por consiguiente el alto costo para su disposición final; además de no eliminar el contenido de metales en alto porcentaje y por ende no cumplir de manera satisfactoria con las normas establecidas. (Zamzom et al, 1993).

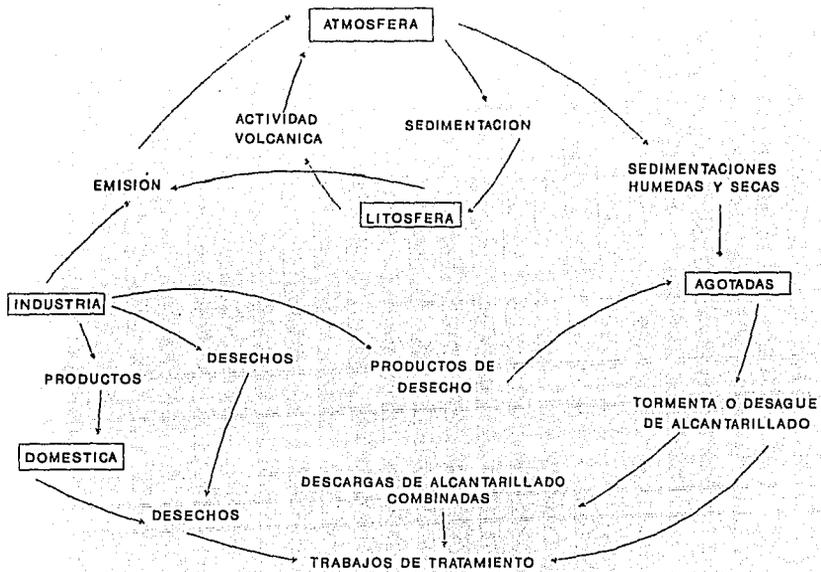


Fig. 1.1 Ciclo de metales

Fuente: Lester, 1987.

1.1 OBJETIVOS

a) Evaluar a nivel laboratorio la selectividad de la zeolita natural tipo clinoptilolita recolectada en el estado de Oaxaca, México, para los cationes: plomo, hierro, níquel, zinc, cadmio y cobre; y,

b) La capacidad de intercambio iónico de estos cationes para su posible aplicación en tratamientos de potabilización de agua.

1.1.1. Metas.

Evaluar la remoción de cationes en pruebas en lote, manejando varias concentraciones para determinar el comportamiento de la zeolita utilizando agua sintética y realizando pruebas a temperatura ambiente y a temperatura de 35 ° C.

Determinar los puntos de ruptura para cada uno de los metales, así como en presencia combinada de ellos, en pruebas en continuo utilizando agua sintética de concentración conocida, considerando diferentes regímenes de flujo, y las diferentes temperaturas.

Determinar la selectividad de la zeolita durante el intercambio iónico tanto en pruebas en lote como en pruebas en continuo, para las distintas concentraciones y temperaturas.

Estudiar las eficiencias de regeneración de zeolita a diferentes regímenes de flujo con cloruro de sodio.

1.2 JUSTIFICACIÓN

La presencia de metales pesados en aguas causan serias implicaciones apreciablemente peligrosas para la salud. Los metales tóxicos como plomo, cobre, cadmio, mercurio, arsénico, zinc, entre otros, han tomado gran importancia, ya que la contribución antropogénica supera la aportada por los ciclos biológicos. (Alfaro de la Torre., 1993).

Vidales et. al., (1978) reportan que existen sitios contaminados por metales, estos muchas veces son cuerpos de agua de la República Mexicana como: Pajaritos en Minatitlán, Río Panuco, Río Bravo, CIVAC, Lerma-Toluca.

Debido a que las descargas industriales se realizan sin ningún control y estas aguas residuales en un momento dado llegan a los cuerpos de agua del país (presas, estanques, ríos, lagos, etc..) éstos presentan contaminación por metales pesados, sin embargo, son los disponibles para tomar agua y potabilizarla para usos doméstico y comercial, es por esto que se ha considerado la eliminación de metales pesados como un problema que necesita una pronta solución. Dentro de los metales se han considerado los de mayor problema en cuanto a toxicidad y a la posible remoción de los mismos por medio del proceso de intercambio iónico para trabajar en este estudio.

En la tabla A.1 del apéndice A se muestran datos de concentraciones máximas permitidas de metales pesados de acuerdo a normas internacionales para agua potable.

CAPITULO II ANTECEDENTES

2.1. GENERALIDADES EN EL PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO

2.1.1 Procesos de adsorción

La adsorción implica la concentración de sustancias en una superficie o interfase, el proceso puede ocurrir en una interfase que separa a dos fases, tales como líquido-líquido, líquido-sólido, líquido-gas o gas-sólido. El término sorción incluye adsorción y absorción conjuntamente, es una expresión general para un proceso en el cual el componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, particularmente fase sólida (Weber, 1974).

El intercambio iónico se considera como un proceso de sorción debido a que los grupos funcionales cargados en los cuales ocurre el intercambio (grupos ácidos o básicos) están en la superficie del sólido, y los iones móviles deben sufrir una transferencia desde la fase líquida a la superficie del sólido. El intercambio iónico es un proceso en el cual los iones están unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales cargados, situados en la superficie de un sólido y se cambian por iones de carga similar desde una solución en la cual el sólido está inmerso.

El efecto de la temperatura en un fenómeno de sorción se considera complejo y no se ha estudiado sistemáticamente, pero se sabe que influye en el inchamiento del material de intercambio (resina), en la solvatación y en muchos casos en la disociación de los iones o complejos en el material de intercambio (Helfferich, 1962).

Uno de los factores importantes para que el proceso se lleve al cabo, es la solubilidad de la sustancia que se intercambiará durante el proceso, ya que, cuanto más hidrofílica sea una sustancia menor es la posibilidad de trasladarse a la interfase para ser adsorbida, Weber, (1974).

En un sistema que contenga un ión monovalente y uno trivalente, cada ión tiende a permanecer por igual en la disolución por la acción de la energía cinética, pero el ión trivalente es atraído con más fuerza hacia el lugar de carga opuesta situado en la superficie del adsorbente. Para iones de igual carga, el tamaño molecular determina el orden de preferencia para la adsorción, el ión más pequeño es capaz de acercarse más al lugar de adsorción y por lo tanto está más favorecido para el intercambio (Benfield, 1982).

2.1.2 Cinética de intercambio

La velocidad de intercambio depende de las velocidades relativas siguientes:

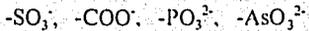
1. Transporte de los iones cambiables desde el volumen de la solución hasta la superficie externa del material poroso.
2. Transporte a través de una película o capa contigua a la superficie del material de intercambio.
3. Transporte dentro de los poros internos de la partícula hacia los lugares de intercambio activo.
4. Proceso real de intercambio
5. Transporte dentro de los poros internos de la partícula desde los lugares activos hacia la capa contigua
6. Transporte a través de la partícula o capa contigua, y
7. Transporte de los iones cambiados desde la superficie externa del material de intercambio hasta el volumen de la disolución.

La velocidad de la reacción está controlada por los procesos de transporte (pasos 1-3 y 5-7). Ambos procesos son de carácter difusional, el primero se conoce como difusión de película y el segundo es llamado difusión de poro. (Benfield., 1982)

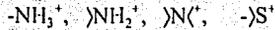
2.2. Resinas sintéticas utilizadas en el proceso de intercambio iónico

Las resinas sintéticas son típicas gels, su esqueleto también llamado matriz consiste en

macromoléculas en tres dimensiones, compuestas por hidrocarburos y otros compuestos como:



en el intercambio catiónico, y



en el intercambio aniónico

La matriz de estas resinas es hidrofóbica, sin embargo, compuestos hidrofílicos son introducidos como por ejemplo



El esqueleto de las resinas en contraste con el de las zeolitas es una red flexible al azar, el ancho del mallado no es uniforme y por esto se refieren a heteroporosidad, estabilidad química, estabilidad térmica y mecánica en el intercambio iónico de las resinas depende principalmente de la estructura y del grado de entrecruzamiento de la matriz y de la naturaleza y el número de grupos iónicos.

Las causas más frecuentes de la descomposición de la resina son la degradación química y térmica de la matriz, ya que se reporta a las zeolitas como estables a altas temperaturas y no se degradan por agentes químicos (Breck, 1974)

Muchas de las resinas son estables a solventes, pero no a la presencia de agentes oxidantes o reductores y algunas empiezan a descomponerse a los 60 ° C. (Helfferich, 1962).

Las resinas pueden clasificarse de acuerdo al grupo funcional en:

Resinas fuertemente ácidas, resinas débilmente ácidas, resinas fuertemente básicas y resinas débilmente básicas, el término "fuertemente ácido" se usa como referencia para resinas catiónicas que contengan grupos funcionales derivados de un ácido fuerte tal como H_2SO_4 , el

término "débilmente ácido" representa resinas catiónicas derivadas de un ácido débil H_2CO_3 . Las resinas aniónicas "débilmente básicas" contienen grupos derivados de aminas primarias $-NH_2R$, secundarias $-NHR$ o terciarias $-NR_2$, y, las resinas "fuertemente básicas" son aquellas que contienen un grupo amonio cuaternario o un grupo hidroxilo $-OH$. (Weber, 1974).

2.3. Zeolitas naturales

El término zeolita fué designado por Cronstedt en 1756, procede del griego $\zeta\epsilon\upsilon$ = hervir y $\lambda\iota\nu\omega\varsigma$ = piedra "La piedra que hierve", -ya que son minerales que proyectan agua caliente que parece hervir-. Prácticamente cien años después Dufrénoy publicó una lista de 17 zeolitas, y Dana en 1914 registra 19 zeolitas, y dos más que fueron descritas posteriormente. Actualmente se conocen alrededor de 34 tipos de zeolitas naturales. (Gottardi and Galli, 1990).

Las propiedades y usos de las zeolitas han sido exploradas en muchas disciplinas científicas: Química Orgánica, Química Inorgánica, Físicoquímica, Química de los Coloides, Bioquímica, Mineralogía, Geología, Química Superficial, Cristalografía, etc..

Asimismo existe una amplia variedad de aplicaciones dentro de las cuales se encuentran: reacciones de catálisis de hidrocarburos, secado de refrigerantes, separación de componentes de aire, recuperación de iones radiactivos, etc.. En la tabla 2.1, se enlistan algunos reportes de las zeolitas como adsorbentes y en la tabla 2.2, se muestran algunas aplicaciones de la zeolita en tratamiento de efluentes líquidos. (Dyer, 1984).

2.3.1 Formación de zeolitas naturales

Hay (1978) reportó sitios favorables para la formación de zeolitas como son:

- a) lagos alcalino-salinos,
- b) suelos y superficies de tierra alcalino-salinos
- c) sedimentos marinos.
- d) percolación de agua en sistemas hidrológicos abiertos y

e) alteraciones hidrotérmicas

Las cinco zeolitas más comunes en depósitos sedimentarios son: analcime, clinoptilolita, heulandita, leumontita y phillipsita. Otras las cuales existen en depósitos de tamaño y pureza suficientes para ser de valor comercial, incluyen: chabazita, erionita, ferrierita, modernita natrolita y wairakita. Algunas características de estos minerales se enlistan en la tabla 2.3. Estos depósitos se encuentran en: Estados Unidos, Japón, Italia, Inglaterra, Cuba, Bulgaria, Yugoslavia, Korea, México y Alemania. (Dyer, 1984a).

El primer experimento sobre separación de una mezcla utilizando zeolita hidratada fue desarrollado por Barrer, en 1945. Él clasificó en tres grupos a la zeolita, basándose en la habilidad de ésta para adsorber o excluir los diferentes tamaños de especies moleculares.

TABLA 2.1 APLICACIÓN DE ZEOLITAS NATURALES COMO ADSORBENTES

APLICACIÓN	ÁREA	TIPO DE ZEOLITA
Remoción de SO ₂	residuo de gas industrial	clinoptilolita
Remoción de CO ₂	gas natural y de suelos	chabazita/erionita
Separación de gas	CH ₄ , N ₂	clinoptilolita
Remoción de CH ₄	gas de mina	clinoptilolita
Remoción de metal	refinación de metal	clinoptilolita
Purificación de gas	hidrógeno	mordenita
Producción de O ₂	olores secundarios crianza de peces	mordenita mordenita/clinoptilolita
Producción de N ₂	gas atmosférico inerte	mordenita
Contenedor de olores	refrigeradores	mordenita/clinoptilolita

FUENTE: (Dyer, 1984)

TABLA 2.2 APLICACIÓN DE CLINOPTILOLITA EN TRATAMIENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS

USO	REMOCIÓN DE ESPECIES Y/O TRATAMIENTO
Residuos de jabones y detergentes	NH_4^+
Aguas de calderas	Fe^{3+}
Condensadores de productos de carbonato de sodio	NH_4^+ y aceites
Estación generadora de agua caliente	NH_4^+
Tratamiento de agua potable	30,000 m ³ /d planta piloto. NH_4^+
Recuperación de nutrientes de aguas de desecho	240 m ³ /d de planta
Desperdicios textiles	caprolactama y lubricantes
Aguas de desecho	aceites
producción de organoclorados y limpieza	tricloroetileno
Metales no ferrosos	Zn

FUENTE: (Dyer, 1984)

TABLA 2.3 CARACTERÍSTICAS DE ALGUNAS ZEOLITAS SEDIMENTARIAS

NOMBRE	RELACIÓN Si/Al	CATIONES	MOLÉCULAS DE AGUA/ÁTOMO DE ALUMINIO
Ferricrita	4.0-7.0	K	2.4-4.5
Clinoptilolita	4.0-5.1	Na, K, Ca	3.0-3.5
Mordenita	4.3-5.3	Na, K	3.2-3.5
Heulandita	2.9-4.0	Ca, Na	2.5-3.5
Erionita	2.9-3.7	Na, K	3.0-3.4
Chabazita	1.7-3.8	Ca, Na	2.7-4.1
Phillipsita	1.3-3.4	K, Na, Ca	1.7-3.3
Analcime	1.7-2.9	Na	1.0-1.3
Laumonitita	2.0	Ca	2.0
Wairakita	2.0	Ca	1.0
Natrolita	1.5	Na	1.0

Fuente: (Dyer, 1984)

El término tamiz o malla molecular fué designado por McBain (citado por Breck, 1974) para definir el material poroso del sólido, el cual exhibe la propiedad de acción como malla sobre moléculas, los intersticios en el enrejado del cristal podrían contener algunas moléculas las cuales son bastante pequeñas para penetrar en el cristal. La fase adsorbida es difundida por el canal o huecos internos del cristal sin desplazar algunos átomos y, manteniendo la estructura del cristal.

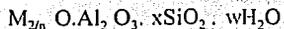
Ahora el efecto más importante de malla molecular se presenta por la deshidratación de las zeolitas cristalinas. Todos estos materiales tienen un área superficial interna disponible para adsorción debida a los canales o poros en los cuales se introduce uniformemente por todo el volumen de sólido. La superficie externa de las partículas adsorbentes contribuyen solamente entre una pequeña cantidad del área superficial total disponible.

La acción del mallado puede ser total o parcial, si es total la difusión de una especie dentro del sólido puede ser detenida mientras ocurre la difusión de la segunda especie; si es parcial, los componentes de una mezcla binaria se difunden dentro de un sólido a diferentes radios dependiendo de las condiciones de cada ion, en algunos casos, la actividad de difusión de las especies en los sólidos es de interés especial, como el tamaño de las especies en difusión molecular, se aproxima al tamaño de poro de la zeolita, la energía de interacción entre las especies se incrementa (Breck., 1974). Si el poro es pequeño relativo al tamaño de las especies en difusión, la interacción repulsiva vendrá a dominar y el paso de las especies necesitará una energía de activación específica para difundirse a través del poro.

2.3.2. Tipos de tamiz molecular.

Las zeolitas cristalinas son aluminosilicatos hidratados del grupo 1 y 2 de elementos en particular de sodio, potasio, estroncio, magnesio y bario. Estructuralmente se basan en redes extendidas de AlO_4 y SiO_4 , en tres dimensiones de eslabones tetraedricos, cada uno de ellos comparten todos los oxígenos.

Las zeolitas se pueden representar por la fórmula (Breck,1974) empírica:

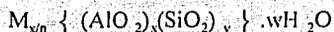


Donde: "x" es generalmente igual o mayor a 2 ya que los tetraedros de AlO_4 se juntan solamente por óxidos de silicio, "n" es la valencia del catión, "w" se refiere al número de

moléculas de agua.

El esqueleto contiene canales y espacios vacíos interconectados, los cuales son ocupados por el catión, o moléculas de agua. Los cationes son bastante móviles y se pueden intercambiar en varios grados por otros cationes. En muchas zeolitas agua de la red cristalina se remueve continuamente y de manera reversible, en muchas otras zeolitas minerales y sintéticas, el catión intercambiado o la deshidratación producen cambios estructurales. Los cationes amonio o alquil amonio se incorporan en zeolitas sintéticas, asimismo, los cationes de aluminio se pueden sustituir por iones galio, silicio, germanio o fósforo, teniendo una modificación en la fórmula estructural.

La fórmula estructural de la zeolita se expresa mejor por una celda unitaria (Breck, 1974) como:



donde:

"M" es el catión de valencia "n", "w" es el número de moléculas de agua y la relación "y/x" generalmente tiene valores de 1 a 5 dependiendo de la estructura. La suma (x + y) es el número total de la unidad celular tetraédrica. La porción entre corchetes representa la composición del esqueleto.

2.3.3 Adsorción por zeolitas

El primer conocimiento experimental de la adsorción de gases en las zeolitas y su comportamiento como malla molecular, se observó en zeolitas minerales. Se han usado varios términos para describir la penetración por contenido de moléculas hidratadas, estos incluyen oclusión, imbibición, intercalación, persorción, sorción y adsorción. Este estudio se enfocará al fenómeno de adsorción, ya que es el que mejor describe la interacción entre molécula y superficie.

El estudio de la deshidratación de zeolitas minerales atrajo a muchos investigadores, Damour, en 1840 observó que el cristal de las zeolitas se podía deshidratar reversiblemente sin aparente cambio en su transparencia o morfología. La idea de que las zeolitas pueden ampliar su esqueleto como esponja se debió a G. Friedel (citado por Breck, 1974), quien observó que varios líquidos: hidróxidos, benceno, tetracloruro de carbono, mercurio, etc., quedaron atrapados en la zeolita. Él encontró que el índice de refracción de la zeolita cambió durante esta adsorción. Posteriormente Grandjen en 1909 observó que la chabazita adsorbe amonio, aire, hidrógeno, ácido sulfídrico, yodo y bromo cuando se calienta a altas temperaturas sobre vapor de mercurio.

2.3.4 Clasificación y nomenclatura.

El primer análisis de la estructura cristalina de una zeolita (analcime) fué reportada Taylor en 1930 y el mismo año se reportó una estructura para el esqueleto de natrolita.

Durante este periodo se consideraron existentes tres tipos de estructura de las zeolitas; esta clasificación, introducida por Bragg (1939), y utilizada hasta 1974.

1. Esqueleto de estructura tridimensional con enlaces uniformes
2. Estructuras de tipo laminar con aluminosilicatos de otra hoja débilmente depositada.
3. Estructuras fibrosas con unidades de anillos de aluminosilicatos débilmente cruzados.

En algunas zeolitas la densidad de enlace no es uniforme, algunas de éstas han sido referidas como laminares y/o fibrosas. Los términos se usan para indicar el hábito (forma característica de los cristales de un mineral). Ejemplo, la zeolita laminar posee un hábito fibroso, y en cierto sentido no es una estructura de capa o de una dimensión. (Breck, 1974)

Por muchos años los minerales se clasificaron e identificaron sobre la base de su composición química, propiedades ópticas, ciertas propiedades fisicoquímicas y morfológicas. Los métodos

modernos incluyen difracción de rayos-X, los cuales se basan en la estructura del cristal para identificar materiales de grano fino.

2.3.4.1 Estructura de las zeolitas

Las mallas moléculares de las zeolitas, química y estructuralmente, son materiales complejos comparados con el esqueleto de los silicatos. Se han realizado estudios por dos décadas con ayuda de equipo como Infra-rojo, resonancia magnética nuclear (RMN), resonancia del electrodo espín (RES), lo que ha contribuido a una nueva clasificación de acuerdo con el tipo de estructura del mineral.

La unidad fundamental de la estructura consiste en un pequeño catión, como el silicio Si^{4+} en coordinación tetraédrica con cuatro oxígenos. El ión aluminio Al^{3+} comúnmente con enlace tetraédrico forma un pentaedro con los oxígenos en el silicato.

La composición química de la zeolita variará considerablemente dependiendo de los cationes sustituidos B^{3+} , Li^+ , P^{5+} , Al^{3+} , Na^+ , NH_4^+ , etc.

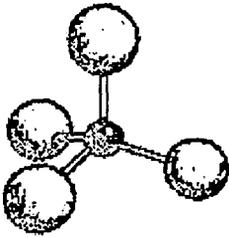
La sustitución del aluminio por silicio produce una deficiencia en la carga eléctrica pero puede localizarse y neutralizarse por la presencia de un ión positivo (generalmente metales alcalinos R^+ , o alcalinoterreos R^{2+}) que penetre en los intersticios de la estructura.

2.3.5.2 Clases estructurales de silicatos.

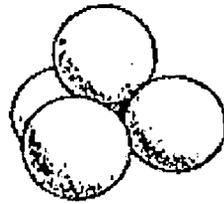
Se entendería mejor la estructura química de las zeolitas revisando los cinco tipos de silicatos y aluminosilicatos, estos son: a) estructuras de isla, b) estructuras de grupos aislados, c) estructuras de cadena, d) estructuras de capas y, e) estructuras de esqueleto. (Breck, 1974).

Se usan cuatro clases de modelos para ilustrar la estructura del cristal de los silicatos:

1. Sólidos.- algunos sólidos regulares como tetraedros y octaedros MO_4 , MO_6 , o algunos con estructura poliedricas (cubo, dodecaedro, octaedro truncado, etc.)
2. Modelos de esqueletos.- el tetraedro MO_4 se dibuja con cuatro enlaces correspondientes al enlace M-O, puntos que representan las posiciones de los átomos de oxígeno. ver fig 2.1a.
3. Modelos de espacio llenos.- estos se construyen representando átomos de oxígeno en su estructura; esto se hace para dar una vista más realista de la estructura verdadera, pero los modelos son mucho más difíciles para construir, ver fig 2.1b.
4. Los modelos de esferas y barras representan los arreglos de los átomos dentro de los cristales, ver fig 2.1a.



a



b

Fig. 2.1. Modelos que representan coordinación tetraédrica de esqueletos de iones oxígeno con aluminio y silicio a) modelo de esqueleto, b) modelo de espacios llenos.

Fuente: (Breck, 1974)

2.3.4.3 Clasificación estructural de las zeolitas.

Las zeolitas se clasifican de acuerdo a las características comunes de las estructuras de aluminosilicatos, que incluyen:

1. El alto grado de hidratación y el comportamiento de la zeolita en el agua
2. Baja densidad y alto volumen de vacíos cuando es deshidratada
3. Estabilidad de la estructura cristalina al ser deshidratada y cuando el volumen de vacíos es mayor al 50% .
4. Propiedades de intercambio catiónico
5. Canales de tamaño molecular uniforme en los cristales deshidratados.
6. Varias propiedades físicas tales como la conductividad eléctrica.
7. Adsorción de gases y vapores.
8. Propiedades catalíticas.

Además, para entender y relacionar estas propiedades, fué necesario desarrollar nuevos conceptos, concernientes al arreglo espacial de los componentes básicos de la estructura ejem. tetraedro, cationes, moléculas de agua.

Las clasificaciones estructurales de las zeolitas han sido propuestas por Smith (1967), Fischer y Meier (citados por Breck) y por Breck (1971), basándose en propiedades morfológicas.

La clasificación que se presenta a continuación se basa en la estructura topológica de las zeolitas. Ésta consiste en 7 grupos, en cada uno de los cuales la zeolita tiene una subunidad común de estructura que tiene un arreglo específico (Al, Si) O₄ tetraédrico. En la clasificación, la distribución de silice-aluminio es despreciable, por ejemplo, las dos unidades más simples anillos de cuatro tetraedros (4-anillos) y 6 tetraedros (6-anillos) como se encontró en muchos otros esqueletos de aluminosilicatos. Meier llamó a estas subunidades "unidades de construcción secundarias" (UCS) ("secondary building units", SBU), las unidades primarias son de SiO₄, AlO₄ tetraedros). En algunos casos, los esqueletos de las zeolitas pueden considerarse en términos de unidades poliédricas, tales como el octaedro truncado. Algunas de las UCS's que se muestran en la figura 2.2 están probablemente involucradas en los procesos del crecimiento del cristal y están asociadas con la característica de configuración de tetraedro, algunos de los poliedros se involucran en las estructuras de la zeolita se muestran en la fig. 2.3. Estas unidades son como jaulas designadas por letras griegas α , β , γ , etc.. La α -jaula se

refiere a las unidades más largas de un cuboctaedro truncado (Breck, 1974).

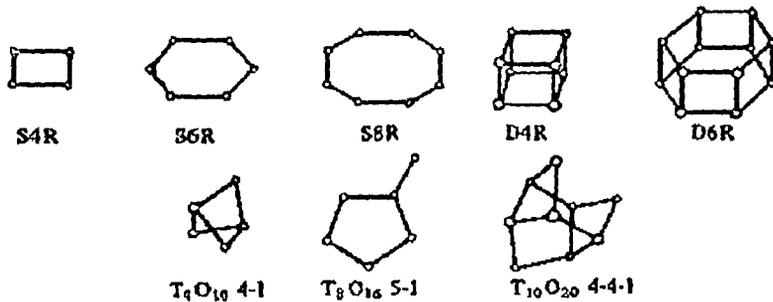


Fig. 2.2 Unidades de construcción secundaria (UCS) propuestas por Meier (1968)

Fuente: (Breck, 1974)

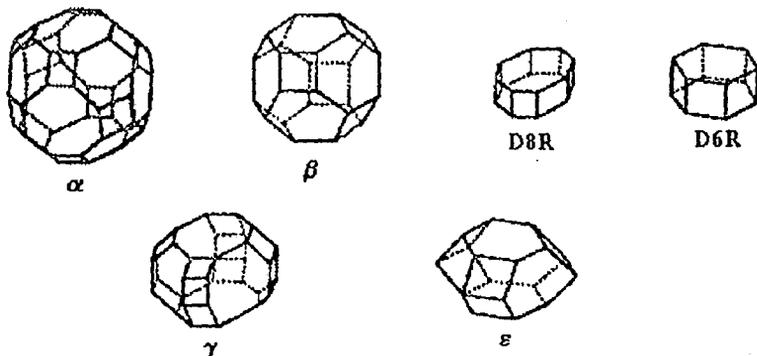


Fig. 2.3. Algunas estructuras de poliedros en zeolitas

Fuente: (Breck, 1974)

Enseguida se muestra la integración de los siete grupos, aunque en otras clasificaciones, cada grupo ha sido nombrado después de un miembro representativo, es preferible una designación arbitraria por número; ya que cuando dos zeolitas se representan en un mismo grupo es porque existe alguna característica similar en la estructura de ambas.

Los siete grupos son los siguientes:

Grupo	Unidades de construcción secundarias (UCS)
1	4 anillos sencillos S4R
2	6 anillos sencillos S6R
3	4 anillos dobles D4R
4	6 anillos dobles D6R
5	unidad compleja 4-1, T_3O_{10}
6	unidad compleja 5-1, T_8O_{10}
7	unidad compleja 4-4-1, $T_{10}O_{20}$

De la clasificación anterior, el grupo siete es el de interés, ya que en este grupo se encuentra la clinoptilolita. Estas zeolitas incluyen las de tipo morfológico laminar heulandita, stilbite y clinoptilolita.

La designación del nombre de Heulandita fué propuesto por Brooke en el año de 1822 en honor de H. Heuland coleccionista inglés de minerales. Por otro lado, el nombre de clinoptilolita fue propuesto por Schaller (1932), este mineral que había sido considerado como pilolita (mordenita) por Pirsson (citado por Gottardi and Galli, 1985). La introducción de este nuevo nombre se justifica por la forma cristalina de mineral, el cual daba evidencia en comparación con la mordenita. Hey y Bannister (1933) enfatizaron la estricta similitud de la

clinoptilolita con la heulandita. Mason y Sand, (1960) y Mumpton (1960), en la misma edición de una revista propusieron dos redefiniciones para la clinoptilolita. Después, los primeros autores llegaron a la conclusión que la clinoptilolita es una zeolita del grupo de la heulandita con $(Na + K) > Ca$; y Mumpton (1960), concluyó que la zeolita del grupo de la heulandita se puede llamar clinoptilolita si la estructura cristalina resiste durante la noche a 450 °C, de otro modo es heulandita. (Mason, et al., 1960).

La presencia adicional de sílice en la clinoptilolita comparada con la heulandita, aparenta ser la responsable del incremento en la estabilidad natural del intercambio (Mumpton, 1960). Actualmente los autores pueden adoptar cualquiera de las propuestas ya que su factibilidad se ha confirmado con técnicas y estudios recientes (Gottardi and Galli, 1985).

La estructura común en el esqueleto del grupo 7 de las zeolitas es de configuración especial de tetraedro que se muestra en la fig. 2.4. Cada tetraedro pertenece a uno de estos elementos, y contienen cuatro y cinco anillos estos son arreglados en forma laminar fig. 2.5 en el plano en el que puede ocurrir una fracturación.

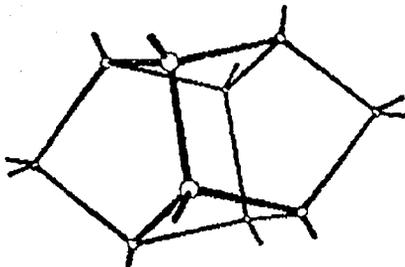


Fig. 2.4. Configuración $T_{10}O_{20}$ unidades en el grupo siete de zeolitas

Fuente: (Breck, 1974)

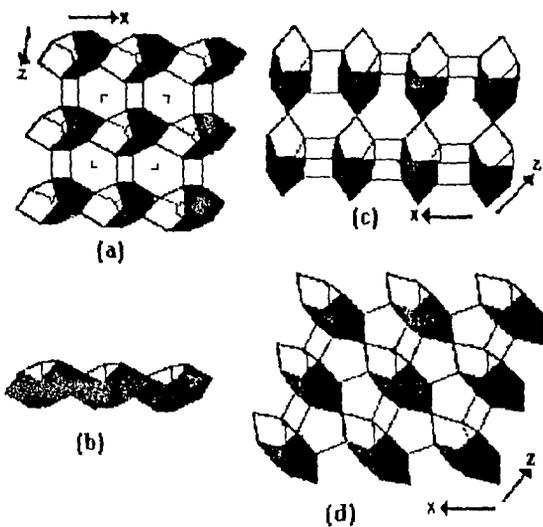


Fig. 2.5. Arreglos $T_{10}O_{20}$ para a) brewsterite, b) brewsterite cadena de cuatro anillos, c) stilbite, d) heulandita.

Fuente: (Breck, 1974)

2.3.6 Clinoptilolita

La clinoptilolita es mucho más estable que la heulandita, se deshidrata rápidamente y puede readsorber agua y dióxido de carbono y, algunas variedades adsorben oxígeno y nitrógeno. La composición química de la clinoptilolita difiere significativamente de la heulandita en relación al radio Si/Al y el catión intercambiable. La estabilidad térmica, 700° C en aire, es también considerablemente mayor que la estabilidad correspondiente a la heulandita.

2.3.6.1 Canales internos de la estructura de las zeolitas.

Los canales vacíos naturales y los canales de interconexión en las zeolitas son importantes en cuanto a la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

Se han identificado tres tipos de sistemas de canal:

1. Un sistema dimensional el cual no permite intersección de los canales (analcime) ver fig. 2.6.
2. Un sistema de dos dimensiones, encontrado en zeolitas del grupo 5, 6 y 7
3. Existen dos tipos de tres dimensiones, la intersección de los canales en un tipo son equidimensionales, el diámetro libre en todos los canales es igual a pesar de la dirección, éste se encuentra presente en chabazita, faujasita y erionita. El segundo tipo consiste en canales interconectados tridimensionalmente, pero los canales no son equidimensionales, el diámetro depende de la dirección cristalográfica.

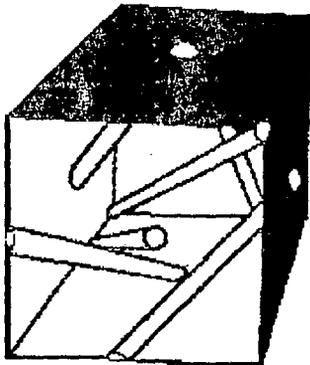


Fig. 2.6. esquema de los canales de analcime

Fuente: (Breck, 1974)

2.3.6.2 Densidad del esqueleto

El caracterizar a la zeolita hidratada varía según el comportamiento del líquido para envolver a grupos de átomos entre el catión y la molécula de oxígeno. Esto depende de la extensión del espacio libre o de la dimensión de la cavidad que este disponible.

El agua ocupa el volumen intracristalino aproximadamente en un 50% del volumen del cristal. Una zeolita estable que no sufre un cambio apreciable al deshidratarse, deja disponibles los espacios libres para ocuparse por otras especies moleculares. La capacidad de adsorción esta siempre relacionada con este espacio libre.

2.3.7 Zeolitas en México.

En años recientes se han estudiado geológicamente varias zonas que contienen roca sedimentaria de polvo volcánico, esto ha sido en el valle de Oaxaca, donde se ubica alrededor de este una área montañosa, hacia el norte, noroeste, oeste, suroeste y sur. Cerca de Etna, a altitudes de 1482 a 1545 msnm existe una formación de rocas verdes, un análisis realizado a estos minerales (De Pablo-Galán, 1986) concluye, la composición de varios tipos de zeolitas entre ellos, mordenita, clinoptilolita y heulandita. La clinoptilolita se describe como un mineral del tipo Na-K-Ca, estable a 500 °C con una menor reducción de intersticios y ensanchamientos de los principales picos de difracción.

De Pablo-Galán, (1979), reporta que la zeolita natural tipo clinoptilolita se encuentra en mayor abundancia a altitudes sobre el nivel del mar que van desde 1500 hasta 1540 msnm. En las tablas 2.5., 2.6 y 2.7 se muestran características en cuanto a la composición mineralógica y química del mineral.

TABLA 2.4 MINERALOGÍA DE ROCA SEDIMENTARIA TIPO VOLCÁNICO EN LA FORMACIÓN SUCHILQUITONGO, OAXACA

COMPOSICIÓN EN % EN PESO							
ALTITUD (msnm)	1	2	3	4	5	6	7
1530	25	7	5	3	50	--	10
1525	20	7	5	3	55	Tr	10
1515	25	7	5	3	50	--	10
1500	20	7	5	3	65	Tr	--

1. vidrio realítico, 2. plagioclasa sódica, 3. cuarzo, 4. otros piroclásticos, 5. clinopilitolita, 6. heulandita, 7. cristobalita, Tr= trazas. Porcentaje en peso.

Fuente: (De Pablo-Galán,1986).

TABLA 2.5. COMPOSICIÓN QUÍMICA (% PESO) DE ROCA SEDIMENTARIA EN LA FORMACIÓN DE SUCHILQUITONGO, OAXACA.

ALTITUD	1530	1525	1515	1500
	(msnm)	(msnm)	(msnm)	(msnm)
COMPONENTE				
SiO ₂	66.49	67.67	67.56	66.28
Al ₂ O ₃	13.47	14.08	13.65	13.46
Fe ₂ O ₃	1.48	1.57	1.72	2.33
MgO	1.72	1.21	1.36	1.23
CaO	2.31	1.72	1.93	1.86
Na ₂ O	3.01	3.28	3.02	2.79
K ₂ O	2.22	2.90	2.74	2.60
H ₂ O ⁺	7.13	6.03	6.45	6.30
H ₂ O ⁻	2.16	1.46	1.52	2.39
TOTAL	99.99	99.92	99.95	99.78

FUENTE: (De Pablo-Galdin, 1986)

TABLA 2.6 COMPOSICIÓN QUÍMICA (% PESO) DE UNA CELDA UNITARIA DE ZEOLITA TIPO CLINOPTILOLITA.

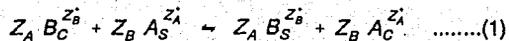
COMPONENTE	ELEVACIÓN (msnm)		
	1525	1515	1500
SiO ₂	68.90	68.8	68.96
Al ₂ O ₃	14.70	13.08	14.66
Fe ₂ O ₃	0.50	1.02	5.40
MgO	0.40	0.49	N.D
CaO	1.80	3.40	1.84
Na ₂ O	1.40	0.40	1.17
K ₂ O	2.40	1.56	2.38
TOTAL	90.10	88.75	94.41
Si	29.23	29.56	29.37
Al	7.33	6.61	7.34
Fe	0.16	0.33	0.17
Mg	0.25	0.31	N.D
Ca	0.82	1.56	0.84
Na	1.14	0.33	0.96
K	1.30	0.85	1.29
O	72	72	72
Si/Al	3.98	4.47	4.00
Si+Al+Fe	36.72	36.5	36.88
Na+K+Ca+Mg	3.51	3.05	3.09

Porcentaje en peso. N.D. no detectable.
FUENTE: (De Pablo-Galán, 1986).

2.4 Mecanismos de reacción de zeolita.

El intercambio en la composición química de átomos de silicio por átomos de aluminio en la zeolita, da como resultado en su estructura una carga neta negativa; esta carga, está parcialmente localizada sobre la estructura general, sin embargo, estas cargas puntuales son efectivas en centros de adsorción y sitios catalíticamente activos. Como ya se menciono la zeolita presenta oclusiones de agua intracrystalina, los cationes son móviles y, por lo tanto, la zeolita es capaz de participar en el intercambio iónico.

Durante el intercambio iónico la zeolita puede intercambiar sodio por otro catión presente en la solución como Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+ o Mg^{2+} , entre otros. La expresión generalizada en el proceso de intercambio iónico se representa por la siguiente ecuación para un sistema binario: (Loiziduo, 1990).



donde:

Z_A , Z_B son las valencias de los cationes intercambiables A y B, respectivamente
(C) y (S) se refiere a las fases de intercambio de cristal (C) y solución (S).

El equilibrio de intercambio para estos iones se puede caracterizar convenientemente por la isoterma de intercambio iónico, la cual se determina a condiciones experimentales específicas.

Generalmente la isoterma se representa en términos de fracción equivalente del ión en zeolita

dada por las siguientes expresiones: (Loiziuo, 1990; Dyer, 1981)

$$A_s = \frac{Z_A m_A}{Z_A m_A + Z_B m_B} \dots\dots\dots(2)$$

$$A_c = \frac{Z_A M_A}{Z_A M_A + Z_B M_B} \dots\dots\dots(3)$$

donde:

m_A y m_B son las concentraciones de iones en solución, M_A y M_B son las concentraciones de iones en el cristal.

Para lo cual se debe cumplir:

$$A_s + B_s = 1 \dots\dots(4), \quad A_c + B_c = 1 \dots\dots(5)$$

donde:

A_s y B_s son las fracciones de los cationes intercambiados en solución, y

A_c y B_c son las fracciones de los cationes intercambiados en el cristal.

Relacionando las fracciones intercambiadas con la concentración de los iones en solución se obtiene el factor de separación o coeficiente de selectividad, α (en algunas ocasiones se le referencia como factor de separación) (Dyer et al., 1981) el cual esta definido como:

$$\alpha = \frac{A_c m_B}{B_c m_A} \dots\dots(6)$$

La fig. 2.7., representa gráficamente una isoterma de reacción, de la cual se puede determinar el coeficiente de selectividad como:

$$\alpha = \frac{Z_A}{Z_B} \frac{AREA I}{AREA II} \dots\dots\dots(9)$$

Utilizando α para condiciones de selectividad se tiene:

$\alpha > (Z_A/Z_B)$, la zeolita es selectiva para el ión A

$\alpha = (Z_A/Z_B)$, la zeolita no muestra preferencia por ninguno de los iones

$\alpha < (Z_A/Z_B)$, la zeolita es selectiva para el ión B

Este factor determinará la eficiencia de un tratamiento para eliminar algún catión, sin embargo la eficiencia del proceso en una columna dependerá tanto de la composición del agua residual a tratar como de las condiciones de operación y arreglo que se guarde en el proceso (Dyer et al., 1981).

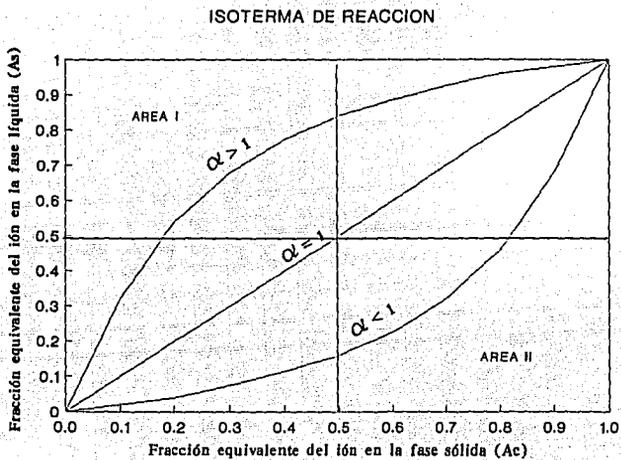


Fig. 2.7. Isoterma de reacción.

Fuente: (Dyer et al., 1981)

CAPITULO III

METODOLOGÍA

3.1 Zona de muestreo del mineral

En el valle de Oaxaca, donde se incluyen metasedimentos precámbricos hacia el N, NW, W, SW y S, como se muestra en el mapa de la fig. 3.1. Hacia el SE se tiene piedra caliza Cretáceas y reolíticas terciarias, ignimbritas, basalto y roca sedimentaria de polvo volcánico. El valle es drenado por el río Atoyac de NW-S, los estudios de campo sugirieron que el material piroclástico fuera depositado en la cuenca y parcialmente convertido en el periodo precámbrico seguido de reacciones diagenéticas formando roca sedimentaria de color verde, la cual, ahora está expuesta a la superficie a altitudes de 1482 a 1545 msnm, y se extiende al sureste con los límites de la ciudad de Oaxaca, a altitudes inferiores a los 1380 m, es considera una extensa área con un potencial económico de los depósitos mencionados. (De Pablo-Galán, 1986)

3.2 Tratamiento del mineral

3.2.1 Preparación del mineral

Una vez recolectada la zeolita se procedió a molerla para posteriormente tamizarla hasta obtener el tamaño de malla que oscila entre las mallas 8 y 16 que corresponden a un tamaño de abertura entre 2.38 y 1.13 mm, que de acuerdo a estudios previos (Chávez, et al, 1994), es el tamaño más adecuado de los estudiados durante la remoción de cationes.

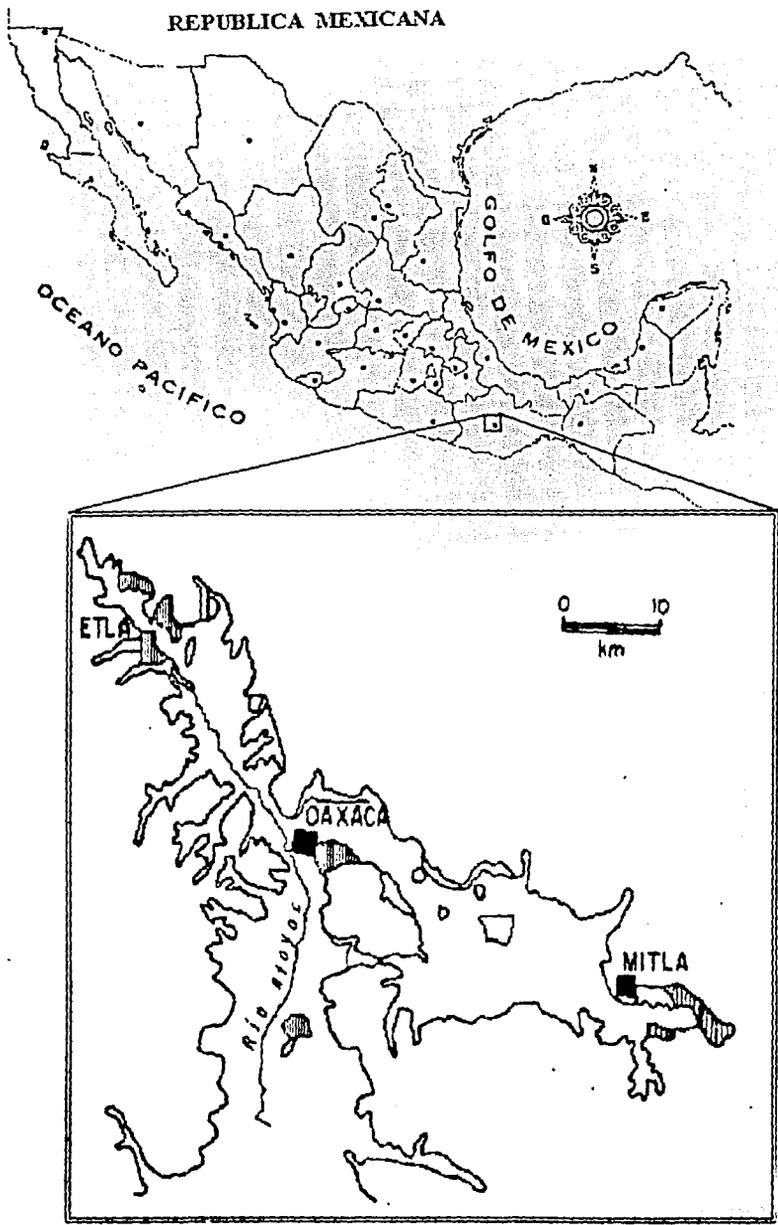


Fig. 3.1 Zona de recolección del mineral

3.2.2 Determinación de las características físicas del mineral.

El material tamizado se sometió a lavado constante con agua destilada para eliminar finos y posibles residuos indeseables durante la experimentación. A la zeolita una vez limpia y seca se le determinaron algunas de las características físicas.

Determinación de peso específico. (CEPIS/OPS/OMS, 1975).

Peso por unidad total de volumen, se considera como la suma del volumen de partículas y el volumen de espacios vacíos.

Procedimiento:

- Secar la muestra por 24 horas a 103 ° C
- Pesar cuidadosamente 150 g de muestra y colocarla en un vaso de precipitados de 400 ml
- Añadir 100 ml de agua destilada y hervir durante 5 minutos con el fin de expulsar el aire
- Pesar un matraz de 250 ml
- Enfriar la muestra y colocarla en el matraz de 250 ml y completar con agua destilada hasta la marca
- Pesar el matraz

El peso específico será (pe):

$$pe = \frac{\text{peso de la muestra (150g)}}{\text{volumen de la muestra}}$$

Determinación de espacio intersticial.

En la práctica la porosidad no es constante, sino que cambia con la velocidad de lavado y con la sedimentación de las partículas cuando se suspende el flujo a contra corriente (cuando se habla de un proceso de filtración). La determinación se realizó por el método Hulbert y Feben (CEPIS/OPS/OMS, 1975).

Procedimiento:

- Colocar 150 g de muestra en un tubo de Jackson de 0.75 m de largo, 2.8 cm de diámetro y llenarlo hasta la mitad con agua. La muestra debe haberse lavado previamente para eliminar toda la tierra o polvo que pueda contener.
- Agitar a fin de expulsar el aire
- Si el agua es turbia decantar varias veces hasta clarificarla
- Llenar el tubo completamente con agua y colocarle un tapón de goma de modo que no queden burbujas de aire dentro
- Rotar rápidamente el tubo 180°
- Cuando el material se sedimente en el fondo del tubo, rotarlo de nuevo 180° y colocarlo en un soporte a fin de que permanezca verticalmente y sin perturbaciones
- Marcar el tubo con un lápiz especial al borde superior del material.
- Remover el material y el agua del tubo
- Añadir agua hasta la marca que se hizo en el tubo y medir este volumen en una probeta graduada

El espacio intersticial será (p):

$$p = \frac{\text{volumen de vacíos}}{\text{volumen de muestra}} * 100$$

donde: el volumen de vacíos es la diferencia entre el volumen medido en el cilindro graduado (volumen total) menos el volumen de la muestra (peso de la muestra 150 g dividido por su peso específico).

3.3 Acondicionamiento del mineral.

La zeolita se sometió a un acondicionamiento para obtenerla de forma homoiónica, el cual consiste en colocar por kilogramo de zeolita 2 l de solución 1 N de cloruro de sodio (NaCl), cambiando la solución cada 24 horas completando un periodo total de 72 horas, posteriormente lavarla con agua destilada repetidas veces hasta pH neutro, se deja secar a temperatura ambiente. Se ha reportado (Loizidou, 1986) que clinoptilolita homoiónica con amonio presenta un intercambio prácticamente igual al contenido de aluminio en el mineral para obtener la capacidad máxima de intercambio, sin embargo, el sistema plomo/amoniaco es considerado como irreversible, por lo tanto el sistema catión/sodio es el considerado como el que presenta mayor selectividad para eliminar metales.

3.4 Composición química del mineral.

Por análisis de difracción de rayos-X De Pablo-Galán, (1986) reporta datos de muestras a diferentes altitudes tabla 2.5, así como, la composición química de zeolitas tipo clinoptilolita tabla 2.6, donde se puede observar la presencia de cationes como hierro, magnesio, calcio y potasio.

La composición química del mineral se determinó por vía húmeda (Chávez, et al, 1993) en la zeolita procedente de Etila para el mismo lote de muestra analizado en este estudio, para una muestra sin tratamiento y una muestra acondicionada con cloruro de sodio 1 N.

3.5 Estudios en lote.

Se realizaron pruebas con el objetivo de determinar la capacidad de intercambio de la clinoptilolita con respecto de diferentes cationes metálicos. Las sales de los metales a analizar se presentan en la tabla 3.1 a partir de una concentración 0.01 N hasta 1.0 N indicando el pH inicial de dicha solución, estos estudios se realizaron a dos distintas temperaturas (temperatura ambiente 17 - 23 ° C y temperatura controlada 35 ° C). La determinación de pH sólo se realizó al inicio de la prueba, ya que al pasar el tiempo se espera que el mineral no cambie las condiciones de pH del líquido por estar lavado repetidamente con agua destilada hasta pH neutro cuando la zeolita es acondicionada. (Montiel, 1995)

TABLA 3.1 pH INICIAL DE LAS SALES CATIÓNICAS A LAS DISTINTAS CONCENTRACIONES

concentración (N)	0.01	0.03	0.05	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Pb(NO ₃) ₂	4.0	4.0	4.0	4.0	N.R	3.8	3.8	NR
FeSO ₄ .7H ₂ O	3.7	3.7	NR	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	5.0	5.0	5.0	4.2	4.2	4.2	4.2	NR
CuSO ₄ .5H ₂ O	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	NR
NiCl ₂	4.1	4.1	NR	4.0	3.8	3.8	3.8	3.7
ZnCl ₂	4.5	4.5	4.5	4.5	4.0	4.0	4.0	4.0

NR= No realizado

Estas sales fueron seleccionadas de acuerdo a las solubilidades de las distintas sales catiónicas, todas son grado reactivo y se prepararon con agua destilada. Todos los análisis en espectroscopía de Absorción Atómica se realizaron en un equipo Perkin Elmer modelo 1100 B, utilizando como referencia estándares de alta pureza (PO Box 30188 1000 ± 3 µg/ml en 2% HNO₃). Para los estudios en lote se realizaron (para agitación) en el equipo Lab-line

Instruments, Inc. (Orbit Water Bath Shaker) y el control de temperatura fué en el cuarto caliente a 35 ° C.

Procedimiento:

Se colocaron en recipientes de polietileno, 50 g de zeolita adicionando 100 ml de solución que contenía el metal a la concentración específica sometiéndolos a agitación constante durante 96 horas muestreando cada 24 horas tanto la solución como el sólido (clinoptilolita) y realizando análisis de metales por espectroscopía de absorción atómica.

3.6 Isotermas de Intercambio

Se colocaron en recipientes de polietileno 25 g de zeolita, adicionando 50 ml de solución que contiene el metal a 0.1 N de la sal catiónica se sometió a agitación durante 24 horas muestreado a los tiempos 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240 y 1440 minutos, tanto la solución como la fase sólida para determinar en ambos casos concentración del catión a intercambiar como concentración del catión intercambiado (sodio), para posteriormente analizar ambos por espectroscopía de absorción atómica (Perkin Elmer 1100 B, Germany), para realizar las isotermas de intercambio. Se realizó antes del análisis de absorción atómica la digestión del mineral en un horno de microondas (CEM 2000). Las condiciones de operación del horno de microondas para la digestión de zeolita se presenta en la tabla A.3 apéndice A.

3.7 Capacidad Máxima de Intercambio catiónico (CMIC).

Para determinar la capacidad máxima de intercambio catiónico de la clinoptilolita se consideraron los cationes que libera el mineral durante el intercambio, estos son Na, Ca, Mg y K, ya que con la suma de estos iones se obtiene el total intercambiado. Para realizar este experimento se tomó una cantidad mínima de zeolita (5g) a una concentración alta de la sal metálica (1N, 100 ml), se colocaron en recipientes de polietileno, sometiéndolos a agitación constante por 24 horas a temperatura de 35 ° C, después de este tiempo se procedió a tomar

muestra tanto de la solución como de la zeolita para análisis de metales por espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer 1100 B, Germany).

3.8 Estudios en columna.

Para evaluar el punto de ruptura de cada uno de los cationes especificados se procedió de la siguiente manera:

Se trabajaron con columnas de acrílico de las siguientes dimensiones:

para zinc:

altura de la columna: 30 cm

diámetro de la columna: 4.9 cm

Por las dimensiones de la columna para zinc se colocaron 260 g de zeolita a una altura de 20 cm en la columna. No fue posible realizar los estudios con columnas de estas dimensiones ya que el agua para preparar las soluciones no era suficiente por lo que se decidió modificar las dimensiones de la columna para los cationes:

plomo, cadmio, níquel, cobre y hierro:

altura de la columna: 30 cm

diámetro de la columna: 1.9 cm

pesando 60 g de zeolita quedando empacada a una altura de 22 cm, éstas se empacaron colocando perlas de vidrio en la parte baja de las mismas para propiciar un flujo homogéneo, posteriormente la cama de zeolita. En la figura 3.2 se muestra el dibujo de la columna experimental. Para el control de la temperatura se colocaron las columnas en un baño de agua el cual tiene un sistema de control de temperatura y agitación para homogenizar la temperatura en todo el baño esta se controló a $35^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, y la otra temperatura trabajada fue ambiente que corresponde entre 17 a 23°C .

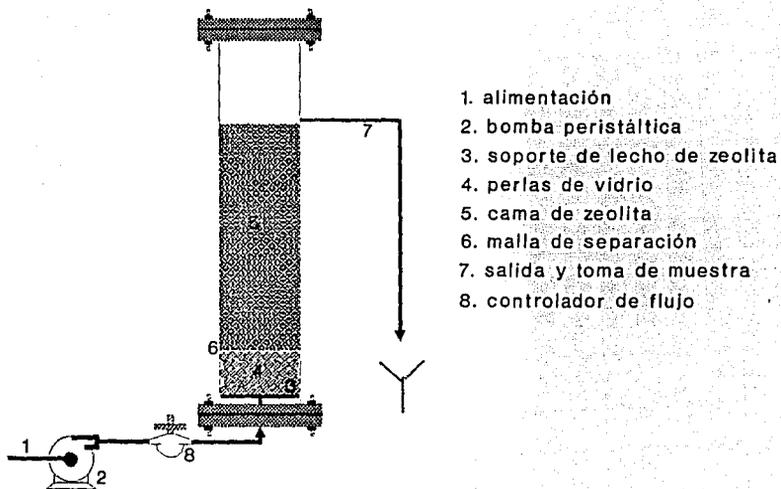


Fig. 3.2 COLUMNA EXPERIMENTAL

Las concentraciones analizadas de los metales para pruebas en columnas son las siguientes:

plomo	500 mg/l
cadmio	569 mg/l
níquel	290 mg/l
zinc	327 mg/l
cobre	376 mg/l
hierro	270 mg/l

Las cuales corresponden a concentraciones 0.01 N que es la menor concentración estudiada en pruebas en lote, considerando que el intercambio iónico con clinoptilolita se realiza en cuepos de agua con bajo contenido de metales se decidió realizar los experimentos en columna a estas concentraciones, en el caso del plomo 500 mg/l corresponden a 0.005 N, ya que lo que corresponde a plomo 0.01 N se consideró como una alta concentración con respecto a los otros cationes.

Se trabajaron tres diferentes regímenes de flujo basándose en el volumen de lecho (se mencionará BV de sus siglas en inglés "Bed Volume" o VL "volumen de lecho" indistintamente), estos son 2 BV/hr, 4 BV/hr y 8 BV/hr. Este volumen de lecho corresponde al volumen de líquido (agua a tratar) que pasa a través de la columna en el tiempo de una hora.

El punto de ruptura se considera como el punto en el cual el material de intercambio (zeolita) deja de remover el 100% del catión que entra en el efluente. Reynolds, (1989) define el punto de ruptura como $0.05C_0$, (C_0 = concentración inicial), es decir, cuando el 5 % del catión a intercambiar sale en el efluente de la columna intercambiadora, y, punto de saturación de la columna es $0.95C_0$.

Con base en los resultados obtenidos en el punto de ruptura se tienen las condiciones de concentración para trabajar mezclas de cationes, esto es la mitad de la concentración al punto de ruptura para trabajar como licor mezclado, en donde se obtuvieron las concentraciones presentadas en la tabla 3.1.

TABLA 3.2 CONCENTRACIONES ESTABLECIDAS PARA LOS ESTUDIOS EN COLUMNAS COMO MEZCLA DE CATIONES

CONDICIÓN DE FLUJO	2 BV/h	4 BV/h	8 BV/h
CACIÓN mg/l			
PLOMO	1785	1750	2000
CADMIO	910	700	142
ZINC	400	395	395
COBRE	515	400	564
NÍQUEL	70	70	40
HIERRO	134	85	68

3.9 Pruebas de regeneración.

Después de realizar las pruebas en columna como mezcla de cationes se hicieron las pruebas de regeneración en estas mismas columnas duplicando los regimenes de flujo utilizados en el proceso de intercambio ionico, es decir se procedió a regenerar a 4 BV/hr, 8 BV/hr y 16 BV/hr con una solución 4N de cloruro de sodio, que de acuerdo a estudios previos (Milán et al, 1994

y Montiel , 1995) reportan como la concentración óptima para la regeneración de la zeolita. Zamzow (1993) reporta la utilización de cloruro de sodio como la mejor solución para regenerar el mineral.

3.10 Pruebas con meclas en presencia de dos o tres cationes.

Se analizaron mezcla de dos cationes (Pb, Cd) y (Cd, Fe) y tres cationes (Pb, Cd, Fe) en las siguientes condiciones, disolviendo las sales en agua destilada:

Dos iones en solución:

Plomo 1785 mg/l, cadmio 900 mg/l

Hierro 100 mg/l, cadmio 900 mg/l

Tres iones en solución:

Plomo 1785 mg/l, cadmio 900 mg/l y hierro 100 mg/l

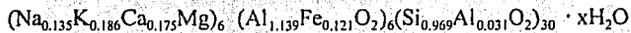
Estas pruebas se realizaron a 2 BV/hr tanto a temperatura ambiente como a 35 ° C.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Identificación del mineral.

En el área montañosa del valle de Oaxaca, entre 17°20' y 16°50' latitud N, 96°16' y 96°20' longitud W en el sureste de México cerca de una población llamada Etla, entre altitudes que van desde 1500 hasta 1540 msnm, predomina roca volcánica color verde claro, la cual, de acuerdo a resultados de análisis de rayos-X, se determinó (De Pablo-Galán, 1896) la siguiente fórmula para el mineral:



Las características físicas del mineral son:

peso específico	2.2 g/cm ³
espacio intersticial	67.48 %
área superficial	20 m ² /g

Los análisis de peso específico y espacio intersticial se realizaron por triplicado con el método establecido en la metodología (Cap III), realizado en muestras tomadas al azar de tamaño de malla entre 8 y 16. El área superficial se realizó en el laboratorio de Catálisis de la Facultad de Química. En el Apéndice A se presenta la hoja de reporte presentando la isoterma de reacción.

La composición química del mineral tanto acondicionada como sin acondicionar se presenta en la tabla 4.1, en la cual se puede observar el aumento de la concentración de sodio en la zeolita acondicionada. La capacidad de intercambio de las zeolitas está en función de la

TABLA 4.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA (% PESO) DE ZEOLITA NATURAL TIPO CLINOPTILOLITA

COMPOSICIÓN	ZEOLITA NATURAL SIN ACONDICIONAR	ZEOLITA NATURAL ACONDICIONADA CON NaCl
SiO ₂	64.92	64.04
TiO ₂	00.00	00.00
Al ₂ O ₃	12.95	12.93
Fe ₂ O ₃	1.31	1.31
FeO	0.39	0.39
MnO	0.00	0.00
MgO	0.48	0.32
CaO	2.04	1.37
Na ₂ O	2.50	4.05
K ₂ O	2.25	2.15
P ₂ O ₃	0.00	0.00
SO ₃	0.00	0.00
CO ₂	0.00	0.00
H ₂ O ⁺	8.02	8.46
H ₂ O ⁻	3.79	4.56
TOTAL	99.65	99.58

FUENTE: Chavez et al., 1994.

relación entre Si/Al de la estructura de la zeolita y del acceso de los fluidos por los espacios intersticiales, ésta puede calcularse teóricamente y se ha demostrado que para clinoptilolita los valores entre 4.5 y 5.7 dan una capacidad de intercambio de 0.38 a 1.54 meq catión /g clinoptilolita (Zamzow, 1990). Ames, (1963) midió la capacidad de intercambio de la chabazita obteniendo el valor de 2.59 meq/g para iones sodio y potasio, posteriormente Amphetamine, (1964) obtiene de 2.3 a 5.3 meq/g. Sherry (1969), reporta esta relación basándose en el peso del hidruro y obteniendo valores más altos. De acuerdo a los resultados obtenidos en la tabla 4.1, la relación Si/Al es de 5.01 para la zeolita sin acondicionar y de 4.95 para la zeolita acondicionada, lo que indica una relación adecuada con tres tipos de zeolitas, ferrierite relación Si/Al 4.0 a 7.0, clinoptilolita con esta relación de 4.0 a 5.1 y mordenita 4.3 a 5.3 (Dyer., 1984) de acuerdo a la tabla 2.3. (capítulo 2).

De acuerdo con las características mostradas por el mineral, tanto físicas como químicas, se concluye que se trata de una zeolita tipo clinoptilolita representada por la fórmula antes dada, la cual cuenta con una celda de 72 oxígenos que corresponde a la clinoptilolita de los tres tipos de zeolita mencionadas (De Pablo-Galán, 1986).

4.2 Capacidad de Intercambio Teórica.

Considerando que la capacidad de intercambio teórica se puede determinar asumiendo que cada átomo de aluminio crea un sitio de intercambio (Kesraoul-Oukl., 1993), esta capacidad de intercambio teórica (CIT) puede ser calculada como:

$$\text{CIT meq/g} = (\text{Al eq/mol})(1 \text{ mol/peso molecular})(1000\text{meq/eq})$$

Para el caso de la clinoptilolita de acuerdo a la fórmula descrita en 4.1 la capacidad de intercambio teórica es de:

$$\text{TEC} = 2.56 \text{ meq/g}$$

4.3 Capacidad máxima de intercambio catiónico (CMIC).

En este punto se tiene la distribución de la capacidad de intercambio para cada catión entre los diferentes iones sodio, calcio y magnesio (Semmens, 1988). Se representa de manera gráfica la variación de los diferentes iones (Ca, Mg y Na) con respecto a cada uno de los metales estudiados (Pb, Cd, Zn, Fe, Ni y Cu) considerando como la capacidad máxima de intercambio catiónico la suma de estos iones en meq/g figura 4.1. En la tabla 4.2 se reportan las capacidades de intercambio para cada catión, teniendo la mayor capacidad de intercambio en el Cd con un valor de 2.184 meq/g de clinoptilolita seguido por el Pb con 1.785 meq/g de clinoptilolita continuando con el Cu, Fe, Ni y Zn con los valores de 1.31, 0.87, 0.657 y 0.217 respectivamente.

En contraste con la capacidad de intercambio teórica obtenida para la clinoptilolita, que se reporta como 2.56 meq/g de clinoptilolita, se tiene la capacidad de intercambio para cada catión obtenida experimentalmente, de la cual se tendría que considerar la adición de meq de potasio, ya que éste catión no se analizó experimentalmente, como se observa en el análisis del mineral (tabla 4.1) contiene entre 2.15 y 2.25 por ciento en peso de K_2O del mineral acondicionado y sin acondicionar respectivamente, lo cual indicaría un posible efecto de adición en la capacidad de intercambio obtenida experimentalmente, sin embargo, no hay que olvidar que la selectividad depende también de lo que serían las causas y los tipos de un fenómeno de sorción como son: la afinidad por el solvente, el radio de solvatación, la carga del catión a intercambiar, entre otras (Weber., 1974).

TABLA 4.2 CAPACIDAD MÁXIMA DE INTERCAMBIO CATIÓNICO (meq/g).

CATIÓN	Cd	Pb	Cu	Fe	Ni	Zn
CMIC	2.184	1.785	1.31	0.87	0.657	0.217

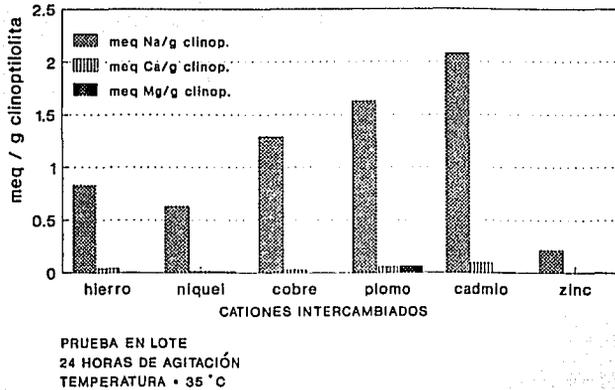


Fig. 4.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

4.3 Estudios en lote.

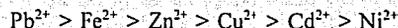
Los resultados se presentan de manera gráfica en las figuras 4.3 a 4.21 (Apendice A) en donde se compara, a una determinada concentración las temperaturas estudiadas, considerando el muestreo cada 24 horas durante 96 horas donde se puede observar que a temperatura de 35 ° C existe una mayor eficiencia de remoción, sin embargo se aprecia claramente, que después de un tiempo de residencia de 24 horas, se encuentra muy cerca del equilibrio, ya que después de este periodo el aumento en la remoción es prácticamente despreciable (Montiel et al., 1994).

En el caso del Cd a concentración 0.01 N, a temperatura ambiente la remoción es de 39.4 % y a temperatura de 35 ° C es de 81.2 %. Para el caso del Cu, a concentración 0.4 N a temperatura ambiente la remoción es de 21.2 % y a temperatura de 35 ° C, aumenta a prácticamente al doble (45.1 %, figura 4.2).

El Pb es el elemento que presenta mayores eficiencias de remoción, teniendo alrededor de 99% en concentraciones de 0.01 N y 0.03 N, no presentando influencia por la temperatura, estos resultados se presentan en la figura 4.3. La mayor diferencia se tiene a temperatura altas 0.8 N donde a temperatura ambiente se tiene 31.9 % de remoción y a temperatura de 35 °C la eficiencia de remoción aumenta a 51.3 %, por lo que se puede decir que a medida que la concentración aumenta el porcentaje de remoción se ve disminuido explicando esto en base a la capacidad máxima de intercambio del mineral, ya que la clinoptilolita aceptará una determinada cantidad de catión que se encuentre en solución.

En el caso del Ni, (concentraciones 0.6, 0.8 y 1.0 N), hierro (concentraciones 0.6, 0.8 y 1.0 N), zinc (concentraciones 0.4 N - 1.0 N) y cadmio a bajas concentraciones (0.01 N - 0.4 N) se presenta una diferencia muy marcada por efecto de la temperatura, por ejemplo para este último caso a 0.2 N y temperatura ambiente se tiene aproximadamente 30 % de remoción, y para la temperatura de 35 °C es alrededor del 58 % de remoción. (fig. 4.2)

En la tabla 4.3 se presenta el porcentaje de remoción a 24 hr de agitación a las dos temperaturas estudiadas, donde se observa claramente este efecto obteniendo una secuencia en la selectividad de la clinoptilolita para estos cationes a una determinada concentración, por ejemplo a 0.03 N y temperatura de 35 °C como:



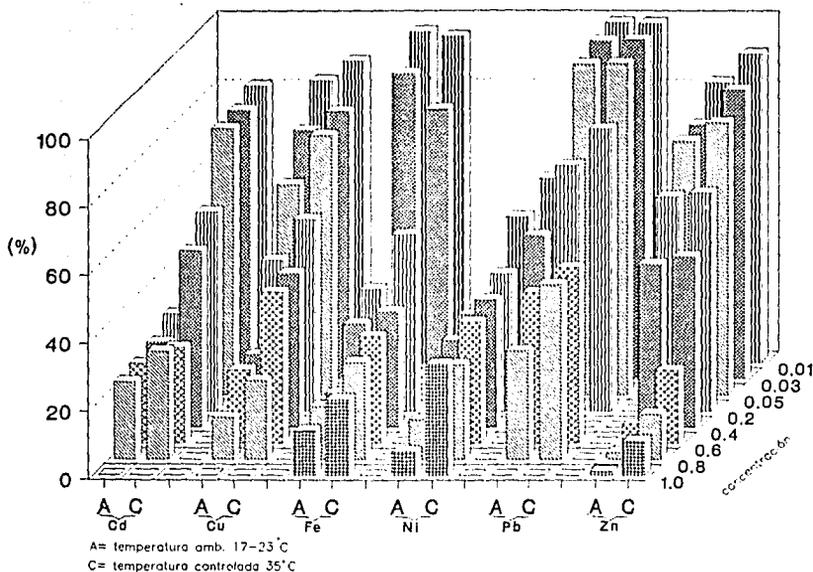
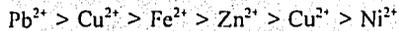


Fig. 4.2 EFICIENCIAS DE REMOCIÓN PARA Pb, Cd, Fe, Cu, Zn Y Ni DONDE A ES TEMPERATURA AMBIENTE Y C TEMPERATURA CONTROLADA

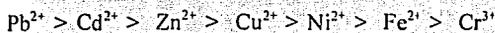
Considerando las determinaciones realizadas a la clinoptilolita después de digerir las muestras en el horno de microondas (CEM 2000) y conocer el contenido de metal en el mineral es posible generar un orden de selectividad para clinoptilolita para la mayor concentración, es decir a la mayor concentración analizada de cada metal. La concentración de dicho metal (Pb, Cd, Fe, Zn, Ni y Cu) se determinó en el mineral, para obtener la selectividad de acuerdo a lo que realmente se intercambi6 en la zeolita y no a lo que se elimin6 de la soluci6n -que puede

ser debida a otro fenómeno- teniendo:



Es importante considerar que se tiene un efecto de precipitación, que en el caso del hierro es importante ya que después de unas horas de agitación éste posiblemente se oxida a hierro 3+, observándose un color amarillo en la superficie de la clinoptilolita, teniendo así un efecto de remoción por precipitación y no por intercambio iónico esto se observó también con el zinc, formándose un precipitado blanco gelatinoso.

Loizidou (1990) da la siguiente secuencia de selectividad para una zeolita tipo clinoptilolita, recolectada en Atenas, Grecia:



Zamzow (1993), reporta una zeolita natural tipo clinoptilolita de Hector, California, aplicada a tratamiento de efluentes de minas ácidas con la siguiente selectividad:



se tiene la ventaja para cobre, hierro, manganeso y zinc de que con éste tratamiento se reducen sus concentraciones por debajo de los máximos permisibles de acuerdo a las normas para agua potable. Bremner., (1993), estudió tres clinoptilolitas (Barston, California; Buckhor, New Mexico; y Hector, California) aplicado a efluentes de minas ácidas teniendo mejores resultados con la zeolita de Hector California, que en realidad corresponde a la clinoptilolita de mayor contenido de sodio, en comparación con las dos restantes. Éste autor menciona que la influencia de la temperatura se debe posiblemente a características fisicoquímicas de la zeolita-clinoptilolita utilizada en dicho estudio.

**TABLA 4.3 EFICIENCIAS DE REMOCIÓN (%) DE CATIONES EN PRUEBAS LOTE
24 HORAS DE AGITACIÓN
TEMPERATURA AMBIENTE (17 - 23 °C)**

CONC. (N)	CADMIO	COBRE	HIERRO	NÍQUEL	PLOMO	ZINC
0.01	39.4	82.8	97.1	42.8	99.7	82.2
0.03	33.8	72.9	89.6	28.2	99.1	74.5
0.05	33.6	61.7	N.R.	N.R.	97.0	74.5
0.2	28.3	44.2	35.7	28.3	72.1	62.9
0.4	24.8	21.2	30.3	25.5	N.R.	47.8
0.6	23.3	21.5	14.7	14.5	44.2	5.7
0.8	22.6	12.3	15.56	11.77	31.9	2.0
1.0	N.R.	N.R.	13.09	7.01	N.R.	1.17

N.R. NO REALIZADO

TABLA 4.3 (CONTINUACIÓN)
TEMPERATURA 35 °C

CONC. (N)	CADMIO	COBRE	HIERRO	NÍQUEL	PLOMO	ZINC
0.01	81.2	88.5	95.7	54.1	99.5	90.5
0.03	78.8	78.5	79.2	42.0	99.4	84.7
0.05	78.2	76.2	N.R.	N.R.	97.2	79.9
0.2	58.3	56.2	51.8	40.2	82.8	64.0
0.4	51.7	45.1	33.9	37.4	N.R.	50.0
0.6	28.0	44.3	31.4	35.6	51.5	21.4
0.8	31.7	23.1	28.5	27.8	51.3	13.3
1.0	N.R.	N.R.	22.3	32.7	N.R.	10.1

N.R. NO REALIZADO

4.5 Isotermas de equilibrio.

En la figura 4.3 se representa la variación de la concentración con respecto al tiempo de los seis cationes estudiados, (Pb, Cd, Fe, Ni, Cu y Zn), a temperatura de 35 °C se observa cómo durante los primeros minutos la cinética de adsorción es mucho más rápida, ya que tenemos al primer minuto de la prueba eficiencias que van desde 2.6 % para zinc hasta 18 % para plomo y que después de 24 horas de trabajo no es tan marcada la remoción. Esto ha sido reportado por diversos autores, por ejemplo, Jama (1990), quien realizó pruebas para nitrógeno amoniacal, calcio, potasio y sodio; Loiziduo, (1990), quien estudió con cationes como Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Fe y Cr.

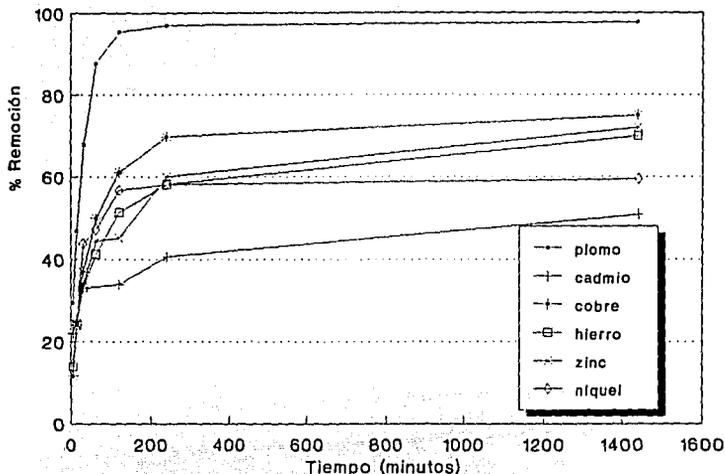


Fig. 4.3 EFICIENCIAS DE REMOCIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO PARA LOS CATIONES Pb, Cd, Fe, Ni, Zn y Cu

Considerando la reacción de intercambio relativa a sodio en la zeolita por iones metálicos divalentes en solución, se obtiene:



Las cantidades de iones fijados en la zeolita $Z_{(2Na^+)}$ y $Z_{(M^{2+})}$ se expresan en meq por gramo, mientras que las concentraciones en solución M^{2+} y Na^+ serán en meq por litro.

Asumiendo que las concentraciones del metal varían durante las primeras horas y que la cinética es de segundo orden (Blanchard et al., 1984) con respecto al número ($n_0 - n$) de los

sitios adecuados para el intercambio la ecuación diferencial se puede escribir como:

$$-\frac{dn}{dt} = K (n_o - n)^2 \quad \dots\dots(2)$$

Integrando tenemos:

$$\frac{1}{n_o - n} - \alpha = Kt \quad \dots\dots(3)$$

donde:

- n = cantidad de ión metálico fijado en la zeolita a cada instante
- n_o = capacidad de intercambio meq/g
- K = constante de reacción
- t = tiempo (min)

En condiciones estacionarias para n = 0 para t = 0 entonces:

$$\alpha = \frac{1}{n_o} \quad \dots\dots(4)$$

graficando 1/n_o - n en función del tiempo, se obtienen una línea recta en donde la pendiente dará la constante de tasa y la ordenada al origen será el coeficiente cinético α

Las figuras 4.5 a 4.9 muestran las gráficas de las isotermas de intercambio para los seis

cationes estudiados, y en la figura 4.10 se representa la cinética de acuerdo a la ecuación (1).

En la tabla 4.4 se enlistan los resultados de los coeficientes cinéticos que se obtuvieron de acuerdo a esta ecuación. Estos resultados indican que la remoción de metales pesados es posible con zeolita tipo clinoptilolita encontrando los regimenes de flujo adecuados para dicha remoción. Blanchard, et al., (1984) reportó el coeficiente cinético como un promedio de los valores obtenidos para los cationes plomo, bario, cadmio, cobre, zinc, cobalto y estroncio, con un valor de 0.54.

TABLA 4.4 COEFICIENTES CINÉTICOS (α) EVALUADOS PARA Pb, Cd, Cu, Fe, Ni y Zn.

CATIÓN	PLOMO	COBRE	CADMIO	ZINC	NÍQUEL	HIERRO
$K \cdot 10^{-5}$ (g/meq min)	1.94	0.2	0.115	0.076	1.006	1.509
α	0.3908	0.4104	0.3934	0.3919	0.4049	0.414



Fig. 4.4

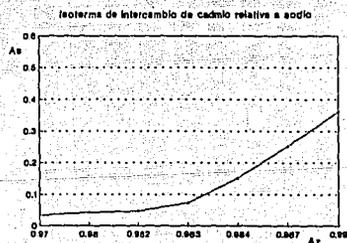


Fig. 4.5

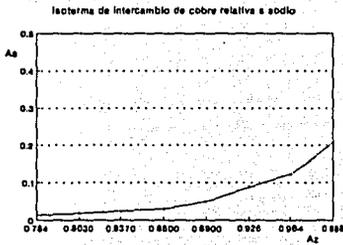


Fig. 4.6

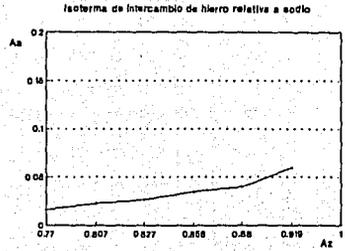


Fig. 4.7

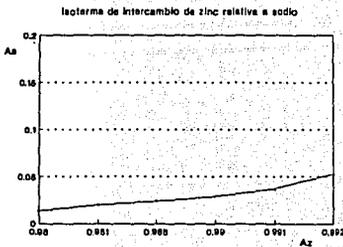


Fig. 4.8

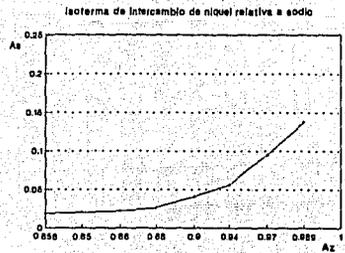


Fig. 4.9

FIGURAS 4.4 - 4.9 ISOTERMAS DE REACCIÓN PARA Pb, Cd, Cu, Fe, Zn y Ni

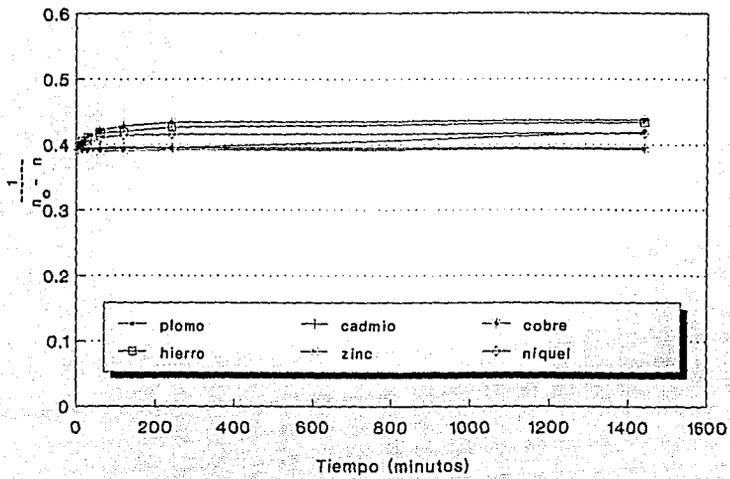


Fig. 4.10 DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE CINÉTICA

4.6 Estudios en columnas.

De estos análisis se obtuvo información importante de acuerdo a los diferentes regímenes de flujo trabajados, se tienen representaciones gráficas de estos resultados en donde se puede observar el punto de ruptura para cada metal, es decir, el punto en el cual la clinoptilolita deja de remover al catión que se encuentra en solución; de la figuras 4.11 a la 4.28, se muestra la representación gráfica de los puntos de ruptura de cada uno de los cationes. En algunas gráficas se representa la concentración de sodio en el efluente y claramente se observa como a medida que la concentración del metal aumenta, la concentración de sodio disminuye, en relación simétrica, lo que indica que el sodio es el principal ion intercambiado. Existe un efecto de temperatura que se puede apreciar perfectamente, la diferencia en tiempo al alcanzar este punto, en algunos casos es mínima y en otros esta diferencia es de hasta seis horas, como es el caso del plomo que a temperatura ambiente se remueve 56.5 mg de Pb/g de clinoptilolita y a temperatura de 35°C la cantidad de plomo removida son 64 mg de Pb/g de clinoptilolita, esto es a un régimen de flujo de 4 BV/ h (fig. 4.22)

En el caso del cadmio a 4 BV/h, de 23.7 mg Cd/ g clinoptilolita en temperatura ambiente y hasta 35.08 mg Cd/ g de clinoptilolita a temperatura de 35 ° C (Fig. 4.17). Marcando el tiempo en este punto, y el tiempo al 50% de remoción, con lo cual se pueden conocer los volúmenes en estos dos puntos lo que permite obtener los mg de catión por gramo de clinoptilolita removidos en cada punto, que es la información que se encuentra en la parte inferior de cada gráfica.

Se menciona en la literatura (Ames L. 1960) que el incremento de flujos se puede despreciar, ya que el equilibrio entre los cationes en solución y la clinoptilolita se alcanza rápidamente, Milán (1995). Sin embargo, en este caso se consideran los resultados presentados en la tabla 4.5 y de acuerdo al razonamiento de que la capacidad máxima de intercambio con cada uno de los cationes se conservará independientemente de la concentración del catión; en este caso se cumple para los cationes plomo y níquel en los tres gastos de flujo empleados y para zinc y hierro a 4 BV/ h y 8 BV/ h; pero para los cationes cadmio y cobre se tienen diferencias muy

marcadas en los tres regímenes de flujo utilizados. Por ejemplo para temperatura de 35 ° C de 22.56 mg Cu/g de clinoptilolita para 2 BV/h baja para 4 BV/h a 15.47 mg Cu/g clinoptilolita y para 8 BV/ h el resultado es de 9.33 mg Cu/g clinoptilolita, lo que se explica por los regímenes de flujo utilizados, ya que se puede decir que, al aumentar la velocidad del flujo, el tiempo de contacto de el líquido con el mineral disminuye y por lo tanto este tiempo no es suficiente para que el catión se intercambie en el mineral, dando como resultado una baja remoción.

Este autor (Ames., 1960) menciona también en el caso del cesio en contacto con una zeolita tipo clinoptilolita y teniendo como variable la temperatura, a una temperatura menor (25 °C en comparación con 60 °C) con cesio presenta una mayor capacidad de intercambio. En nuestro caso las mejores eficiencias de remoción encontradas fueron a temperatura de 35 °C llegando a igualarse en algunos casos después de transcurrido un tiempo determinado.

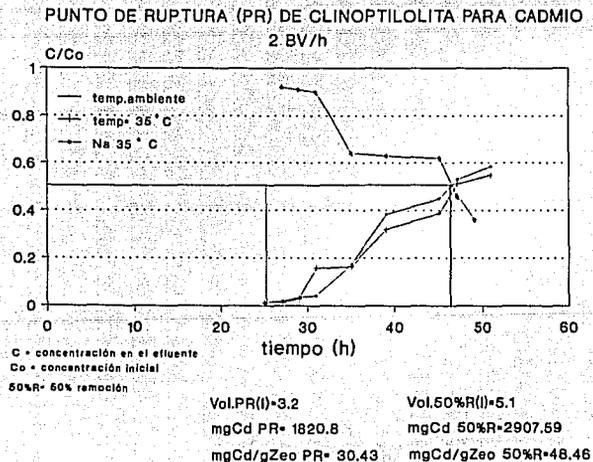


Fig. 4.11

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA NIQUEL
2 BV/h

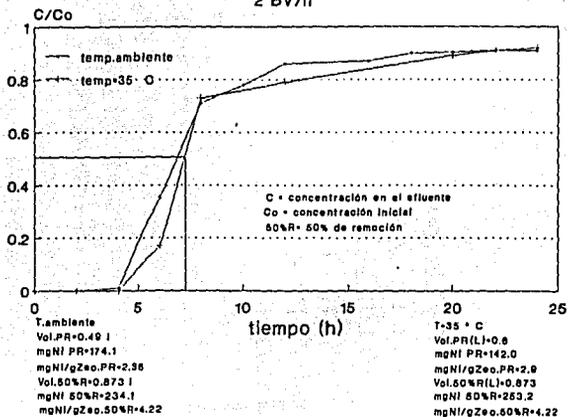


Fig. 4.12

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA COBRE
2 BV/h

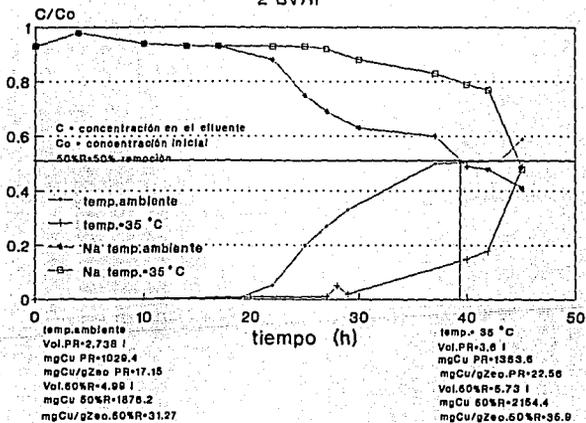


Fig. 4.13

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA ZINC
2 BV/h

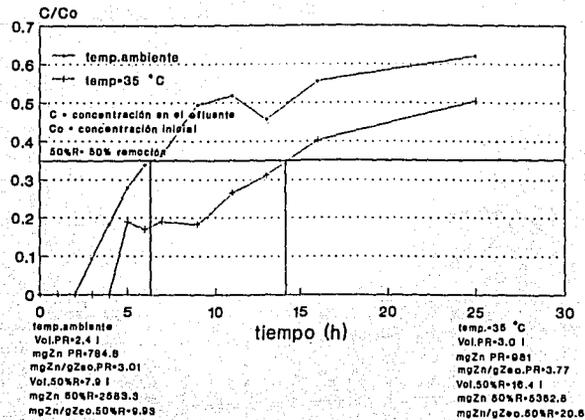


Fig. 4.14

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA HIERRO
2 BV/h

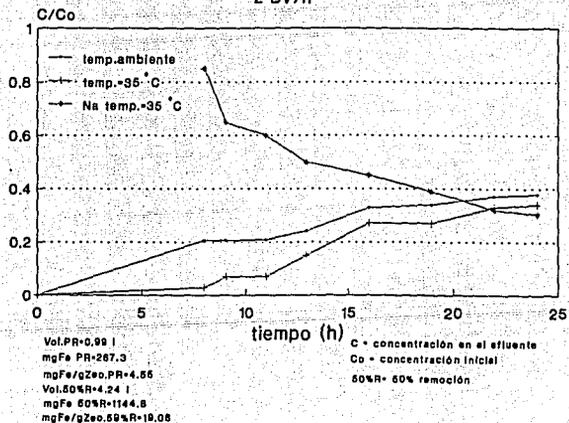


Fig. 4.15

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA PLOMO
2 BV/h

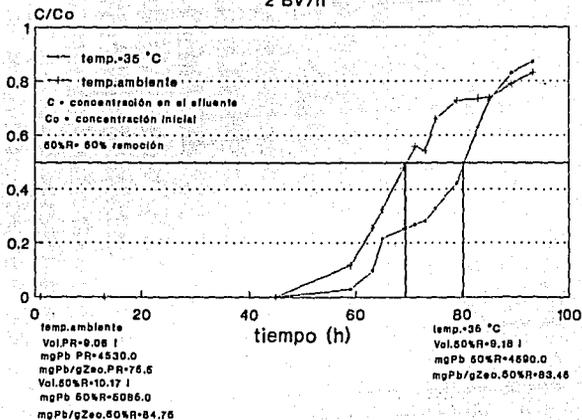


Fig. 4.16

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA CADMIO
4 BV/h

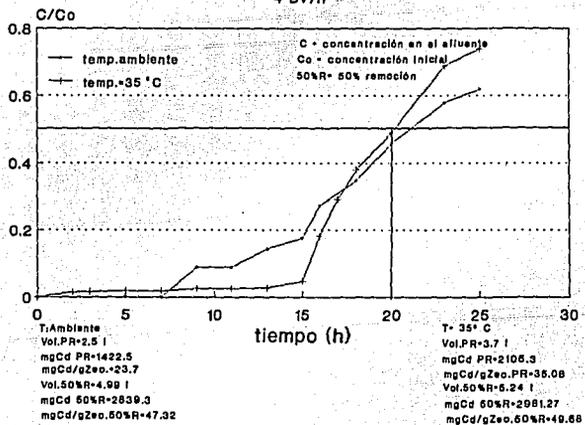


Fig. 4.17

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA NIQUEL

4 BV/h

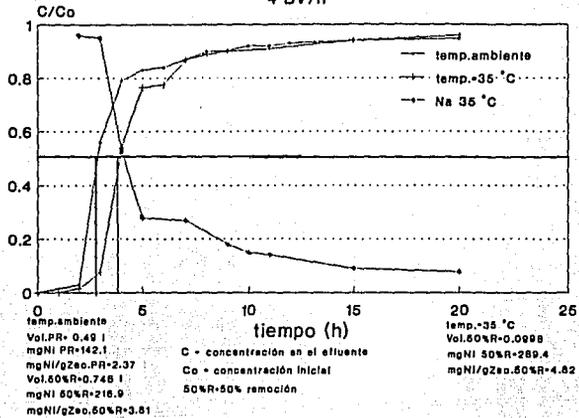


Fig. 4.18

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA COBRE

4 BV/h

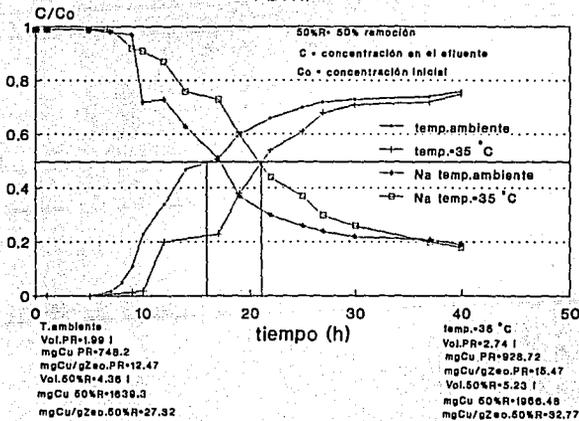


Fig. 4.19

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA ZINC
4 BV/h

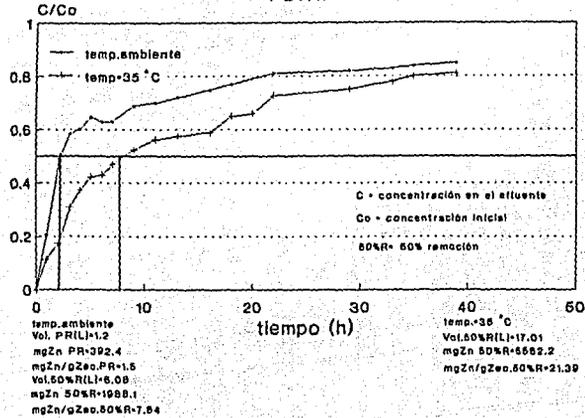


Fig. 4.20

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA HIERRO
4 BV/h

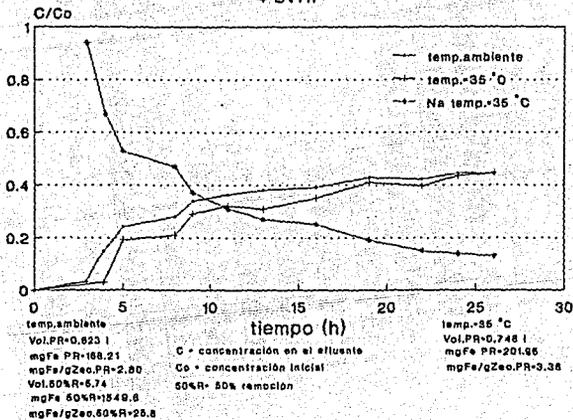


Fig. 4.21

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA PLOMO
4 BV/h

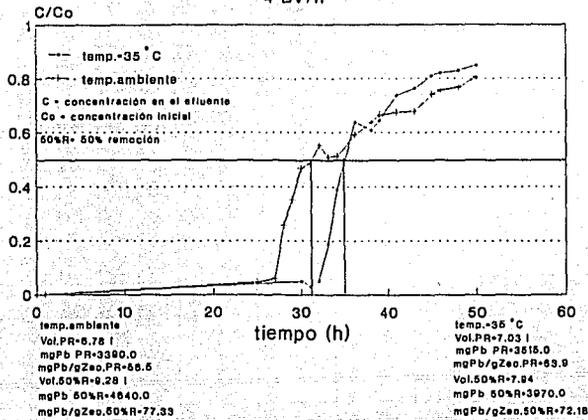


Fig. 4.22

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA CADMIO
8 BV/h

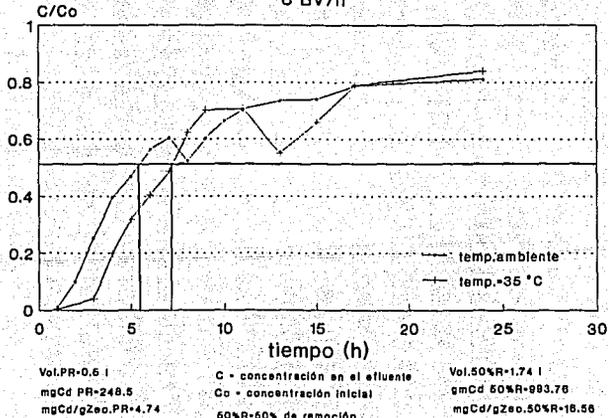


Fig. 4.23

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA NIQUEL
8 BV/h

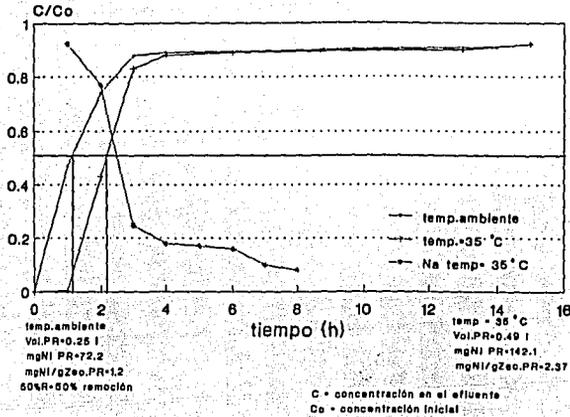


Fig. 4.24

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA COBRE
8 BV/h

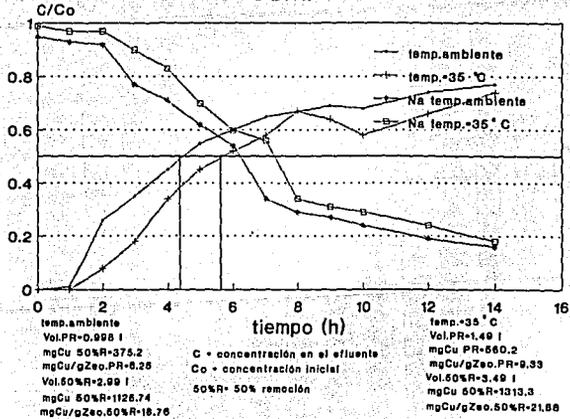


Fig. 4.25

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA ZINC
8 BV/h

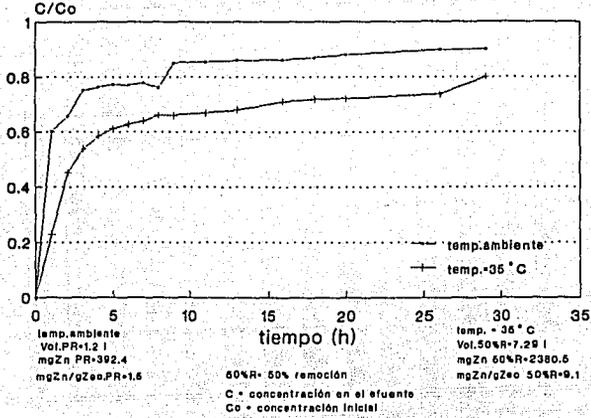


Fig. 4.26

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA HIERRO
8 BV/h

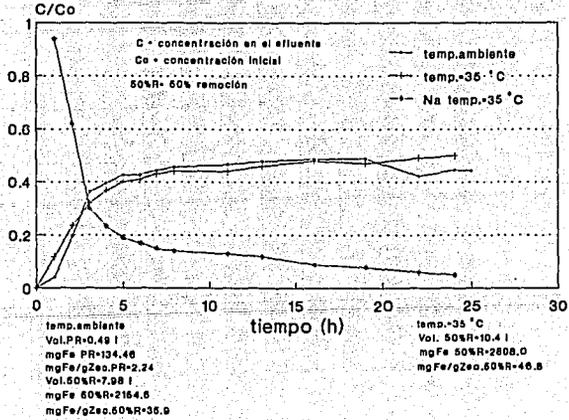


Fig. 4.27

PUNTO DE RUPTURA (PR) DE CLINOPTILOLITA PARA PLOMO
8 BV/h

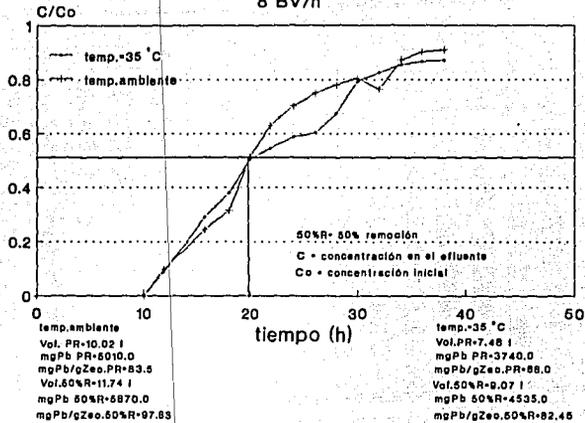


Fig. 4.28

En la tabla 4.5 se muestra la cantidad de catión removida por gramo de clinoptilolita al punto de ruptura para los seis cationes (Pb, Cd, Ni, Fe, Cu y Zn) estudiados a las dos temperaturas manejadas (temperatura ambiente 17 - 23 °C y temperatura de 35 °C). Las selectividades para cada uno de estos puntos será:

Temperatura ambiente 17 - 23 °C

2 BV/hr $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} ; Ni^{2+}$

4 BV/hr $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} ; Zn^{2+}$

8 BV/hr $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} ; Ni^{2+}$

Temperatura 35 ° C

2 BV/hr $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+}$; Ni^{2+}

4 BV/hr $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$; Zn^{2+}

8 BV/hr $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{2+}$; Zn^{2+}

TABLA 4.5 CONCENTRACION DE CATIONES (Pb, Cd, Ni, Zn, Fe Y Cu) AL PUNTO DE RUPTURA PARA CLINOPTILOLITA. (mg catión/g clinoptilolita)

	Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
2BV/ hr T.A.	30.46	17.15	4.55	2.36	75.5	3.01
temp. 35 °C	30.46	22.56	4.55	2.9	75.5	3.77
4BV/ hr T.A.	23.7	12.47	2.80	2.37	56.5	1.5
temp. 35 °C	35.08	15.47	3.36	2.37	63.9	1.5
8BV/ hr T.A.	4.74	6.25	2.24	1.20	83.5	1.5
temp. 35 °C	4.74	9.33	2.24	2.37	68.0	1.5

T.A. = temperatura ambiente

Estudios de cationes como mezcla.

Al preparar las soluciones para mezcla de cationes, se observó la formación de un precipitado

blanco fino, lo que indica que uno o varios de los cationes en solución precipitaron en esas condiciones, en la tabla 4.6 se presentan las concentraciones obtenidas al analizar esta solución, que comparadas con las de la tabla 3.1 las concentraciones de plomo y zinc se han modificado. Se piensa de acuerdo a la tabla de solubilidades que el plomo ha precipitado como cloruro de plomo, aunque en la figura 4.22 se observa que el plomo es el catión que se remueve con mayor eficiencia.

Estudios realizados por Blanchard et al. (1984), en el caso de cobre, trabajando a pH de 5.6 y concentración de 15 mg/l, muestran en microfotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido, un crecimiento de especies cristalinas esféricas, que son atribuidas a la formación de compuestos como cloruro de cobre e hidróxido de cobre, teniendo un efecto de coloración azul del mineral, que si bien puede eliminarse en la regeneración, es considerado en la remoción sin tener un efecto real de intercambio iónico, este fenómeno es el que explicaría la remoción de hierro ya que la zeolita toma coloración amarilla debido a la precipitación de Fe³⁺.

TABLA 4.6 CONCENTRACIONES EN MEZCLA DE CATIONES PARA PRUEBAS EN COLUMNAS (mg/l)

CATIÓN	plomo	cadmio	cobre	níquel	zinc	hierro
2 BV/hr	33.4	908	676.7	73.6	103.6	84.0
4 BV/hr	40.0	700	491.9	72	100	91.0
8 BV/hr	31.3	190	715.9	39.8	98.4	74.0

4.7 Pruebas de regeneración.

Una vez que se saturaron las columnas utilizadas en pruebas como mezcla de cationes, se realizaron sobre estas las pruebas de regeneración, en las cuales se muestra que después de media hora de trabajo, se presenta una mayor concentración en el efluente a temperatura de 35 °C y después de dos horas de trabajo ha alcanzado un equilibrio con la curva de temperatura ambiente, observando una disminución prácticamente a cero después de 6 horas de trabajo. Estos resultados se presentan en las figuras 4.29 a la 4.34 para 4, 8 y 16 BV/h, y presentando comparativamente las dos temperaturas de prueba (temperatura ambiente 17 - 23 °C y temperatura de 35 °C).

En el caso de el hierro no existe un efecto muy marcado por temperatura a los regímenes de 4 y 8 BV/h, pero si a 16 BV/h, en donde se observa una separación en las curvas durante las seis horas de la prueba, sin embargo, la concentración en el efluente a los primeros 30 minutos de la prueba disminuye a medida que aumenta la velocidad de flujo, así, a 4 BV/h (figura 4.29) se tienen entre 80 - 100 mg Fe/l, a 8 BV/h la concentración es de 15 - 25 mg Fe/l y a 16 BV/h la concentración apenas alcanza 4 mg Fe/l.

En el caso del Cd se tiene a 4 BV/h una concentración inicial en el efluente de 600 y 1000 mg Cd/l a temperatura ambiente y a temperatura de 35 °C respectivamente (fig. 4.30), a 8 BV/h su concentración en el efluente en los primeros 30 minutos es de 125 a 300 mg Cd/l, y a 16 BV/h es < 40 mg Cd/l. En este caso se observa una diferencia por efecto de temperatura, ya que a la temperatura de 35 °C la concentración en el efluente es siempre mayor, llegando a una concentración de aproximadamente 15 mg Cd/l después de las seis horas de la prueba y a temperatura ambiente (17 - 23 °C) la concentración baja hasta aproximadamente 3 mg Cd/l.

Para el zinc, en los tres regímenes de flujo alcanza concentraciones menores a 5 mg Zn/l después de las seis horas de trabajo la diferencia es sólo en los primeros minutos de la prueba a 8 y 16 BV/h, ya que la diferencia a una temperatura y otra es prácticamente del doble

(figuras 4.31) de 30 mg Zn/l aumenta a 60 mg Zn/l a 8 BV/h y a 16 BV/h aumenta de 10 mg Zn/l a más de 20 mg Zn/l.

Para el níquel (figuras 4.32) se observa, una diferencia de 10 mg Ni/l con respecto a la temperatura, pero sólo durante los primeros minutos, ya que después de dos horas de la prueba se alcanza el equilibrio a una concentración < 5 mg Ni/l para ambas temperaturas, sin embargo, la concentración inicial en el efluente no es > 6 mg Ni/l a 16 BV/h. A este mismo régimen de flujo, la diferencia en cuanto a temperatura sólo es durante los primeros minutos, no obstante, es muy pequeña (1 mg Ni/l) teniendo una máxima concentración en el efluente de 3 mg Ni/l.

En el caso del cobre, la influencia por la temperatura sólo se observa en los menores regímenes de flujo 4 y 8 BV/h, se tiene a 16BV/h prácticamente la misma concentración inicial que en el efluente, sin embargo, se aprecia claramente que a medida que aumenta la velocidad de flujo disminuye la concentración en el efluente, por ejemplo, para temperatura de 35 °C a 4 BV/h la concentración es de 800 mg Cu/l para 8 BV/h es de 430 mg Cu/l y para 16 BV/h la concentración inicial en el efluente disminuye hasta 250 mg Cu/l. (fig. 4.33)

En el caso del plomo (figura 4.34) para 4, 8 y 16 BV/h, sucede algo similar que en el cobre, ya que por efecto de temperatura la concentración en el efluente es variable sólo durante los primeros minutos. Se observa también una variación de la concentración en el efluente a medida que aumentan las velocidades de flujo, esto es de aproximadamente 400 mg Pb/l baja a 120 mg Pb/l llegando hasta 80 mg Pb/l a 4, 8 y 16 BV/h respectivamente a temperatura de 35 °C y de aproximadamente 300 mg Pb/l, 70 mg Pb/l y 60 mg Pb/l a 4, 8 y 16 BV/h respectivamente a temperatura ambiente.

Efecto de la temperatura en la regeneración de zeolita a diferentes regímenes de flujo

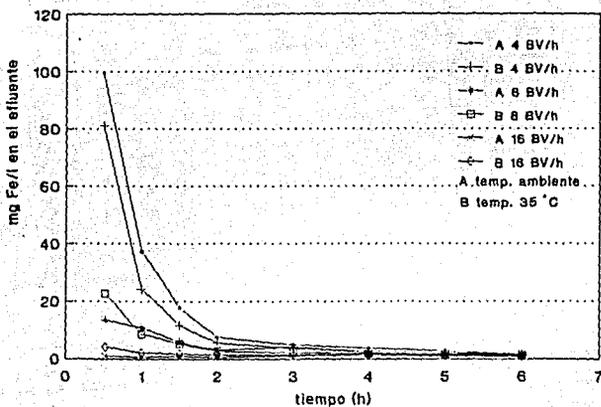


Fig. 4.29

Efecto de la temperatura en la regeneración de zeolita a diferentes regímenes de flujo

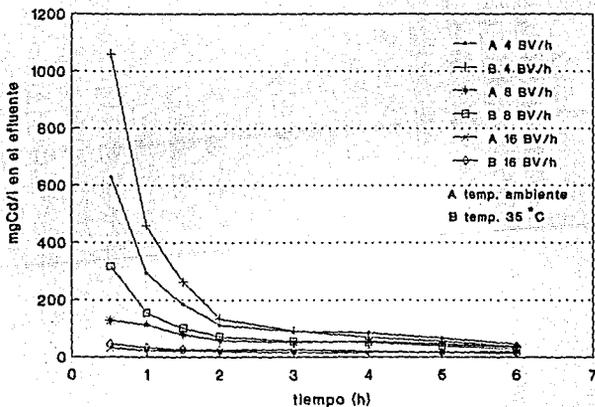
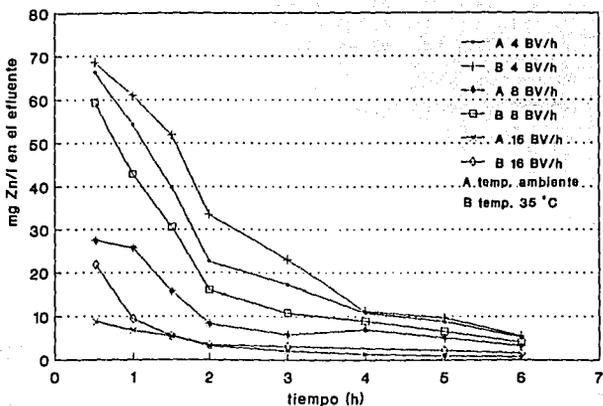
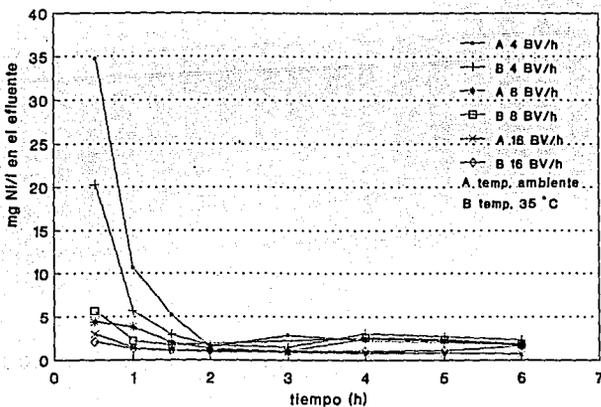


Fig. 4.30

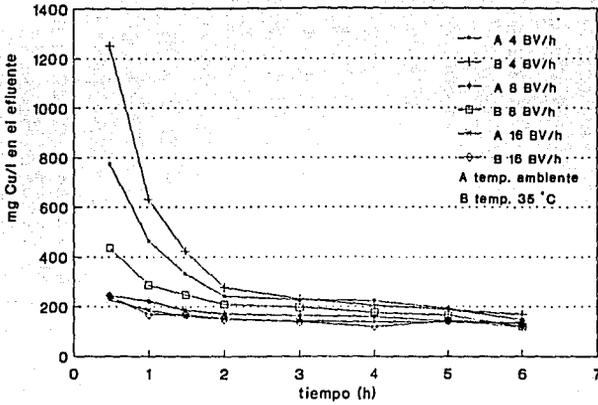
Efecto de la temperatura en la regeneración de zeolita a diferentes regímenes de flujo



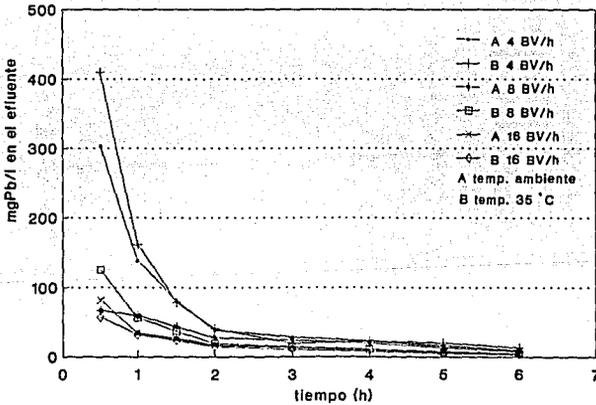
Efecto de la temperatura en la regeneración de zeolita a diferentes regímenes de flujo



Efecto de la temperatura en la regeneración de zeolita a diferentes regímenes de flujo



Efecto de la temperatura en la regeneración de zeolita a diferentes regímenes de flujo



FIGURAS 4.29 - 4.34 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA REGENERACIÓN DE CLINOPTILOLITA A DIFERENTES REGÍMENES DE FLUJO

4.8 Pruebas con mezcla en presencia de dos o tres cationes.

Las concentraciones iniciales para las mezclas de cationes se determinaron de las pruebas en columna para cationes individuales, así se tiene 0.5 de la concentración al punto de ruptura, las concentraciones trabajadas en las mezclas son: 1400 mg Cd/l, 1700 mg Pb/l y 100 mg Fe/l.

De la figuras 4.35 a la 4.37 se observa el comportamiento de estos cationes, en el caso de la mezcla de plomo y cadmio se tiene una excelente remoción para el plomo, no así para el cadmio que paulatinamente se deja de adsorber por la clinoptilolita. En el caso de la mezcla de hierro y cadmio, no se muestra preferencia de la clinoptilolita por ninguno de estos dos cationes, sin embargo, con respecto a la mezcla anterior el cadmio presenta mejor eficiencia de remoción, esto se puede comparar en la tabla 4.5A donde se presentan los mg intercambiados por g de clinoptilolita al punto de ruptura.

En el caso donde se tiene a los tres cationes nuevamente observamos una mejor remoción para el plomo, que ya en las últimas horas y a temperatura ambiente muestra un pequeño decrecimiento en la eficiencia de remoción (aproximadamente del 15%). En el caso del cadmio y del hierro dejan de removerse hasta el 99.9%.

Cabe mencionar que el efecto de la temperatura se encuentra muy marcado de diferente manera en cada catión, por lo que en la tabla 4.7 A, B y C se presentan además de los mg de catión por g de clinoptilolita removidos al punto de ruptura para cada uno de los sistemas, el porcentaje de diferencia con respecto a la temperatura, es decir, la diferencia en la remoción que existe al intercambiar un catión por clinoptilolita a 35 ° C, y la existente al intercambiar el mismo catión a temperatura ambiente (17-23 ° C).

TABLAS 4.7 A, B y C PUNTO DE RUPTURA EN PRESENCIA DE DOS Y TRES CATIONES Pb, Cd y Fe A DISTINTAS TEMPERATURAS Y PORCIENTO DE EFICIENCIA CON RESPECTO A TEMPERATURA AMBIENTE Y TEMPERATURA DE 35 °C.

A

cación (mg/g zeo)	temp = 35°C	temp.ambiente	% E
plomo	36.52	32.46	11.1
cadmio	5.68	2.84	50.0

B

cación (mg/g zeo)	temp = 35°C	temp.ambiente	% E
cadmio	7.53	4.7	37.5
hierro	0.761	0.507	3.3

C

cación (mg/g zeo)	temp = 35°C	temp.ambiente	% E
plomo	32.48	28.8	11.3
cadmio	1.5	0.5	66.6
hierro	0.32	0.27	15.6

temperatura ambiente = 17 - 23 °C

mg/g zeo= mg de cation por gramo de zeolita

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Fig. 4.35

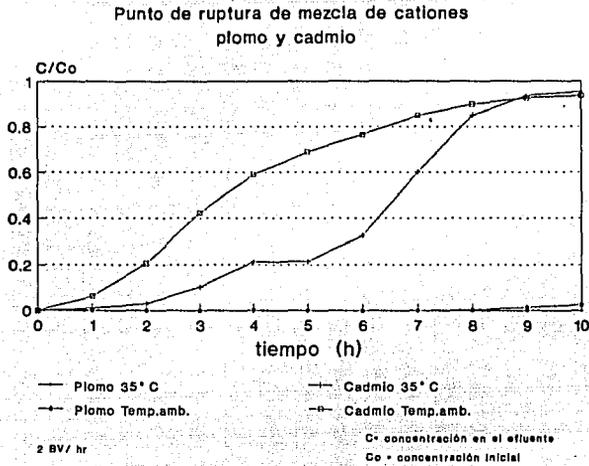
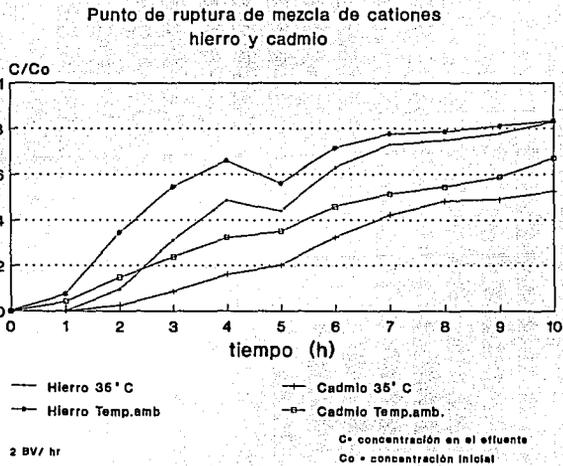


Fig. 4.36



Punto de ruptura de mezcla de cationes
hierro cadmio y plomo

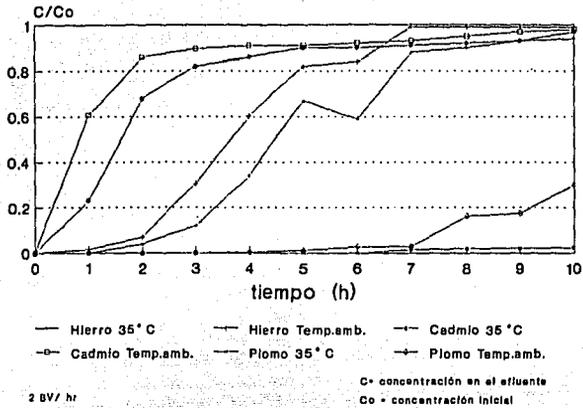


Fig. 4.37

FIGURAS 4.35 - 4.37 PRUEBAS CON MEZCLA EN PRESENCIA DE DOS O TRES CATIONES.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

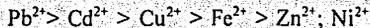
CONCLUSIONES

A temperatura de 35 ° C existe una mayor eficiencia de remoción en cationes como cadmio y níquel, sin embargo, en el caso del plomo no es importante este efecto, ya que la remoción es alta a ambas temperaturas.

La selectividad depende de las condiciones de la prueba, básicamente concentración, teniendo para pruebas en lote, a la mayor concentración analizada el orden de selectividad como:



La secuencia de selectividad para pruebas en columna es la siguiente:



Es factible la regeneración del mineral a 4 BV/h presentando eficiencias de regeneración satisfactorias después de dos horas de la pruebas en continuo con NaCl 4 M, considerando la velocidad de flujo es importante para que el intercambio se lleve a cabo.

La zeolita tipo clinoptilolita presenta altas eficiencias de remoción de plomo en aguas que contienen concentraciones importantes de otros metales como hierro y cadmio, sin embargo, es importante considerar la concentración de iones sodio que se tendrá en el efluente de regeneración.

RECOMENDACIONES

Es recomendable la utilización de zeolita-clinoptilolita en el tratamiento de agua debido a la alta capacidad de intercambio para metales pesados tales como: plomo, cadmio y cobre y con menores eficiencias zinc, hierro y níquel.

Se recomienda realizar pruebas en continuo con agua natural para considerar:

a) el efecto de sólidos en dicha agua, ya que como se trata de pruebas en columna es un parámetro primordial que debe ser considerado.

b) el contenido de iones sodio o calcio que puedan estar presentes en el agua, ya que se presentaría competitividad de estos iones con cualesquiera de los cationes que se pretenda remover.

Estudiar la regeneración a menor concentración con la posibilidad de un reactivo de uso comercial (sal común).

Realizar pruebas comparativas de zeolitas minerales y zeolitas sintéticas o inclusive resinas para tener justificación en cuanto a eficiencias de remoción de contaminantes y costos.

Realizar estudios a temperaturas mayores (50, 70 ° C), para observar como es el comportamiento de la zeolita a mayores temperaturas.

Se recomienda hacer un diseño de experimentos para obtener con el menor número de análisis una mayor información y así optimizar el tiempo y gasto en el estudio experimental.

No es necesario realizar pruebas en lote mayores a un tiempo de 24 horas, ya que después de

este tiempo la eficiencia de remoción es prácticamente despreciable.

Considerar la disposición del material de intercambio (zeolita-clinoptilolita) cuando se agote, ya que estará saturada con metales pesados y será considerada como un residuo peligroso.

BIBLIOGRAFÍA

- Alfaro de la Torre M. y Tessier A. 1993. Adsorción de Arsénico, Cobre y Plomo sobre los componentes de sedimentos acuáticos oxidados naturales. Aplicabilidad en Modelos de Adsorción.
Memorias del IX Congreso Nacional AIDIS. pp. 11-31 a 11-37
- Ames L. Jr. 1960. The cation Sieve Properties of clinoptilolita. The American Mineralogist Vol. 45 May-Jun pp.689-700
- Ames L. Jr. 1963. Mass action relationships of some zeolites in the region of high competing cation concentration. Amer. Mineralogist. Vol. 48 pp 868 - 882.
- Amphellett 1964. Inorganic ion Exchangers. Elsevier Publishin Co. Cap. 3, pp. 43 - 68
- APHA-AWWA-WPFC. 1989. Standars methods for examination of water and wastewater. 17th edition American Public Health Association. Washington D. C. pp. 3-13 a 3-50
- Benefield D. L., Judkins J. Jr. and Weand B. 1982. Process Chemistry for water and wastewater treatment. Prentice-Hall Inc. pp. 307-364
- Blanchard G. Maunaye M. and Martin G. (1984). Removal of Heavy Metals from waters by means of natural zeolites. Water Research. Vol. 18:No. 12 pp. 1501 - 1507.
- Bragg W. R. 1937. Atomic Structure of Minerals. Cornell University Press, Ithaca pp. 251
- Breck W. D. 1971. Molecular Sieve Zeolites. Advan. Chem. Ser. American Chemical Society, Washington D. C., pp. 1-2.
- Breck W. D. 1974. Zeolite Molecular Sieve: Structure Chemistry and Use. Wiley-Interscience Publication. pp. 1 a 134.
- Bremer P.R. and Schultze 1993. Exchange Characteristics for Metals Cations Commonly Found in Acidic Drainage. For Presentation at Zeolite 4th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Boise, Idaho Jun 20 - 28.
- Chávez A., Ilangovan K., Briones R., De Pablo-Galan y Noyola A. 1994. Remoción de Metales Pesados y Nitrógeno Amoniacal con Zeolita Natural. pp. 111-69 a 111-173.
- Cortés M., Beltrán, Ortégá., Ramírez V., Romero T. y Muñoz M. 1993. Evaluación preliminar de la toxicidad de las aguas superficiales de la cuenca del rio Panuco con tres diferentes bioensayos.
Memorias del IX Congreso Nacional AIDIS. pp. 11-64 a 11-67.

- Cortés M., Beltrán, Ortegá., Ramírez V., Romero T. y Muñoz M. 1993. Evaluación preliminar de la Toxicidad de las aguas superficiales de la cuenca Lerma-Santiago-Chapala con tres diferentes bioensayos .
Memorias del IX Congreso Nacional AIDIS (1993).
- Denkewicz R.P.Jr., Monino G. A., Russ D. R. and Sherry S. H. 1995. Measurement and Interpretation of Zeolite NaA Bulder Performance. Journal of the American Oil Chemists Society Vol. 72 No. 1 pp.31 - 35
- Dwyer J. and Dyer A. 1984. Zeolites - an Introduction. Chemistry and Industry, April, pp. 207 a 210.
- Dyer A., Enamy H. and Townsend R. P. 1981. The Plotting and Interpretation of Ion-Exchange Isotherms in Zeolites Systems. Separation Science and Technology. Vol. 16 No. 2 pp 173-183
- Dyer A. 1984a. Uses of natural Zeolites Chemistry and Industry. April, pp. 241 a 245.
- Dyer A 1984. Zeolites Estructure, composition and catalisis. Chemistry and Industry. April.
- De Pablo-Galán 1979. The Clay deposits of Mexico: In Proceeding of the International Clay Conference. Ed. M.M. Mortland and V. C. Farmer pp 475 - 486.
- De Pablo-Galán. 1986. Geochemical trends in the alteration of Miocene Vitric tuffs to economic zeolite deposits, Oaxaca, México.
Applied Geochemistry. Vol.1 pp 273 - 285.
- Gottari and Galli, 1985. Natural Zeolites. Springer - Verlag, New York-Heidelberg, Berlin, Tono, pp. 1 a 34. y 256 a 300.
- Hay R. L. 1978. Geologic Ocurrances of Zeolites in Natural Zeolites. Pergamon Press, Oxford. Ed. Sand L.B. and Mumpton F.A.
- Helfferich F. 1962. Ion Exchange. McGraw-Hill London. First Ed. pp 150 - 200
- Hey M. H. and Bannister F. A. 1933. Studies on the zeolites Part. IV Miner Mag. Vol 23 pp. 305 a 308.
- Higgins T. E. 1989. Hazardous Waste Minimization Handbook. Lewis Publishers Inc. pp. 1 a 7 y 75 a 79.

- Jama M. A. and Yücel H. 1990. Equilibrium Studies of Sodium-Amonium Potasium-Amonium and Calcium-Amonium Exchanges on Clinoptilolite Zeolite. Separation Science and Technology. Vol.24 - 15 pp. 1393 - 1416.
- Kesraoul-Oukl S. Cheeseman C. and Perry R. 1993. Effects of Conditioning and Treatment of Chabazita and Clinoptilolite Prior to Lead and Cadmium Removal. Environmental Science and Technology Vol. 27 pp. 1108 - 1116.
- Lester N. J. Editor 1987. Heavy metals in Wastewater and sludge Treatment Processes Vol.1 Sources, Analysis and Legislation. CRC Press, Inc. pp. 31 a 59.
- Loiziduo M. and Townsend R. 1986. Ion-Exchange proprieties of natural Clinoptilolite, Ferrierite and Mordenite: Part 2
Lead-sodium and Lead-amonium equilibria.
- Loiziduo M. and Townsend R. 1987. Exchange of Cadmium into the sodium and amonium forms of the Natural Zeolites Clinoptilolite, Mordenite and Ferrierite. J. Chem. Soc. Dalton trans pp.1911 - 1916.
- Loiziduo M. 1990. Heavy Metal Removal Using Natural Zeolites. Metals Speciation separation and recovery Lewis publishers Inc. Ed. J.W. Patterson and R. Parsino.
- Martínez J., Silva A. y Orta T. 1995. Estudio de efluentes de residuos peligrosos para recuperación. (INE) Sedesol. Instituto de Ingeniería UNAM.
- Mason B. and Sand. 1960. Clinoptilolite from Pataggonia The Relationship between Clinoptilolite and Heulandite. The American Mineralogist Vol. 45 March-April pp 341 - 350.
- Meier A. 1968. Molecular Sieves. Society of Chemical Industry pp. 10
- Milán Z., Briones R. e Ilangovan K. 1994. Optimización del proceso de remoción de nitrógeno amoniacal con clinoptilolita. Informe del Instituto de Ingeniería. UNAM 45 pp
- Montiel P., Briones R., e Ilangovan K. 1994. Evaluación de la capacidad de la selectividad de intercambio iónico en el tratamiento de hierro y manganeso en agua utilizando zeolita natural. Presentado en el XXIV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y ambiental "Ingeniería Ambiental para el Desarrollo sustentable". Octubre-Noviembre. Buenos Aires Argentina.
- Montiel P. 1995. Comunicación personal.

- Mumpton F. 1960. Clinoptilolite Redefined. The American Mineralogist Vol. 45 March-April pp 351 - 369.
- OPS/OMS 1983. Teoría diseño y control de los procesos de clarificación de agua. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente "CEPIS" pp 488 - 497.
- Patterson W. J. 1985. Industrial Wastewater Treatment Technology, Second edition. Butterworth-Heinemann. pp. 37 a 40, 91 a 100, 55 a 158, 217 a 220 y 437 a 448.
- Reynolds T. D. 1989. Unit Operations and Processes in Environmental Engineering. Texas A. and M. University. Chap. 7. pp 215-232.
- Schaller W. T. 1932. The mordenite-pitilolite group; clinoptilolite a new species, Am. Miner. Vol. 17 pp 128 - 134.
- Semmens M. J. and Martin W. P. 1988. The Influence of Pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ion. Water Res. Vol. 22 No. 5 pp 537 - 542.
- Sherry H. S. 1969. The ion Exchange Properties of Zeolites: In ion Exchange: Ed by Jacob A. Marinsky. New York. Vol. 2.
- Smith C. E. and Chapman L. R. 1967. Recovery of coagulant nitrogen removal, and carbon regeneration in waste water reclamation. Final report to Federal Water Pollution Control Admin. For Grant WPD-85 Calif.
- Townsend R. P. 1984. Ion Exchange in Zeolites basic principles. Chemistry and Industry. April pp 249 - 251
- Vidales A., Elias López B., Orta T. and González F. 1976 Impacto de metales pesados y plaguicidas en el recurso hidráulico. Instituto de Ingeniería UNAM. pp. 110-125, 226-242.
- Weber J. W. Jr. 1974 Control de calidad del agua de procesos Físicoquímicos. Ed. Reverté Cap. 6 pp. 274 - 320.
- Zamzow J. U and Schultze L. 1993. Treatment of Acid mine Drainage Using Natural Zeolites For Presentation at Zeolite 4th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Boise, Idaho Jun pp. 20 - 28.

APENDICE A

TABLA A.1 MÁXIMOS PERMISIBLES PARA AGUA POTABLE DE ALGUNOS METALES. NORMAS INTERNACIONALES.

ORGANISMO	USEPA	CANADA	CEE	OMS	MÉXICO
ELEMENTO					
ALUMINIO			0.05	0.2	0.02
ARSENICO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
BARIO	1.0	1.0	0.1		1.0
BORO		5.0	1.0		1.0
CROMO	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
CADMIO	0.01	0.005		0.005	0.01
HIERRO	0.3	0.3	0.05	0.3	0.3
MANGANESO	0.05	0.05	0.02		0.1
MERCURIO	0.002	0.001		0.001	0.001
NÍQUEL					0.01
COBRE	1.0	10.	0.01	1.0	1.0
PLATA	0.05	0.05		0.05	0.05
PLOMO	0.05	0.05		0.05	0.05
SELENIO	0.01	0.01		0.01	0.01
ZINC	5.0	5.0	0.1	5.0	5.0

USEPA: Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de Norteamérica

CEE: Comunidad Económica Europea

OMS: Organización Mundial de la Salud

TABLA A.2 SOLUBILIDADES DE ALGUNAS SALES CATIONICAS

sal catiónica	1 gramo se disuelve en
$PbCl_2$	63 partes de agua
$Pb(SO_4)_2$	2225 partes de agua
$Pb(NO_3)_2$	2 ml de agua
$Zn(NO_3)_2$	60 partes de agua
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.6 ml de agua
$ZnCl_2$	0.6 ml de agua
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	1 parte de agua acidulada
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1.5 partes de agua
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	3 ml de agua
$CuCl_2$	1 parte de agua
$CdSO_4$	1.2 partes de agua
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	6 partes de agua

Fuente: The Merck Index of Chemicals and Drugs.

TABLA A.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LA DIGESTION DE ZEOLITA EN EL HORNO DE MICROONDAS (CEM 2000).

Nombre: ZEOLITA	
ESTADO	1
PODER (%)*	100
PRESIÓN (lb/pulg ²)	0090
TIEMPO (min)	30:00
TIEMPO A PRESIÓN (min)	15:00
POTENCIA DEL EXTRACTOR (WATTS)	100
No. VASOS	12
PESO MUESTRA (g)	0.1 a 0.3
ÁCIDOS	6 ml HNO ₃ concentrado 3 ml HCl concentrado 2 ml HF concentrado

EQUIPO CEM MDS 2000

* 630 WATTS EQUIVALEN A 100 %

TABLA A.4 REPORTE DE ÁREA SUPERFICIAL

UNICAT, FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.

REPORTE DE AREA SUPERFICIAL.

MUESTRA: Zeolita natural.

FECHA: 19 de Septiembre de 1995.

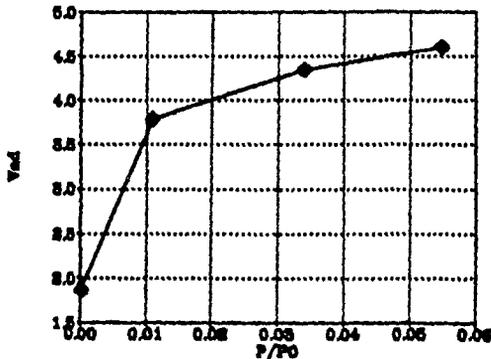
w = 1.00 g.

H₁ = 550.00 mmHg.

H₂ = 140.61 mmHg.

X	P1	P2	P/PO	Vad
S	10	0.0818	0.0001403088	1.860083
S	20	6.3450	0.01088336	3.792815
S	30	19.8280	0.03401029	4.350378
S	40	31.9440	0.054729245	4.60715

ZEOLITA NATURAL
ISOTHERMA



AREA SUPERFICIAL = 18 m²/g.

AREA SUPERFICIAL = 20 m²/g. (MUESTRA MOLIDA).

TABLA A.5 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EN LOTE A LOS DISTINTOS TIEMPOS EN CADA UNA DE LAS CONCENTRACIONES ESTUDIADAS.

NITRATO DE CADMIO TETRAHIDRATADO TEMPERATURA AMBIENTE (17 - 23 ° C)					
TIEMPO (h)	0	24	48	72	96
CONC.(N)					
0.01	760	460	465	465	470
0.03	2350	1555	1625	1675	1782
0.05	2873	1820	1924	1976	1982.5
0.2	11241	8060	7865	7880	7860
0.4	22482	16900	16455	16185	16375
0.6	33723	25870	25345	25120	24920
0.8	44965	35045	34400	34660	34470
TEMPERATURA 35 ° C					
CONC. (N)					
0.01	592	111	108.5	107	106.5
0.03	1635	346	345.5	341	340
0.05	2960	645	675	725	730
0.2	15650	6552.5	8625	8625	8725
0.4	33000	15940	22275	22225	22500
0.6	34195	24605	24990	25795	26530
0.8	44943.8	30674.2	30744.4	31022.5	31115

CLORURO DE NIQUEL
TEMPERATURA AMBIENTE (17 - 23 ° C)

TIEMPO (h)	0	24	48	72	96
CONC.(N)					
0.01	189	108	108	109.5	111
0.03	582	417.5	414	407	414
0.2	7060	5060	4930	6230	6415
0.4	14130	10520	10820	10870	11685
0.6	22460	19200	19070	19170	19945
0.8	26460	24605	24100	21900	26575
1.0	36180	31920	32410	34440	35355

TEMPERATURA 35 ° C

CONC. (N)					
0.01	146	66	62	62.5	63.5
0.03	440	255.5	254	244	250
0.2	5870	3580	3500	3485	3380
0.4	11740	7350	7200	7400	7380
0.6	22460	14452.5	143635	14285	14880
0.8	26460	19087.5	17850	20930	24542.5
1.0	36180	24352.5	25145.5	32497.5	30147.5

NITRATO DE PLOMO
TEMPERATURA AMBIENTE (17 - 23 ° C)

TIEMPO (h)	0	24	48	72	96
CONC.(N)					
0.01	836	6.1	6	4	3.5
0.03	2307	19	14	12	11
0.05	5100	150	117	100	99
0.2	33660	9390	7680	6930	6450
0.6	57800	32250	31200	29125	28625
0.8	72600	49400	47775	45700	45050

TEMPERATURA 35 ° C

CONC. (N)					
0.01	826	4	2.5	2.5	0
0.03	2283	12	10.5	8.5	7.5
0.05	5970	165	130	128	120
0.2	34600	5920	5900	5960	5700
0.6	60880	29760	30680	30720	30812
0.8	72900	35450	35675	43325	43830

SULFATO DE COBRE
TEMPERATURA AMBIENTE (17 - 23 ° C)

TIEMPO (h)	0	24	48	72	96
CONC.(N)					
0.01	350	60	62.5	50	45.5
0.03	970.3	262.9	233.3	220.3	209.26
0.05	2059.2	787.6	765.6	829.4	841.5
0.2	11250	6500	6470	6205	6035
0.4	20650	16275	14805	15015	14795
0.6	32200	22270	23060	23380	23220

TEMPERATURA 35 ° C

CONC. (N)					
0.01	350	40	43.05	41	49
0.03	970.3	208.3	197.4	191.8	192.2
0.05	1534.5	364.5	348	352.5	346.5
0.2	11250	4921	4920	49.5	4915
0.4	20650	11405	11330	11020	11170
0.6	32200	17935	18025	17505	17965

CLORURO DE ZINC
TEMPERATURA AMBIENTE (17 - 23 ° C)

TIEMPO (h)	0	24	48	72	96
CONC.(N)					
0.01	327	58	52	50.5	50
0.03	981	250	240.5	227.5	220
0.05	1635	500	482.5	467.5	462.5
0.2	3100	1150	950	910	720
0.4	11033	5750	5433.3	4750	4133.3
0.6	15675	14775	14950	14737.5	14550
0.8	22267	21818	21717	21800	18317
1.0	27200	26880	26960	26940	26880

TEMPERATURA 35 ° C

CONC.(N)					
0.01	327	31	27.5	26.5	27
0.03	981	150	135	127.5	122.5
0.05	1635	327.5	312.5	297.5	285
0.2	2500	900	800	650	550
0.4	9300	4665	4500	4250	4150
0.6	14700	11550	11050	10900	10900
0.8	18000	15600	15500	15300	15150
1.0	22800	20500	19950	19800	20650

SULFATO FERROSO HEPTAHIDRATADO
TEMPERATURA AMBIENTE (17 - 23 ° C)

TIEMPO (h)	0	24	48	72	96
CONC.(N)					
0.01	280	8.05	6	5.5	3.5
0.03	845	87.8	79.8	71.7	62
0.2	3157	2027.5	1950	1856	1813.5
0.4	10172.5	7082.5	6745	6875	6950
0.6	23455	20007.5	20180	20435	21075.5
0.8	36455	30782.5	30995	31105	
1.0	39728	34524.75	34651.5	34976.5	

TEMPERATURA 35 ° C

CONC. (N)					
0.01	279	11.9	12	10	7
0.03	837	174	158	142	123
0.2	3153	1550	1417.5	1333	1239.5
0.4	16350	10807.5	10067.5	12860	12860.5
0.6	24025	16542.5	16422.5	20215	19670
0.8	35900	25642.5	25512.5	28930	30857.5
1.0	38645	29620	28767.7	32190	34151.2

APENDICE B

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Como parte de los resultados se complementa con una justificación estadística para considerar efectos en la remoción debidos a las variables que se consideraron y analizar las diferencias obtenidas en el desarrollo experimental, que, si bien pueden ser debidas a estas variables, es necesario descartar cualquier posible error experimental (errores en tomas de muestras, diluciones, calibración de equipo, etc.)

La primera parte de este análisis estadístico se realizó utilizando como herramienta un programa de computadora llamado DESIGN-EASE-ANALYSIS, el cual contiene un modelo matemático de plan factorial para realizar análisis de varianza y realizar comparación de poblaciones.

Para cada uno de los cationes estudiados, en lo que corresponde a las pruebas en lote se manejaron tres variables, que son temperatura (A), concentración (B) y tiempo (C), ya que son las variables consideradas durante los experimentos.

Al iniciar el programa se alimentan las variables y el programa demanda resultados experimentales (en este caso de eficiencias de remoción) que acomoda de manera aleatoria de acuerdo a las variables dadas anteriormente coloca los resultados para así realizar el análisis de varianzas.

A continuación se presenta la tabla de iniciación de programa para el caso del níquel.

corrida	temperatura (°C)	concentración (N)	tiempo (h)	eficiencia (% R)	orden estándar
1	amb	0.01	24	42.85	1
2	35	1.0	96	16.6	8
3	35	1.0	24	32.7	4
4	35	0.01	96	56.5	6
5	amb	0.01	96	41.27	5
6	35	0.01	24	54.11	2
7	amb	1.0	24	7.01	3
8	amb	1.0	96	2.28	7

amb= temperatura ambiente

Con estos datos el programa realiza las operaciones arrojando resultados que corresponden a las variables y la combinación de ellas. Así, se tiene la variable A que corresponde a la temperatura con un efecto de 8.3125 que se refleja en la suma de cuadrados como 552.78125, esta suma de cuadrados indica que el valor que corresponde a la variable B (concentración) es la variable que mayor efecto presenta durante el experimento, siendo la variable C (tiempo) un parámetro que no presenta un efecto importante durante la experimentación, esto se ha analizado anteriormente en los resultados experimentales, concluyendo que después de 24 horas de pruebas en lote no se aprecia cambio significativo en el intercambio iónico.

El programa entonces realiza un análisis de varianza el cual da como resultado la función F de tablas y la calculada con respecto a los datos experimentales que en el caso del níquel

ANALISIS ESTADISTICO DE NIQUEL

CURRENT DATA FILE = None on 11/06/95 at 22:37:16

Dep Variable: eficien in % r

DESIGN-EASE ANALYSIS

VARIABLE	COEFFICIENT	EFFECT	SUM OF SQUARES
mean	31.665000	31.665000	
A	8.312500	16.625000	552.781250
B	-17.017500	-34.035000	2316.762450
AB	1.690000	3.380000	22.848800
C	-2.502500	-5.005000	50.100050
AC	-0.925000	-1.850000	6.845000
BC	-2.705000	-5.410000	58.536200
ABC	-1.917500	-3.835000	29.414450

ANOVA for Selected Model

SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB > F
MODEL	2919.643750	3	973.2145833	33.090	0.0028
ERROR	117.644450	4	29.4111125		
COR TOTAL	3037.288200	7			

ROOT MSE	5.423201	R-SQUARED	0.9613
DEP MEAN	31.665000	ADJ R-SQUARED	0.9322
C. V.	17.13 %		

VARIABLE	PARAMETER ESTIMATE	DF	SUM OF SQUARES	t FOR H0 PARAMETER=0	PROB > t
Intercept	31.665000	1		16.515	0.0001
A	8.312500	1	552.781250	4.335	0.0123
B	-17.017500	1	2316.762450	-8.875	0.0009
C	-2.502500	1	50.100050	-1.305	0.2619

Std ERROR 1.9173912

Predicted Values and Residuals

Std Ord	ACTUAL VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUAL	COOK's D	t VALUE	Run Ord
1	42.850000	42.872500	-0.022500	-0.0059	0.000	-0.005	4
2	54.110000	59.497500	-5.387500	-1.4049	0.493	-1.709	6
3	7.010000	8.837500	-1.827500	-0.4766	0.057	-0.425	8
4	32.700000	25.462500	7.237500	1.8873	0.891	4.939	1
5	41.270000	37.867500	3.402500	0.8873	0.197	0.857	3
6	56.500000	54.492500	2.007500	0.5235	0.069	0.470	5
7	2.280000	3.832500	-1.552500	-0.4048	0.041	-0.358	7
8	16.600000	20.457500	-3.857500	-1.0059	0.253	-1.008	2

indica $PROB > F = 0.0028$ con una correlación de 0.9613, lo cual indica que se trabajó de manera adecuada y el experimento se encuentra en un valor de significancia aceptable, lo cual se corrobora con la función t de student en el cual el valor de tablas al 95 % de significancia es de 2.26, por lo tanto, en este caso ninguno de los valores sale de este ámbito de significancia.

Se presentan las hojas de resultados tal como salen del programa, identificando con el nombre del catión del que se trata dicho análisis.

Para el plomo la concentración es la variable que tiene mayor efecto en la eficiencia de remoción, las variables temperatura y tiempo no causan efecto significativo. La función F da como resultado un valor muy pequeño 0.0006 con una correlación de 0.0814 y la t de student esta también dentro del 95 % de significancia.

En el caso de el cadmio, se tienen como variables significativas la temperatura y la concentración la correlación en este caso es de 0.9996 y el valor t de student se reporta con una significancia dentro del 95 %.

Para el zinc, aunque la variable más importante es la concentración, se aprecia un efecto considerable por las variables temperatura y tiempo, se trabajó con una incertidumbre alta, ya que el valor de F es de 0.1306, teniendo una correlación muy baja de 0.7221. En la t de student indica que el análisis número 3 de un 82.26 % que se alimentó al programa hay un residual de 40.73, alejándose del dato calculado por el programa, lo que indica que existe un error en el desarrollo experimental en este punto.

Para el cobre el programa indica que la variable concentración es la que controla la eficiencia de remoción, dando el valor de la función F de 0.0001 con una correlación de 0.9995 y el valor de t de student se encuentra dentro del 95 % de significancia.

Para el hierro los resultados que arroja el programa muestran que la variable concentración es

la primera en importancia, se tiene una correlación de 0.99 con una probabilidad de la función F de 0.0001 y la t de student con valores dentro del 95 % de significancia.

ANALISIS ESTADISTICO DE PLOMO

CURRENT DATA FILE = None on 11/05/95 at 15:19:54

Dep. Variable: eficien in % r

DESIGN-EASE ANALYSIS

VARIABLE	COEFFICIENT	EFFECT	SUM OF SQUARES
mean	69.900000	69.900000	
A	2.787500	5.575000	62.161250
B	-29.617500	-59.235000	7017.570450
AB	2.550000	5.100000	52.020000
C	-0.552500	-1.105000	2.442050
AC	-2.200000	-4.400000	38.720000
BC	-0.825000	-1.650000	5.445000
ABC	-2.172500	-4.345000	37.758050

ANOVA for Selected Model

SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB > F
MODEL	7082.173750	3	2360.7245833	70.499	0.0006
ERROR	133.943050	4	33.4857625		
COR TOTAL	7216.116800	7			
ROOT MSE	5.786688		R-SQUARED	0.9814	
DEP MEAN	69.900000		ADJ R-SQUARED	0.9675	
C. V.	8.28 %				

VARIABLE	PARAMETER ESTIMATE	DF	SUM OF SQUARES	t FOR H0 PARAMETER=0	PROB > t
Intercept	69.900000	1		34.166	0.0001
A	2.787500	1	62.161250	1.362	0.2447
B	-29.617500	1	7017.570450	-14.476	0.0001
C	-0.552500	1	2.442050	-0.270	0.8005

Std ERROR 2.0459033

Predicted Values and Residuals

Std Ord	ACTUAL VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUAL	COOK'S D	t VALUE	Run Ord
1	98.980000	97.282500	1.697500	0.4149	0.043	0.367	4
2	99.510000	102.857500	-3.347500	-0.8181	0.167	-0.776	2
3	31.950000	38.047500	-6.097500	-1.4902	0.555	-1.935	7
4	51.370000	43.622500	7.747500	1.8934	0.896	5.091	3
5	99.580000	96.177500	3.402500	0.8315	0.173	0.792	1
6	100.000000	101.752500	-1.752500	-0.4283	0.046	-0.380	6
7	37.940000	36.942500	0.997500	0.2438	0.015	0.213	8
8	39.870000	42.517500	-2.647500	-0.6470	0.105	-0.592	5

ANALISIS ESTADISTICO DE CADMIO

CURRENT DATA FILE = None on 11/05/95 at 15:13:52

Dep Variable: eficien in % r

DESIGN-EASE ANALYSIS

VARIABLE	COEFFICIENT	EFFECT	SUM OF SQUARES
mean	43.652500	43.652500	
A	12.787500	25.575000	1308.161250
B	-16.550000	-33.100000	2191.220000
AB	-8.635000	-17.270000	596.505800
C	-0.097500	-0.195000	0.076050
AC	0.037500	0.075000	0.011250
BC	0.025000	0.050000	0.005000
ABC	-0.460000	-0.920000	1.692800

ANOVA for Selected Model

SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB > F
MODEL	4095.963100	4	1023.9907750	1797.474	0.0001
ERROR	1.709050	3	0.5696833		
COR TOTAL	4097.672150	7			
ROOT MSE	0.754774		R-SQUARED	0.9996	
DEP MEAN	43.652500		ADJ R-SQUARED	0.9990	
C. V.	1.73 %				

VARIABLE	PARAMETER ESTIMATE	DF	SUM OF SQUARES	t FOR H0 PARAMETER=0	PROB > t
Intercept	43.652500	1		163.583	0.0001
A	12.787500	1	1308.161250	47.920	0.0001
B	-16.550000	1	2191.220000	-62.019	0.0001
C	-0.097500	1	0.076050	-0.365	0.7391
AB	-8.635000	1	596.505800	-32.359	0.0001
Std ERROR	0.2668528				

Predicted Values and Residuals

Std Ord	ACTUAL VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUAL	COOK'S D	t VALUE	Run Ord
1	39.400000	38.877500	0.522500	1.1305	0.426	1.218	7
2	81.250000	81.722500	-0.472500	-1.0223	0.348	-1.034	2
3	22.600000	23.047500	-0.447500	-0.9682	0.312	-0.953	5
4	31.750000	31.352500	0.397500	0.8600	0.247	0.809	3
5	38.160000	38.682500	-0.522500	-1.1305	0.426	-1.218	6
6	82.000000	81.527500	0.472500	1.0223	0.348	1.034	1
7	23.300000	22.852500	0.447500	0.9682	0.312	0.953	8
8	30.760000	31.157500	-0.397500	-0.8600	0.247	-0.809	4

ANALISIS ESTADISTICO DE ZINC

CURRENT DATA FILE = None on 11/05/95 at 14:22:47

Dep Variable: eficien in %

DESIGN-EASE ANALYSIS

VARIABLE	COEFFICIENT	EFFECT	SUM OF SQUARES
mean	56.457500	56.457500	
A	-6.097500	-12.195000	297.436050
B	-30.767500	-61.535000	7573.112450
AB	-9.842500	-19.685000	774.998450
C	-9.742500	-19.485000	759.330450
AC	9.962500	19.925000	794.011250
BC	-10.737500	-21.475000	922.351250
ABC	10.187500	20.375000	830.281250

ANOVA for Selected Model

SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB > F
MODEL	8629.878950	3	2876.6263167	3.464	0.1306
ERROR	3321.642200	4	830.4105500		
COR TOTAL	11951.521150	7			
ROOT MSE	28.816845		R-SQUARED	0.7221	
DEP MEAN	56.457500		ADJ R-SQUARED	0.5136	
C. V.	51.04 %				

VARIABLE	PARAMETER ESTIMATE	DF	SUM OF SQUARES	t FOR H0 PARAMETER=0	PROB > t
Intercept	56.457500	1		5.541	0.0052
A	-6.097500	1	297.436050	-0.598	0.5818
B	-30.767500	1	7573.112450	-3.020	0.0392
C	-9.742500	1	759.330450	-0.956	0.3931
Std ERROR	10.1882932				

Predicted Values and Residuals

Std Ord	ACTUAL VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUAL	COOK'S D	t VALUE	Run Ord
1	82.260000	103.065000	-20.805000	-1.0210	0.261	-1.028	4
2	90.200000	90.870000	-0.670000	-0.0329	0.000	-0.028	2
3	82.260000	41.530000	40.730000	1.9989	0.999	51.339	8
4	10.080000	29.335000	-19.255000	-0.9450	0.223	-0.929	3
5	84.700000	83.580000	1.120000	0.0550	0.001	0.048	1
6	91.740000	71.385000	20.355000	0.9989	0.249	0.999	7
7	1.000000	22.045000	-21.045000	-1.0328	0.267	-1.044	6
8	9.420000	9.850000	-0.430000	-0.0211	0.000	-0.018	5

ANALISIS ESTADISTICO DE COBRE

CURRENT DATA FILE = None on 10/27/95 at 22:59:54

Dep Variable: eficien in %

DESIGN-EASE ANALYSIS

VARIABLE	COEFFICIENT	EFFECT	SUM OF SQUARES
mean	52.068750	52.068750	
A	3.148750	6.297500	79.317012
B	-34.036250	-68.072500	9267.730513
AB	1.968750	3.937500	31.007812
C	0.363750	0.727500	1.058513
AC	-0.981250	-1.962500	7.702812
BC	-0.031250	-0.062500	0.007812
ABC	0.698750	1.397500	3.906013

ANOVA for Selected Model

SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB > F
MODEL	9385.758150	4	2346.4395375	1415.696	0.0001
ERROR	4.972338	3	1.6574458		
COR TOTAL	9390.730487	7			
ROOT MSE	1.287418		R-SQUARED	0.9995	
DEP MEAN	52.068750		ADJ R-SQUARED	0.9988	
C. V.	2.47 %				

VARIABLE	PARAMETER ESTIMATE	DF	SUM OF SQUARES	t FOR H0 PARAMETER=0	PROB > t
Intercept	52.068750	1		114.394	0.0001
A	3.148750	1	79.317012	6.918	0.0062
B	-34.036250	1	9267.730513	-74.777	0.0001
AB	1.968750	1	31.007812	4.325	0.0228
AC	-0.981250	1	7.702812	-2.156	0.1201
Std ERROR	0.4551711				

Predicted Values and Residuals

Std Ord	ACTUAL VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUAL	COOK's D	t VALUE	Run Ord
1	82.850000	83.943750	-1.093750	-1.3873	0.642	-1.892	4
2	88.570000	88.266250	0.303750	0.3853	0.049	0.323	6
3	12.300000	11.933750	0.366250	0.4646	0.072	0.394	1
4	23.100000	24.131250	-1.031250	-1.3081	0.570	-1.629	8
5	87.000000	85.906250	1.093750	1.3873	0.642	1.892	5
6	86.000000	86.303750	-0.303750	-0.3853	0.049	-0.323	7
7	13.530000	13.896250	-0.366250	-0.4646	0.072	-0.394	3
8	23.200000	22.168750	1.031250	1.3081	0.570	1.629	2

ANALISIS ESTADISTICO DE HIERRO

CURRENT DATA FILE = None on 11/10/95 at 11:30:44

Dep Variable: eficien in % r

DESIGN-EASE ANALYSIS

VARIABLE	COEFFICIENT	EFFECT	SUM OF SQUARES
mean	55.688750	55.688750	
A	0.988750	1.977500	7.821013
B	-41.578750	-83.157500	13830.339613
AB	1.661250	3.322500	22.078012
C	-1.366250	-2.732500	14.933112
AC	-0.956250	-1.912500	7.315313
BC	-2.218750	-4.437500	39.382812
ABC	-0.998750	-1.997500	7.980012

ANOVA for Selected Model

SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB > F
MODEL	13853.093738	3	4617.6979125	240.642	0.0001
ERROR	76.756150	4	19.1890375		
COR TOTAL	13929.849887	7			

ROOT MSE	4.380529	R-SQUARED	0.9945
DEP MEAN	55.688750	ADJ R-SQUARED	0.9904
C. V.	7.87 %		

VARIABLE	PARAMETER ESTIMATE	DF	SUM OF SQUARES	t FOR HO PARAMETER=0	PROB > t
Intercept	55.688750	1		35.957	0.0001
A	0.988750	1	7.821013	0.638	0.5579
B	-41.578750	1	13830.339613	-26.847	0.0001
C	-1.366250	1	14.933112	-0.882	0.4275
Std ERROR	1.5487510				

Predicted Values and Residuals

Std Ord	ACTUAL VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL	STANDARDIZED RESIDUAL	COOK's D	t VALUE	Run Ord
1	97.130000	97.645000	-0.515000	-0.1663	0.007	-0.144	2
2	95.700000	99.622500	-3.922500	-1.2663	0.401	-1.417	3
3	13.090000	14.487500	-1.397500	-0.4512	0.051	-0.401	7
4	22.300000	16.465000	5.835000	1.8838	0.887	4.856	4
5	98.750000	94.912500	3.837500	1.2389	0.384	1.367	1
6	97.490000	96.890000	0.600000	0.1937	0.009	0.169	5
7	9.830000	11.755000	-1.925000	-0.6215	0.097	-0.566	8
8	11.220000	13.732500	-2.512500	-0.8111	0.164	-0.769	6

PRUEBAS EN CONTINUO

Para el caso de pruebas en continuo se realizó el análisis de varianza (prueba de Fisher) para una significancia del 95 % comparando por cationes a temperatura ambiente y temperatura de 35 ° C.

hipótesis nula $H_0: s^2_{35^\circ} = s^2_{temp.amb.}$

hipótesis alternativa $H_1: s^2_{35^\circ} > s^2_{temp.amb.}$

En la siguiente tabla se reportan los resultados obtenidos teniendo una diferencia por efecto de la variable temperatura confirmando los resultados de las pruebas en presencia de dos o tres cationes, dando como resultado que se trata de pruebas consideradas diferentes, por lo tanto la diferencia en cuanto a temperatura es por efecto de esta variable y no por error experimental, en todos los casos menos en el cadmio cuando este se encuentra en presencia de tres cationes, ya que la F calculada es prácticamente igual a la F de tablas, por lo que en este caso se acepta la hipótesis nula (H_0), y se concluye que el cadmio no presenta diferencia en remoción por efecto de temperatura al estar en presencia de cationes como plomo y hierro.

CATION	F _{8, 8}	F calculada
PLOMO	3.44	*
CADMIO	3.44	1.269

* siempre dio 100 % de remoción, por lo tanto no se determinaron datos.

CATION	F _{8, 8}	F calculada
HIERRO	3.44	1.031
CADMIO	3.44	0.8354

CATION	F_{6,6}	F_{calculada}
PLOMO	4.28	0.0239
CADMIO	4.28	4.276
HIERRO	4.28	0.794