

01190 2ej



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ingeniería

División de Estudios de Posgrado

Remoción de metales y fenol con zeolita tipo clinoptilolita y  
establecimiento de series de competencia

Tesis que para obtener el grado de  
Doctora en Ingeniería presenta la:

M. en I. Mabel Vaca Mier

Dirigida por la:

Dra. Blanca E. Jiménez Cisneros

México D. F., enero de 1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

270490



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

## Resumen

La zeolita tipo clinoptilolita es un mineral natural de aluminosilicatos, de abundancia relativa en la República Mexicana, que presenta propiedades de intercambio iónico. La carga estructural negativa neta de este material le procura gran afinidad por los metales de transición, y por lo tanto tiene un gran potencial de aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas con metales y con otros cationes como el amonio. En este estudio se caracterizó física y químicamente una zeolita proveniente de un yacimiento ubicado en el estado de Oaxaca, encontrando un contenido aproximado de 70% de clinoptilolita y otras fases cristalinas como mordenita, muscovita y cuarzo. Su composición química puede expresarse como  $(\text{Fe}_{0.37} \text{Ca}_{0.60} \text{K}_{10.77} \text{Na}_{14.33}) \text{Si}_{31.07} \text{Al}_{5.72} \text{O}_{73.58} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . El material es estable térmicamente y resistente a la fricción, pero presenta pérdidas a la abrasión superiores al 40%. Esta zeolita natural fue empleada en experimentos para la remoción de soluciones simples y combinadas, de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) en equilibrio y en reactores de lecho fijo. En particular se estudió la influencia del pH y de la presencia de fenol en el intercambio iónico multicomponente.

La zeolita tipo clinoptilolita remueve con 100% de eficiencia el Pb(II) y Cd(II) en soluciones simples y combinadas de estas especies. Sin embargo, la presencia de sustancias como el Cr(VI) y el fenol, con las que la zeolita interactúa para formar complejos aniónicos, disminuye la eficiencia del proceso significativamente, hasta un 60% para soluciones Pb-Cr a pH de 8.

La precipitación de especies metálicas y la formación de complejos aniónicos son reacciones importantes que ocurren en las soluciones simples y multicomponentes en el intervalo básico de la escala de pH ( $> 10$ ) y reducen la eficiencia de intercambio iónico de la zeolita tipo clinoptilolita hasta un 20%.

Se obtuvieron los valores de las constantes de la isoterma de Freundlich para el Pb(II) y Cd(II) en solución binaria Pb-Cd en ausencia y presencia de fenol ( $1/n = 0.27$ ,  $K =$

0.129;  $1/n = 0.34$ ,  $K = 0.098$ , para Pb(II) y Cd(II) en ausencia de fenol;  $1/n = 0.32$ ,  $K = 0.141$ ;  $1/n = 0.38$ ,  $K = 0.103$ , para Pb(II) y Cd(II) en presencia de fenol). En los estudios en reactor de lecho fijo, se observó que se establece una competencia aproximadamente equimolar entre el Pb(II) y el Cd(II), ligeramente favorecida para el primero, por los sitios de intercambio iónico de la zeolita. En contraste con los estudios en equilibrio, para el tiempo de contacto del reactor de lecho fijo ( $< 10$  s), la presencia de fenol permite la formación de compuestos de carácter catiónico que favorecen la eficiencia de remoción de los iones, principalmente el Pb(II). Así se incrementa la capacidad y la velocidad de separación de los compuestos, en comparación con los valores respectivos observados en agua que no contiene material orgánico. Estos impactos se reflejan cuantitativamente en los coeficientes de equilibrio (de la isoterma de Freundlich) y cinéticos ( $k_d$  y  $D_s$ ) determinados por la calibración de los datos experimentales a escala de laboratorio.

Se calibró el modelo de difusión de superficie homogénea en la simulación del intercambio iónico de la zeolita en reactor de lecho fijo, con soluciones binarias Pb-Cd en ausencia y presencia de fenol, encontrando una muy adecuada correlación entre los perfiles de concentración teóricos y los valores experimentales ( $\chi^2 < 0.05$ , en todos los casos)

Se concluyó que la vida útil de la zeolita no está condicionada por la pérdida de capacidad de intercambio catiónico, ya que el proceso es completamente reversible, pero su aplicación práctica sí está limitada por la pérdida constante de material (aproximadamente 1% de la masa total en el proceso de homoionización y pérdidas hasta del 5% por fricción en flujo turbulento) que requeriría de una reposición continua.

## Abstract

The clinoptilolite-type zeolite is a natural aluminosilicate mineral of relative abundance in the Mexican Republic that presents ionic exchange properties. The net negative structural charge of this material provides a strong affinity for transition metal cations and hence, it

has great application potential in the treatment of waters polluted with metals and other cations, like ammonium. In this study a zeolite sample from a tuff located in the state of Oaxaca, Mexico, was characterized physical and chemically. X-ray diffraction analyses showed that this material was 70% clinoptilolite, and the other crystalline phases consisted of mordenite, muscovite and quartz. The zeolite chemical composition can be expressed as  $(\text{Fe}_{0.37} \text{Ca}_{0.60} \text{K}_{10.77} \text{Na}_{14.33}) \text{Si}_{31.07} \text{Al}_{5.72} \text{O}_{73.58} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . The material is thermally stable and resistant to the friction, but it presents losses to the abrasion higher than 40%. This natural zeolite was used in experiments for the removal of simple and combined solutions of Pb(II), Cd(II), Cr(VI) in completely mixed batch reactors and in fixed bed reactors. Emphasis was placed on characterizing the effect of pH and the presence of phenol (a representative organic co-contaminant) on multi-component ionic exchange.

The clinoptilolite-type zeolite removes Pb(II) and Cd(II) in simple and combined solutions of these species with 100% of efficiency. However, the presence of substances such as Cr(VI) and phenol, that interact to form anionic complexes, significantly diminishes the efficiency of the process up to 60% for Pb-Cr solutions, with pH of 8.

The precipitation of metallic species and the formation of anionic complexes are important reactions that take place in simple and multicomponent solutions, in the basic pH range ( $> 10$ ) and they diminish the efficiency of ionic exchange of the clinoptilolite-type zeolite up to 20%.

The values of the Freundlich isotherm constants for Pb(II) and Cd(II), in binary Pb-Cd solution, both in absence and presence of phenol were obtained ( $1/n = 0.27$ ,  $K = 0.129$ ;  $1/n = 0.34$ ,  $K = 0.098$ , for Pb(II) and Cd(II) in absence of phenol;  $1/n = 0.32$ ,  $K = 0.141$ ;  $1/n = 0.38$ ,  $K = 0.103$ , para Pb(II) y Cd(II) in presence of phenol). In fixed bed reactor studies, an approximately equimolar competition between Pb(II) and Cd(II) for the ionic exchange sites of the zeolite, was observed, slightly favorable to the first one. In contrast with the batch studies, for the fixed bed reactor contact time, ( $< 10$  s), the phenol presence allows the formation of some complexes, cationic in character, that favor the efficiency of ion removal, mainly Pb(II). The phenomenon increases the capacity and the

rate of separation of the compounds, in comparison with the respective values observed in water without background humic material. These impacts are quantitatively reflected in the kinetic coefficients ( $K$ ,  $1/n$ ,  $k_d$  and  $D_s$ ) determined by the calibration of the experimental data in laboratory scale.

The homogeneous surface diffusion model was calibrated in the simulation of ionic exchange with zeolite in fixed bed reactor, with binary Pb-Cd solutions in absence and presence of background phenol, finding a very appropriate correlation between the theoretical concentration profiles and the experimental values ( $\chi^2 < 0.05$ , in all cases).

It was concluded that the useful life of the zeolite is not conditioned by the loss of cationic exchange capacity, since the process is totally reversible. However, its practical application is limited by the constant loss of material (approximately 1% of the total mass in the homoionization process and losses up to 5% due to friction in turbulent flow) that would require of a continuous reinstatement.

## Dedicatoria

- A Mabe, quien con su tenacidad, energía, capacidad de asombro, felicidad y amor, me ha enseñado a valorar la vida y ha inspirado mi trabajo y esfuerzo.
- A Raymundo, por su decidido y cariñoso apoyo.
- A mis padres, con mucho cariño.
- A mis sobrinos, con mis mejores deseos por el logro de sus metas profesionales y personales.
- A mis amigos del laboratorio.
- A mis alumnos.

## Agradecimientos

- A la Dra. Blanca E. Jiménez, por su amistad, asesoría y apoyo para la realización de este trabajo, gracias Blanca.
- A la Dra. Ma. Teresa Orta, por su dedicación en la revisión de mis avances y su oportuna asesoría, gracias Tere.
- A la Dra. Georgina Fernández por sus pertinentes correcciones y su apreciable apoyo, gracias Georgina.
- A la Dra. Rosario Iturbe por su evaluación y sus oportunos comentarios, gracias Rosario.
- Al Dr. Ronald Gehr, quien me motivó a continuar estudiando y a lo largo del proyecto me orientó en puntos importantes que decidieron el curso de esta tesis, gracias Ronnie.
- Al Dr. Pedro Bosch, por su generoso apoyo en la fase de caracterización del material y su colaboración en las publicaciones, gracias Pedro.
- Al Dr. Pedro Álvarez, por la gran colección de detalles que representaron una ayuda invaluable y por el último “empujón” para concluir esta tesis, gracias Pedro.
- Al Maestro Luis G. Torres, por su gran compañerismo y el millón de grandes favores que agilizaron mi paso por el doctorado, gracias Luis.
- A la Sra. Milagros Merino de Ross, por su oportuno apoyo administrativo, gracias Mili.
- Al Ing. Publio Berna, por su disposición ante los tortuosos trámites administrativos, gracias Ing. Berna.
- Al Sr. Miguel Angel Flores, por su empeñoso y preciso trabajo analítico, gracias Mike.
- A los Ingenieros Liliana Luna y Gerardo García por su apoyo en la fase de modelaje, gracias
- A mis colaboradores Adán Pérez, Sylvia Martínez, Luz Ma. Benitez, Héctor R. López, Laura Magdaleno, Ing. Hilario Terrez, por el soporte técnico, gracias equipo.
- A mis alumnos, Mónica Sosa, Rosana Ortega, Mónica Quiroz, Marcela Granados, Mónica Cruz, Marco Antonio Vázquez, Sonia Aldaco, Alejandra Suárez y Elsa Meléndez, cuyo trabajo de proyecto terminal ayudó a cubrir distintas fases de esta investigación, gracias.
- Al Dr. Julio Flores y al Ing. Abelardo González por su amistad, sus observaciones, críticas y buen humor, gracias Julio y Abelardo.
- Al Dr. Mario Romero y la Ing. Elizabeth Garfias por su apoyo en el trabajo de microscopía electrónica, gracias.
- Al Lic. Edmundo Jacobo, Rector de la Unidad Azcapotzalco de la Universidad Autónoma Metropolitana (1993-1997) y la Dra. Sylvie Turpin, Jefa del Departamento de Energía (1994-1998), quienes gestionaron ante esa institución el financiamiento de mis colegiaturas, gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, quien me otorgó un apoyo financiero para complementar la fase experimental mediante el Convenio No. 400200-5-0724PA.



# Contenido

Resumen	ii
Dedicatoria	vi
Agradecimientos	vii
Contenido	viii
Lista de figuras y tablas	x
Notación	xiii
<b>1. Introducción</b>	
1.1 Antecedentes	1
1.2 Planteamiento del problema y su importancia	4
<b>2. Objetivos e hipótesis</b>	
2.1 Objetivo general	6
2.2 Objetivos específicos	6
2.3 Hipótesis	7
2.4 Alcances	7
<b>3. Revisión del estado del arte</b>	
3.1 Sobre la zeolita tipo clinoptilolita	9
3.2 Modelos matemáticos de mecanismos de transferencia de masa para el intercambio iónico en soluciones de componentes múltiples en zeolitas	16
<b>4. Metodología</b>	
4.1 Métodos experimentales	30
4.2 Metodología matemática y estadística	35
4.3 Métodos analíticos	47
<b>5. Resultados y discusión</b>	
5.1 Caracterización estructural de la zeolita	50
5.2 Caracterización química y purificación de las zeolitas Z1 y Z2	53
5.3 Caracterización de la zeolita natural mexicana por microscopía electrónica de barrido	68
5.4 Propiedades físicas de la zeolita	69
5.5 Estudio de la remoción en equilibrio de metales y fenol con zeolita	75
5.6 Intercambio iónico multicomponente en reactor de lecho fijo	82
5.7 Modelación de la cinética del intercambio iónico en equilibrio con reactores intermitentes	87
5.8 Modelación de la dinámica de intercambio iónico con reactores de lecho fijo	90
5.9 Vida útil de la zeolita	96
5.10 Análisis de sensibilidad del modelo	98

5.11 Ejemplo de aplicación práctica del modelo de difusión de superficie homogénea en el diseño de un reactor de lecho fijo a escala real para el intercambio iónico	99
<b>6. Conclusiones</b>	
6.1 Principales conclusiones y confirmación de hipótesis	102
6.2 Contribuciones originales	106
6.3 Desarrollos futuros	107
<b>7. Referencias</b>	108
<b>Anexo A</b>	115
<b>Anexo B</b>	120

## Lista de figuras

Número		Página
3.1	Modelo de la red de clinoptilolita y su tamaño relativo a los cationes de $\text{Na}^+$ y las moléculas de $\text{H}_2\text{O}$	12
4.1	Diagrama de los procesos de tratamiento y purificación de las zeolitas para su caracterización	31
5.1	Difractograma de la zeolita Z1, original	49
5.2	Difractograma de la zeolita Z2, original	50
5.3	Difractograma de la zeolita Z3, original, (A y B son picos debidos al cuarzo)	50
5.4	Difractograma del cuarzo	52
5.5	Difractograma de la zeolita Z1, modificada con $\text{H}_2\text{O}$	56
5.6	Difractograma de la zeolita Z2, modificada con $\text{H}_2\text{O}$	56
5.7	Difractograma de la zeolita Z1, modificada con HCl 5M	58
5.8	Difractograma de la zeolita Z2, modificada con HCl 5M	59
5.9	Difractograma de la zeolita Z1, modificada con NaOH 5M	62
5.10	Difractograma de la zeolita Z2, modificada con NaOH 5M	62
5.11	Difractograma de la zeolita Z1, saturada con NaCl	64
5.12	Difractograma de la zeolita Z2, saturada con NaCl	64
5.13	Difractograma de la zeolita Z1, saturada con $\text{CH}_3\text{I}$	66
5.14	Difractograma de la zeolita Z2, saturada con $\text{CH}_3\text{I}$	67
5.15	Retención de Pb(II) con las zeolitas Z1 y Z2 bajo diferentes tratamientos	68
5.16	Micrografía de la zeolita natural (800 X)	70
5.17	Micrografía de la zeolita natural (2500 X)	70
5.18	Micrografía de la zeolita natural (6500 X)	71
5.19	Micrografía de la zeolita homoiónica sódica (800 X)	71
5.20	Micrografía de la zeolita homoiónica sódica (2500 X)	72
5.21	Micrografía de la zeolita homoiónica sódica (6500 X)	72
5.22	Remoción de especies en solución simple a diferentes valores de pH	75
5.23	Remoción de Cd(II) y Pb(II) en solución binaria con diferentes valores de pH.	77
5.24	Remoción de Pb(II) y Cr(VI) en solución binaria con variación de pH	79
5.25	Remoción de Cd(II) y Cr(VI) en solución binaria con variación de pH	80
5.26	Remoción de Pb(II) y fenol en solución binaria en función del pH	81
5.27	Remoción de Cd(II) y fenol en solución binaria con variación de pH	82
5.28	Perfiles de remoción de Pb(II) y Cd(II) a partir de un afluente binario en reactor de lecho fijo	83

5.29	Remoción de Pb(II) en reactor de lecho fijo en soluciones de diferente composición	84
5.30	Remoción de Cd(II) en reactor de lecho fijo en soluciones de diferente composición	84
5.31	Formación de nitrofenoles en medio ácido	85
5.32	Formación de iones oxonio	86
5.33	“Protonización” de la zeolita	86
5.34	Isoterma de Freundlich para Pb(II) en solución Pb-Cd, ( $r^2 = 0.993$ )	89
5.35	Isoterma de Freundlich para Cd(II) en solución Pb-Cd ( $r^2 = 0.970$ )	89
5.36	Calibración del perfil teórico de concentración respecto a los datos experimentales para el Pb(II) en la solución Pb-Cd	92
5.37	Calibración del perfil teórico de concentración respecto a los datos experimentales para el Cd(II) en la solución Pb-Cd	93
5.38	Calibración del perfil teórico de concentración respecto a los datos experimentales para el Cd(II) en la solución Pb-Cd en presencia de fenol	93
5.39	Calibración del perfil teórico de concentración respecto a los datos experimentales para el Cd(II) en la solución Pb-Cd en presencia de fenol	94
5.40	Eficiencia de separación de Pb(II) y pérdida acumulada de masa por homoionizaciones sucesivas de la zeolita	97
5.41	Homoionización de la zeolita saturada con Pb(II), mediante un flujo continuo de NaCl 1M	97
5.42	Análisis de sensibilidad del modelo de difusión de superficie homogénea	99
5.43	Perfiles de remoción de Pb(II) en solución Pb-Cd, considerando diferentes caudales afluentes en el reactor de lecho fijo	101

### Lista de tablas

5.1	Interpretación de los difractogramas de las zeolitas Z1, Z2 y Z3 con base en la referencia estándar de difracción para clinoptilolita	51
5.2	Clasificación de los picos representativos de las estructuras cristalinas, diferentes a la clinoptilolita, presentes en Z1, Z2 y Z3	52
5.3	Porcentaje de humedad en Z1 y Z2	54
5.4	Diferencias gravimétricas de la remoción de impurezas con H <sub>2</sub> O	54
5.5	Concentración de elementos solubles en agua (mg/L) ( $p < 0.005$ ).	55
5.6	Turbiedad de los lavados con H <sub>2</sub> O (muestra II)	57
5.7	Diferencias gravimétricas de la fracción sólida por remoción de material soluble en HCl 5M	57
5.8	Concentración de elementos solubles en HCl 5M (mg/L) ( $p < 0.005$ )	58
5.9	Turbiedad de los lavados con HCl 5M (muestra III)	60
5.10	Diferencias gravimétricas de la fracción sólida por modificación con NaOH 5M	61

5.11	Concentración de elementos solubles en NaOH 5M (mg/L) ( $p < 0.005$ ).	61
5.12	Turbiedad de los lavados con NaOH 5M (muestra IV)	65
5.13	Concentración de elementos solubles en NaCl (mg/L) ( $p < 0.005$ )	65
5.14	Algunas propiedades físicas de la zeolita tipo clinoptilolita	73
5.15	Capacidad de intercambio catiónico calculada	74
5.16	Especiación de diferentes cationes en agua dulce	76
5.17	Coefficientes de la isoterma de Freundlich para Pb(II) y Cd(II) en solución binaria Pb-Cd y en solución Pb-Cd en presencia de fenol	88
5.18	Difusividades del Pb(II) y Cd(II) en mezcla binaria y en presencia de fenol	90
5.19	Coefficientes de película experimentales para diferentes especies	91
5.20	Propiedades físicas de los componentes para la obtención de perfiles de concentración	92
5.21	Entrada de datos para el programa AdDesignS, en un ejemplo de aplicación a escala real del intercambio iónico multicomponente con zeolita tipo clinoptilolita	100
5.22	Salida de datos para el programa AdDesignS, en un ejemplo de aplicación a escala real del intercambio iónico multicomponente con zeolita tipo clinoptilolita	101
A1	Número de Stanton mínimo	115
A2	Solución del modelo de difusión de superficie homogénea para un reactor de lecho fijo	116
A3	Parámetros usados para la ecuación empírica que describe la solución para el HSDM para un reactor intermitente, $\bar{t} = f(\bar{C})$	119
B1	Isoterma de Freundlich para Cd(II) en solución binaria Pb-Cd	120
B2	Isoterma de Freundlich para Pb(II) en solución binaria Pb-Cd	121
B3	Isoterma de Freundlich para Pb(II) en solución binaria Pb-Cd-fenol	122
B4	Isoterma de Freundlich para Cd(II) en solución binaria Pb-Cd-fenol	123
B5	Difusividades para Pb(II) en una mezcla Pb-Cd para $1/n = 0.2$	124
B6	Difusividades para Pb(II) en una mezcla Pb-Cd-Fenol para $1/n = 0.3$	125
B7	Difusividades para Cd(II) en una mezcla Pb-Cd para $1/n = 0.3$	125
B8	Difusividades para Cd(II) en una mezcla Pb-Cd-Fenol para $1/n = 0.4$	126
B9	Relación de concentraciones y coeficientes de película para diferentes especies	127
B10	Promedios y desviaciones estándar de los coeficientes de película de la Tabla B9	127

# Notación

A	área superficial específica del adsorbente, $\text{cm}^2/\text{g}$
$A_{\text{exp}}$	área superficial específica de la zeolita, experimental, $\text{cm}^2/\text{s}$
Bi	número de Biot basado en el coeficiente de difusión superficial $k_f R(1 - \varepsilon)/(D_s D_g \varepsilon \phi)$
C	concentración de equilibrio del soluto en la fase, $\text{mg}/\text{L}$
$C_0$	concentración en la fase líquida del afluente, $\text{meq}/\text{L}$
$C_{0i}$	concentración inicial del catión $i$ en el líquido, $\text{meq}/\text{mL}$
$C_{di}$	concentración adimensional del catión $i$ en el grueso del líquido
$C_{pi}$	concentración adimensional del catión $i$ en el líquido alojado en los macroporos
$C_s(z, T)$	concentración de la fase líquida en la superficie exterior de la partícula de zeolita en función del rendimiento másico y de la posición axial
$C_{si}$	concentración adimensional del catión $i$ en el líquido en contacto con la superficie de la partícula
$\bar{C}(z, T)$	concentración reducida en la fase líquida en función de la posición axial reducida y del rendimiento másico, $T$
d	distancia interplanar en difracción de rayos X, nm
$D_{ci}$	difusividad de microporo para el catión $i$ , $\text{cm}^2/\text{s}$
$D_g$	coeficiente de partición o parámetro de distribución del soluto, $\rho_b q_e / (\varepsilon C_0)$
$D_{pi}$	difusividad de macroporo para el catión $i$ , $\text{cm}^2/\text{s}$
$D_s$	coeficiente de difusión superficial, $\text{cm}^2/\text{s}$
$D_{s0i}$	difusividad corregida de superficie para el catión $i$ , $\text{cm}^2/\text{s}$
$E_d$	módulo de difusividad, $D_s D_g \tau / R^2$
I	intensidad de picos en difracción de rayos X, unidades arbitrarias
I rel	intensidad relativa de picos en difracción de rayos X, %
K	constante empírica de capacidad de adsorción/intercambio (ecuación de Freundlich)
$k_f$	coeficiente de difusión de película, $\text{cm}/\text{s}$
L	longitud del lecho fijo, cm
n	constante característica relacionada con la intensidad de adsorción/intercambio (ecuación de Freundlich)
N	número total de especies en solución
PM	peso molecular, $\text{g}/\text{gmol}$
$P_i$	coeficiente empírico de competencia del modelo IAST
q	concentración de equilibrio del soluto en la fase sólida (ecuación de Freundlich), $\text{meq}/\text{g}$
$\bar{Q}$	caudal del fluido, $\text{mL}/\text{s}$
$\bar{Q}_i$	concentración adimensional promedio del catión $i$ en la fase sólida
$q(r, z, t)$	concentración en la fase sorbente en función de las posiciones radial y

	axial y del tiempo,
$\bar{q}(\bar{r}, \bar{z}, T)$	concentración reducida en la fase sorbente en función de las posiciones radial y axial reducidas y el rendimiento másico, $q(r, z, t)/q_e$
$q_{0i}$	concentración del catión $i$ en equilibrio con $c_{0i}$ , meq/g
$q_e$	concentración en la fase sorbente, en equilibrio con la concentración en la fase líquida del afluente, meq/meq
$q_i$	concentración del catión $i$ en la fase sólida, meq/g
$Q_i$	concentración adimensional del catión $i$ en la fase sólida, $q_i/q_{0i}$
$q_{si}$	concentración de saturación del catión $i$ en la fase sólida, meq/g
$q_t$	cantidad total de materia adsorbida/intercambio de la mezcla
$r$	coordenada radial para la micropartícula, cm
$\bar{r}$	coordenada radial adimensional para el cristal de zeolita, $r/r_c$
$R$	radio de la partícula, cm
$R$	Constante de gases ideales, 8.314 kJ/kgmol K
$r_c$	radio de micropartícula, cm
$R_p$	radio de macropartícula, cm
$\bar{R}$	coordenada radial adimensional para la partícula de zeolita, $R/R_p$
$\bar{r}$	coordenada radial reducida, $r/R$
$St$	número de Stanton, $k_f \tau(i - \varepsilon)/(R\varepsilon\phi)$
$St_{min}$	número de Stanton mínimo requerido para establecer un patrón constante
$t$	tiempo real o transcurrido, s
$T$	rendimiento másico de soluto simple, $t/\tau(D_g + l)$
$T$	Temperatura, K
TCLV	tiempo de contacto del lecho vacío, $\tau/\varepsilon$ , $V_B/Q$ , $L/V_s$ , s
TCLV <sub>min</sub>	tiempo de contacto del lecho vacío mínimo requerido para un patrón constante, s
TCLV <sub>ztm</sub>	tiempo de contacto del lecho vacío de la zona de transferencia de masa, s
$t_{min}$	tiempo transcurrido correspondiente al TCLV requerido para establecer condiciones de patrón constante, s
$V$	velocidad intersticial del fluido, $V_s/\varepsilon$ , s
$V_B$	volumen del lecho fijo, cm <sup>3</sup>
$V_p$	volumen de poro por masa de zeolita, cm <sup>3</sup> /s
$V_s$	carga hidráulica o velocidad superficial del fluido, m/s
$z$	coordenada axial
$z(C/C_0)$	coordenada axial dentro de la zona de transferencia de masa (ZTM) en función de la concentración de fase líquida empezando en los extremos corriente abajo de la ZTM y en el tiempo correspondiente a la saturación de $C/C_0 = 0.05$
$z_i$	fracción molar del soluto $i$ en la fase adsorbida
$\bar{z}$	Coordenada axial reducida

## Letras griegas

$\tau_{\text{mín}}$	tiempo de contacto de lecho empacado mínimo para establecer un patrón constante, s
$\varepsilon$	vacío en el lecho
$\pi$	presión extendida, modelo IAST, kcal/cm <sup>2</sup>
$\rho$	densidad de las partículas, g/cm <sup>3</sup>
$\phi$	esfericidad, relación del área superficial de una esfera de volumen equivalente a la superficie real de la partícula de la zeolita
$\tau$	$L/V$ , $TCLV\varepsilon$ , $V_b/Q$ , tiempo de residencia del fluido en el lecho empacado o tiempo de contacto de lecho empacado
$\rho_a$	$1/(1/\rho_s + V_p)$ , densidad de la zeolita que incluye el volumen del poro, o densidad aparente, g/cm <sup>3</sup>
$\rho_b$	densidad global de la zeolita en el lecho fijo, $\rho_a(1-\varepsilon)$ , g/cm <sup>3</sup>
$\varepsilon_p$	fracción del aglutinante en la partícula
$\rho_s$	densidad de la zeolita, excluyendo el volumen de poro, g/cm <sup>3</sup>
$2\Theta$	ángulo de difracción de rayos X, grados

## Abreviaturas

CIC	capacidad teórica de intercambio
IAST	Teoría de la solución ideal adsorbida (por sus siglas en inglés)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
n.d.	no detectado por el método analítico
m.s.	masa seca
u.a	unidades arbitrarias



# I. Introduccción

## I.1 Antecedentes

El agua residual, desde el punto de vista de su origen, resulta de la mezcla del agua de abasto con líquidos o residuos arrastrados durante su uso doméstico, comercial e institucional, junto con los que se generan en las industrias y las aguas subterráneas, superficiales o de precipitación agregadas.

La composición de las aguas residuales industriales es muy variable y compleja, pues depende de la clase de industria que las genere; estos residuos contienen, entre otros, contaminantes como materia biodegradable, sustancias orgánicas persistentes y metales pesados. El agua residual doméstica generalmente contiene desechos sólidos de diversos tamaños, microorganismos y materia biodegradable. En muchas ciudades no existe una separación del sistema de drenaje industrial y el municipal, por lo que los afluentes de las plantas de tratamiento pueden presentar residuos tóxicos industriales.

Después de un tratamiento con procesos primario y secundario, el agua residual es susceptible de reúso, algunas veces en procesos industriales, aunque el agua tratada se destina principalmente al riego de áreas verdes. Este líquido aún puede presentar contaminantes como microorganismos, metales pesados y sustancias orgánicas tóxicas, que de esta forma se liberan al ambiente o que interfieren en diversas aplicaciones específicas en la industria. También representa un foco potencial de contaminación de acuíferos subterráneos. Se requiere entonces de un tratamiento terciario para la remoción de estos contaminantes, pero el costo de inversión y operación generalmente es muy elevado.

La contaminación de las aguas por metales pesados reviste un interés particular, ya que su presencia en pequeñas concentraciones ocasiona graves problemas en el ambiente, como consecuencia de sus efectos tóxicos sobre los organismos vivos, incluyendo al hombre. El

plomo, el cadmio y el cromo son los que se encuentran más frecuentemente en las aguas residuales industriales en México (González, 1996).

El plomo se emplea en la fabricación de acumuladores, pigmentos de pinturas, recubrimientos de cables, tuberías y accesorios, municiones, recubrimientos de tanques, soldaduras y aleaciones. Es tóxico, origina daños en el sistema nervioso, el cerebro y los riñones y puede originar alteraciones genéticas.

El cadmio es materia prima en las industrias de baterías y colorantes, cables eléctricos, joyería, soldadura, cloruro de polivinilo, fusibles, laminados, extinguidores, o forma parte de los subproductos de la obtención del zinc. El cadmio ingresa al organismo por inhalación o por ingestión. Las intoxicaciones que se pueden presentar en una población suelen ser de carácter crónico.

La utilización del cromo está destinada a la protección por revestimiento de los metales, con fines estéticos y de decoración. Las industrias generadoras de este contaminante son las de cemento, colorantes, curtidurías, galvanoplastia, material fotográfico, material refractario y pinturas; cuyos efluentes pueden presentar concentraciones de cromo por sobre 25 mg/L (OMS, 1995). Existen indicios de que el cromo puede acumularse en tejidos animales y vegetales, y por lo tanto puede acceder a la cadena alimenticia. Se han reportado daños hepáticos y lesiones del sistema nervioso, como sus principales efectos adversos en la salud.

Los residuos industriales que contienen fenoles se originan a partir de la destilación de la madera, los hornos de coque, la refinación del petróleo, los procesos químicos y de los residuos sanitarios del hombre y animales. La ingestión de fenoles es causa de irritación renal; un total de 1.5 mg puede ocasionar la muerte (OMS, 1995).

Con base en lo anterior, es deseable separar este tipo de sustancias de las aguas residuales por medio de un tratamiento terciario de costo accesible. Existen numerosos procesos que separan metales pesados de las soluciones acuosas, entre ellos, el intercambio iónico

con resinas, la precipitación química, la fitoextracción, la ultrafiltración y la electrodiálisis (Applegate, 1984; Geselbracht, 1996; Schnoor, 1997; Sengupta y Clifford, 1986). Sin embargo, la factibilidad de aplicación de muchos de ellos para el tratamiento terciario de aguas residuales en países en desarrollo está muy limitada por las dificultades inherentes a su instrumentación y mantenimiento y por los altos costos asociados. La zeolita natural tipo clinoptilolita puede representar un tratamiento terciario alternativo, dada su relativa abundancia en la República Mexicana, como en diferentes partes del mundo, ya que permite la separación de metales pesados por su facultad de intercambiar cationes. Es importante señalar que los metales intercambiados en la zeolita se pueden extraer fácilmente mediante intercambio con salmuera y precipitarse con métodos convencionales para su disposición final por encapsulamiento (Conner, 1990).

Aunque la clinoptilolita puede ser empleada en usos diversos, sus propiedades de intercambio iónico han sido investigadas con interés, principalmente porque puede remover selectivamente cationes como cesio y estroncio de soluciones de residuos radioactivos (*v. g.* Ames, 1960; Breck, 1974; Lucak y Foldesova, 1994). Actualmente son foco de atención como material de empaque en barreras permeables subsuperficiales que interceptan plumas de contaminantes (Bowman, *et al.*, 1995; Steimle, 1995). Así, su empleo para separar metales pesados en tratamientos terciarios puede representar una alternativa económica. Sin embargo, la gran mayoría de los estudios se ha realizado atendiendo sólo a la respuesta de la zeolita al contacto con las especies metálicas, sin tomar en cuenta la interacción o competencia con otras sustancias, como material orgánico.

Hay un gran avance en la investigación para caracterizar las propiedades químicas, superficiales y de intercambio iónico de la clinoptilolita (*v.* Ackley y Yang, 1991a; Blanchard *et al.*, 1984; Carland y Aplan, 1995a; Mondale, *et al.*, 1995; Semmens y Martin, 1988; Zamzow y Murphy, 1992). Asimismo, ha habido un desarrollo importante de modelos de difusión multicomponente en microadsorbentes, pero sólo existen contados estudios que hayan enfocado su atención a los fenómenos de transferencia de masa que ocurren durante el intercambio iónico multicomponente aplicado al tratamiento de agua residual

con zeolitas naturales (v. Cen y Yang, 1986; Gagnon *et al.*, 1992; Robinson *et al.*, 1994) y aún éstos no emplean clinoptilolita. La mejor comprensión de la forma en que la química del agua residual afecta el equilibrio y la cinética de la transferencia de masa beneficiará al diseño de los procesos de intercambio iónico multicomponente.

Esta investigación representó un paso para comprender y caracterizar la remoción de metales pesados a partir de mezclas complejas de aguas residuales empleando zeolita mexicana tipo clinoptilolita.

## 1.2 Planteamiento del problema y su importancia

Debido a que las aguas residuales reales distan en gran medida de comportarse como soluciones ideales, resulta de interés definir las propiedades de intercambio iónico de una zeolita natural de gran abundancia en México con soluciones multicomponentes en presencia de sustancias orgánicas de fondo.

En este proyecto se estudió la aplicación de la zeolita natural tipo clinoptilolita a la separación de tres especies metálicas en solución (Pb(II), Cd(II) y Cr(VI)), en presencia de fenol. Se describieron los fenómenos de transferencia de masa que ocurren durante el intercambio iónico multicomponente y la influencia en el proceso del material húmico de fondo, representado por el fenol.

En particular, se expone la competencia que se presenta entre los tres iones metálicos por los sitios de intercambio, la influencia que cada especie ejerce en el proceso multicomponente y el papel del fenol en la separación de los metales. Aún cuando el fenol tiene carácter aniónico y no es separado mediante intercambio iónico con la clinoptilolita, tiene un papel relevante por diferentes interacciones químicas con los metales de interés.

Se estudiaron variables pertinentes a la aplicación del proceso en el diseño de sistemas de tratamiento de aguas residuales terciarias, tales como el tamaño de grano, el pH y la concentración inicial de especies.

Se describen las relaciones de equilibrio fase líquida/fase sólida para los sistemas de solutos simples (metal-zeolita). Se empleó la isoterma de Freundlich para describir el equilibrio multicomponente de intercambio iónico en presencia de fenol.

Se adecuó y calibró el modelo de transferencia de masa de resistencia dual para reactor de lecho fijo (Hand *et al.*, 1984; Smith y Weber, 1988) al intercambio iónico de tres especies metálicas en presencia de fenol de fondo, aplicando el programa Adsorption Design Software for Windows (Mertz *et al.*, 1998)

Es propósito de esta tesis ampliar el conocimiento de la transferencia de masa y las reacciones de competencia que se presentan durante el tratamiento con zeolita tipo clinoptilolita de soluciones con múltiples metales en presencia de fenol y contribuir a la validación de los modelos matemáticos propuestos originalmente para procesos de difusión análogos (adsorción).

## 2. Objetivos e hipótesis

En este capítulo se presentan los objetivos generales y específicos logrados en este proyecto, también se especifican las hipótesis de trabajo y sus alcances.

### 2.1 Objetivo general

Investigar teórica y experimentalmente el comportamiento de la zeolita mexicana tipo clinoptilolita en el tratamiento de soluciones con iones metálicos en presencia de fenol.

### 2.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar física y químicamente una muestra representativa de la zeolita mexicana tipo clinoptilolita, para su empleo en intercambio iónico.
2. Definir el procedimiento óptimo de acondicionamiento y homoionización de la zeolita tipo clinoptilolita para su aplicación en el tratamiento de soluciones con iones metálicos
3. Investigar la cinética de equilibrio de la remoción de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) y fenol en soluciones simples y multicomponentes por el intercambio iónico con la zeolita tipo clinoptilolita, en reactores intermitentes.
4. Definir la dinámica de remoción de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) y fenol en soluciones simples y multicomponentes en el intercambio iónico con la zeolita tipo clinoptilolita, utilizando reactores de lecho fijo.
5. Aplicar y verificar un modelo matemático que describa el intercambio iónico de la zeolita con soluciones simples y multicomponentes.

## 2.3 Hipótesis

Las principales hipótesis de este estudio son:

1. Existe una competencia por los sitios de intercambio iónico de la zeolita y pueden establecerse series diferenciadas por difusividad y por capacidad de intercambio catiónico para diferentes metales.
2. El material húmico representado por el fenol interfiere con el intercambio iónico de especies metálicas en el equilibrio.
3. Las reacciones de óxido-reducción en presencia del Cr (VI) compiten por los cationes para formar complejos que no son intercambiados con los sitios activos de la zeolita tipo clinoptilolita.
4. La cinética de equilibrio puede describirse mediante la isoterma de Freundlich, debido a un intercambio iónico multicapa por la heterogeneidad de la superficie de la zeolita.
5. La dinámica del intercambio iónico puede describirse mediante el modelo de difusión de superficie homogénea (Hand *et al.*, 1984).

## 2.4 Alcances.

Se obtuvieron aquellas características físicas y químicas de interés de la zeolita (contenido de clinoptilolita, resistencia a la fricción y a la abrasión y densidad relativa) para el diseño de sistemas de tratamiento de aguas residuales cuyo propósito sea la eliminación de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) en presencia de materia orgánica de fondo, representada por el fenol.

Se describió el equilibrio binario y multicomponente mediante isotermas de Freundlich y se determinaron las series de competencia entre especies metálicas y la originada por la presencia del fenol.

Se caracterizó la difusividad superficial multicomponente, la resistencia de película y el impacto de las interacciones de los componentes metálicos con el contenido de fenol de fondo.



## 3. Revisión del estado del arte

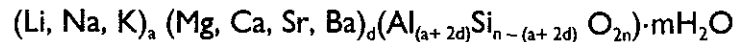
En este capítulo se sintetizan los principales avances de la investigación de las propiedades de la zeolita con un enfoque hacia su aplicación en la remoción de metales pesados del agua. Así mismo, se presenta una síntesis del desarrollo de modelos matemáticos que describen los fenómenos de transferencia de masa asociados al intercambio iónico de especies metálicas con zeolitas.

### 3.1 Sobre la zeolita tipo clinoptilolita

Las zeolitas forman una gran familia de aluminosilicatos que ha sido estudiada por más de 200 años desde el punto de vista mineralógico, a raíz del descubrimiento de la estilbita por Cronstedt en 1756 (Breck, 1974). Las zeolitas son tectosilicatos, es decir, están formadas por la unión de unidades fundamentales tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ , que constituyen redes aniónicas tridimensionales en las que cada oxígeno de un tetraedro se comparte con otros cuatro tetraedros. Por tanto, no existen oxígenos sin compartir en las estructuras, lo cual implica que en todos los tectosilicatos la relación  $(\text{Al} + \text{Si}) : \text{O} = 1:2$ . Por cada  $\text{Si}^{+4}$  que es reemplazado en la estructura por  $\text{Al}^{+3}$  se crea una carga que se neutraliza por un equivalente electroquímico de cationes. La estructura de las zeolitas es lo suficientemente amplia para albergar tanto moléculas de agua como cationes; esta amplitud le imparte propiedades características a la zeolita: las moléculas de agua y los cationes pueden moverse fácilmente dentro de los cristales y por tanto los iones pueden intercambiarse rápidamente con otros cationes.

Se han identificado más de 40 zeolitas naturales, pero sólo siete de ellas se han encontrado en cantidades explotables, a saber: la mordenita, la chabazita, la clinoptilolita, la erionita, la ferrerita, la filipsita y la analcima (Bosch y Schifter, 1995).

La clinoptilolita, cuya fórmula general es:



es la más abundante de las zeolitas naturales conocidas, pero su pureza y composición varía entre los numerosos depósitos encontrados en diferentes partes del mundo (Bosch y Schifter, 1995; Ming y Dixon, 1987).

La clinoptilolita, proveniente de un yacimiento en Wyoming, E. U. A., fue descrita por primera vez por Pirsson en 1890, aunque entonces, debido a su composición química, fue reconocida como especie similar a otra zeolita, la ptilolita, a pesar de que ya se reportaba una descripción cristalográfica de la zeolita idéntica a la heulandita, es decir, un hábito tabular (Mumpton, 1960).

La ptilolita (del griego πτελον: pluma, plumón y λιθος: piedra, es decir, mineral con aspecto de plumaje), presenta una estructura cristalográfica como un conjunto de agujas cortas capilares, agrupadas en mechones delicados en forma de rosetas y fue descrita por primera vez por How en 1864. Actualmente es conocida como mordenita, del toponímico de Morden, Nueva Escocia, Canadá, donde abunda (Díaz, 1991; Mondale, *et al.*, 1988).

Schaller (1932) revisó la descripción de Pirsson, indicando que se trataba de un material similar en composición a la ptilolita, pero con un ángulo de extinción más bien grande, por lo que propuso el nombre de clinoptilolita (del griego: κλινειν: inclinar, prefijo con el que se designan las modificaciones monoclinicas de especies minerales).

En 1972 Mumpton realizó el primer descubrimiento en México de un depósito de zeolitas sedimentarias (clinoptilolita y mordenita) en el Valle del río Atoyac, a 15 km del noroeste de la ciudad de Oaxaca, 3 km al norte del poblado de Etlá (Mumpton, 1973) y diversos grupos de investigadores han estudiado sus propiedades (v. g. Pavón *et al.*, 1996).

La morfología tabular característica de la clinoptilolita presenta una estructura reticular abierta de fácil acceso, conformada por canales de anillos de ocho y diez miembros que se interceptan (Mondale *et al.*, 1988). En su estado natural, los canales se encuentran comúnmente ocupados por iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{+2}$  y agua. La carga de estos iones, que son fácilmente intercambiables, se compensa mediante la carga disponible que se ha generado por la sustitución de  $\text{Al}^{+3}$  con  $\text{Si}^{+4}$ .

La celda unitaria de la clinoptilolita generalmente se caracteriza con base en 72 átomos de O ( $n = 36$ ) y 24 moléculas de agua ( $m = 24$ ) y el  $\text{Na}^+$ , el  $\text{K}^+$ , el  $\text{Ca}^{+2}$  y el  $\text{Mg}^{+2}$  son los iones que con mayor frecuencia balancean su carga (Ackley y Yang, 1991a). Los parámetros representativos de la celda unitaria son:  $a = 1.762$  nm;  $b = 1.791$  nm;  $c = 0.739$  nm;  $\beta = 116.25$  grados. El volumen de la celda unitaria es de  $2.091$  nm<sup>3</sup>. Esta morfología cristalina clásica sólo es evidente en pequeñas cavidades que aparecen al azar en el material. La mayor porción de la clinoptilolita es anahédrica y se caracteriza por plaquetas densamente empacadas (Ackley y Yang, 1991b).

Los canales paralelos al eje c de la estructura, de 10 y 8 anillos tienen dimensiones de  $4.4 \times 7.2$  Å y  $4.1 \times 4.7$  Å, respectivamente. Un tercer sistema de canales de 8 anillos paralelo al eje a tiene dimensiones de  $4.4 \times 5.5$  Å. Los cationes en solución de tamaño pequeño (como el  $\text{Na}^+$ , el  $\text{Ca}^{+2}$  y el  $\text{K}^+$ ) pueden entrar fácilmente a los canales de la clinoptilolita y competir por los sitios de intercambio; sin embargo, los iones orgánicos de gran tamaño se excluyen mediante el cribado iónico.

En la figura 3.1, se puede apreciar una representación de una vista superior de la red de cristales, desde el eje c donde se representan proporcionalmente los cationes intercambiables de  $\text{Na}^+$  y las moléculas del agua.

Probablemente Ames (1960) fue el primero en describir las propiedades de intercambio iónico de las zeolitas naturales y las de la clinoptilolita han sido investigadas intensivamente. A continuación se resumen los principales avances reportados más recientemente.

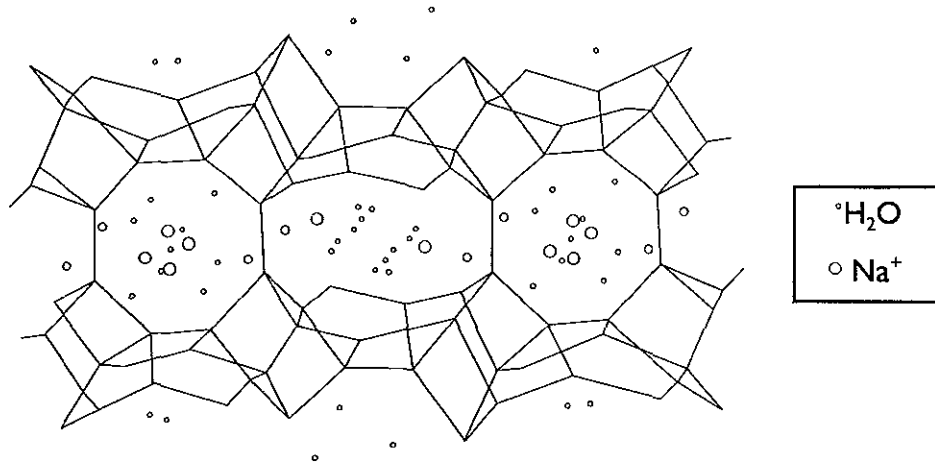


Figura 3.1 Modelo de la red de clinoptilolita y su tamaño relativo a los cationes de  $\text{Na}^+$  y las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (Smyth *et al.*, 1990)

El intercambio iónico en la clinoptilolita es reversible (Loizidou y Townsend, 1987a). La regeneración de la zeolita se puede llevar a cabo mediante el lavado con una solución de  $\text{NaCl}$ . Carland y Aplan (1995a) propusieron la siguiente serie de efectividad para las soluciones de regeneración de la clinoptilolita:  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ \geq \text{Ca}^{+2} \gg \text{Mg}^{+2}$ . Los metales pesados intercambiados en la solución pueden separarse mediante precipitación para su disposición final (Groffman *et al.*, 1992).

Uno de los cationes que más fácilmente se intercambia con las zeolitas naturales es el protón (Barrer, 1978; Breck, 1974). Carland y Aplan (1988), reportaron que una muestra de clinoptilolita resultó ser muy estable en soluciones ácidas, excepto para valores de  $\text{pH} < 1$ , mostrando la mayor capacidad de intercambio del  $\text{Cu(II)}$  (>60%) a un  $\text{pH} \geq 4$ . Sin embargo, a este  $\text{pH}$  se observó una destrucción parcial de la estructura de la zeolita. La incapacidad de la zeolita para separar el  $\text{Cu(II)}$  de las soluciones fuertemente ácidas puede obedecer al intercambio preferencial del  $\text{H}^+$  sobre el  $\text{Cu(II)}$ , el cual se estima mediante  $100 [\text{Cu(II)}] \geq \sim [\text{H}^+]$ . De aquí que el incremento del  $\text{pH}$  en el efluente sea indicador del punto de quiebre en la curva de remoción del  $\text{Cu(II)}$ .

En cuanto a su estabilidad térmica, Kesraoui-Ouiki *et al.* (1993), reportaron que una muestra de clinoptilolita no sufrió daño estructural alguno en el intervalo de 30 a 900 °C. El tamaño de la partícula también es un parámetro que puede controlar la tasa de intercambio: a menor tamaño aumenta la tasa pero disminuye la difusividad (Malliou *et al.* 1994)

El contenido total de Al presente en la zeolita, aunque arbitrariamente, puede ser tomado como el valor máximo de referencia para calcular la capacidad de intercambio catiónico, en un estudio del intercambio de Pb(II) con clinoptilolita amónica se observó que la capacidad máxima de intercambio de la zeolita era casi equivalente al cálculo efectuado con el contenido de Al (Loizidou y Townsend, 1987b).

La clinoptilolita presenta mayor selectividad por el Pb(II) que por el Cd(II). Semmens y Martin (1988) reportaron que los cationes más grandes con baja energía de hidratación forman los enlaces más fuertes con la estructura de las zeolitas. Por lo tanto, las zeolitas remueven selectivamente estos cationes de la solución, aún en concentraciones traza, como el Cs(II), Pb(II) y Cd(II). Dichos autores proponen que una vez que se han intercambiado en la zeolita estos iones son difíciles de remover.

El comportamiento de intercambio iónico de la zeolita tipo clinoptilolita depende significativamente del pretratamiento químico del material (Carland y Aplan, 1988; Loizidou y Townsend, 1987a; Misaelides y Godelitsas, 1995, Semmens y Martin, 1988). La presencia de los iones  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  es deletérea para el intercambio de Cu(II) y Co(II) (Carland y Aplan, 1988, 1995b; Zamzow y Murphy, 1992). El  $\text{Ca}^{+2}$  y el  $\text{K}^{+}$  reducen en gran medida la capacidad de separación de Co(II) de la zeolita. Esos iones también interfieren en la regeneración de la zeolita con soluciones concentradas de NaCl para eliminar el Cu(II) adsorbido.

Se han aplicado diversos tratamientos a la zeolita que incluyen lavados ácidos, alcalinos, con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y NaCl. El pretratamiento con NaCl sustituye los cationes intercambiables

iniciales ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ) por iones de  $\text{Na}^+$ , aunque el  $\text{K}^+$  y el  $\text{Ca}^{+2}$  están unidos con mayor fuerza iónica a la red en preferencia al  $\text{Na}^+$ , por lo que se requieren tratamientos largos o drásticos para esta sustitución (Semmens y Martin, 1988). El efecto deletéreo del  $\text{Ca}^{+2}$  y del  $\text{Mg}^{+2}$  puede explicarse porque su radio de hidratación (0.310 y 0.309 nm) es mucho mayor que el del  $\text{Na}^+$  (0.228 nm), lo que podría originar una difusión más lenta a través de los poros de la zeolita en el momento del intercambio iónico. El  $\text{K}^+$  tiene un radio de hidratación similar al del  $\text{Na}^+$ , sin embargo su radio iónico es mucho mayor (0.133 nm frente a 0.97 nm del  $\text{Na}^+$ ) (Carland y Aplan, 1988). Una comparación de fotomicrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de muestras de clinoptilolita acondicionada con NaCl y sin acondicionar, reveló que el tratamiento mejoraba la cristalinidad aparente de las zeolitas (Kesraoui-Ouiki *et al.*, 1993). Loizidou y Townsend (1987a), reportaron que la capacidad de intercambio de Pb(II) de la clinoptilolita en forma sódica era 25% mayor que la de forma amónica en contraste con el Cd(II), que no se absorbe preferentemente en alguno de los dos tipos de zeolitas tratadas (Loizidou y Townsend, 1987b). Esta diferencia se observa también en la reversibilidad aparente de intercambio del plomo, donde el sistema Pb(II)/ $\text{NH}_4^+$ /clinoptilolita es irreversible. La separación de Hg(II), Cd(II) y Ag(I) (1000 y 17000 ppm) fue estudiada en reactores intermitentes con zeolita tipo clinoptilolita, tratada con NaCl y natural, encontrándose mayores eficiencias en la zeolita sódica (Misaelides *et al.*, 1994).

Se ha propuesto que la capacidad máxima de intercambio de Pb(II) es independiente de la normalidad total de la solución externa de electrolitos, pero la preferencia de la zeolita es mayor cuando la solución está más diluida. Esto, en parte, puede ser consecuencia del efecto valencia-concentración (Loizidou y Townsend, 1987a). Carland y Aplan, (1988) no observaron cambios en la capacidad de intercambio catiónico (CIC) a diferentes concentraciones de Cu(II) (de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  mol/L).

La separación de metales pesados en esta zeolita puede atribuirse a diferentes mecanismos que ocurren tanto en los granos del mineral (1-2 mm) como en los componentes minerales individuales, entre ellos:

- La absorción por intercambio iónico en los minerales microporosos (zeolitas, arcillas y micas con poros < 20 Å) y
- La adsorción en la superficie de todo el material, microporoso y macroporoso (feldespatos y silicatos) (Pólyak *et al.*, 1993).

La mayor retención de un grupo de adsorbatos se observa para un radio iónico mayor, sólo si el único fenómeno que se presenta es el intercambio iónico. Esto correspondería a la secuencia Ag(I) > Hg(II) > Cd(II), sin embargo, la serie Hg(II) > Ag(I) > Cd(II) se ha explicado por la ocurrencia de los procesos anteriormente descritos, junto con el comportamiento particular del Hg(II), el cual forma diferentes especies en el agua (e. g.  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_x]^{+2}$ , HgO). La baja sorción de Hg(II) se ha asociado con la fuerte coordinación del Cl<sup>-</sup> en torno al catión central del Hg(II), lo que origina un complejo catiónico muy grande para moverse fácilmente en la estructura o para intercambiarse fácilmente con otro catión (Blanchard *et al.*, 1984).

La capacidad teórica de intercambio catiónico (CIC) se puede calcular suponiendo que cada átomo de Al crea un sitio de intercambio (Kesraoui-Ouiki *et al.*, 1993), *i. e.*:

$$\text{CIC} \left[ \frac{\text{meq}}{\text{g}} \right] = \frac{\text{eq}}{\text{mol}} \text{Al} \times \frac{\text{mol}}{\text{PM}} \times 1000 \frac{\text{meq}}{\text{eq}} \quad (3-1)$$

donde

CIC: capacidad teórica de intercambio

PM: peso molecular de la zeolita.

Se han reportado las siguientes capacidades para clinoptilolitas sódicas:

- 62 mg/g de Pb(II) (0.6 meq/g) con concentraciones > 500 ppm (Kesraoui-Ouiki *et al.*, 1993).
- 100 mg/g de Pb(II) (0.97 meq/g) con un tratamiento adicional con NaOH (Kesraoui-Ouiki *et al.*, 1993).
- 1.4 meq Pb(II)/g (Maliou *et al.*, 1992).

- 1.5 meq/g de Pb(II) (Leppert, 1990).
- 1.1 meq Cd(II)/g (Malliou *et al.*, 1992)
- 60 mg/g de Cd(II) (1.1 meq/g) con concentraciones > 500 ppm (Kesraoui-Ouiki *et al.*, 1993)

De acuerdo con Mondale *et al.* (1995), la determinación de la CIC a partir de pruebas por lote puede arrojar cifras engañosas ya que en ellas la CIC depende de la concentración inicial.

El pH juega un papel muy importante en el intercambio iónico, debido a la dependencia de la especiación con respecto al pH. Cuando se añade zeolita a la solución bajo estudio se origina un incremento del pH que se atribuye a la retención de protones (Misaelides y Godelitsas, 1995).

La precipitación de Pb y Cd durante el intercambio iónico con clinoptilolita puede considerarse despreciable, pues el pH de equilibrio es menor a 8.0 y el Cd y el Pb precipitan a valores de pH de 11.1 y 9.34, respectivamente.

### **3.2 Modelos matemáticos de mecanismos de transferencia de masa para el intercambio iónico en soluciones de componentes múltiples en zeolitas**

El intercambio iónico es un proceso fundamental para separar contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas y las aguas residuales. A pesar de que el proceso generalmente es capaz de separaciones muy efectivas, el diseño y la operación de sistemas específicos con frecuencia se ven complicados por la composición de aguas y los residuos y por la compleja matriz de interacciones comúnmente asociadas con sistemas heterogéneos.



El diseño de los sistemas de intercambio iónico, tradicionalmente ha sido basado en la información obtenida mediante estudios en plantas piloto. El enfoque del diseño mediante pruebas piloto reconoce la especificidad del sistema para aplicaciones particulares, pero no lo lleva a la predicción de respuestas del sistema a variables diferentes de las que fueron estudiadas específicamente, ni a dilucidar principios de diseño que puedan ser extrapolados a otras aplicaciones.

Los modelos matemáticos del proceso pueden facilitar el diseño de sistemas a gran escala simplemente al reducir el número de pruebas piloto requeridas para evaluar diferentes condiciones de operación y parámetros de diseño. Tales diseños pueden generalmente ser calibrados a partir de experimentos a escala laboratorio, simples y bien controlados. Así, las pruebas piloto pueden reservarse principalmente para la verificación de bases de diseño más que para el desarrollo de datos primarios.

Una vez verificado, un modelo del proceso puede ser usado para examinar condiciones diferentes a las que se miden directamente. Un modelo de este tipo también puede proyectar la respuesta y la sensibilidad del reactor a un conjunto de circunstancias que pueden ser anticipadas pero que no pueden reproducirse o simularse experimentalmente con facilidad en las pruebas piloto. Estas consideraciones son de gran relevancia a la luz de la logística, el tiempo y los gastos asociados con los equipos y programas de pruebas piloto.

La más común de las configuraciones de reactores usados en el tratamiento de agua residual es el reactor de lecho fijo. Un aspecto crítico del diseño de un reactor de lecho fijo implica la caracterización de los perfiles de concentración de los efluentes en función del rendimiento (*i. e.* el volumen procesado o el tiempo de operación). Este perfil, comúnmente llamado *curva de saturación*, representa la combinación específica de factores de equilibrio y de cinética que controlan el desempeño del proceso en una aplicación particular.

El diseño de reactores de lecho fijo para intercambio iónico requiere la estimación de la curva de saturación y la aparición del punto de quiebre para una aplicación específica. Los modelos que con base en la información de ciertas propiedades físicas básicas del sistema, predicen el funcionamiento de la columna, se basan en balances de masa de las fases involucradas, describiendo las relaciones de transporte macroscópico de masa, la forma funcional del patrón de partición en equilibrio y la tasa de distribución. La ecuación de tasa implica relaciones complejas de microtransporte. Así se obtiene un sistema de ecuaciones limitado por condiciones de frontera espaciales y temporales.

A medida que los modelos son más complejos tratando de describir con mayor precisión los fenómenos involucrados, mayor es la sofisticación de su solución y por tanto menor su utilidad práctica (Weber y Smith, 1987). Por tanto, las ventajas que se pueden ganar con los refinamientos de un modelo se pierden con mucho con las imprecisiones e incertidumbre asociadas a la evaluación de los coeficientes de equilibrio y transporte de masa que requieren la simulación y el subsecuente escalamiento (Smith y Weber, 1989).

Los modelos matemáticos que pueden describir el intercambio iónico en soluciones de componentes múltiples en zeolitas se desarrollaron a partir de los años ochenta. Las matemáticas requeridas para modelar la adsorción y el intercambio iónico son esencialmente las mismas por la similitud de los procesos, ya que el intercambio iónico no es limitante de la velocidad de transferencia y la mayoría de los modelos se basan en la suposición de procesos de transporte controlados por la difusión. Los dos pasos en el transporte de masa son:

- La transferencia externa de masa, descrita por la teoría de película y
- La difusión intraparticular.

Hasta ahora los modelos para componentes múltiples no pueden ser empleados en aplicaciones a gran escala sin recurrir a datos de laboratorio o escala piloto para predecir las relaciones de equilibrio y transferencia de masa, porque éstas dependen de la interacción específica adsorbato/adsorbente y no sólo de las propiedades de cada uno de ellos (Fettig y Sontheimer, 1987).

Desgraciadamente el panorama reciente en la concepción mecanística de la difusión en zeolitas aún es confuso, conflictivo o inconsistente con la teoría. Por ejemplo, se han obtenido valores de difusividades a partir de modelos de difusión que predicen con gran precisión los datos experimentales (Raghavan y Ruthven, 1984) y sin embargo, estos valores son mucho mayores que las difusividades moleculares, lo cual es físicamente imposible. No es suficiente determinar difusividades efectivas que predigan los resultados experimentales a partir de un modelo dado para suponer que éste representa el mecanismo de transferencia de masa. Robinson *et al.*, (1994) sugieren probar los datos tanto de difusividades binarias como multicomponentes para demostrar la viabilidad de los modelos que predicen el comportamiento del sistema.

Los modelos semiempíricos, tales como la ecuación de Freundlich, generalmente ajustan bien los datos experimentales de solutos puros y reconocen una heterogeneidad de la superficie del adsorbato; por tanto estos modelos semiempíricos son empleados con frecuencia en el diseño de adsorbedores. La isoterma de Freundlich, que corresponde a una distribución exponencial de los valores de adsorción, describe los datos isotérmicos experimentales del intercambio adsorptivo que se da entre la fase sólida y la líquida y determina la cantidad de material adsorbido como una función de la concentración a temperatura constante. Este modelo tiene la forma:

$$q = K C^n \quad (3-2)$$

donde

- q: concentración de equilibrio del soluto en la fase sólida, meq/mg
- C: concentración de equilibrio del soluto en la fase en solución, mg/L
- K: constante característica relacionada con la capacidad de adsorción/intercambio
- n: constante característica relacionada con la intensidad de adsorción/intercambio

El uso extensivo de la isoterma de Freundlich ha producido una base de datos importante de coeficientes asociados al modelo para diferentes sistemas adsorbato-adsorbente simple (Mertz *et al.*, 1998). Una desventaja potencial de este modelo es que no se acerca a la ley de Henry a bajas concentraciones. Para subsanar esta desventaja, la ecuación de Freundlich ha sido alterada en diferentes formas para describir adecuadamente datos en intervalos más amplios de concentración (Yen y Singer, 1984).

También se han propuesto extensiones del modelo de Freundlich para la descripción de equilibrios multicomponentes. Debido a su naturaleza empírica, tales formulaciones requieren datos de isotermas multicomponentes para calibrar los coeficientes del modelo (Smith y Weber, 1989).

La precisión con la cual se pueden obtener predicciones del equilibrio de la adsorción/intercambio de multicomponentes fue mejorada significativamente, para soluciones diluidas, por el desarrollo del modelo de la teoría de la solución ideal adsorbida, IAST, por sus siglas en inglés (Radke y Prausnitz, 1972). Este modelo ha sido empleado ampliamente en la investigación de la adsorción/intercambio de multisolutos porque su aplicación sólo requiere datos de solutos simples y los cálculos para multicomponentes pueden llevarse a cabo usando relaciones diferentes de isotermas de componentes simples.

Además este modelo proporciona una comprensión útil del enfoque termodinámico hacia la adsorción/intercambio. Es similar a la ecuación de adsorción de Gibbs sobre la cual está basada. Esto contrasta con otros modelos multicomponentes como el modelo competitivo de Langmuir, el cual está basado en las mismas suposiciones limitantes que el modelo para un soluto simple de Langmuir (*i. e.* la adsorción de monocapa y la superficie adsorbente homogénea) (Yen y Singer, 1984).

En estudios comparativos se ha demostrado que el modelo IAST tiene más precisión que el modelo competitivo de Langmuir para ciertos sistemas multicomponentes (Yonge y

Keinath, 1986). Es factible incorporar el modelo a modelos cinéticos para predecir la dinámica de adsorción de mezclas multicomponentes (Smith y Weber, 1988).

El modelo IAST supone la equivalencia termodinámica de la presión extendida de cada soluto en equilibrio, donde la presión extendida  $\pi$ , es la diferencia en la tensión interfacial entre la interfase solvente puro-sólido y la interfase solución-sólido a la misma temperatura. Se requiere conocer los datos de la isoterma de soluto simple para calcular la presión extendida de cada soluto, de acuerdo con la ecuación 3-3.

$$\pi_i(C_i) = \frac{RT}{A} \int_0^{C_i^*} \frac{q_i}{C_i} dC_i \quad (3-3)$$

donde

- $\pi$ : presión extendida, kcal/cm<sup>2</sup>
- R: constante de los gases ideales, 8.314 kJ/kgmol K
- T: temperatura absoluta, K
- A: área superficial específica del adsorbente, m<sup>2</sup>/g

Cuando se describen los datos de una isoterma de soluto simple mediante un modelo matemático adecuado como la ecuación 3-3, puede calcularse mediante la relación modificada descrita por la ecuación 3-4

$$\pi_i(q_i) = \frac{RT}{A} \int_0^{q_i^*} \frac{d \log C_i}{d \log q_i} dq_i \quad (3-4)$$

Los términos  $C_i^*$  y  $q_i^*$  de las ecuaciones 3-3 y 3-4 corresponden, respectivamente a las concentraciones en fase líquida y sólida de las especies  $i$  en los sistemas de solutos simples que producen la misma presión extendida que aquella de la mezcla.  $C_i$  y  $q_i$  son, respectivamente, las concentraciones en fase líquida y sólida del soluto  $i$  en la mezcla.

Otras ecuaciones que se requieren para los cálculos del modelo IAST son:

$$\pi_i = \pi \quad (3-5)$$

$$C_i = z_i C_i^* \quad (3-6)$$

$$\sum_{i=1}^N z_i = 1 \quad (3-7)$$

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{q_i^*} \quad (3-8)$$

$$q_i = z_i q_T \quad (3-9)$$

donde

$z_i$ : fracción molar del soluto  $i$  en la fase adsorbida

$q_T$ : cantidad total de material adsorbido/intercambiado de la mezcla

$N$ : número total de especies en solución

Para obtener una solución, la ecuación 3-4 debe integrarse en el intervalo de concentración de interés (utilizando el modelo de equilibrio de soluto simple) para calcular las presiones extendidas. Las incógnitas restantes deben ser evaluadas mediante la solución simultánea de las ecuaciones 3-4 a 3-9. Así la dificultad del uso del modelo se va incrementando a medida que se incrementa el número de solutos. Además, se debe tener cuidado en asegurar que los modelos de solutos simples proporcionen un grado suficiente de precisión en los intervalos de concentración de interés.

Se han llevado a cabo diversos intentos para modificar el modelo IAST a fin de mejorar su precisión y minimizar los requerimientos de computación para convertirlo en un modelo

más amigable para los sistemas complejos. Un enfoque para reducir el esfuerzo computacional requerido para instrumentar el IAST está basado en la suposición de que la presión extendida para los sistemas multicomponentes y de solutos simples puede igualarse solamente para el caso especial de isothermas idénticas, o cuando las isothermas de Freundlich de los componentes tengan las mismas pendientes (Weber y Smith, 19987).

Se pueden calcular constantes de isoterma promedio, que representan solutos hipotéticos (o ficticios) de un sistema multicomponente, para reducir las ecuaciones IAST a una sola expresión. La concentración de fase sólida de un soluto en la mezcla puede calcularse directamente de la concentración de la fase líquida y de las constantes reales y promedio de la isoterma.

La limitación importante es que la aplicación del modelo incrementa su dificultad para más de dos solutos. Además, la ecuación de balance de masa no está incluida, por lo que la verificación en reactor intermitente de las concentraciones multicomponentes es menos significativa. En otras palabras, el modelo no es verdaderamente predictivo (Weber y Smith, 1987).

Se han empleado diferentes modificaciones del modelo IAST para sistemas en los cuales las interacciones competitivas son significativas. Un esquema alternativo implica desarrollar el modelo IAST empíricamente por adición del término  $R_i$  a la ecuación (3-6) para describir con mayor precisión el equilibrio experimental (Smith y Weber, 1988)

$$C_i = R_i z_i C_i^* \quad (3-10)$$

Los modelos de ecuación de velocidad de transferencia son los más realistas. Consisten en balances de masa de cada una de las especies en el grueso del fluido y en las fases sorbentes. Generalmente consideran la transferencia de masa externa (del fluido), la difusión intraparticular y las ecuaciones de equilibrio. Debido a la complejidad y a la ausencia de linealidad de los modelos, la solución analítica es imposible. Comúnmente, se requieren soluciones numéricas de ecuaciones diferenciales parciales rígidas.

Las zeolitas presentan dos tipos de estructuras de poro: microporos en los cristales y macroporos en el material aglutinante. La cinética de estas partículas heterogéneas está gobernada por tres resistencias difusionales diferentes (Ruthven, 1984):

- La difusión de película del grueso del fluido hacia la superficie del sólido
- La difusión a través de los macroporos del sólido
- La difusión dentro de los microporos de los cristales de la zeolita.

Diferentes versiones del modelo de ecuación de velocidad de transferencia han sido empleadas para evaluar los datos disponibles para obtener valores de coeficientes de difusión. Los modelos pueden dividirse en dos grupos: el modelo de difusión homogénea y el modelo de difusión heterogénea. Este último agrupa a los modelos de difusión de poro, de difusión de superficie y de difusión combinada.

El modelo de difusión homogénea supone que la partícula es un sólido homogéneo a través del cual la difusión se puede modelar mediante la difusividad de la fase sólida (Weber y Smith, 1987).

El modelo de difusión heterogénea supone que la difusión en la partícula ocurre en dos etapas: la difusión de macroporo, a través de los espacios vacíos del material aglutinante y la difusión de microporo, en los cristales de la zeolita. El mecanismo de difusión de microporo se supone ser difusión sólida sólo porque las especies moleculares en los cristales de las zeolitas nunca deben estar libres de las fuerzas de campo asociadas con las paredes de los poros. Típicamente, los macroporos de una zeolita son lo suficientemente grandes de tal forma que los fenómenos de difusión asociados no son obstaculizados por las paredes del poro, mientras que los microporos tienen radios comparables con los tamaños de las especies en difusión; así la difusión puede ser obstruida por las paredes de los microporos. De esta forma la tasa de intercambio global está controlada por el paso que ofrezca la mayor resistencia al transporte de masa (Ruthven, 1984).



Los modelos para componentes múltiples usualmente son extensiones de aquellos aplicados a sistemas binarios y los efectos competitivos se toman en cuenta a través de la ecuación de equilibrio de componentes múltiples. Se han empleado la difusión homogénea de película, la difusión de película y poro y la difusión heterogénea de película con difusión de macroporo y microporo. Las diferencias entre el comportamiento cinético de sistemas binarios y de componentes múltiples también se han atribuido a las interacciones durante la difusión. En la mayoría de los casos, las difusividades binarias no pudieron ser empleadas para predecir directamente datos de sistemas de componentes múltiples.

Al analizar la influencia de materia orgánica de fondo en los procesos de adsorción, se han observado interacciones y transformaciones tales como: el incremento de la solubilidad del contaminante, el decremento de la partición hacia los sólidos adsorbentes, así como la competencia desigual entre adsorbatos orgánicos, la histéresis, los efectos estéricos y la obstrucción de la difusión (Yonge y Keinath, 1986).

Smith y Weber (1988) han intentado modelar la adsorción multicomponente en presencia de materia orgánica disuelta aplicando un modelo de difusión de resistencia dual (heterogéneo) modificado mediante un coeficiente de competencia que engloba las interacciones anteriores, descrito previamente (Thacker *et al.*, 1984). Este modelo, sin embargo, ha sido calibrado solamente para la adsorción con carbón activado de compuestos orgánicos de interés en presencia de sustancias húmicas. El modelo está basado en el siguiente análisis:

- ❖ Se parte del supuesto que la difusión en la fase cristalina de la zeolita obedece la ley de Fick. El balance de masa diferencial para cada una de las especies *i* en el cristal es:

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = \frac{1}{r_c^2 r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_{si} \frac{\partial Q_i}{\partial r} \right) \quad (3-11)$$

donde

- $c_{0i}$ : concentración inicial del catión  $i$  en el líquido, meq/mL
- $D_{si}$ : difusividad intramolecular para el catión  $i$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$
- $Q_i$ : concentración adimensional del catión  $i$  en la fase sólida,  $q_i/q_{0i}$
- $q_i$ : concentración del catión  $i$  en la fase sólida, meq/g
- $q_{0i}$ : concentración del catión  $i$  en equilibrio con  $c_{0i}$ , meq/g
- $\bar{r}$ : coordenada radial adimensional para el cristal de zeolita,  $r/r_c$
- $r$ : coordenada radial para la micropartícula, cm
- $r_c$ : radio de micropartícula, cm

❖ El balance global de masa produce:

$$\frac{\partial C_{di}}{\partial t} = \frac{-3\rho(1-\varepsilon)q_{0i}}{\varepsilon c_{0i}} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^1 Q_i \bar{r}^2 d\bar{r} \quad (3-12)$$

donde

- $C_{di}$ : concentración adimensional del catión  $i$  en el grueso del líquido
- $\rho$ : densidad de partículas,  $\text{g}/\text{cm}^3$
- $\varepsilon$ : vacío en el lecho

❖ Debido a la simetría del sistema, se define una condición de frontera y

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \bar{r}} = 0 \quad \text{en} \quad \bar{r} = 0 \quad (3-13)$$

❖ El balance de materiales en la superficie de la partícula conduce a una segunda condición de frontera:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^1 Q_i \bar{r}^2 d\bar{r} = \frac{k_{fi} c_{0i}}{\rho r_c q_{0i}} [C_{di} - C_{si}] \quad (3-14)$$

donde

$C_{si}$ : concentración adimensional del catión  $i$  en el líquido en contacto con la superficie de la partícula

$k_{fi}$ : coeficiente de película de transferencia de masa para el catión  $i$ , cm/s

❖ Las condiciones iniciales son:

$$C_{di} = 1, \quad C_{si} = Q_i = 0 \quad \text{para} \quad t = 0 \quad (3-15)$$

❖ También,  $C_{si}$  está en equilibrio con el sólido en la superficie de la partícula ( $Q_i$  para  $\bar{r} = 1$ ) y  $q_{oi}$  está en equilibrio con  $c_{oi}$ . Si la transferencia de masa de película no es significativa,  $C_{si}$  se iguala con  $C_{di}$ .

❖ De los balances de masa realizados para cada soluto en la fase líquida se tiene

$$\frac{\partial C_{di}}{\partial t} + \frac{\rho(1-\varepsilon)q_{oi}}{\varepsilon c_{oi}} \frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial t} = 0 \quad (3-16)$$

donde

$$\frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial t} = 3(1-\varepsilon_p) \int_0^1 \bar{R}^2 \frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial t} d\bar{R} + \frac{3\varepsilon_p c_{oi}}{\rho q_{oi}} \int_0^1 \bar{R}^2 \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} d\bar{R} \quad (3-17)$$

y

$\bar{Q}_i$ : concentración adimensional promedio del catión  $i$  en el cristal de la zeolita

$\varepsilon_p$ : fracción del aglutinante en la partícula

$R$ : radio de la partícula, cm

$q_{oi}$ : concentración del catión  $i$  en equilibrio con  $CO_i$ , meq/g

$C_{pi}$ : concentración adimensional del catión  $i$  en el líquido alojado en los macroporos

❖ Las ecuaciones que representan la transferencia de masa dentro del sólido son:

$$\frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial t} = \frac{3 c_{0i} k_{fi}}{\rho R_p q_{0i}} (C_{di} - C_{pi}) \quad (3-18)$$

$R_p$ : radio de la macropartícula, cm

y

$$\frac{1}{R_p^2 \bar{R}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{R}} \left( \bar{R}^2 D_{pi} \frac{\partial C_{pi}}{\partial \bar{R}} \right) = \frac{\partial C_{pi}}{\partial t} + \frac{\rho (1 - \varepsilon_p) q_{0i}}{\varepsilon_p C_{0i}} \frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial t} \quad (3-19)$$

donde

$$\frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial t} = 3 \int_0^{\bar{R}} \frac{\partial Q_i}{\partial t} r^2 dr \quad (3-20)$$

y

$$\frac{\partial Q_i}{\partial t} = \frac{1}{r_c^2 r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_{ci} \frac{\partial Q_i}{\partial r} \right) \quad (3-21)$$

❖ Debido a la simetría:

$$\frac{\partial C_{pi}}{\partial \bar{R}} = \frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial \bar{R}} = \frac{\partial Q_i}{\partial r} = 0 \quad \text{para } \bar{R} = 0, \bar{r} = 0 \quad (3-22)$$

❖ Las condiciones iniciales son:

$$C_{di} = 1, \quad C_{pi} = Q_i = 0 \quad \text{para } t = 0 \quad (3-23)$$

- ❖ Si la transferencia de masa de película no es significativa, la ecuación (3-18) se reemplaza con  $C_{di} = C_{pi}$  para  $\bar{R} = 1$

Las evaluaciones de parámetros de transporte de masa para modelos de adsorción de resistencia múltiple se han realizado generalmente mediante la búsqueda de parámetros estadísticos a partir de datos cinéticos de reactores intermitentes, para valores de  $k_f$  (coeficiente de difusión de película) y  $D_s$  (coeficiente de difusión intraparticular). Debido a que las características hidrodinámicas de un reactor de lecho fijo son significativamente diferentes a las de un reactor intermitente, entonces se emplean técnicas semiempíricas de correlación para estimar los valores de  $k_f$  que permiten modelar la columna y se generan errores tanto en la experimentación como en la correlación (Roberts, *et al.*, 1985). La mayoría de las correlaciones está basada en una relación funcional observada entre los números de Reynolds, Schmidt y Sherwood. Las dos principales ventajas que ofrecen estas correlaciones son que el coeficiente de difusión de película se determina teóricamente y que la transferencia externa de masa se puede evaluar independientemente de otros procesos físicos y químicos del sistema. Las desventajas incluyen que todas ellas han sido desarrolladas en sorbentes diferentes a la clinoptilolita e ignoran los posibles impactos de la rugosidad sobre la transferencia de masa de película (Roberts *et al.*, 1985); el cálculo de la difusividad de líquido libre y de la difusión de película no incorpora la interacción entre los contaminantes de interés y la materia orgánica de fondo y no existen criterios establecidos para determinar la correlación que se adecua mejor a un sistema particular (Smith y Weber, 1989).

La técnica del reactor de lecho corto se aproxima más cercanamente a la hidrodinámica de las columnas a escala real, incorporando las heterogeneidades e interacciones del sólido y los componentes de la solución y permite la determinación simultánea de  $k_f$  y  $D_s$  (Smith y Weber, 1989).

## 4. Metodología

En este capítulo se describen los materiales minerales empleados, los procedimientos y métodos usados para su caracterización y acondicionamiento. Se presenta la descripción de los experimentos realizados para investigar tanto la cinética de equilibrio del intercambio iónico como la dinámica de la remoción de metales y fenol en soluciones multicomponentes con zeolita natural tipo clinoptilolita. También se refieren los métodos matemáticos y estadísticos de tratamiento y evaluación de los resultados experimentales.

### 4.1 Métodos experimentales

#### 4.1.1 Zeolita natural

En la fase inicial del proyecto se trabajó con tres tipos de minerales naturales, presumiblemente zeolitas tipo clinoptilolita, denominadas Z1, Z2 y Z3, cuyo aspecto físico (color, textura, densidad, porosidad aparente) semejaba al de una zeolita natural.

- Z1, muestra de mineral adquirida en un depósito ubicado en la orilla de la carretera federal 95, cerca del poblado de Etlá, a 4 km de la ciudad de Oaxaca, en el sureste de la República Mexicana.
- Z2, muestra de mineral recolectada directamente en un yacimiento ubicado a 17° 14' latitud norte y 97° 13' longitud oeste, en el poblado de Etlá, a 500 m del depósito donde se adquirió Z1.
- Z3, muestra de mineral adquirida en un establecimiento de venta de materiales para construcción en la ciudad de México.

Una vez que se identificaron las principales fases cristalinas de los materiales (sección 5.1) se descartó Z3 como zeolita tipo clinoptilolita y se caracterizaron químicamente Z1 y Z2, (secciones 5.3 a 5.5.); para todos los experimentos subsecuentes se empleó el lote de la muestra de zeolita natural Z2.

#### 4.1.2 Caracterización química (composición elemental) y purificación de las zeolitas Z1 y Z2

Muestras de las zeolitas Z1 y Z2 de malla +40, -80 fueron sometidas a tres procesos distintos, esquematizados en la figura 4.1.

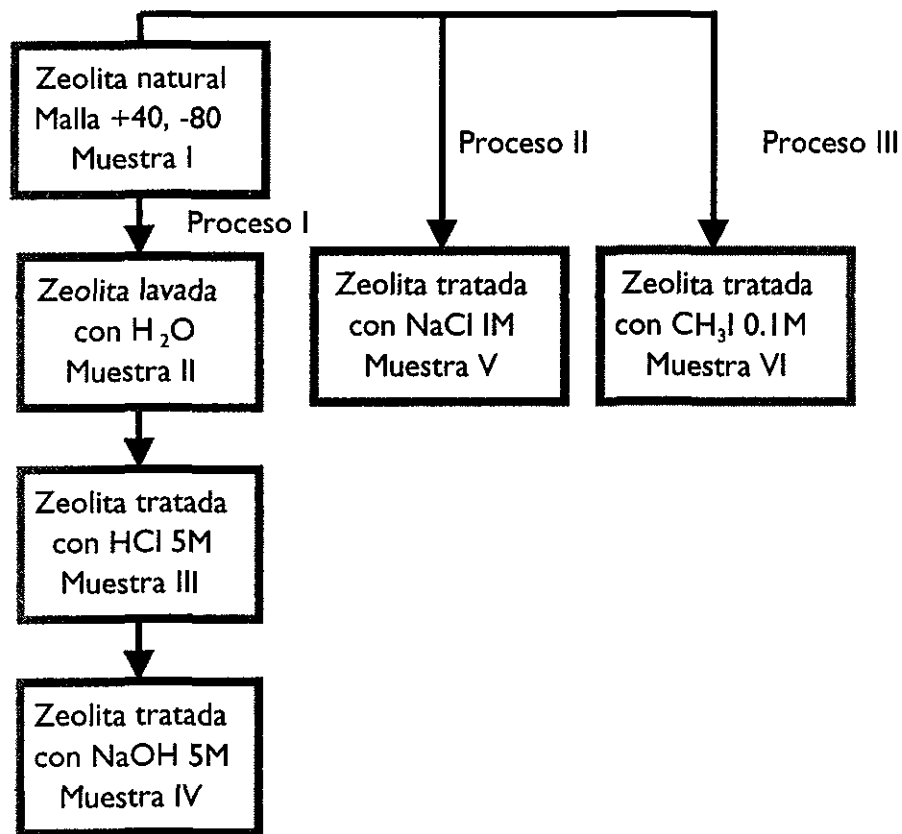


Figura 4.1 Diagrama de los procesos de tratamiento y purificación de las zeolitas para su caracterización

En el primer proceso, cada muestra de zeolita natural fue cribada a malla +40, -80 (muestra I). Como segundo paso, se agregaron 40 mL de agua desionizada a una muestra de 5 g de la zeolita y la mezcla fue calentada por 20 minutos sin ebullición. Posteriormente se filtró a través de un embudo Buchner con filtros lentos Whatman No. 42 y se obtuvieron una fracción líquida y una fracción sólida; ésta última, se secó a 110 °C y se pesó (muestra II). En el tercer paso se agregaron 40 mL de una solución de HCl 5M a una muestra de 1.0 g de la zeolita lavada con agua. De nuevo, la mezcla fue calentada por 20 minutos sin ebullición y filtrada y secada como en el paso anterior (muestra III). En el último paso de este proceso, se agregaron 40 mL de una solución de NaOH 5M a la zeolita remanente de la muestra III y la mezcla se calentó, secó y pesó como en los pasos anteriores (muestra IV).

En el segundo proceso se lavó una muestra de 12 g de zeolita con agua desionizada. La muestra fue empacada en una columna de cristal de borosilicato de 10 mm de diámetro interno y 300 mm de longitud. Se hicieron pasar 12 volúmenes de lecho de una solución de NaCl 1M, con un flujo de 1 mL/min. Se tomaron muestras de la solución cada 10 min para análisis húmedos (muestra V).

En el tercer proceso, sugerido por Ackley y Yang (1991b) para remover impurezas, se añadieron 250 mL de  $\text{CH}_3\text{I}$  a una muestra de 5 g de zeolita. La mezcla fue agitada por 5 minutos a temperatura ambiente (25 °C) y filtrada (muestra VI). En este proceso, solamente se analizó la fracción sólida por difracción de rayos X, ya que el yoduro de metilo es extremadamente reactivo.

#### 4.1.3 Caracterización física de la zeolita

Se caracterizaron aquellas propiedades físicas de la zeolita que son de utilidad para su aplicación como material de intercambio iónico en el lecho de un reactor fijo (como densidad aparente, resistencia a la abrasión, resistencia a la fricción) y para su homoionización a alta temperatura descrito en la sección 4.1.4 (estabilidad térmica). A continuación se describe la metodología empleada.



- Densidad aparente. Se lavaron las muestras de zeolita y se dejaron secar a 110 °C durante 24 horas. Las muestras frías se introdujeron en un picnómetro de 100 mL. Se determinó la masa de la cantidad de zeolita contenida en este volumen. La prueba se realizó por triplicado.
- Resistencia a la abrasión. Se colocaron 500 g de zeolita limpia y seca en un tubo de acrílico transparente de 5 cm de diámetro y 0.90 m de altura. Se inyectó por el fondo un flujo de agua de 12 L/min, que producía un chorro con una fuerza de 115 N. Así se logró expandir el lecho un 30%, y se conservó dicho flujo por 60 horas. La muestra de zeolita se dejó secar durante 24 horas y se determinó su masa. La diferencia con respecto a la masa original representa la pérdida por abrasión (Jiménez, 1993). La prueba se realizó por triplicado.
- Resistencia a la fricción. Una muestra de 25 g de zeolita malla +40, -80, se colocó en un matraz volumétrico de 250 mL con 75 mL de agua destilada. El matraz se agitó a 150 rpm durante una hora; la zeolita fue secada y tamizada en malla +80, -100. La masa de la zeolita retenida en esta última malla fue utilizada para calcular el porcentaje de resistencia a la fricción. La prueba se realizó por triplicado.
- Estabilidad térmica. A una muestra de 25 g de zeolita malla +20, -60 le fue determinado el porcentaje de la humedad por el método gravimétrico. Posteriormente se procedió a calcinarla en la mufla a 550 °C. Se determinó la pérdida de masa. La prueba se realizó por triplicado.

#### 4.1.4 Homoinización de la zeolita

Para incrementar la capacidad de intercambio catiónico y trabajar con la muestra de zeolita homogénea en los experimentos en reactores intermitentes y de lecho fijo empleando el procedimiento descrito por Carland y Aplan (1995a), se lavó la zeolita con agua destilada y se secó a 110°C durante 24 horas. Se dividió en lotes de 15 g y se adicionaron 100 mL de una solución 1M de NaCl por lote, los cuales fueron calentados en un autoclave durante dos horas a 120°C y 2 atm. Después de un período de enfriamiento las muestras fueron filtradas y lavadas tres veces con agua destilada. El procedimiento

completo se repitió en dos ocasiones adicionales. Finalmente la zeolita se secó a 65°C durante 12 horas y se guardó en un desecador.

#### 4.1.5 Capacidad de intercambio catiónico calculada (CIC) de la zeolita

Se empacaron 10 g de zeolita homoiónica sódica en una columna de cristal de borosilicato de 30 cm de longitud por 1 cm de diámetro. A través de la columna se hizo pasar 1 L de una solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1N con  $\text{pH} = 7$ , a razón de 1.5 mL/min durante 12 h y se analizó el contenido de Na, K, Ca y Mg por espectrometría de absorción atómica.

La capacidad de intercambio catiónico, CIC, calculada se determinó como la suma de la cantidad total de equivalentes de Na, K, Ca y Mg presentes en el efluente.

#### 4.1.6 Experimentos en reactores intermitentes

Los reactores intermitentes de mezcla completa fueron usados para estudiar la remoción de metales pesados por la zeolita homoiónica sódica, investigando el efecto del pH y la presencia del fenol en la afinidad y la selectividad de la zeolita tipo clinoptilolita por el Pb(II), el Cd(II) y el Cr(VI). Estos contaminantes fueron estudiados en soluciones simples y binarias para describir su competencia por los sitios de intercambio iónico. Para cada combinación el pH fue ajustado con ácido nítrico o hidróxido de sodio a siete valores iniciales diferentes de pH (2, 4, 6, 7, 8, 10, 12). No se observaron cambios de pH durante el experimento.

Las pruebas se llevaron a cabo por triplicado, empleando frascos herméticos con 50 mL de solución y 1.5 g de zeolita homoiónica sódica, agitados rotatoriamente durante 18 horas a 30 rpm a fin de exceder el número mínimo de Biot ( $> 100$ ), eliminar los efectos de transferencia de masa del líquido y obtener datos que sólo reflejaran la resistencia de masa intraparticular (Hand *et al.*, 1983).

Se emplearon concentraciones de 30 meq/L para soluciones de metales simples y concentraciones de 15 meq/L de cada metal en soluciones binarias, para asegurar que no se excedía la capacidad de intercambio catiónico (2 meq/g) determinada antes experimentalmente para la zeolita tipo clinoptilolita bajo estudio (Vaca *et al.*, 1997). Se empleó también una solución de 30 mg/L de fenol, en los casos correspondientes. Las soluciones de los metales pesados fueron preparadas en agua deionizada a partir de patrones de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , Titrisol<sup>MR</sup> Merck y de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , J. T. Baker<sup>MR</sup>; la solución de fenol se preparó con una solución patrón Fenol F. Titrisol<sup>MR</sup> Merck.

#### 4.1.7 Experimentos en reactor de lecho fijo.

En los experimentos en reactor de lecho fijo se empleó un reactor de lecho lo suficientemente corto para observar la saturación de la columna en un período breve. Se usó una columna de cristal de borosilicato de 1.0 cm de diámetro interno, empacada con zeolita homoiónica sódica de tamaño de +30, -40, para obtener una relación diámetro de partícula/diámetro de columna  $> 25$  y evitar efectos hidrodinámicos de pared (Smith y Weber, 1988). El lecho tenía una profundidad de 14 cm. Se trabajó con una carga hidráulica de  $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{-min}$ , con un vacío de lecho de aproximadamente 40%. Para la solución afluyente se emplearon las mismas concentraciones que en los estudios en reactor intermitente y fue alimentada mediante una bomba peristáltica Gilson F-3. El pH de todas las soluciones fue ajustado a un valor de 4.5 y no se observaron cambios en este valor a lo largo de las corridas. Las pruebas fueron realizadas por triplicado.

## 4.2 Metodología matemática y estadística

En esta sección se presenta el modelo seleccionado para describir los procesos de transferencia de masa que ocurren en el intercambio iónico de metales en ausencia y presencia de material húmico. Este modelo es el de superficie homogénea, propuesto por Hand *et al.*, (1984). Se describen sus características y procedimientos de aplicación. Así

mismo se describen los métodos estadísticos aplicados en la evaluación de datos experimentales y en el ajuste de modelos.

#### 4.2.1 Modelo de difusión de superficie homogénea, sus mecanismos y suposiciones.

El modelo de difusión de superficie homogénea, referido también como el modelo de difusión homogénea, fue empleado para el diseño preliminar de reactores de lecho fijo porque puede predecir el impacto de las variables del proceso sobre el rendimiento de la columna de intercambio iónico. Los mecanismos y suposiciones del modelo son:

1. Existe el flujo tipo pistón en el lecho. Esta suposición es válida mientras que la zona de transferencia de masa sea mayor que 30 diámetros de la partícula del adsorbente (Hand *et al.*, 1984).
2. La carga hidráulica es constante.
3. La difusión superficial es el mecanismo de transferencia de masa intraparticular predominante y no es función de la concentración.
4. La tasa de transferencia de masa local de la fase líquida puede describirse mediante la aproximación lineal de la fuerza motriz.
5. El adsorbente está en una posición fija en el reactor y se considera esférico.
6. El equilibrio de adsorción puede describirse mediante la ecuación de la isoterma de Freundlich.

#### 4.2.2 Ecuaciones del modelo

El destino de un adsorbato dentro del lecho fijo se describe mediante las ecuaciones 4-1 a 4-8. El balance de masa de la fase líquida y sus condiciones iniciales y de frontera son:

$$-\frac{\partial \bar{C}(\bar{z}, T)}{\partial \bar{z}} = \frac{l}{(D_g + l)} \frac{\partial \bar{C}(\bar{z}, T)}{\partial T} + 3St[\bar{C}(\bar{z}, T) - \bar{C}_s(\bar{z}, T)] \quad (4-1)$$

donde

- $\bar{C}(z, T)$ : concentración reducida en la fase líquida en función de la posición axial reducida y del rendimiento másico, T
- $\bar{z}$ : z/L, coordenada axial reducida
- $\bar{C}_s(\bar{z}, T)$ :  $C_s(z, t)/C_0$ , concentración reducida de la fase líquida en la superficie exterior de la partícula de la zeolita en función del rendimiento másico y de la posición axial reducida
- $C_0$ : concentración en la fase líquida del afluente meq/L
- $D_g$ :  $\rho_b q_e / (\varepsilon C_0)$ , coeficiente de partición o parámetro de distribución del soluto
- $\rho_b$ :  $\rho_a(1-\varepsilon)$  densidad global de la zeolita en el lecho fijo, g/cm<sup>3</sup>
- $q_e$ : concentración en la fase sorbente, en equilibrio con la concentración en la fase líquida del afluente, meq/meq
- $\varepsilon$ : fracción de vacío del lecho
- $\rho_a$ :  $1/(1/\rho_s + V_p)$ , densidad de la zeolita que incluye el volumen del poro, o densidad aparente, g/cm<sup>3</sup>
- $\rho_s$ : densidad de la zeolita, excluyendo el volumen de poro, g/cm<sup>3</sup>
- $V_p$ : volumen de poro por masa de zeolita, cm<sup>3</sup>/g
- $T =$ :  $t/\tau(D_g + 1)$ , rendimiento másico de soluto simple. (ecuación 4-13)
- $t$ : tiempo real o transcurrido
- $\tau$ :  $L/V$ ,  $TCLV\varepsilon$ ,  $V_B/Q$ , tiempo de residencia del fluido en el lecho empacado o tiempo de contacto de lecho empacado, s
- TCLV:**  $\tau/\varepsilon$ ,  $V_B/Q$ ,  $L/V$ , tiempo de contacto del lecho vacío, s
- $V$ :  $V_s/\varepsilon$ , velocidad intersticial del fluido, m/s
- $L$ : longitud del lecho fijo, cm
- $V_B$ : volumen del lecho fijo, cm<sup>3</sup>
- $V_s$ : carga hidráulica o velocidad superficial del fluido, m/s
- $Q$ : caudal del fluido, mL/s
- $St$ :  $k\tau(1-\varepsilon)/\phi$ , número de Stanton

$\phi$ : esfericidad, relación del área superficial de una esfera de volumen equivalente a la superficie real de la partícula de la zeolita

$$\bar{C} \left[ T(D_g + 1) < \bar{z} \leq 1, T < \frac{1}{(D_s + 1)} \right] = 0 \quad (4-2)$$

$$\bar{C}(\bar{z} = 0, T \geq 0) = 1 \quad (4-3)$$

El balance de masa intraparticular y sus condiciones iniciales y de frontera son:

$$\frac{\partial \bar{q}(\bar{r}, \bar{z}, T)}{\partial T} = \left( 1 + \frac{1}{D_g + 1} \right) \frac{E_d}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left[ \bar{r}^2 \frac{\partial \bar{q}(\bar{r}, \bar{z}, T)}{\partial \bar{r}} \right] \quad (4-4)$$

donde

$\bar{q}(\bar{r}, \bar{z}, T)$ :  $q(r, z, t)/q_e$ , concentración reducida en la fase sorbente en función de las posiciones radial y axial reducidas y el rendimiento másico

$E_d$ :  $D_s D_g \tau / R^2$ , módulo de difusividad

$D_s$ : coeficiente de difusión superficial,  $\text{cm}^2/\text{s}$

$R$ : radio de la partícula,  $\text{cm}$

$\bar{r}$ :  $r/R$ , coordenada radial reducida

$$\bar{q}(0 \leq \bar{r} \leq 1, 0 \leq \bar{z} \leq 1, T = 0) = 0 \quad (4-5)$$

$$\frac{\partial}{\partial \bar{r}} \bar{q}(\bar{r} = 0, 0 \leq \bar{z} \leq 1, T \geq 0) = 0 \quad (4-6)$$

$$\frac{\partial}{\partial \bar{r}} \bar{q}(\bar{r} = 1, \bar{z}, T) = \text{Bi}[\bar{C}(\bar{z}, T) - \bar{C}_s(\bar{z}, T)] \quad (4-7)$$

La ecuación no lineal que combina a las ecuaciones 4-1 y 4-4 es la ecuación de equilibrio de Freundlich escrita en términos de variables adimensionales.

$$\bar{q}(\bar{r} = 1, \bar{z}, T) = [\bar{C}_s(\bar{z}, T)]^k \quad (4-8)$$

donde

n: constante de intensidad de la isoterma de Freundlich

$C_s(z, T)$ : concentración de la fase líquida en la superficie exterior de la partícula de zeolita en función del rendimiento másico y la posición axial.

Los únicos parámetros que aparecen en las ecuaciones 4-1 a 4-8 son: el parámetro de distribución de soluto  $D_g$ , el número de Biot,  $Bi$ , el número de Stanton,  $St$ , el módulo de difusividad  $E_d$  y el exponente de la isoterma de Freundlich  $1/n$ . Estos parámetros se definen matemáticamente

$$D_g = \frac{\rho_a q_e (1 - \varepsilon)}{\varepsilon C_0} \quad (4-9)$$

$$Bi = \frac{k_f R (1 - \varepsilon)}{D_s D_g \varepsilon \phi} \quad (4-10)$$

$$St = \frac{k_f \tau (1 - \varepsilon)}{R \varepsilon \phi} \quad (4-11)$$

$$E_d = \frac{D_s D_g \tau}{R^2} = \frac{St}{Bi} \quad (4-12)$$

De los 5 parámetros enlistados, solamente 4 son independientes, porque  $E_d$  es igual a la relación de  $St/Bi$  como se observa en la ecuación 4-12; por tanto la conversión de las ecuaciones del modelo de difusión homogénea a sus formas adimensionales ha reducido los diez parámetros con dimensiones que aparecen en las ecuaciones 4-9 a 4-12 a cuatro

grupos adimensionales. Esto implica que los diez primeros parámetros no actúan independientemente para influir el funcionamiento del reactor, sino más bien sus efectos individuales pueden combinarse en 4 grupos adimensionales.

#### 4.2.3 Parámetros y variables adimensionales

Debido a que  $D_g$  se define como la relación entre la masa de zeolita en la fase sólida y la masa de adsorbato en la fase líquida en condiciones de equilibrio, la afinidad del adsorbato por la zeolita se incrementa a medida que aumenta  $D_g$ . Ya que el rendimiento másico  $T$  se define como la relación entre la masa alimentada y la masa requerida para saturar el lecho, el producto de  $(D_g + 1)$  y la fracción de vacío del lecho  $\varepsilon$  es igual al número de volúmenes de lecho de afluente que contiene suficiente adsorbato para saturar la zeolita.

El rendimiento másico se define por medio de la ecuación (4-13).

$$T = \frac{t}{\tau(D_g + 1)} \quad (4-13)$$

Los perfiles de concentración del efluente, graficados como  $C/C_0$  vs.  $T$  pueden emplearse para verificar la consistencia de los datos de la columna con la capacidad de equilibrio que se predice mediante la ecuación de isoterma, porque el área sobre la curva debe ser igual a 1.0.

El rendimiento másico y los volúmenes de lecho alimentados también son formas convenientes de comparar el impacto de las variables del proceso sobre la vida útil del lecho. Si los perfiles de concentración del efluente se grafican en términos del rendimiento másico, el impacto del cambio de las variables del proceso sobre la vida del lecho pueden evaluarse. Por ejemplo, si al cambiar una variable del proceso tal como el tiempo de contacto del lecho vacío (TCLV) da por resultado un incremento en  $T$  antes de que se exceda el objetivo del tratamiento, entonces se tratarán un mayor volumen antes de que la zeolita sea regenerada.



El número de Biot es la relación que existe entre la tasa de transferencia de masa de la fase líquida y la tasa de transferencia de masa intraparticular. A medida que el  $Bi$  se incrementa, la tasa de transferencia de masa de la fase líquida se hace más rápida, en comparación con la tasa de transferencia de masa intraparticular; así, para números grandes de Biot (mayores a 30) la tasa de transferencia de masa intraparticular controla la velocidad de sorción. De manera inversa, para un número de Biot bajo (menor a 0.5) la fase líquida controla la tasa de sorción. Para  $Bi$  mayores a 30, la velocidad superficial o carga hidráulica tendrá muy poco impacto o ninguno sobre el diseño de la columna para un TCLV dado para la zona de transferencia de masa completamente desarrollada.

El número de Stanton  $St$ , es una medida de la longitud del lecho en comparación con la longitud de la zona de transferencia de masa para el caso en el cual la resistencia de la transferencia de masa de la fase líquida controla la tasa de adsorción; a medida que se incrementa  $St$ , la zona de transferencia de masa se transforma en una pequeña fracción del lecho. El módulo de difusión superficial  $E_d$ , es una medida de la longitud del lecho con referencia a la longitud de la zona de transferencia para la situación en que la fase intraparticular controla la tasa de adsorción; a medida que  $E_d$  se incrementa, la zona de transferencia de masa se transforma en una fracción más pequeña del lecho.

#### 4.2.4 Solución del modelo de difusión de superficie homogénea

La solución del modelo de difusión de superficie homogénea se resume de la siguiente manera (Hand *et al.*, 1984):

1. Obtener experimentalmente los parámetros de la isoterma de Freundlich,  $K$  y  $1/n$ , y la difusividad  $D_s$ . Calcular el coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida  $k_f$  o determinarlo a partir de estudios en reactor de lecho corto.
2. Calcular  $D_g$  y  $Bi$  mediante las ecuaciones 4-9 y 4-10, respectivamente.
3. Para los valores observados de  $Bi$  y  $1/n$ , se resuelven numéricamente las ecuaciones 4-1 y 4-4, empleando el método de colocación ortogonal, que sirvió de

base para desarrollar el programa Adsorption Design Software for Windows (AdDesignS<sup>MR</sup>) (Mertz *et al.*, 1998).

4. Se requiere calcular en parámetro adimensional  $St_{min}$ , que corresponde al número de Stanton mínimo requerido para obtener un patrón constante. En la tabla A1 del Anexo (Mertz *et al.*, 1998) se dan soluciones para los valores de  $St_{min}$  para cálculos que se encuentran dentro del 10% de error de los tiempos de saturación calculados. Para valores de  $Bi$  y  $l/n$  dados, se emplea la ecuación 4-14 junto con los valores reportados en la tabla A2 del mismo anexo y se obtiene la solución de patrón constante en términos del rendimiento másico,  $T$  y en función de la concentración reducida  $C/C_0$ .

$$T\left(Bi, \frac{l}{n}, St_{min}\right) = A_0 + A_1\left(\frac{C}{C_0}\right)^{A_2} + \frac{A_3}{1.01 - \left(\frac{C}{C_0}\right)^{A_4}} \quad (4-14)$$

5. Con el fin de convertir el rendimiento másico a un valor de tiempo, se calculan  $St_{min}$ , y el tiempo de contacto de lecho vacío mínimo requerido para un patrón constante  $TCLV_{min}$ , o el tiempo de contacto de lecho empacado  $\tau_{min}$ .  $St_{min}$ , se obtiene de la tabla A1 del Anexo y  $TCLV_{min}$ , se obtiene de la ecuación 4-15.

$$TCLV_{min} = \frac{\tau_{min}}{\varepsilon} = \frac{St_{min}\phi R}{k_f(l - \varepsilon)} \quad (4-15)$$

6. La masa total puede convertirse al tiempo transcurrido usando la ecuación 4-16

$$t_{min} = \tau_{min}(D_g + l)T \quad (4-16)$$

7. Para calcular el tiempo que ha transcurrido para el TCLV de interés se aplica la ecuación 4-17.

$$t = t_{min} + (\tau - \tau_{min})(D_g + l) \quad (4-17)$$

En la cual  $t$  es el tiempo transcurrido que corresponde a  $\tau$ , el tiempo de contacto del lecho de empacado de interés.

#### 4.2.5 Análisis de sensibilidad del modelo de superficie homogénea de difusión.

De acuerdo con Hand *et al.* (1984), el impacto de los parámetros  $K$ ,  $1/n$ ,  $k_f$  y  $D_s$  sobre los perfiles de concentración del efluente, obtenidos mediante el modelo homogéneo de difusión puede ser muy significativo; por tanto estos parámetros necesitan determinarse con toda la precisión posible. Ya que el parámetro de la isoterma  $K$  determina la capacidad de la zeolita, cualquier error significativo en  $K$  originará un error mayor al emplear el modelo de difusión homogénea.

El exponente de la isoterma  $1/n$ , afecta la forma de la curva de saturación e influye sobre la importancia relativa de los dos mecanismos de transferencia de masa con respecto al control de la tasa de intercambio iónico. A medida que  $1/n$  se incrementa, la resistencia de la transferencia de masa de la fase líquida se hará más importante para un  $Bi$  dado y viceversa.

Para evaluar el impacto relativo del error en la determinación de  $k_f$  y  $D_s$  sobre los perfiles de concentración calculados con el modelo se alimentaron valores con variación de  $\pm 5\%$  (cercaos al error experimental) y  $\pm 25\%$  de una o las dos variables.

#### 4.2.6 Preparación de las isotermas de Freundlich

La isoterma de Freundlich se obtuvo a través de los siguientes pasos:

1. Una solución de 10 meq/L de  $Pb(II)$  se puso en contacto durante 120 minutos de agitación con 0.50, 0.75, 1.25, 1.50 y 2.25 g de zeolita homoiónica sódica y al término se obtuvo la lectura del sorbato residual ( $C_e$ ) de cada componente.
2. La concentración de sorbato retenido se calculó por diferencia entre la concentración inicial y la concentración final de cada ión.
3. Se determinó la relación  $x/m = (\text{masa del sorbato retenido})/(\text{masa de zeolita})$ .
4. Se graficó  $C_e$  contra  $x/m$  en escala log-log y se obtuvieron las constantes  $K$  y  $1/n$  de la isoterma de Freundlich expresada como:  $x/m = K C_e^{1/n}$ .

#### 4.2.7 Determinación del coeficiente de difusión de película, $k_f$ .

Para determinar el coeficiente de película experimental se usó la ecuación 4-18 (Roberts *et al.*, 1985)

$$k_f = -\frac{v\rho_b}{a_{\text{exp}}M} \ln\left(\frac{q_s}{C_0}\right) \quad (4-18)$$

donde

- $k_f$ : coeficiente de película experimental
- $v$ : caudal,  $\text{m}^3/\text{s}$
- $\rho_b$ : densidad del lecho,  $\text{g}/\text{m}^3$
- $M$ : masa de la zeolita, g
- $a_{\text{exp}}$ : área superficial específica de la zeolita, experimental,  $\text{m}^2/\text{m}^3$
- $q_s$ : concentración en la saturación del lecho,  $\text{g}/\text{m}^3$
- $C_0$ : concentración del afluente,  $\text{g}/\text{m}^3$

El valor de  $k_f$  se calculó aplicando el modelo de difusión homogénea mediante el programa Ad Design  $S^{\text{MR}}$  (Mertz *et al.*, 1998), efectuando el ajuste de los datos experimentales de concentración relativa de los primeros 30 volúmenes de lecho tratados, (*v. g.* figura 5. 28), seguido de una calibración del  $D_s$  sobre el perfil completo. Ambas rutinas de búsqueda utilizan una función de minimización basada en la suma de los cuadrados de los errores entre los cálculos de los datos y el modelo (Crittenden *et al.*, 1980).

#### 4.2.8 Determinación del coeficiente de difusión superficial, $D_s$

Para calcular la difusividad superficial se empleó la ecuación 4-19, del modelo de difusión de superficie homogénea (Hand *et al.*, 1983)

$$D_s = \frac{\bar{t}R^2}{t} \quad (4-19)$$

donde

- $D_s$ : coeficiente de difusión superficial,  $\text{cm}^2/\text{s}$
- $\bar{t}$ : tiempo, relación adimensional (ecuación 4-21)
- $t$ : tiempo de contacto transcurrido, s
- $R$ : radio de la partícula (según el tamiz), cm

Los valores de las concentraciones adimensionales ( $\bar{C}$ ) para cada tiempo de contacto de la ecuación anterior se calcularon empleando la ecuación 4-20.

$$\bar{C}(\bar{t}) = \bar{C}\left(\frac{tD_{ci}}{R^2}\right) = \frac{C(t) - C_e}{C_0 - C_e} \quad (4-20)$$

donde

- $\bar{C}$ : concentración adimensional de la fase líquida como función del tiempo adimensional
- $C(t)$ : concentración de la fase líquida en función del tiempo, meq/L
- $C_e$ : sorbato residual, meq/L
- $C_0$ : concentración inicial de la fase líquida, meq/L

Se obtuvo el tiempo adimensional para cada tiempo de contacto del primer punto usando los parámetros de la tabla A3 del anexo y la ecuación empírica 4-21.

$$\ln \bar{t} = A_0 + A_1 \bar{C} + A_2 \bar{C}^2 + A_3 \bar{C}^3 \quad (4-21)$$

Empleando la ecuación 4-19 se determinaron las difusividades correspondientes a cada tiempo de contacto.

#### 4. 2. 9 Evaluación estadística de datos experimentales

En la evaluación estadística de los datos experimentales de las pruebas realizadas por triplicado, se aplicó el criterio de Chauvenet, según el cual una lectura de una serie de datos puede rechazarse si la probabilidad de obtener la desviación estándar particular del medio es menor que  $1/2n$ , donde  $n$  es el número de medidas que se toman. Para el caso de las lecturas por triplicado se aplicó una relación de la desviación máxima aceptable a la desviación estándar de 1.34 (Holman, 1986). Al eliminar los puntos dudosos se calculó de nuevo la media y la desviación estándar.

##### 4.2.10 Análisis de incertidumbre

Se considera a la incertidumbre (error experimental) como la diferencia entre el valor verdadero y el valor medido, y se expresa como porcentaje ( $p$ , %) (Baird, 1988).

##### 4.2.11 Coeficientes de correlación

El coeficiente de correlación,  $r^2$ , obtenido durante el ajuste de rectas para encontrar los coeficientes de la isoterma de Freundlich se calculó como (Baird, 1988):

$$r^2 = \frac{\left[ \sum (x - \bar{x})(y - \bar{y}) \right]^2}{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2} \quad (4-22)$$

El coeficiente  $\chi^2$  se empleó para evaluar el ajuste de los valores entregados por el modelo frente a los valores experimentales de los perfiles de concentración del efluente, calculado mediante la ecuación (4-23).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{[(\text{valor experimental})_i - (\text{valor teórico})_i]^2}{(\text{valor teórico})_i} \quad (4-23)$$

La predicción del modelo es más precisa a medida que el valor de  $\chi^2$  tiende a cero (Holman, 1986).

## 4.3 Métodos analíticos

A continuación se enlistan los principales métodos experimentales aplicados en la caracterización de los minerales empleados y en la determinación de los contaminantes de interés presentes en las soluciones bajo estudio.

### 4.3.1 Difracción de rayos X

La composición cristalográfica de la zeolita fue analizada por duplicado mediante difracción de rayos X, empleando un difractómetro SIEMENS 500 Kristalloflex, acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre. Se seleccionó una longitud de onda de  $K\bar{\alpha}$  con un monocromador de haz difractado.

### 4.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Las características morfológicas de la zeolita fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido Stereoscan LEO 440.

### 4.3.3 Cromatografía de gases

El fenol se analizó mediante un cromatógrafo de gases VARIAN 3500 con columna capilar DBI (30 m de longitud y 0.53 mm de diámetro interno) y detector de flama inducida. El límite de detección del fenol fue de 0.01 mg/L.

### 4.3.4 Espectrofotometría de absorción atómica

Las concentraciones totales de metales pesados fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica con un equipo VARIAN Spectra 100 PLUS, empleando la metodología de la norma NMX-AA-51-1981. Los límites de detección fueron 0.09 mg/L (0.0009 meq/L) para el Pb, 0.03 mg/L (0.0009 meq/L) para el Cd y 0.06 mg/L (0.003 meq/L) para el Cr.



## 5. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las fases experimentales y de modelación del proyecto acompañados con su discusión e interpretación. Se incluye un ejemplo del diseño de un sistema que integra la aplicación de los resultados teóricos y experimentales.

### 5.1 Caracterización estructural de la zeolita

Los difractogramas de rayos X de las muestras Z1, Z2 y Z3 se muestran en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3. En la tabla 5.1 se presenta el resumen de la comparación de los picos observados con los del difractograma patrón reportado para la clinoptilolita (Galli *et al.*, 1983) a la cual corresponden los enumerados como 2, 3, 5, 6, 9, 11, 12 y 14 para su identificación. El pico principal característico de la clinoptilolita es el número 2.

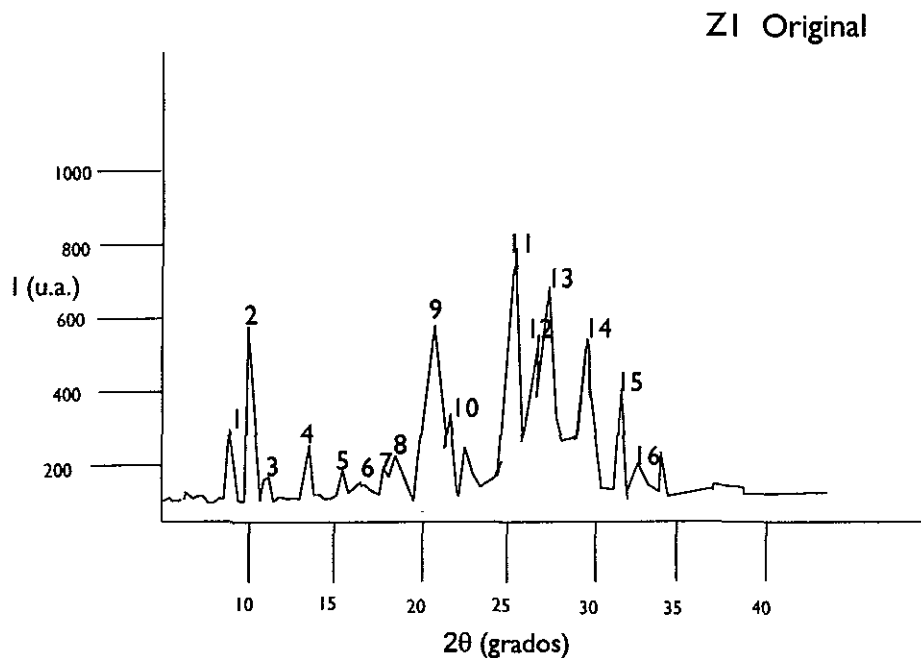


Figura 5.1 Difractograma de la zeolita Z1, original

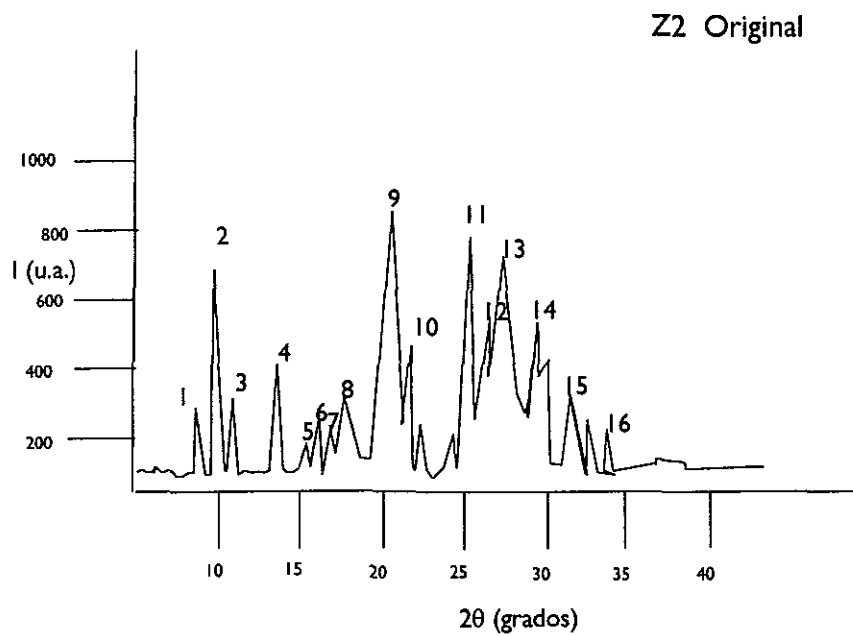


Figura 5.2 Difractograma de la zeolita Z2, original

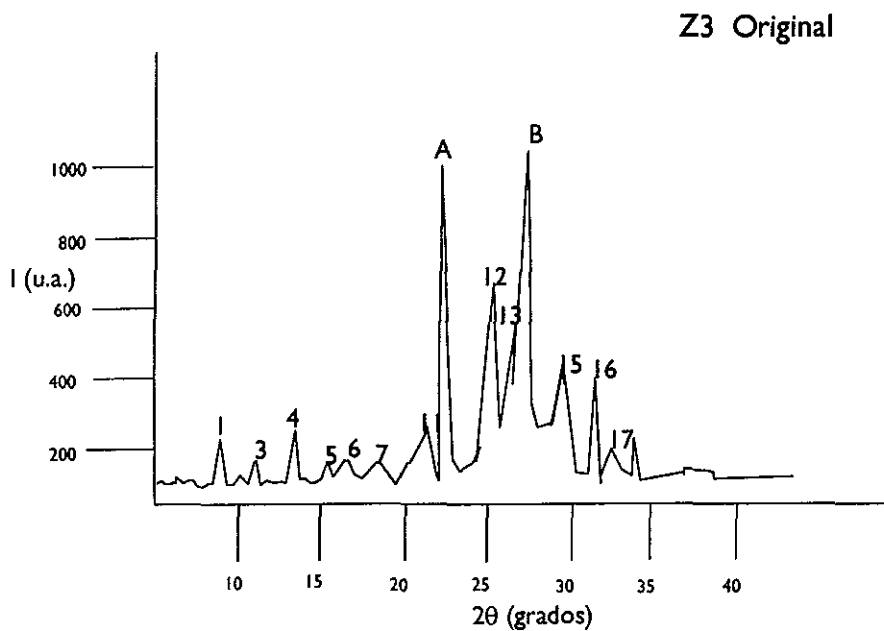


Figura 5.3 Difractograma de la zeolita Z3, original, (A y B son picos debidos al cuarzo)

Tabla 5.1. Interpretación de los difractogramas de las zeolitas Z1, Z2 y Z3 con base en la referencia estándar de difracción para clinoptilolita de Galli *et al.* (1983).

No. de pico	Z1	Z2	Z3	2θ (grados)	d (Å)	I rel %
2	✓	✓		9.85	8.979	100
3	✓	✓	✓	11.08	7.988	62.23
5	✓	✓		14.84	5.968	12.4
6		✓	✓	17.37	5.105	4.6
8	✓	✓		20.31	4.311	8.1
9	✓	✓		22.62	3.931	24.3
11	✓	✓		25.96	3.433	55.3
12	✓	✓	✓	26.68	3.341	21.0
14	✓	✓		28.09	3.177	49.1

2θ = ángulo de difracción; d = distancia interplanar; I rel = intensidad relativa

Se observa que los difractogramas de Z1 y Z2 presentan el pico principal (pico 2); pero el de Z3 carece de él, por lo que este último mineral fue descartado como zeolita tipo clinoptilolita. De hecho, su patrón es similar al del cuarzo (figura 5.4). En el caso del difractograma de Z1 se encontraron 8 picos característicos y para el de Z2, 9 picos. En la muestra Z2 los picos de difracción están mejor definidos y son más agudos revelando que la zeolita Z2 es más cristalina, aparentemente el contenido de zeolita en Z2 es mayor que en Z1.

En las zeolitas Z1 y Z2 se encontraron impurezas propias de este tipo de material sedimentario, así como formaciones cristalinas definidas, como la mordenita, que es una zeolita de fórmula  $\text{Na}_8 (\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  (Barrer, 1978), una mica de tipo Muscovita-2M, cuya fórmula es  $\text{KAl}_2(\text{OH F})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$  (Besoin, 1985), y cuarzo, que es un mineral ígneo, constituido principalmente por óxido de silicio. La posición de la mayor

parte de los picos de difracción correspondientes a estos compuestos coincide con los de la clinoptilolita.

Las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 también muestran los picos representativos de cada una de las formaciones cristalinas definidas presentes en la zeolita, cuya correspondencia se resume en la tabla 5.2.

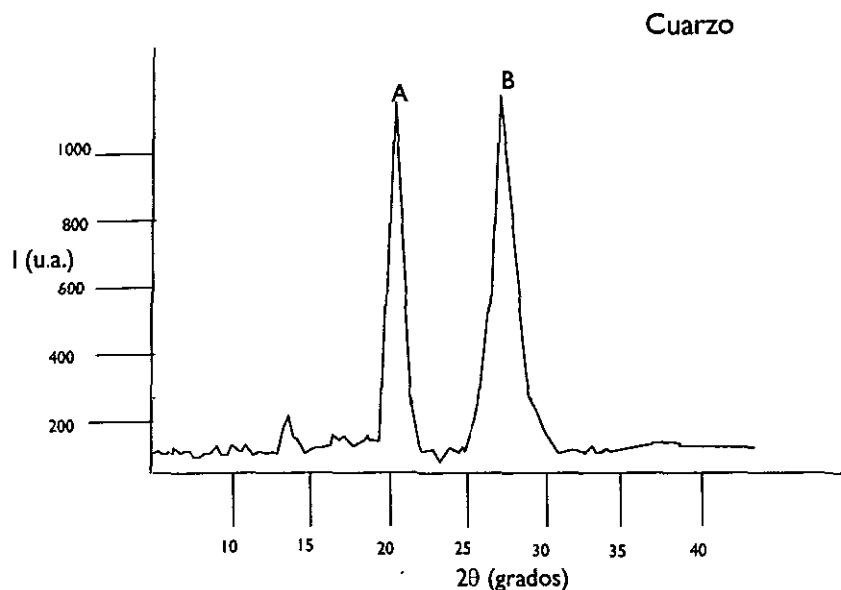


Figura 5.4 Difractograma del cuarzo.

Tabla 5.2. Clasificación de los picos representativos de las estructuras cristalinas, diferentes a la clinoptilolita, presentes en Z1, Z2 y Z3.

Estructura cristalina	No. de pico	Referencia
Mordenita	4,7,10,13,15	Meier, 1987
Muscovita	I	Besoain, 1985
Cuarzo	A, B	Difractograma de muestra patrón y patrón JCPDS

El contenido de clinoptilolita fue estimado en 60% para Z1 y 70% para Z2, suponiendo que el factor de absorción era el mismo en todos los compuestos presentes en las muestras. Esta hipótesis se justifica porque se trata de aluminosilicatos cuya capacidad de difusión es muy parecida.

Para analizar los difractogramas y conocer el comportamiento de la clinoptilolita frente a diferentes métodos de acondicionamiento, se calculó la relación entre las intensidades de los picos 1 y 2, que corresponden al pico principal de la muscovita y el pico principal de la clinoptilolita, respectivamente. La muscovita se empleó como referencia ya que, como se muestra en la sección 5.2, a diferencia del cuarzo y la mordenita, por la naturaleza de su estructura cristalina no se destruye con alguno de los métodos de acondicionamiento empleados.

La variación de la intensidad de los picos en un difractograma se debe a la cantidad de material cristalino presente y a su pureza. Cuando existe menos interferencia (impurezas) y el cristal está mejor definido, la intensidad de los picos es mayor. Así, la relación de intensidades entre los picos representativos de la clinoptilolita y de la muscovita, representó un parámetro adecuado para discernir el comportamiento estructural de la clinoptilolita después de los distintos procesos de modificación.

En el caso de la zeolita original la relación de intensidades para Z1 fue de 2.3 y para Z2, de 2.9. Esto confirmó que Z2 posea un mayor contenido de clinoptilolita que Z1.

## 5.2 Caracterización química y purificación de las zeolitas Z1 y Z2.

La marcha de modificaciones aplicadas a las zeolitas (figura 4.1, sección 4.1) arrojó como resultado un conjunto de muestras sólidas y líquidas que permitieron caracterizar diferentes propiedades de Z1 y Z2.

### 5.2.1 Contenido de humedad de las zeolitas en su forma original (muestra I).

A las zeolitas en su forma original (muestra I) se les determinó el porcentaje de humedad por diferencia gravimétrica. La tabla 5.3 muestra los resultados.

Tabla 5.3. Porcentaje de humedad en Z1 y Z2.

Muestra	Humedad (%)	$\sigma_{n-1}$
I		
Z1	0.9	0.015
Z2	0.6	0.026

### 5.2.2 Acondicionamiento de las zeolitas con H<sub>2</sub>O (Muestra II).

El efecto del lavado de la zeolita con agua bidestilada es la extracción de material no adherido a la estructura, librando a la red cristalina de la clinoptilolita de partículas finas, lo que podría permitir el incremento de la capacidad de intercambio iónico.

Del acondicionamiento a la muestra II con H<sub>2</sub>O, se obtuvieron las fracciones sólidas 3 y 4 que corresponden a Z1 y Z2 respectivamente, de las cuales se calcularon los porcentajes de remoción de impurezas. Estos resultados se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Diferencias gravimétricas de la remoción de impurezas con H<sub>2</sub>O.

Muestra II	Remoción (%)	$\sigma_{n-1}$
Z1	5.6	0.178
Z2	4.1	0.147

Los resultados de la difracción de rayos X de las fracciones sólidas 3 y 4 se muestran en las figuras 5.11 y 5.12. Se observa que la intensidad de los picos de mordenita, muscovita y clinoptilolita aumentó debido a que la zeolita fue liberada de finos.

El cociente de la intensidad del pico principal de clinoptilolita (pico 2) y la del pico principal de muscovita (pico 1) fue de 1.36 para Z1 y de 1.41 para Z2.

De las fracciones líquidas A y B, obtenidas al lavar con agua Z1 y Z2, respectivamente, se analizaron los siguientes elementos: Si y Al, para determinar la relación Si/Al; Na, K, Ca y Mg, principales promotores del intercambio iónico; el contenido natural original en la zeolita de Cd, Cu, Cr y Pb, metales pesados bajo estudio en este trabajo y Fe, Mn y S, elementos presentes en la corteza terrestre. Los resultados se muestran en la tabla 5.5, donde se observa que la solución de lavado de Z1 presentó todos los elementos analizados en mayor proporción que la de Z2. El elemento observado en mayor concentración en ambos casos fue el silicio, el cual posiblemente proviene de las diversas estructuras cristalinas que conforman la zeolita. También se encontró una concentración importante de sodio, potasio, calcio y magnesio, precursores del intercambio iónico, en Z1. En Z2, sin embargo, se subraya la ausencia de calcio en esta fase del acondicionamiento, pero en el lavado ácido posterior (sección 5.2.3) se observó una concentración importante (24.1 mg/L).

Tabla 5.5. Concentración de elementos solubles en agua (mg/L) ( $p < 0.005$ ).

Muestra II	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Cd	Cu	Cr	Pb	Fe	Mn	S
Z1	16.05	2.22	6.93	1.38	0.50	0.41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.81	0.07	2.42
Z2	4.09	0.41	0.93	1.21	0	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.50	0.00	2.38

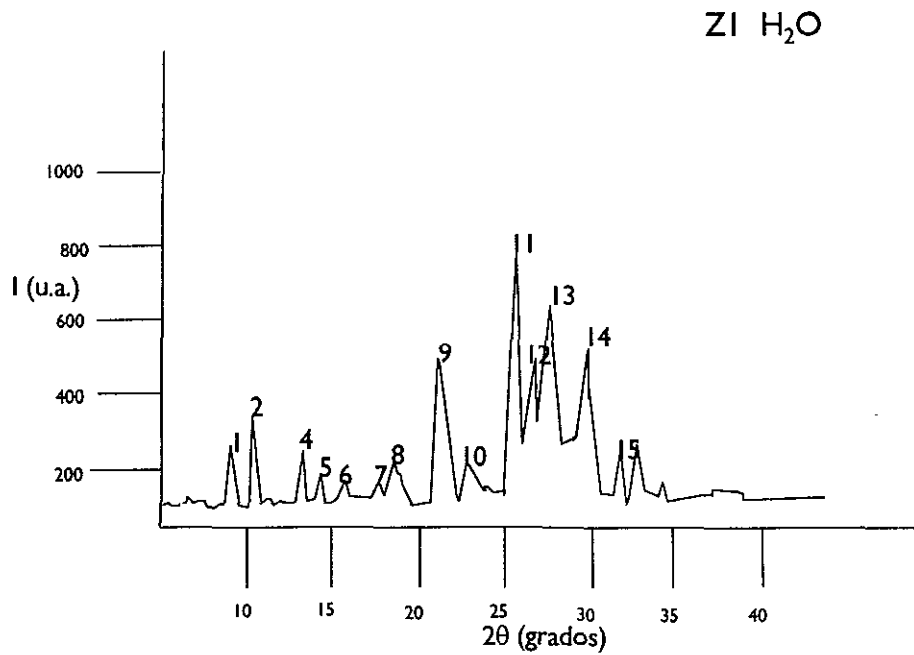


Figura 5.5 Difractograma de la zeolita Z1, modificada con H<sub>2</sub>O.

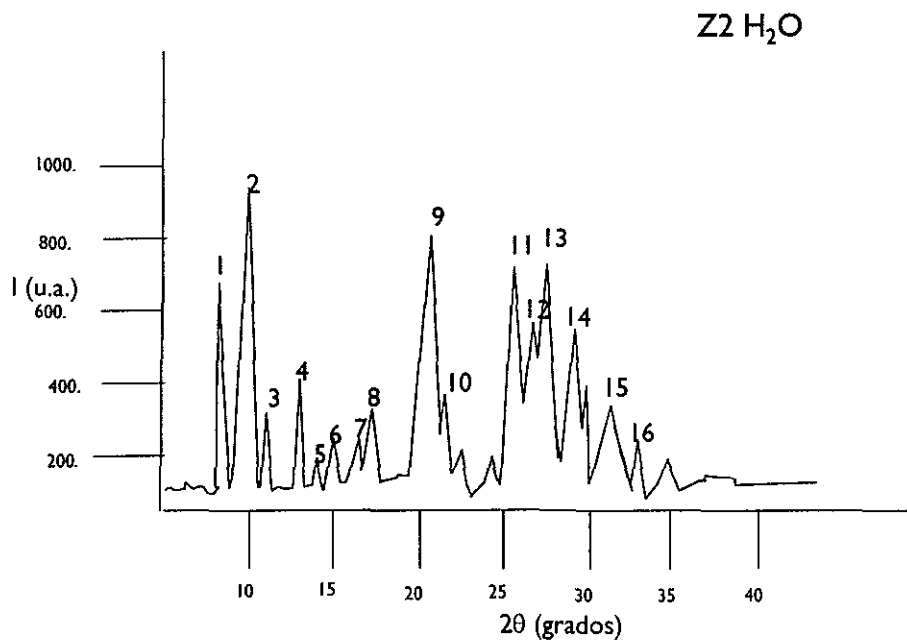


Figura 5.6 Difractograma de la zeolita Z2, modificada con H<sub>2</sub>O.



Los resultados obtenidos en el análisis de turbiedad a las fracciones líquidas de la muestra II se observan en la tabla 5.6. El alto contenido de finos en Z1 también se refleja en la turbiedad de la solución de lavado la cual es 10 veces mayor que aquella de Z2.

Tabla 5.6. Turbiedad de los lavados con H<sub>2</sub>O (muestra II).

Fracción líquida	Turbiedad (UFT)
Z1	108
Z2	10

### 5.2.3 Modificación de la zeolita con HCl 5M (Muestra III).

Esta prueba se practicó en la zeolita libre de partículas finas, después del lavado con agua; el HCl 5M extrajo los elementos solubles en él, incluso aquellos que se encontraban dentro de la red.

Del acondicionamiento de las zeolitas con HCl 5M se extrajeron las fracciones sólidas correspondientes a Z1 y Z2 respectivamente, los resultados de esta remoción se muestran en la tabla 5.7.

Tabla 5.7. Diferencias gravimétricas de la fracción sólida por remoción de material soluble en HCl 5M.

Muestra III	Remoción (% en masa seca)	$\sigma_{n-1}$
Z1	5.6	0.142
Z2	4.1	0.166

Las fracciones sólidas obtenidas en esta prueba se analizaron por difracción de rayos X, los difractogramas se muestran en las figuras 5.7 y 5.8. Al correlacionar estos resultados con las pérdidas gravimétricas correspondientes se infiere la destrucción de la estructura cristalina de la clinoptilolita por la acción del HCl; los cristales de clinoptilolita de Z1 son menores y presentan una peor cristalización que los de la Z2 como se observó anteriormente. Por lo tanto, el ácido los destruye más fácilmente. En este caso la relación de intensidades para Z1 es 0.267 y en el caso de Z2 de 1.64.

Los resultados de los análisis de las fracciones líquidas obtenidas de Z1 y Z2, se muestran en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Concentración de elementos solubles en HCl 5M (mg/L) ( $p < 0.005$ ).

Muestra III	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Cd	Cu	Cr	Pb	Fe	Mn	S
Z1	33.55	33.4	58.1	88.8	80.8	4.2	n.d.	0.17	0.15	0.43	0.32	2.8	11.1
Z2	42.6	77.8	162	209	24.1	5.6	n.d.	0.15	0.33	0.38	18.6	0.55	4.66

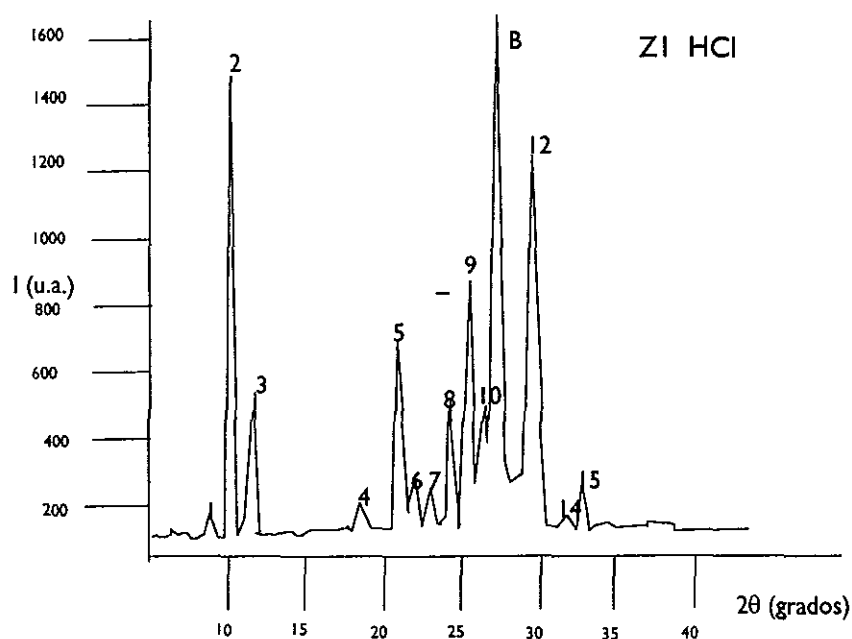


Figura 5.7 Difractograma de la zeolita Z1, modificada con HCl 5 M.

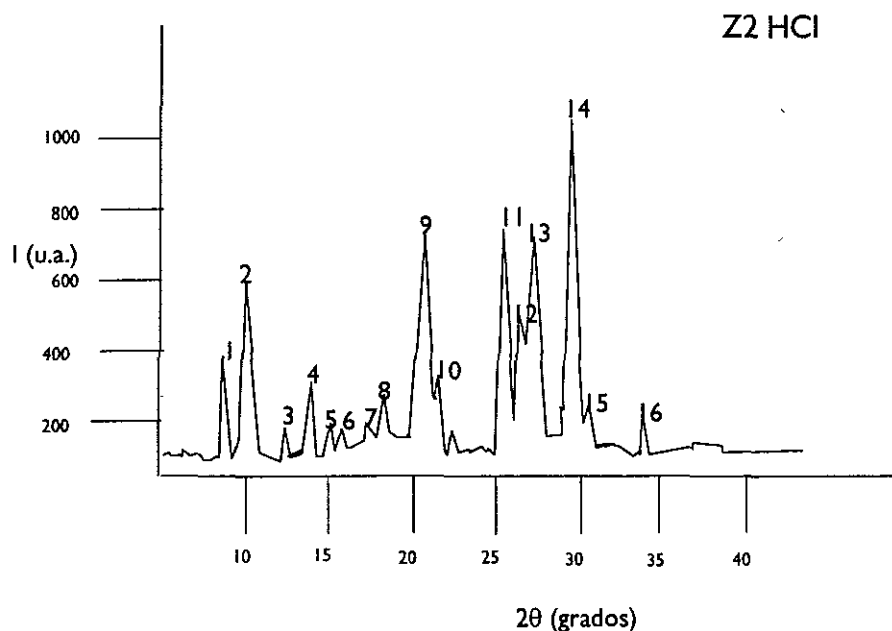


Figura 5.8 Difractograma de la zeolita Z2, modificada con HCl 5 M.

Se detectó la presencia de metales pesados en una concentración relativamente baja (tabla 5.8) y de acuerdo con los resultados de la sección 5.2.4, éstos ya no se presentaron en el último paso de acondicionamiento. También se observaron cantidades significativas de los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ , señalándose que en esta etapa el potasio tiene la contribución más importante. Como estos iones son los principales promotores del intercambio iónico, es de esperarse que su cuantificación permita conocer la máxima capacidad de intercambio catiónico en la zeolita.

En cuanto al silicio y el aluminio se incrementa su concentración en las fracciones líquidas del lavado ácido por la destrucción de las redes de la clinoptilolita y de los otros aluminosilicatos presentes.

En este paso de la marcha se puede asegurar que se han extraído los iones metálicos que son responsables del intercambio en la zeolita. Como se discutirá en la sección 5.2.4, el alto contenido de  $\text{K}^+$  intercambiable justifica la necesidad de la homoionización de la

zeolita con NaCl. Se ha reportado que el potasio no se intercambia fácilmente a pesar de que su radio de hidratación es similar al del sodio. Esto puede explicarse porque su radio iónico es mucho mayor (0.133 nm frente a 0.97 nm para el sodio), lo que origina una fuerza superior de atracción hacia la estructura de la zeolita (Carland y Aplan, 1995a).

En la tabla 5.9 se muestra la turbiedad de las fracciones líquidas para Z1 y Z2. Parece evidente que el HCl disolvió casi por completo el material que separa de las zeolitas, pues la turbiedad de las fracciones líquidas que se obtuvieron al emplearlo es mínima.

Tabla 5.9. Turbiedad de los lavados con HCl 5M (muestra III).

Fracción líquida	Turbiedad (UFT)
Z1	2
Z2	4

#### 5.2.4 Modificación de la zeolita con NaOH 5M (Muestra IV).

Después de las dos modificaciones anteriores con H<sub>2</sub>O y HCl 5M, la zeolita se puso en contacto con una solución de NaOH 5M, para extraer materiales solubles en álcali e investigar la posible destrucción de la estructura de la zeolita.

Para la muestra IV se separaron las fracciones sólidas correspondientes a Z1 y Z2 respectivamente, también se practicó la diferencia gravimétrica en los sólidos. En este último paso de la marcha de modificación, se logró la destrucción de un gran porcentaje de la zeolita (tabla 5.10).

Tabla 5.10. Diferencias gravimétricas de la fracción sólida por modificación con NaOH 5M.

Muestra IV	Remoción (%)	$\sigma_{n-1}$
Z1	35.1	1.023
Z2	44.1	1.658

Los difractogramas de análisis realizados a las fracciones sólidas obtenidas se observan en las figuras 5.9 y 5.10.

El resultado de esta modificación fue la destrucción total de la clinoptilolita ya que, en ambos casos, los picos de la clinoptilolita son muy pequeños o desaparecen y por lo tanto aumenta la intensidad de los picos de la muscovita (1), la mordenita (7) y el cuarzo (B) presentes en la zeolita, aunque los dos últimos se destruyen parcialmente. Al efectuar el análisis de la relación de intensidades de los picos 1 y 2, se obtuvo para Z1 una relación de 0.03 y para Z2, 0.07.

En la tabla 5.11 se muestran los resultados del análisis de las fracciones líquidas que corresponden a Z1 y Z2.

Tabla 5.11. Concentración de elementos solubles en NaOH 5M (mg/L) ( $p < 0.005$ ).

Muestra IV	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Cd	Cu	Cr	Pb	Fe	Mn	S
1	675.9	71.2	----	125	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.4	0.0	6.0
2	826.1	76.3	----	210	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.3	0.0	4.3

En esta etapa las concentraciones de silicio y aluminio de las fracciones líquidas resultaron muy elevadas y aún persistían altas concentraciones de potasio. La extracción con NaOH no presentó metales pesados, el remanente de hierro, manganeso seguía presente aunque en pequeñas concentraciones. La ruptura alcalina desprendió azufre de las estructuras.

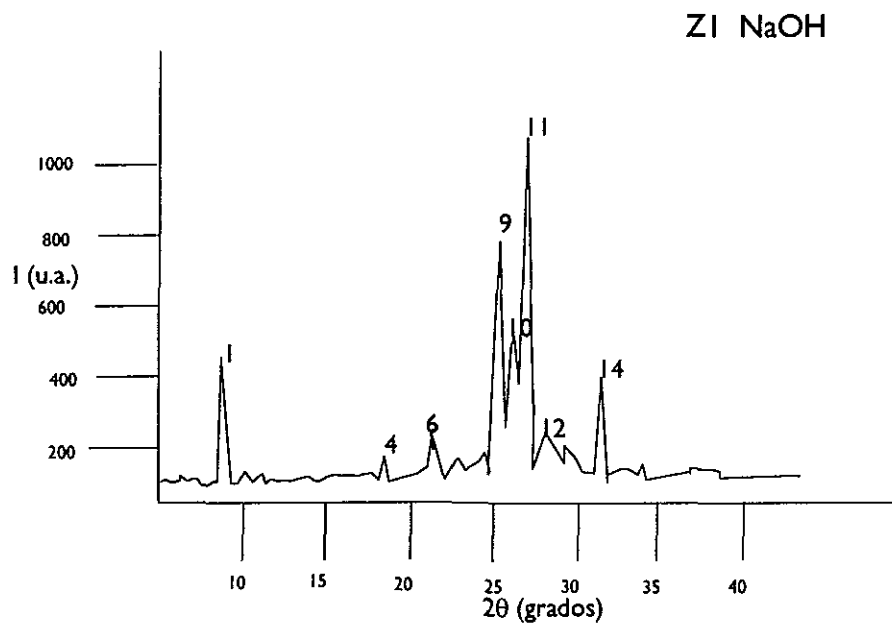


Figura 5.9 Difractograma de la zeolita Z1, modificada con NaOH 5M.

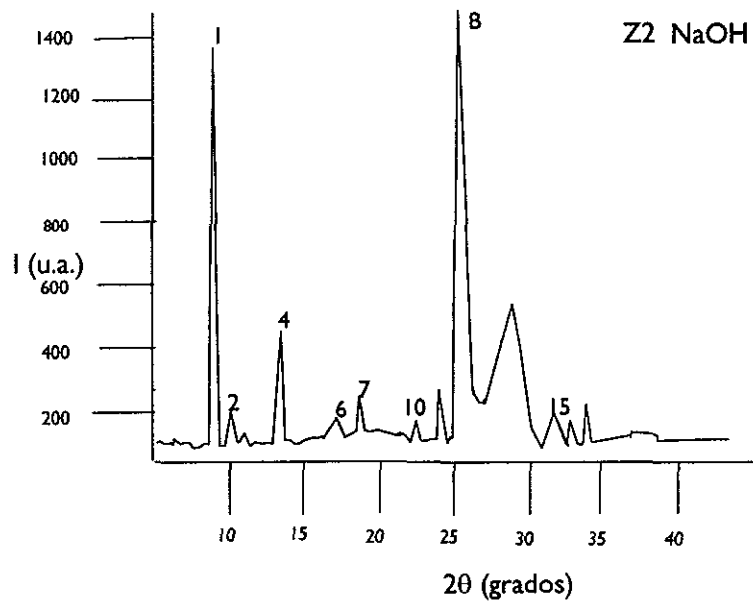


Figura 5.10 Difractograma de la zeolita Z2, modificada con NaOH 5M.

El sodio no se cuantificó en este experimento ya que la matriz era NaOH en agua a concentración muy elevada, por lo que el límite máximo de detección del método de plasma se sobrepasó.

Se observan cantidades muy elevadas de K, lo que indica que el lavado con agua y con HCl 5M no permite extraer este ion de la estructura de la zeolita. Y por otra parte, es muy probable que este ion no sea fácilmente intercambiable por lo que se justificaría un método drástico de homoionización de la zeolita con Na, que es un ión que se intercambia con mayor facilidad.

La elevada concentración de silicio y aluminio en este paso del acondicionamiento se debe principalmente a la destrucción del cristal de clinoptilolita. La relación Si/Al del cristal de clinoptilolita se calculó sumando las concentraciones de Si y Al obtenidas en cada uno de los pasos del procesos. Esta relación es:

para Z1

$$\text{Si/Al} = 6.79$$

y para Z2:

$$\text{Si/Al} = 5.60$$

El valor de la relación para Z1 es ligeramente superior al máximo reportado por la literatura (6.3) (Zamzow, 1992), y puede originarse en el exceso de Si encontrado en las fases solubles en agua (Tabla 5.5).

En el caso de las fracciones líquidas los datos de turbiedad se muestran en la tabla 5.12. De ellos se desprende que el NaOH disolvió el material que separó de las zeolitas.

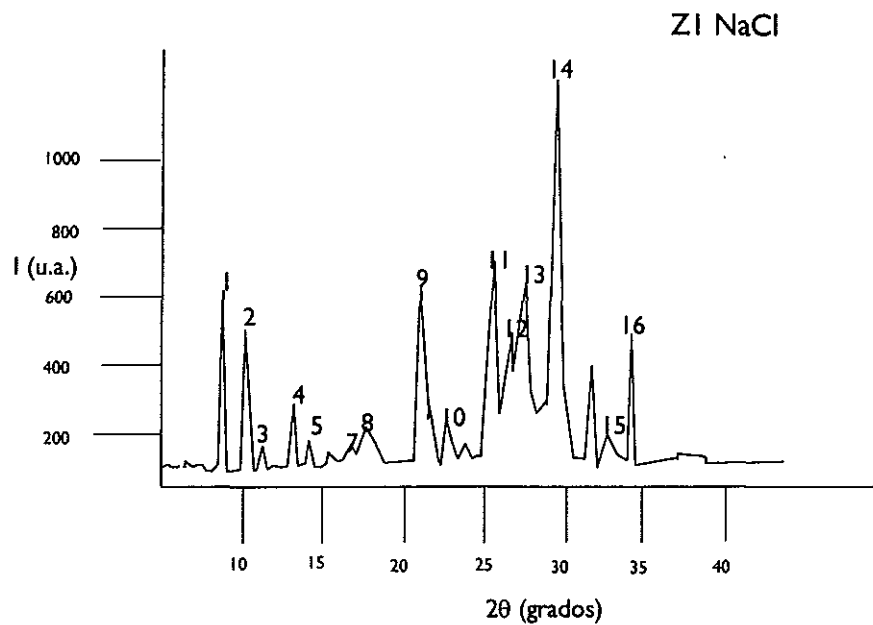


Figura 5.11 Difractograma de la zeolita Z1, saturada con NaCl.

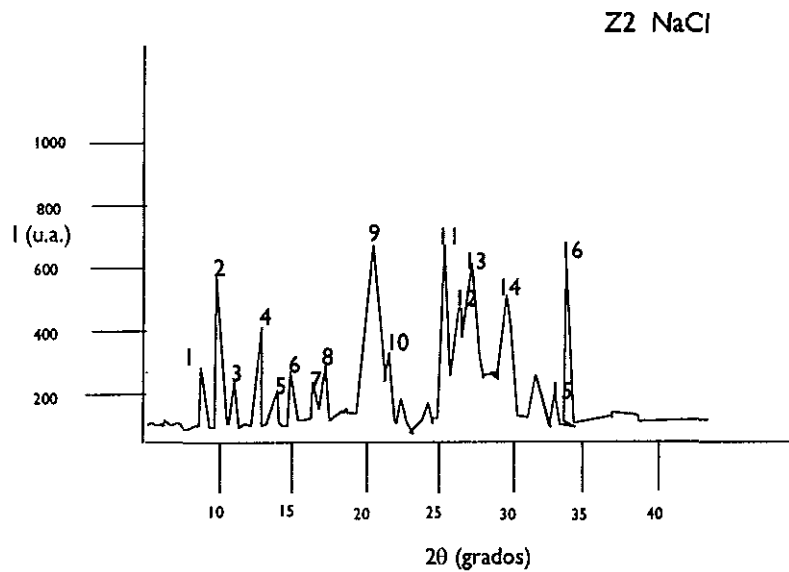


Figura 5.12 Difractograma de la zeolita Z2, saturada con NaCl.



Tabla 5.12. Turbiedad de los lavados con NaOH 5M (muestra IV).

Fracción líquida	Turbiedad (UFT)
Z1	2
Z2	0

### 5.2.5 Acondicionamiento de Z1 y Z2 con NaCl.

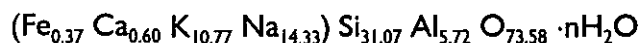
Las muestras de zeolita natural fueron intercambiadas con una solución 1 N de NaCl para conocer su respuesta a la homoionización. Los resultados de la difracción de rayos X correspondientes a los sólidos después de la saturación con NaCl se muestran en las figuras 5.17 y 5.18. Para Z1 y Z2 se observa la modificación de la red de la clinoptilolita, por sustitución de los cationes divalentes por el catión sodio. Esto implica que hay un arreglo de los planos de la estructura cristalina que se refleja en el incremento de la intensidad del pico principal de la clinoptilolita. Aunque en ambas muestras se incrementó la relación de intensidades, para Z2 la intensidad del pico de la clinoptilolita es mayor. Esta relación fue para Z1, 0.92 y para Z2, 2.46.

Los resultados de los análisis de las muestras líquidas se muestran en la tabla 5.13.

Tabla 5.13. Concentración de elementos solubles en NaCl 1 N (mg/L) ( $p < 0.005$ ).

Muestra	Al	Si	Na	K	Ca	Mg	Cd	Cu	Cr	Pb	Fe	Mn	S
Z1	0.5	4.2	---	71.6	73.3	1.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	16
Z2	0.3	2.6	---	56.5	30.9	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	0.3	n.d.	0.1	21.5

En síntesis, la composición química de la zeolita Z2 bajo estudio puede expresarse como:



## 5.2.6 Acondicionamiento de las zeolitas con yoduro de metilo ( $\text{CH}_3\text{I}$ )

Los difractogramas de la modificación de las zeolitas con  $\text{CH}_3\text{I}$  se muestran en las figuras 5.13 y 5.14.

La solución de  $\text{CH}_3\text{I}$  en agua arrastra los componentes finos y los compuestos solubles. Los radicales yoduro y metilo arrastran las impurezas pesadas, incluso las que forman parte de la red cristalina, por su alta reactividad (Ackley y Yang, 1991b). Se calculó la relación de intensidades de los picos 1 y 2 correspondientes a la muscovita y la clinoptilolita respectivamente, para Z1, 3.61 y para Z2 1.48; el modificador  $\text{CH}_3\text{I}$  actuó directamente sobre la estructura de la zeolita, purificándola, para Z2 los picos 1 y 2 aumentaron su intensidad, pero en Z1 el pico 2 aumentó y el pico 1 disminuyó lo que provoca que la relación de intensidades en Z1 sea mayor que para Z2.

El comportamiento de Z2 siguió la misma tendencia que la Z1 en los otros tratamientos. Sin embargo frente al yoduro de metilo el comportamiento fue opuesto, lo que confirmó que el contenido de clinoptilolita en Z2 era mayor que para Z1.

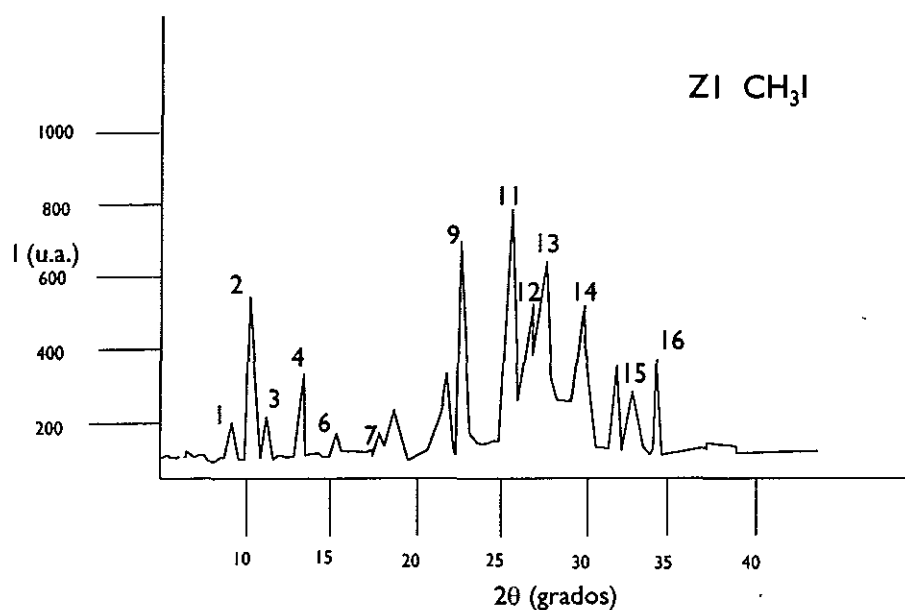


Figura 5.13 Difractograma de la zeolita Z1, saturada con  $\text{CH}_3\text{I}$ .

No fue posible analizar las fracciones líquidas de este experimento debido a que el  $\text{CH}_3\text{I}$  es un compuesto orgánico altamente reactivo y potencialmente cancerígeno.

La zeolita que presentó menor cantidad de impurezas y un comportamiento más estable después de los distintos procesos de modificación fue Z2, por lo que para análisis posteriores sólo se utilizó esta muestra de zeolita.

### 5.2.7 Influencia de los tratamientos en el intercambio iónico

La influencia de las modificaciones a las zeolitas Z1 y Z2 obtenidas a través de la marcha de tratamientos fue verificada mediante un experimento de intercambio iónico con una solución de 3 meq de  $\text{Pb(II)}$ /g de zeolita. En la figura 5.15 se resume la respuesta de las dos zeolitas a estos tratamientos.

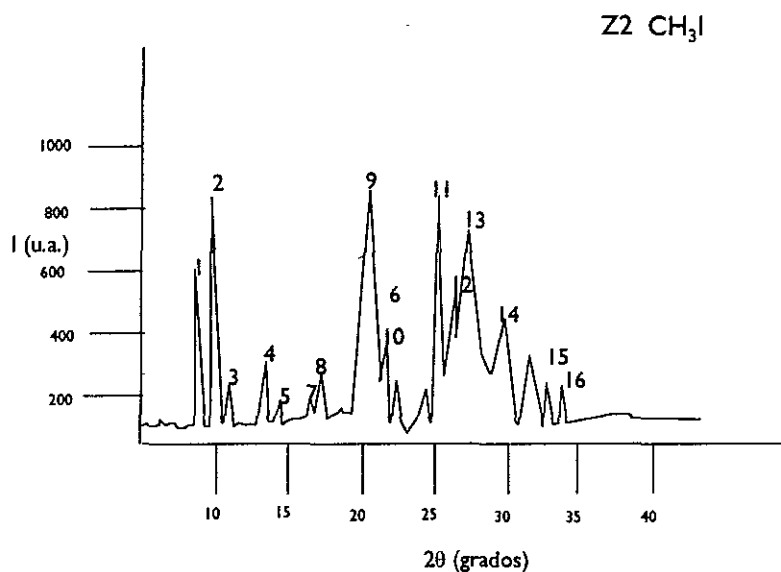


Figura 5.14 Difractograma de la zeolita Z2, saturada con  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Ahí se observa que dentro de los límites del error experimental, la respuesta de la zeolita Z2 es ligeramente mejor que la de la zeolita Z1. También es posible apreciar el efecto de los diferentes tratamientos sobre la eficacia de la zeolita en la separación del  $\text{Pb(II)}$  en experimentos en reactor intermitente. El rendimiento de la zeolita natural se mejoró

ligeramente con el lavado con agua destilada y progresivamente hubo mayores rendimientos con los tratamientos de HCl, NaCl y  $\text{CH}_3\text{I}$ ; para éstos dos últimos se alcanzaron retenciones iguales o superiores al 90%. Aquí también se confirmó la destrucción de la mayor parte de la clinoptilolita contenida en ambas zeolitas con el tratamiento con NaOH, la retención de Pb(II) resultó menor al 40%

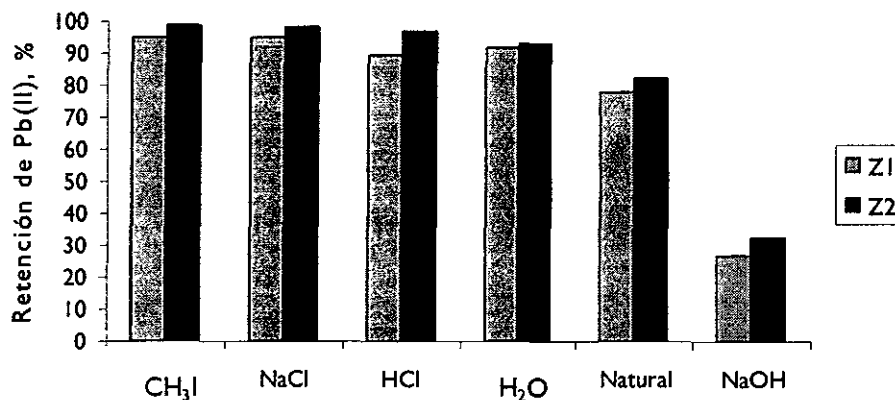


Figura 5.15 Retención de Pb(II) de las zeolitas Z1 y Z2 bajo diferentes tratamientos

### 5.3 Caracterización de la zeolita natural mexicana por microscopía electrónica de barrido

El examen de muestras de zeolita natural mexicana Z2 por microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo empleando las muestras de zeolita natural, como fue recibida del yacimiento y de zeolita homioónica sódica.

De todas las muestras se obtuvieron micrografías a 800 X, 2500 X, 6500 X, en las cuales se observa el material como un sistema de macroporos donde se identifican diferentes estructuras cristalinas. La secuencia de acercamientos de la zeolita natural se muestra en las figuras 5.16, 5.17 y 5.18. La micrografía realizada a 800 X muestra un material mineral heterogéneo; en el acercamiento a 2500 X se pueden distinguir formaciones fibrosas

correspondientes a la mordenita y grupos de cristales embebidos en material arcilloso amorfo. A 6500 X se reveló la naturaleza de esos cristales, los cuales corresponden a la clinoptilolita, de mayor tamaño que las fibras de mordenita; su morfología laminar se insinúa detrás de las fibras de la mordenita.

La serie de observaciones correspondientes a la zeolita homioiónica sódica se presenta en las figuras 5.19, 5.20 y 5.21. En la micrografía realizada a 800 X (figura 5.19) aún se aprecia una heterogeneidad superficial del material, pero en el acercamiento a 2500 X se distingue ya una mayor presencia de cristales mejor definidos que en la zeolita natural a este aumento. La micrografía realizada a 6500 X revela la presencia predominante de los cristales de la clinoptilolita mezclados con cristales de mordenita.

El examen amplio de diferentes partículas en el microscopio electrónico corroboró de forma cualitativa la mayor proporción de clinoptilolita como fase cristalina predominante. También se confirmó visualmente que el acondicionamiento y la homoionización de la zeolita incrementa su cristalinidad superficial (cf. Figuras 5.18 y 5.21)

## 5.4 Propiedades físicas de la zeolita

En esta sección se presentan las características físicas y la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita tipo clinoptilolita, mismas que fueron aplicadas en los subsecuentes estudios experimentales en los reactores intermitentes y continuo, así como en la aplicación del modelo.

### 5.4.1 Densidad aparente, pérdidas por fricción y pérdidas por abrasión

Los resultados de las pruebas de densidad aparente, pérdida por fricción y pérdidas por abrasión realizadas a la zeolita tipo clinoptilolita sin acondicionar se muestran en la tabla 5.14.

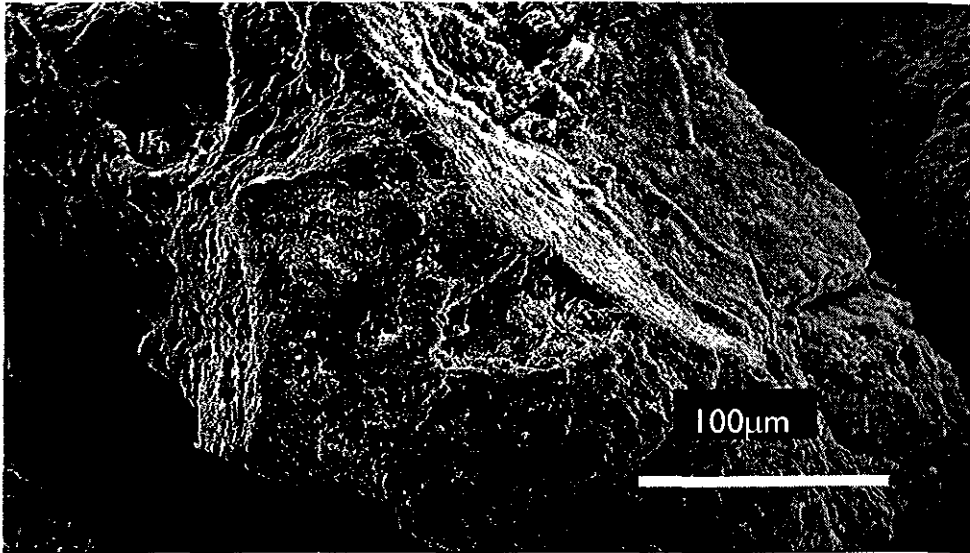


Figura 5.16 Micrografía de la zeolita natural (800 X)

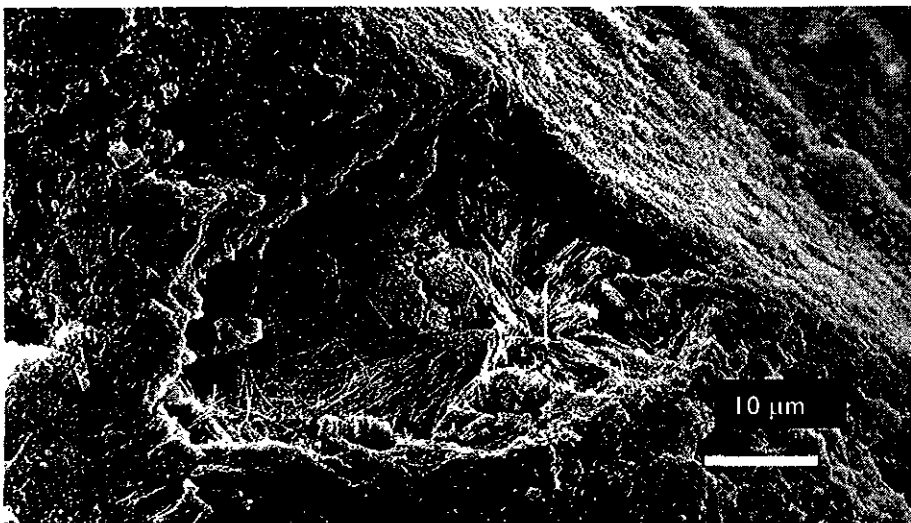


Figura 5.17 Micrografía de la zeolita natural (2500 X)



Figura 5.18 Micrografía de la zeolita natural (6500 X)

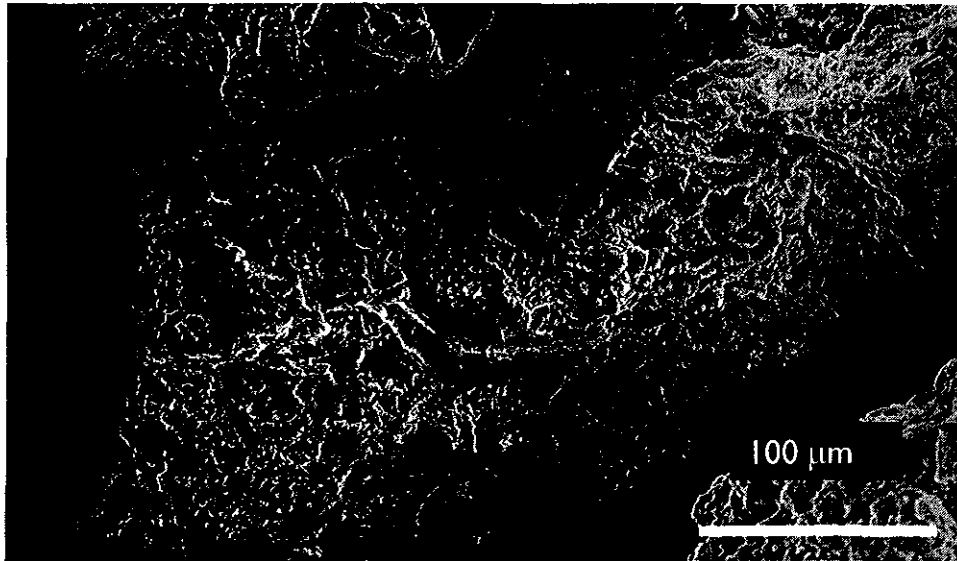


Figura 5.19 Micrografía de la zeolita homoiónica sódica (800 X)

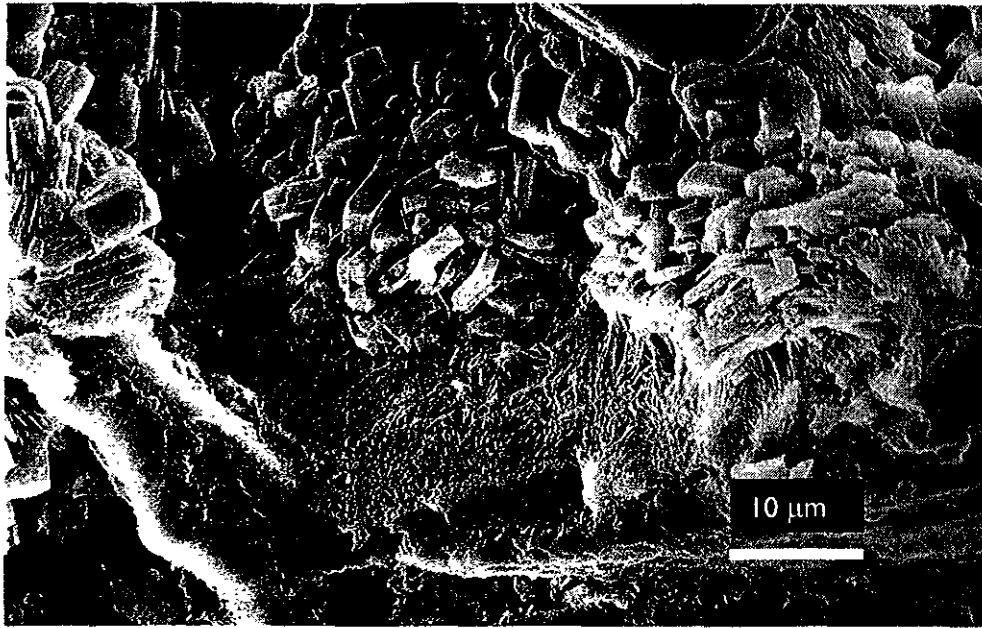


Figura 5.20 Micrografía de la zeolita homoiónica sódica (2500 X)

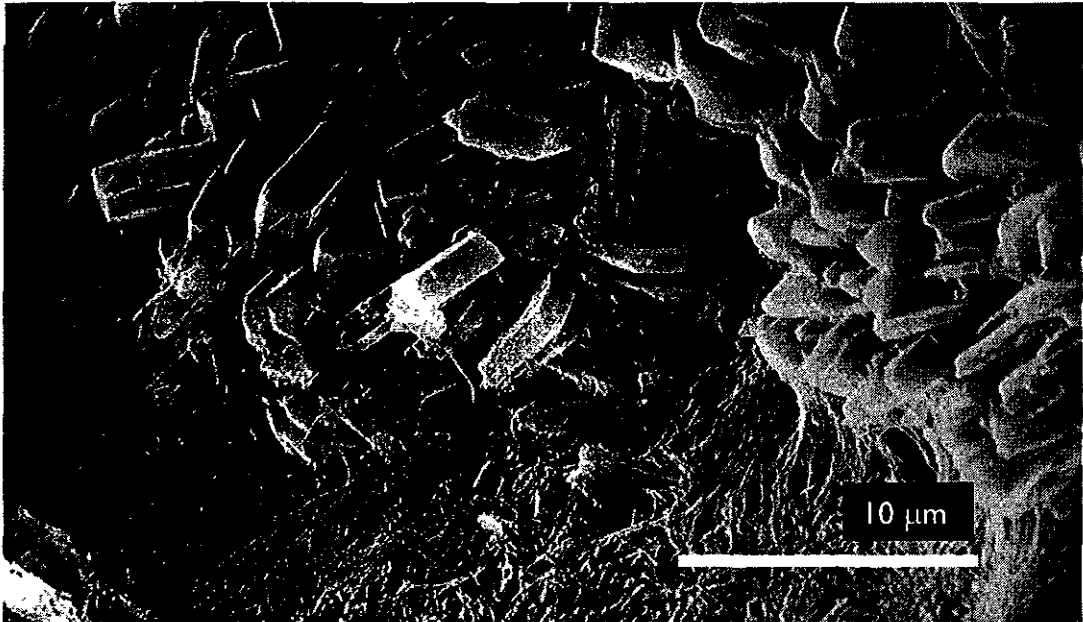


Figura. 5.21 Micrografía de la zeolita homoiónica sódica (6500 X)



Tabla 5.14. Algunas propiedades físicas de la zeolita tipo clinoptilolita

Propiedad	Valor	$\sigma_{n-1}$
Densidad aparente		
Malla +40, -80	0.8294 g de zeolita/mL	0.0101
Malla+30, -40	0.9083 g de zeolita/mL	0.0091
Pérdida por fricción	5.4% (m.s.)	0.177
Pérdida por abrasión	40.2% (m.s.)	2.013

La zeolita bajo estudio cuya densidad aparente es de 0.8294 g /mL para un tamaño de malla +40, -80, solamente presentó una pérdida por fricción del 5.4%, ambas características son adecuadas para trabajar con este material en reactores de lecho fijo, sin embargo, su uso no sería conveniente en operaciones de filtración porque el retrolavado desgastaría una cantidad importante de su masa.

#### 5.4.2 Estabilidad térmica.

Se determinó por gravimetría la estabilidad térmica de la zeolita. A 550°C, se tuvo una pérdida mínima de masa de 0.1%, confirmando al material como muy estable. Esto coincide con reportes para materiales similares (Kesraoui-Ouki, *et al.* 1993).

#### 5.4.3 Capacidad de intercambio catiónico calculada.

Los resultados obtenidos para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la zeolita heteroiónica a homoiónica sódica y de homoiónica sódica a homoiónica amónica, se muestran en la tabla 5.15.

Tabla 5.15. Capacidad de intercambio catiónico calculada.

Zeolita heteroiónica → Zeolita homoiónica sódica		Zeolita homoiónica sódica → zeolita homoiónica amónica	
ion	equivalentes donados meq /g	ion	equivalentes intercambiados meq /g
		Na <sup>+</sup>	1.00
K <sup>+</sup>	1.16	K <sup>+</sup>	0.66
Ca <sup>+2</sup>	2.49	Ca <sup>+2</sup>	1.93
Fe(II)	<0.01	Fe(II)	<0.01
Mg <sup>+2</sup>	<0.01	Mg <sup>+2</sup>	<0.01
CIC calculada	3.65 meq/g	CIC calculada	3.59 meq/g

La zeolita tipo clinoptilolita mostró un desprendimiento de 3.65 meq/L de iones promedio en su forma homoiónica sódica y en su forma amónica el desprendimiento de los iones es similar. Al emplear este método, en el primer paso no era posible conocer si estos iones fueron generados por el intercambio iónico, ya que muchos de los iones extraídos podrían formar parte de la estructura de la matriz o de cristales poco robustos de la zeolita.

Sin embargo la CIC de la zeolita se confirmó al determinarse en el paso de la modificación de la zeolita en su forma sódica a su forma amónica, donde sólo se cuantifican los iones de intercambio y cuyo resultado es equivalente (CIC = 3.59 meq/g de zeolita) dentro de los límites del error experimental ( $p < 0.005$ ).

## 5.5 Estudio de la remoción en equilibrio de metales y fenol con zeolita

En esta sección se presentan los resultados experimentales de la aplicación de la zeolita tipo clinoptilolita para la separación de metales en solución simple y multicomponente con y sin material húmico de fondo, en reactores intermitentes completamente mezclados.

### 5.5.1 Remoción de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) y fenol en soluciones simples en equilibrio.

La figura 5.22 resume los resultados de los experimentos de separación de especies simples en solución. Ahí se observa que el Pb(II) a valores de  $\text{pH} \leq 8$  se removió totalmente después de 18 horas de contacto con la zeolita; sin embargo, cuando el pH es básico (entre 10 y 12) disminuyó su remoción hasta en un 23 % (a  $\text{pH} = 12$ ). En el caso de Cd(II) se intercambiaba en más de 90 % a lo largo de la escala de pH hasta 10 unidades, pero con un valor de  $\text{pH} = 12$  la remoción decae al 50 %. La zeolita tipo clinoptilolita no presentó una afinidad importante por el Cr(VI); su remoción es menor al 25 % en toda la escala de pH. En cuanto al fenol, la remoción máxima (20 %) se observó a  $\text{pH} = 2$ , pero en la mayor parte de la escala fue menor al 10%.

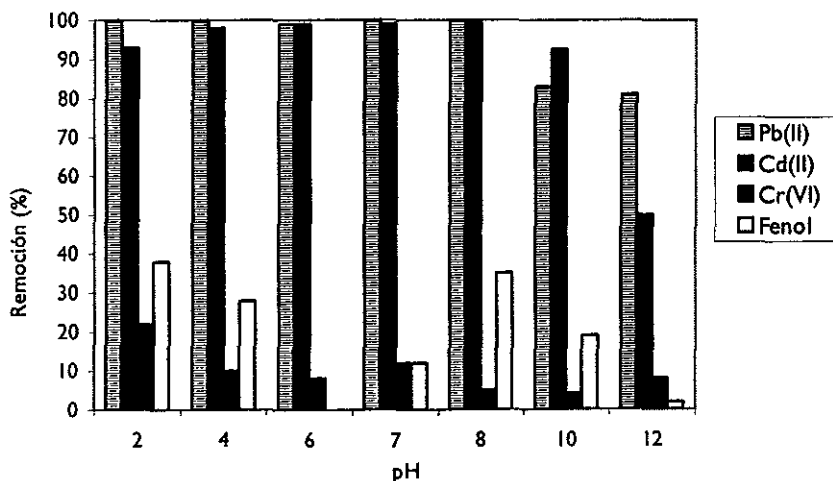


Figura 5.22 Remoción de especies en solución simple a diferentes valores de pH

En general, se observó que el pH de la solución originó un efecto marcado en la eficiencia de remoción de las especies estudiadas. Esto se debe principalmente al efecto que el pH tiene sobre la especiación. La remoción por intercambio iónico con la zeolita natural tipo clinoptilolita es más efectiva con las especies catiónicas. La mejor remoción del plomo fue observada a valores de  $\text{pH} \leq 10$ , para los cuales prevalecen las especies  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Pb}(\text{HCO}_3)^+$  (Tabla 5.16). Cuando el pH es mayor a 10 unidades se pueden formar complejos hidroxilo aniónicos que tienen poca afinidad por la superficie de la zeolita y reducir la eficiencia de remoción. De forma análoga, la remoción del Cd(II) a pH mayores a 10 unidades disminuye por la formación de especies aniónicas.

Tabla 5.16 Especiación de diferentes cationes en agua dulce (Baes y Mesmer, 1976; Cotton y Wilkinson, 1974; Long y Angino, 1977)

pH	Especies predominantes (> 90%) [Segunda especie predominante (<10%)]			
	Cd(II)	Pb(II)	Cr (III) [25°C]	Cr (VI)
< 6	$\text{Cd}^{+2}$ [ $\text{CdHCO}_3^+$ ]	$\text{Pb}^{+2}$ [ $\text{PbHCO}_3^+$ ]	$\text{Cr}^{+3}$ [ $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$ ]	$\text{HCrO}_4^-$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$
7	$\text{Cd}^{+2}$ [ $\text{CdHCO}_3^+$ ]	$\text{Pb}^{+2}$ [ $\text{PbCO}_3$ ]	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$	$\text{CrO}_4^{-2}$
8	$\text{Cd}^{+2}$ [ $\text{CdOH}^+$ ]	$\text{PbCO}_3$ [ $\text{PbOH}^+$ ]	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ [ $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$ ]	$\text{CrO}_4^{-2}$
10	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ [ $\text{CdOH}^+$ ]	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ [ $\text{PbOH}^+$ ]	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [ $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ ]	$\text{CrO}_4^{-2}$
12	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$ $\text{Pb}(\text{OH})_5^-$	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [ $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ ]	$\text{CrO}_4^{-2}$

Nota: Para el Cr (VI) y  $\text{pH}=6$ , la especie  $\text{HCrO}_4^-$  predomina a concentraciones < 10 mM Cr;  
a  $\text{pH} < 0.9$  la especie  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  predomina a concentraciones > 10 mM Cr

La separación del fenol en solución (figura 5.22) presenta una ostensible variabilidad que fluctúa desde eficiencias cercanas al 20 % (pH = 2 y 8), hasta 0 y 2 % de remoción (pH = 6 y 12). Aunque el carácter del fenol es aniónico y deberían observarse remociones menores, las separaciones obtenidas pueden explicarse porque algunas de las fases de la zeolita natural (mordenita y arcillas) y iones como el  $\text{Ca}^{+2}$ , que aún persisten después del imperfecto procedimiento de homionización (tabla 5.8), favorecen su parcial sorción (Yonge y Keinath, 1986).

### 5.5.2 Remoción de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) y fenol en soluciones binarias en equilibrio

En cuanto a la separación de especies en soluciones binarias, la figura 5.23 muestra los resultados de la separación de la zeolita en equilibrio con una solución Pb-Cd. Ahí se observa la preferencia de la zeolita por el Pb(II) en medio ácido y neutro (remoción  $\approx$  100%). En valores de pH básicos (8 a 12) el porcentaje de remoción disminuye notablemente, siendo éste por debajo del 25%. Con respecto a la remoción del Cd(II) estando presente una cantidad equimolar de Pb(II) en solución, el primero se intercambiaba casi en su totalidad (95%) para toda la escala de valores de pH, excepto para el  $\text{pH} \geq 12$ , donde la separación fue sólo de 69%.

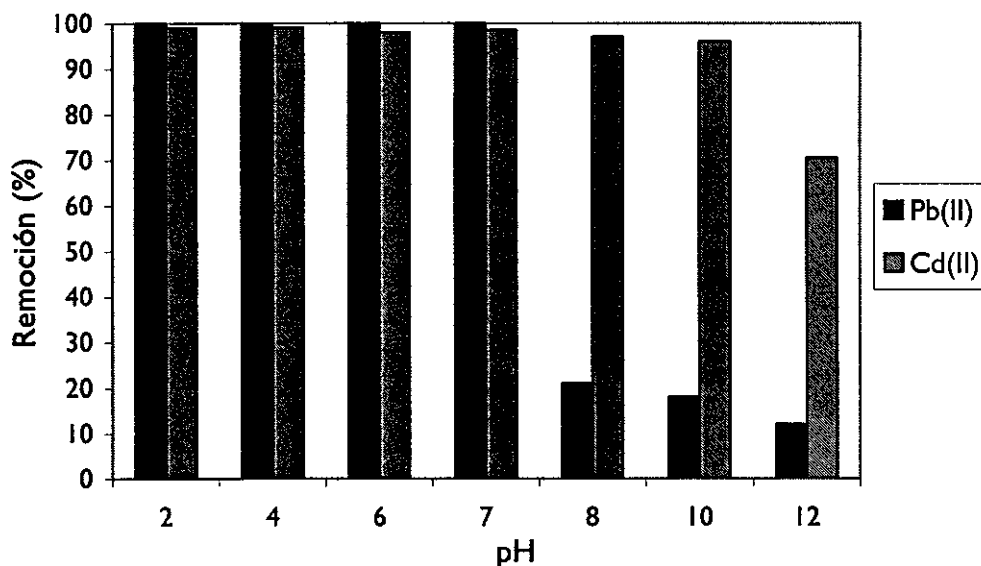


Figura 5.23 Remoción de Cd(II) y Pb(II) en solución binaria con diferentes valores de pH.

En la figura 5.24 se observa la remoción del Pb(II) en solución con Cr(VI), la cual es irregular y no presenta un patrón definido en función del pH. Esto puede obedecer a que el Cr(VI) compite por el plomo para formar complejos aniónicos, que no son retenidos por la zeolita. La presencia del Cr(VI) disminuyó la eficiencia de remoción del Pb(II) en el intervalo ácido del pH, hasta valores tan bajos como el 50% para  $\text{pH} = 4$ . En cuanto al Cr(VI), en toda la escala esta remoción fue menor del 20%, sin mostrar comportamiento favorable en valor de pH alguno, de forma similar a lo ocurrido para este compuesto en solución simple.

Al disminuir el pH, se origina la formación del ion dicromato,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ , que tiene gran afinidad por los iones Pb(II). El mecanismo de esta reacción comprende la adición de un protón al cromato para dar  $[\text{HCrO}_4]^-$ , que luego dimeriza formando el dicromato. Se trata de una reacción de equilibrio lábil en donde se forma el dicromato; sin embargo, si este equilibrio se rompe, por ejemplo al adicionar cationes de cromato, se forman los cromatos y no los dicromatos. De la figura 5.24 se puede inferir que a pH menores de 7 ocurre la formación de dicromato de plomo, lo cual afecta la remoción de plomo.

Se ha reportado que la zeolita tipo clinoptilolita tiene la mayor afinidad por el plomo entre los metales estudiados (Semens y Martin, 1988), sin embargo cuando varían condiciones tales como la combinación con otro metal, como Cd(II) (figura 5.23), la presencia de material húmico (fenol) o un cambio de pH (figura 5.22), esta preferencia se desplaza.

Debido a que el Cr(VI) tiene una tendencia a establecer uniones dobles metal-oxígeno generando un enlace *pi* entre el oxígeno y el metal (Huheey, 1981), se favoreció la formación de aniones  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$  y  $[\text{Cr}_2\text{O}_4]^{2-}$  los cuales no son removidos por la zeolita clinoptilolita, quedando el Cr(VI) atrapado entre los oxígenos, lo que justifica que la clinoptilolita no sea capaz de remover el Cr(VI) en todo el intervalo de la escala de pH (figura 5.22). En contraste, se ha reportado que la clinoptilolita presenta una buena capacidad de remoción de Cr(III), hasta del 100% (Vaca *et al.*, 1997).

En cuanto al comportamiento de la zeolita frente a la solución Pb(II) y Cd(II), donde a un pH > 10 se reduce la sorción del plomo y puesto que el Cd(II) no reacciona en forma apreciable con las bases (Cotton y Wilkinson, 1974) se presume la formación preferente del anión hexaóxhidrilo de plomo,  $[\text{PbOH}_6]^{-2}$ , en el cual el plomo queda rodeado de iones oxhidrilo. Esto daría lugar a que se formen en menor proporción el hidróxido de plomo,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  y el hidróxido de cadmio,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

En las soluciones de Cr(VI) en medio alcalino, este elemento se encuentra como ion cromato,  $[\text{CrO}_4]^{-2}$  tetraédrico. De estas soluciones precipita el cromato insoluble de Pb(II), que aparece en el momento en que se mezcla el hidróxido de plomo con la solución Cr(VI) a un pH entre 8 y 12. Así se puede explicar la disminución en el porcentaje de remoción de plomo (figura 5.24) en la zona de pH mayor de 7

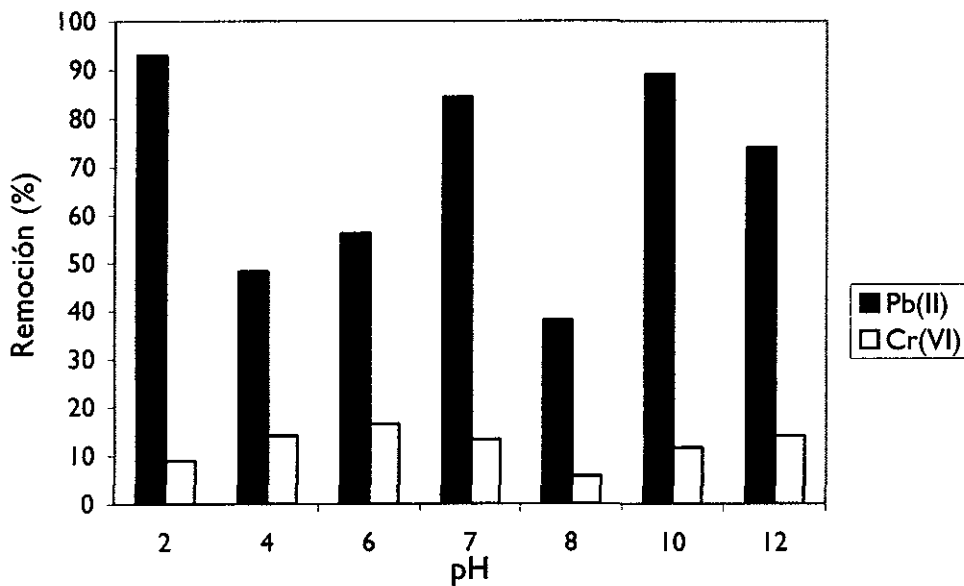


Figura 5.24 Remoción de Pb(II) y Cr(VI) en solución binaria con variación de pH.

Por otro lado, cuando el fenol está presente en soluciones binarias, no es retenido en los sitios de adsorción de la clinoptilolita, y además participa en la formación de complejos orgánicos con el Cd(II) y el Cr(VI).

La figura 5.25 muestra el porcentaje de remoción de Cd(II) en solución con Cr(VI). El Cd se removió casi al 100 % de la solución excepto a pH = 12 donde el porcentaje de remoción sólo alcanzó el 68 %. A este pH predomina el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , cuya precipitación puede explicar la reducción en la remoción del Cd(II) por intercambio iónico. En esa misma figura se muestra el comportamiento del Cr(VI) en solución con Cd(II). Se observa que el pH no tuvo influencia en la remoción del Cr(VI), la cual prácticamente permanece invariable de distintos valores de pH y adquiere notoriedad el bajo porcentaje de separación en la neutralidad (< 1 %).

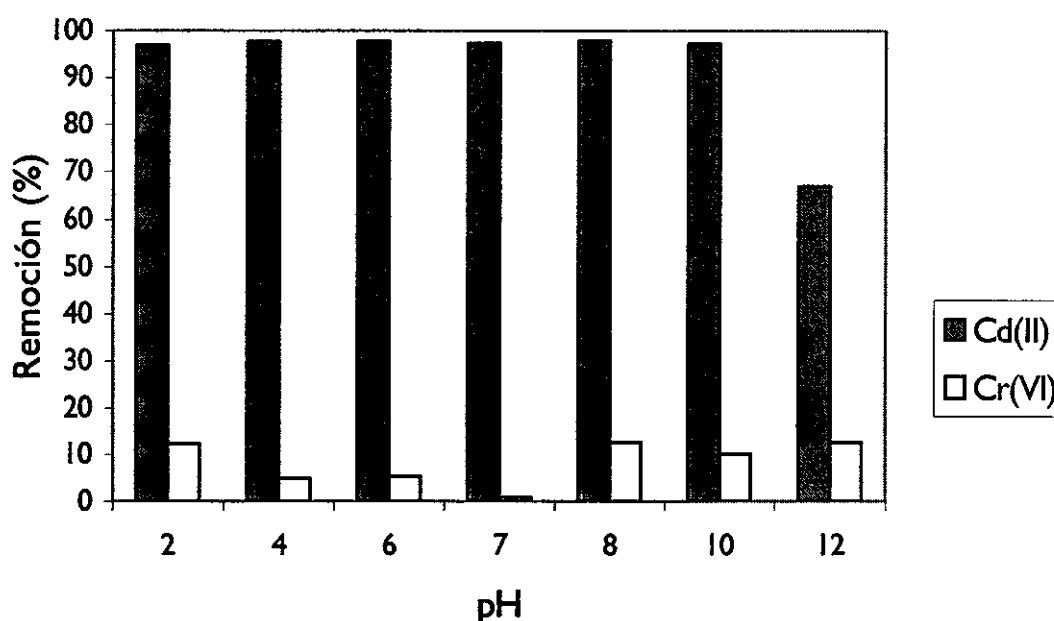


Figura 5.25. Remoción de Cd(II) y Cr(VI) en solución binaria con variación de pH.

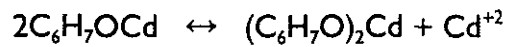
La remoción de Pb(II) en solución con el fenol se observa en la figura 5.26; a pH de 2 a 8 fue superior al 90 %. Sin embargo, a  $\text{pH} > 10$  se observó una disminución desde el 80 % y hasta el 55 %. También se aprecia que el fenol se removió en proporciones menores al 18% y en valores de pH de 2, 8 y 12 no se registró remoción alguna.

La figura 5.27 muestra que el porcentaje de remoción de Cd(II) en solución con fenol fue del orden del 97%. A un  $\text{pH} = 2$  el porcentaje de remoción disminuyó hasta un valor de



34 % y a pH = 12 hasta el 72 %. Aquí también se muestra el comportamiento irregular de la solución de fenol asociado con Cd(II). Se aprecia que a pH de 2, 4 y 8 la remoción por parte de la clinoptilolita superó al 50 %, pero a pH = 6 decreció hasta un 12 %, en tanto que a pH de 7, 10 y 12 no se presentó remoción.

Parte de la reducción de la separación de Pb(II) y Cd(II) en solución con fenol (figuras 5.26 y 5.27), es atribuible a la formación de complejos entre el Cd(II) y el fenol (Cotton y Wilkinson, 1974).



Estos complejos organometálicos no son capaces de penetrar en los canales de intercambio de la zeolita (Breck, 1974).

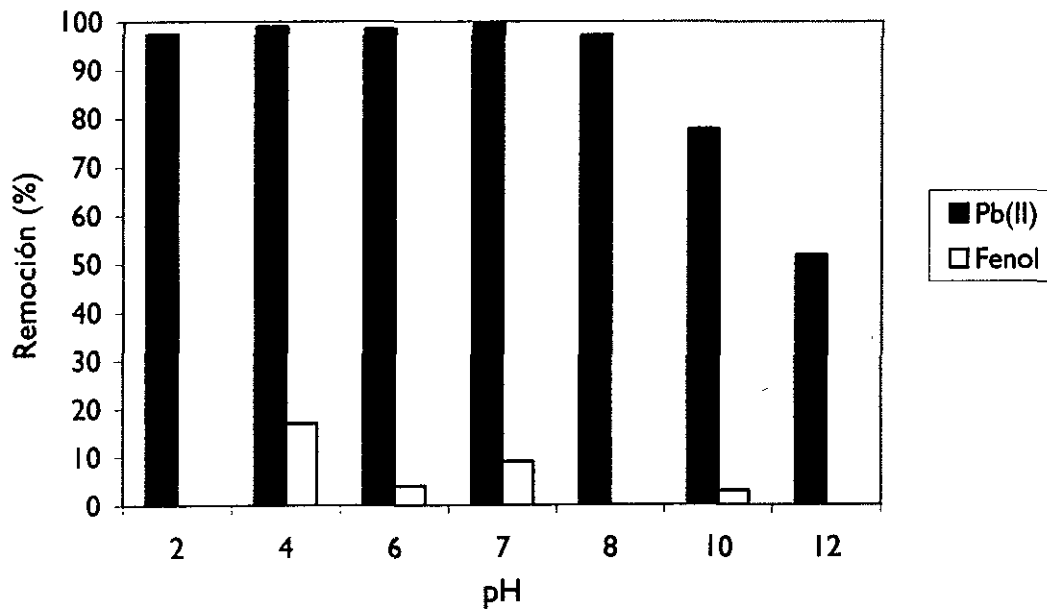


Figura 5.26. Remoción de Pb(II) y fenol en solución binaria en función del pH.

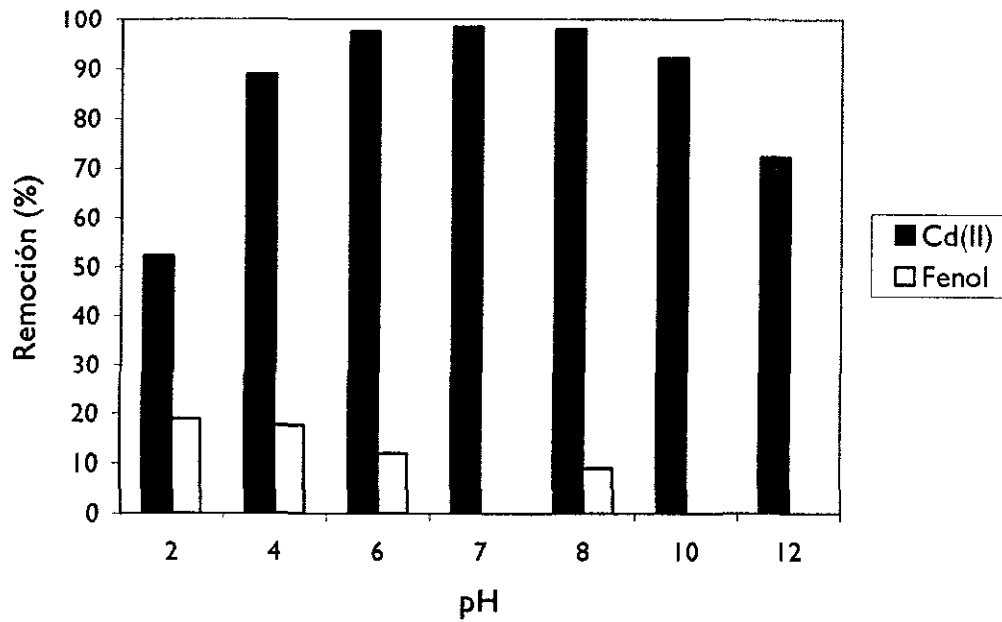


Figura 5.27. Remoción de Cd(II) y fenol en solución binaria con variación de pH.

## 5.6 Intercambio iónico multicomponente en reactor de lecho fijo.

En la figura 5.28 se ilustra la competencia entre el Pb(II) y el Cd(II) por los sitios de intercambio de la zeolita, la cual favoreció al Pb(II). Desde el inicio de la corrida se observó que el cadmio se encontraba presente en el efluente en un 85% de la concentración inicial.

La figura 5.29 resume el comportamiento de la zeolita en la remoción del Pb(II) en soluciones con diferentes composiciones. Se puede observar que la presencia del cadmio no ejerció influencia alguna sobre el rendimiento de la zeolita al remover el Pb(II); sin embargo, al presentarse la triada Cr(VI)-Cd(II)-Pb(II) la remoción tendió a cero, fenómeno que también se observó para el Cd(II) (Figura 5.30). En contraste, la presencia del fenol con la pareja Cd(II)-Pb(II) mejoró apreciablemente (un 28%, en promedio para el Pb(II) y un 9% para el Cd(II)) el rendimiento de la zeolita. Este fenómeno también se observa en el

caso análogo para el Cd(II) (Figura 5.30). Esto contrasta con lo ocurrido en los estudios en reactor intermitente.

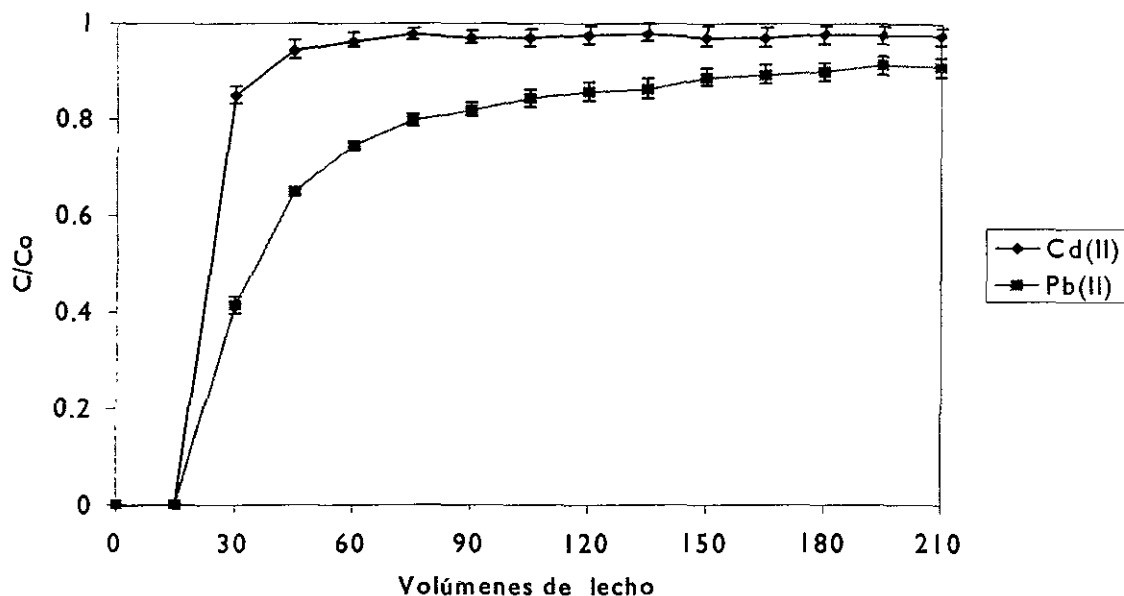


Figura 5.28 Perfiles de remoción de Pb(II) y Cd(II) a partir de un afluente binario en reactor de lecho fijo.

Es importante subrayar que los estudios en reactores intermitentes consideran un largo período de equilibrio (18 horas) en el cual las reacciones antes descritas se llevan a término. Sin embargo, la experimentación en reactores de lecho fijo permite simular con mayor precisión la cinética que ocurre a escala real (Weber y Smith, 1987). Así, las respuestas de la zeolita observadas en este último tipo de experimentos presentan una cinética aún contraria a la discusión precedente. Para los tiempos de contacto de la columna (>10 segundos, en este caso), la competencia por los sitios de intercambio de la columna entre el cadmio y el plomo en solución binaria (intervalo ácido de la escala de pH), es favorecida con mucho para el Pb(II) (figura 5.28) y este fenómeno no se observó en el reactor intermitente (figura 5.22).

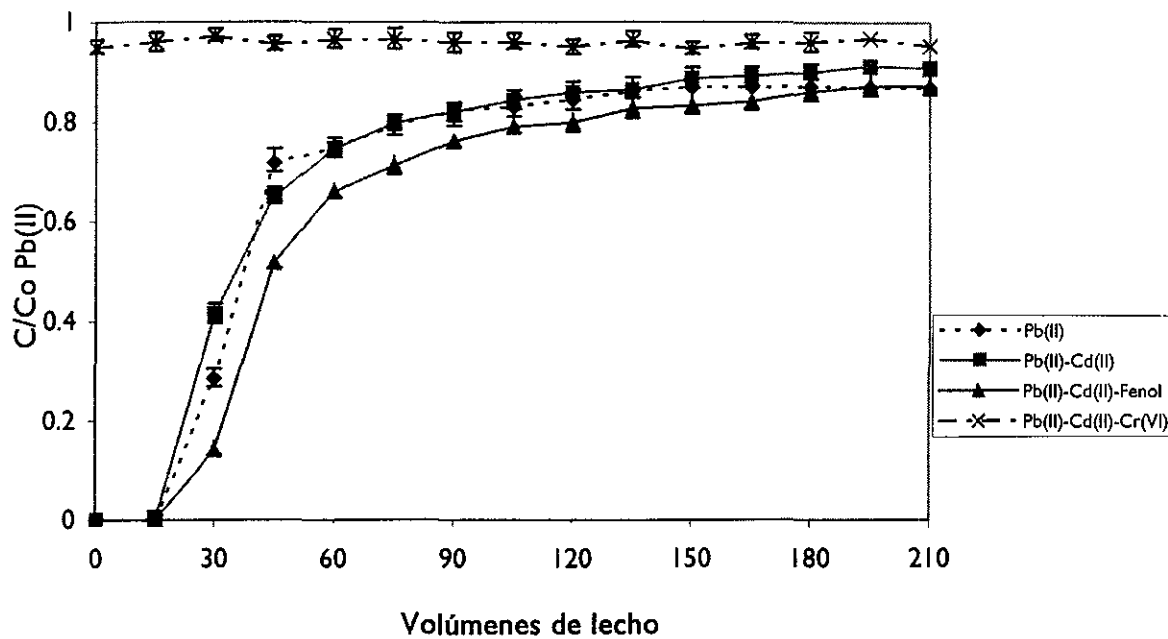


Figura 5.29 Remoción de Pb(II) en reactor de lecho fijo en soluciones de diferente composición

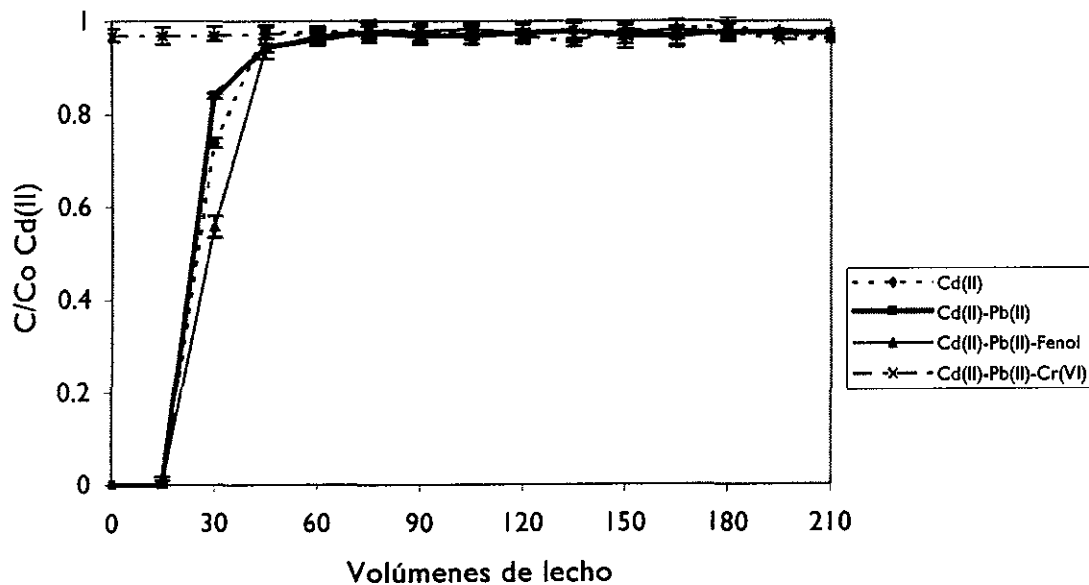


Figura 5.30 Remoción de Cd(II) en reactor de lecho fijo en soluciones de diferente composición.

Por otro lado, la presencia del fenol en la solución binaria Cd(II)-Pb(II), mejora el rendimiento en la separación de ambos cationes (figuras 5.29 y 5.30), posiblemente por la formación de complejos organometálicos de carácter catiónico (Cotton y Wilkinson, 1974).

Al agregar el fenol a la solución de nitrato de plomo en medio ácido, se forman los nitrofenoles orto y para, ya que se empleó ácido nítrico para ajustar el pH, como se observa en la figura 5.31 (Morrison y Boyd, 1984).

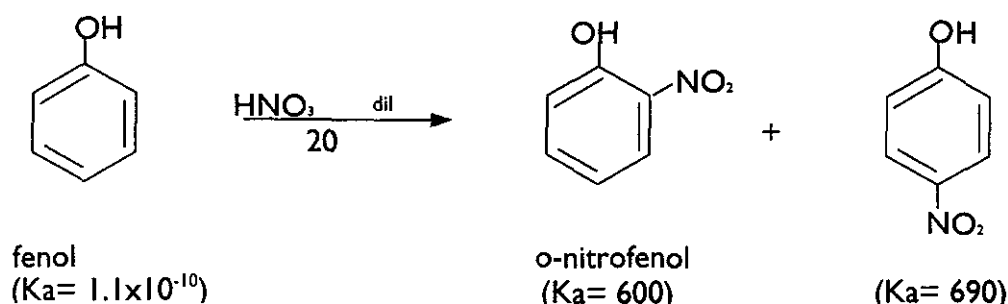


Figura 5.31 Formación de nitrofenoles en medio ácido

La superficie de la zeolita se “protoniza” cuando los nitrofenoles se adhieren a ella debido a los intermediarios oxonio que acentúan la carga positiva del OH, implícita por la resonancia del fenol (Morrison y Boyd, 1984), desplazando sodios y probablemente las trazas de calcio que quedaron después de la homoionización (figura 5.32).

Como el intercambio entre los nitrofenoles y la zeolita se lleva a cabo en medio acuoso, se separa el ion fenóxido de la zeolita por la disociación del fenol en agua cuya acidez es favorecida por el grupo nitro ( $\text{NO}_2$ ) (Solomons, 1981). También se favorece la deslocalización de la carga del fenóxido en todo el anillo y la reacción de la conversión del fenol a su sal porque el  $\text{NO}_2$  atrae electrones

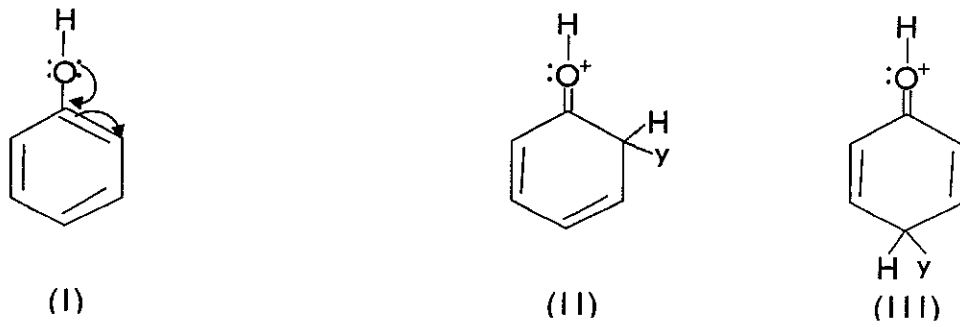


Figura 5.32 Formación de iones oxonio

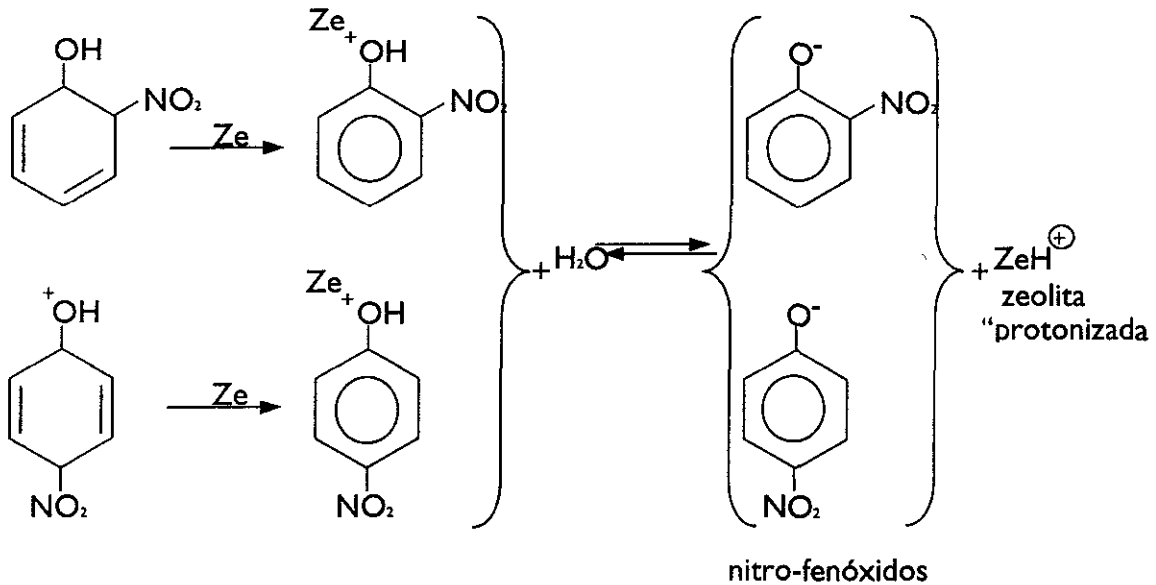


Figura 5.33 "Protonización" de la zeolita

La zeolita se queda con el protón de los nitrofenoles; por la gran labilidad de los protones serán más los sitios probables de intercambio que si solamente existieran sodios, mejorando con ello la sorción del plomo (figura 5.33).

Finalmente como la generación de los nitrofenoles es en bajos porcentajes (40% para o-nitrofenol y 13% para p-nitrofenol), el aumento de sitios activos “fáciles” no es grande (Morrison y Boyd, 1984).

Análogamente, la formación de complejos de Pb(II) y Cd(II) carácter aniónico con el Cr(VI) puede justificar la casi nula remoción de los primeros al constituir la solución multicomponente con estas tres especies.

## 5.7 Modelación de la cinética del intercambio iónico en equilibrio con reactores intermitentes

Para modelar el comportamiento de zeolita en la separación de metales en presencia y ausencia de fenol se determinaron las constantes de la isoterma de Freundlich,  $K$  y  $1/n$ .

En las figuras 5.34 y 5.35 se presentan las isotermas de Freundlich para el Pb(II) y el Cd(II) en solución binaria Pb-Cd y en solución Pb-Cd en presencia de 30 mg/L de fenol. Los coeficientes de dicha isoterma para cada uno de los iones metálicos se presentan en la tabla 5.17. En esta misma tabla se incluyen los valores para ambas especies en presencia de la solución de 30 mg/L de fenol. Ahí se observa que dentro de los límites de confianza del error experimental, en ambos tipos de solución se obtuvieron valores similares de dichos coeficientes. Como se discutió en la sección 5.3 de esta tesis, la asociación de un compuesto con un material húmico está limitada por la velocidad y por tanto era de esperarse que en este tipo de experimento en equilibrio que no habría un efecto significativo en estos valores.

La magnitud del factor de capacidad de Freundlich,  $K$ , indica que la capacidad de la zeolita para separar el Pb(II) es ligeramente mayor que para el Cd(II) y así se establece como la principal serie de competencia por los sitios de intercambio de la zeolita tipo clinoptilolita siguiente: Pb(II)>Cd(II)>>Cr(VI). También se corrobora que la presencia del fenol de

fondo no influye en la capacidad de separación en el equilibrio, para ambos compuestos de interés. En términos muy generales, la pendiente de la isoterma de Freundlich, es un indicador de la energía o intensidad de adsorción (Weber, 1972), y extrapolando este concepto al intercambio iónico se puede hablar de una energía de retención moderadamente mayor para el Pb(II) frente al Cd(II).

Tabla 5.17. Coeficientes de la isoterma de Freundlich para Pb(II) y Cd(II) en solución binaria Pb-Cd y en solución Pb-Cd en presencia de fenol

Catión	Constante		$r^2$
En solución binaria Pb-Cd			
Pb(II)	K	0.129	0.993
	1/n	0.27	
Cd(II)	K	0.098	0.970
	1/n	0.34	
En solución Pb-Cd en presencia de 30 mg/L de fenol			
Pb(II)	K	0.141	0.982
	1/n	0.32	
Cd(II)	K	0.103	0.989
	1/n	0.38	



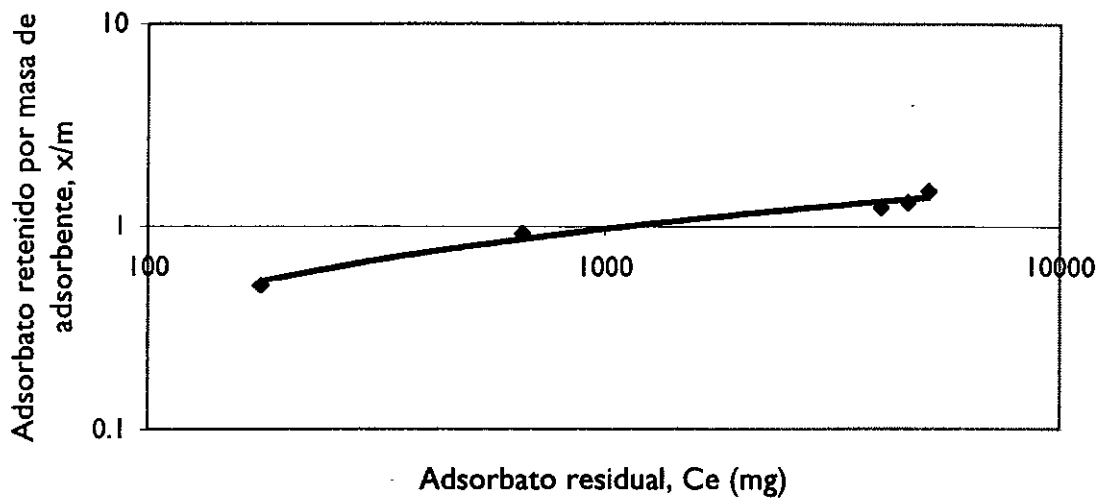


Figura 5.34 Isoterma de Freundlich para Pb(II) en solución binaria Pb-Cd ( $r^2 = 0.993$ )

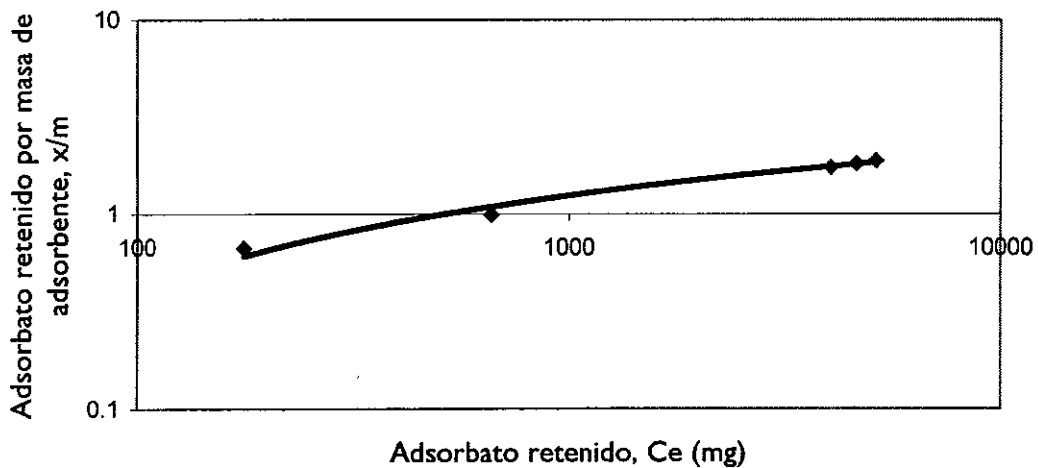


Figura 5.35 Isoterma de Freundlich para Cd(II) en solución binaria Pb-Cd ( $r^2 = 0.97$ )

## 5.8 Modelación de la dinámica de intercambio iónico con reactores de lecho fijo

La técnica del reactor de lecho corto, que se aproxima muy cercanamente a la hidrodinámica de las columnas a escala real, permitió la determinación simultánea de  $k_f$  y  $D_s$ .

Las expresiones matemáticas para predecir el comportamiento del fenómeno de intercambio que se da entre la superficie de la clinoptilolita homoiónica y los cationes de la fase líquida, requieren contar con valores del coeficiente de difusión superficial o difusividad para cada catión en solución simple o multicomponente. Las difusividades calculadas empleando el modelo de difusión homogénea superficial se presentan en la tabla 5.18.

Tabla 5.18. Difusividades del Pb(II) y Cd(II) en mezcla binaria y en presencia de fenol

	Catión	$D_s$ (cm <sup>2</sup> /s)
Solución Pb-Cd	Pb(II)	$2.146 \times 10^{-6}$
	Cd(II)	$1.930 \times 10^{-6}$
Solución Pb-Cd en presencia de fenol	Pb(II)	$2.225 \times 10^{-6}$
	Cd(II)	$1.955 \times 10^{-6}$

La figura 5.36 muestra los datos obtenidos mediante el reactor de lecho fijo y la calibración del modelo homogéneo de difusión para el Pb(II) en solución equimolar con Cd(II) y la presencia de 30 mg/L de fenol. Se hizo la suposición de que el transporte de película es la velocidad que controla el proceso de intercambio, es decir, la transferencia

de masa entre la fase sólida y los cationes existentes en la fase líquida, se lleva a cabo en un pequeño espacio o película interactiva entre las dos fases que es recorrido por los cationes en la unidad de tiempo. Fuera de esta película no existe prácticamente transferencia entre las dos fases involucradas en el proceso. El coeficiente experimental de transferencia de masa o coeficiente de película representa la distancia que los cationes recorren por unidad de tiempo para pasar de la fase líquida a los sitios de la zeolita en la zona donde se lleva a cabo el intercambio entre los sitios activos de la clinoptilolita homoiónica sódica y los cationes Pb(II) y Cd(II).

Los coeficientes de transferencia de masa para soluciones de Pb(II) y Cd(II) en ausencia y presencia de fenol, según ambas técnicas, se presentan en la tabla 5.19. Las calibraciones de  $k_f$  y  $D_s$  reflejan un incremento en las tasas de difusión de película e intraparticular por la presencia del fenol. Se ha demostrado que la naturaleza del soluto y la presencia de especies competitivas pueden impactar las tasas de transferencia de masa controlada por la película, aunque en contraste, en estudios de adsorción multicomponente de contaminantes orgánicos en presencia de material húmico de fondo,  $k_f$  y  $D_s$  generalmente disminuyen (Roberts *et al.*, 1985; Smith y Weber, 1988).

Tabla 5.19. Coeficientes de película experimentales para diferentes especies

Especie	$k_f$ (m/s)	$\sigma_{n-1}$
Pb(II) en solución Pb-Cd	$4.5 \times 10^{-8}$	$3.25 \times 10^{-9}$
Pb(II) en solución Pb-Cd y fenol	$8.7 \times 10^{-8}$	$6.86 \times 10^{-9}$
Cd(II) en solución Pb-Cd	$2.4 \times 10^{-8}$	$3.13 \times 10^{-9}$
Cd(II) en solución Pb-Cd y fenol	$3.1 \times 10^{-8}$	$1.35 \times 10^{-9}$

Los perfiles de predicción del modelo de difusión homogénea se generaron con los parámetros enlistados en la tabla 5.20 y los valores de los coeficientes de transferencia de masa  $K$ ,  $n$ ,  $k_f$  y  $D_s$  generados previamente mediante las pruebas en reactores intermitentes y reactor de lecho fijo.

Tabla 5.20 Propiedades físicas de los componentes para la obtención de perfiles de concentración

Componente (en solución)	Peso molecular (g/mol)	Volumen molar (cm <sup>3</sup> /mol)	Punto normal de ebullición (°C)	Concentración inicial
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.31 × 10 <sup>2</sup>	1.02 × 10 <sup>2</sup>	9.54 × 10 <sup>2</sup>	15.00 (meq/L)
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.08 × 10 <sup>2</sup>	0.99 × 10 <sup>2</sup>	1.32 × 10 <sup>2</sup>	15.00 (meq/L)
Fenol	1.22 × 10 <sup>2</sup>	1.47 × 10 <sup>2</sup>	2.11 × 10 <sup>2</sup>	30.00 (mg/L)

Las figuras 5.36 y 5.37 ilustran los resultados de calibración del modelo de difusión homogénea para el Pb(II) y el Cd(II) en solución binaria Pb-Cd y las figuras 5.38 y 5.39 corresponden a las soluciones análogas en presencia de fenol. En todos los casos, se observa que el modelo genera una predicción adecuada de los datos de separación de los iones metálicos en ausencia y presencia del fenol ( $\chi^2 < 0.05$ ).

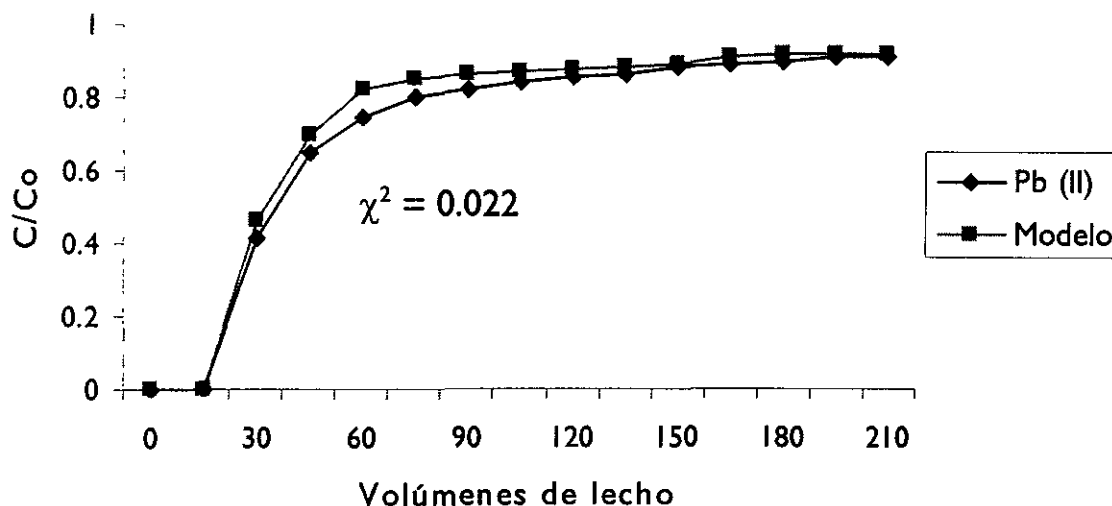


Figura 5.36 Calibración del perfil teórico de concentración de respecto a los datos experimentales para el Pb(II) en la solución Pb-Cd

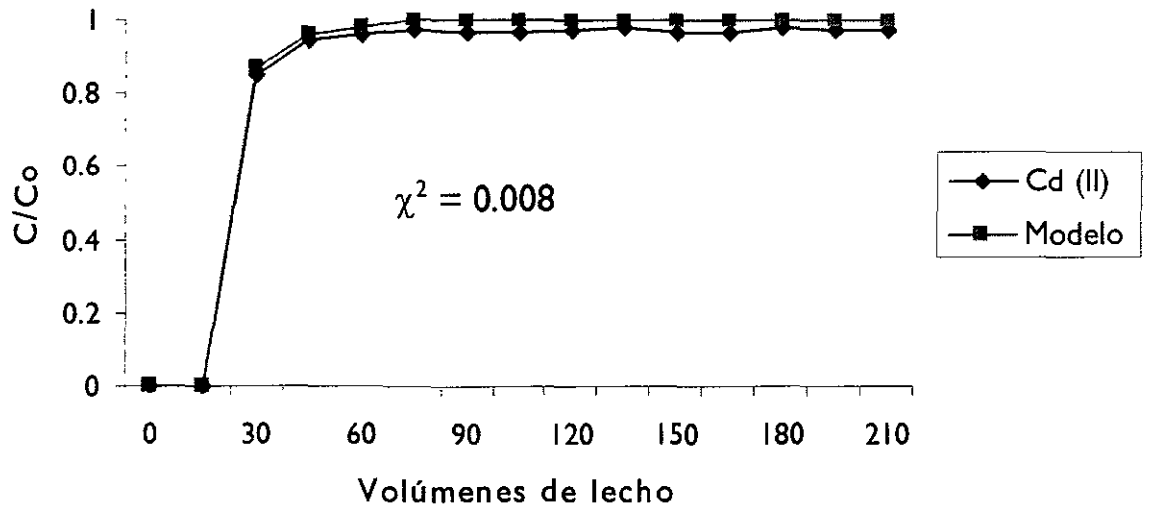


Figura 5.37 Calibración del perfil teórico de concentración de respecto a los datos experimentales para el Cd(II) en la solución Pb-Cd

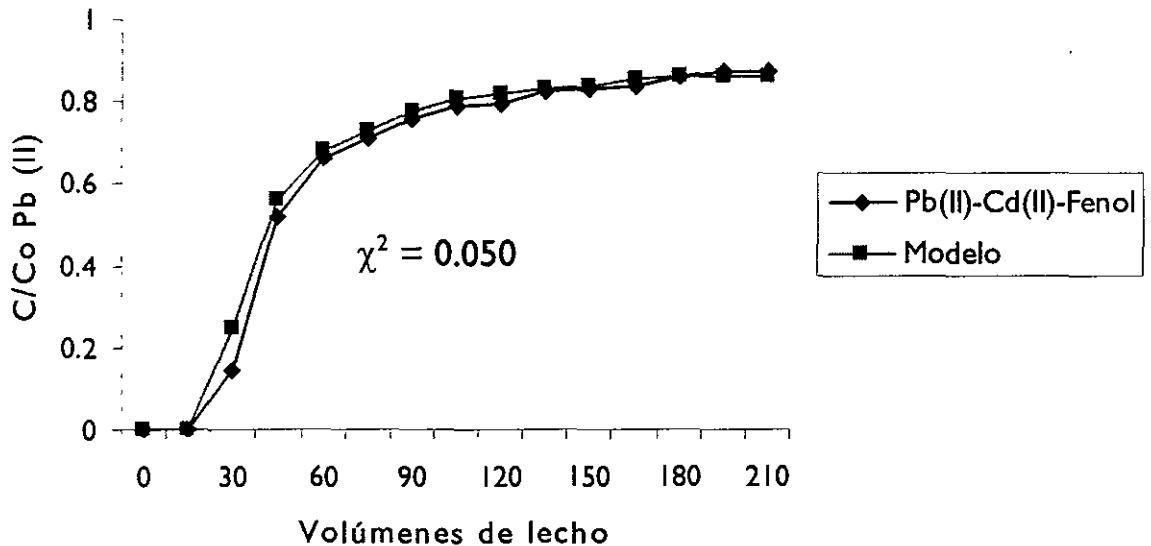


Figura 5.38 Calibración del perfil teórico de concentración de respecto a los datos experimentales para el Cd(II) en la solución Pb-Cd en presencia de fenol

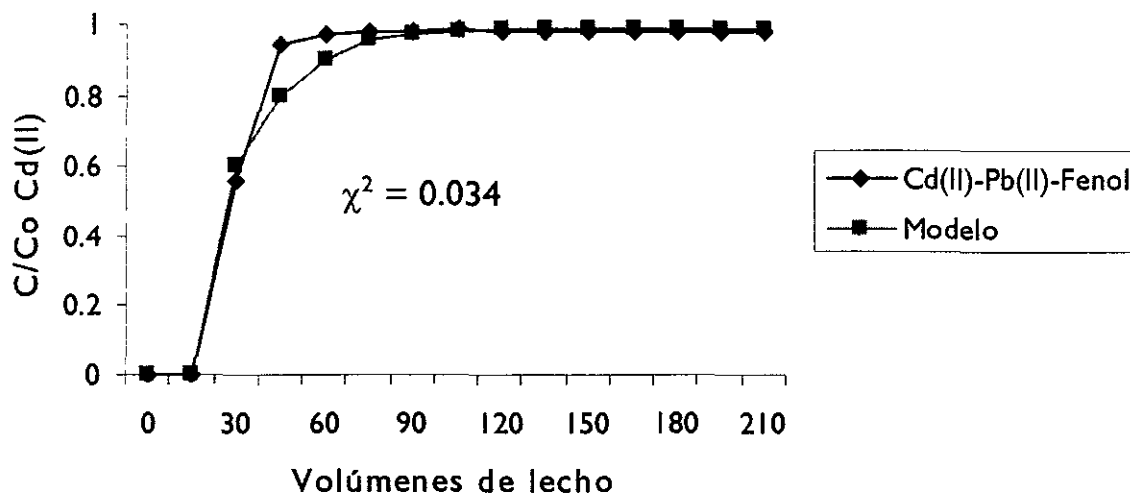


Figura 5.39 Calibración del perfil teórico de concentración respecto a los datos experimentales para el Cd(II) en la solución Pb-Cd en presencia de fenol

La congruencia de los resultados analíticos con los teóricos permitió corroborar las hipótesis fundamentales del modelo homogéneo de difusión para su aplicación al intercambio iónico multicomponente con zeolita natural clinoptilolita. Una suposición primordial es que el modelo considera a la partícula de la zeolita como un sólido homogéneo y que la difusión de los contaminantes puede modelarse mediante una única difusividad de fase sólida (Weber y Smith, 1987). Así mismo, se supone que la tasa de separación de un contaminante por un material microporoso, está controlada por una resistencia al transporte de masa, más que por la reacción de velocidad de intercambio iónico o adsorción.

Típicamente, las partículas de la zeolita tipo clinoptilolita están constituidas por pequeños cristales, aglutinados por materiales amorfos. Si este material fuese considerado como heterogéneo, entonces la cinética del intercambio iónico estaría gobernada por tres diferentes resistencias: la difusión de película del grueso del fluido a la superficie de la partícula; la difusión de los macroporos de la partícula, ubicados en el aglutinante y la difusión de los microporos, que corresponden a los cristales de la clinoptilolita propiamente dichos. La tasa de intercambio global está entonces controlada por el paso que ofrezca la mayor resistencia al transporte de masa. Correspondería por tanto, la

aplicación del modelo heterogéneo de difusión en alguna de sus modalidades, que considerara la determinación de la difusividad de macroporo y la de microporo individualmente (Robinson *et al.*, 1994). Sin embargo, después del acondicionamiento y homoionización de la zeolita tipo clinoptilolita, la superficie de las partículas ofrece un aspecto en el que predominantemente se ven expuestas las fases cristalinas, responsables del intercambio iónico (figura 5.10).

Además, los datos de la isoterma de Freundlich tuvieron un satisfactorio ajuste lineal ( $r^2 > 0.95$  en todos los casos). Este modelo semiempírico reconoce implícitamente la heterogeneidad de la superficie del adsorbato. La utilización de la isoterma de Freundlich es adecuada cuando los valores de la pendiente de las isotermas de componentes múltiples son similares, como en el caso de este estudio (tabla 5.14) (Weber y Smith, 1987). Por ello, y considerando que los macroporos de la zeolita tipo clinoptilolita son lo suficientemente grandes de tal forma que los fenómenos de difusión asociados no son obstaculizados por las paredes del poro, la descripción de la cinética mediante el parámetro global de difusión de superficie  $D_s$  del modelo homogéneo ha producido una apropiada predicción de los perfiles de concentración. Más aún, la influencia del fenol en el retardo del punto de quiebre del perfil de concentración (figuras 5.28 y 5.29) fue descrita adecuadamente por el modelo, porque se trata de un fenómeno transitorio, que ocurre en los cortos tiempos de contacto del reactor de lecho fijo y que se refleja en la magnitud del coeficiente de película,  $k_f$  (tabla 5.19).

De esta forma, aún cuando el modelo posee un sólido desarrollo mecanístico, puede considerarse más bien fenomenológico. Sin embargo, su capacidad para realizar predicciones adecuadas de perfiles de saturación de sistemas multicomponentes con diferentes conjuntos de sustancias orgánicas adsorbidas en carbón activado ha sido demostrada anteriormente (Smith y Weber, 1988). Es una aportación original de esta tesis la validación del empleo del modelo homogéneo de difusión a sistemas multicomponentes de cationes metálicos en presencia de una sustancia orgánica, empleando zeolita natural tipo clinoptilolita.

En la actualidad existe un buen número de modelos de adsorción que podrían considerarse como mecanísticamente más correctos que el modelo de difusión homogénea aquí empleado (v. g., Doong y Yang, 1987; Ruthven, 1984). Sin embargo, aún es poco realista para la mayoría de las aplicaciones de tratamiento de agua y agua residual con mezclas complejas el emplear modelos para el diseño de prototipos a partir de estos principios (Carter y Weber, 1994; Robinson *et al.*, 1994). La descripción y solución numérica de los modelos dinámicos ha alcanzado un elevado nivel de sofisticación y su refinamiento mecanístico y matemático ha rebasado la capacidad para cuantificar adecuadamente todos los parámetros iniciales que requieren. Múltiples intentos por llevarlos a la práctica culminan en el desarrollo de coeficientes empíricos que engloban dichos parámetros, por lo que pierden en cierta medida su rigor mecanístico (Robinson *et al.*, 1991).

## 5.9 Vida útil de la zeolita

Un aspecto importante en la aplicación en campo de la zeolita natural tipo clinoptilolita es la determinación de su vida útil. En la figura 5.40 se presentan los resultados de la remoción de Pb(II) de la zeolita después de su regeneración empleando el método descrito en la sección 4.1.4. En todos los casos, la eficiencia es mayor al 97% y en términos de su capacidad de intercambio catiónico, se puede decir que no ocurre un agotamiento irreversible y por tanto su vida útil no es función directa de su agotamiento químico.

En la misma figura también se incluyen los cálculos de la pérdida acumulada de masa por las fracturas en el material debidas a las condiciones drásticas en que se lleva a cabo el proceso. Mediante una extrapolación lineal de estos resultados ( $r^2 = 0.973$ ) se determinó que después de 28 regeneraciones sucesivas se tendría una pérdida acumulada del 25% de la masa del material.



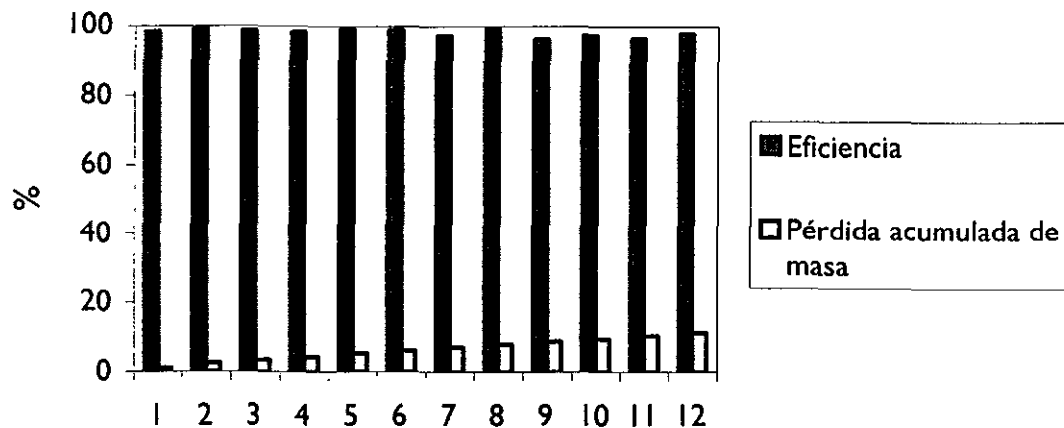


Figura 5.40 Eficiencia de separación de Pb(II) y pérdida acumulada de masa por homoionizaciones sucesivas de la zeolita

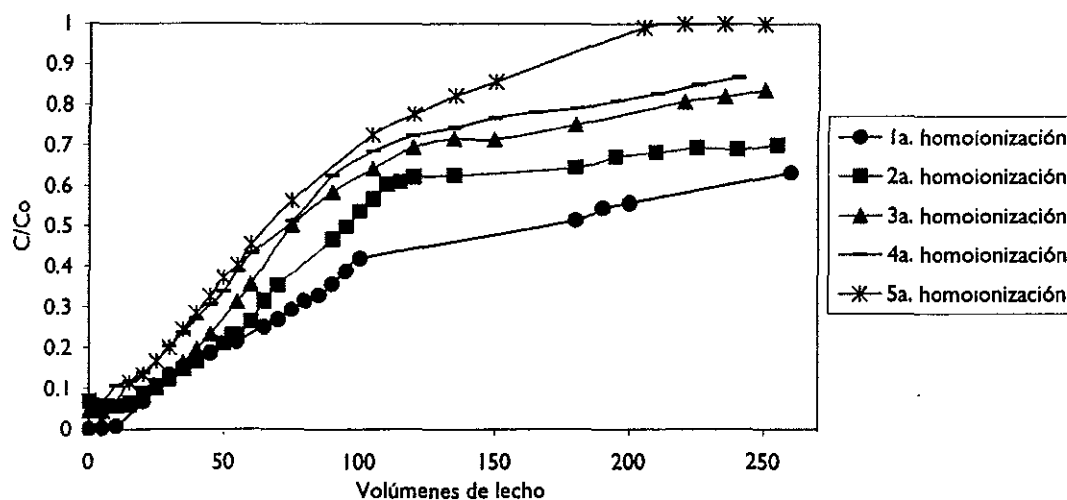


Figura 5.41 Homoionización de la zeolita saturada con Pb(II), mediante un flujo continuo de NaCl IM

La figura 5.41 muestra los resultados de un experimento paralelo en que se buscaba homoionizar la zeolita con un método menos abrasivo. Se hicieron pasar más de 1000 volúmenes de lecho de una solución de NaCl IM, en procesos subsecuentes a la saturación con Pb(II); aunque no hubo una pérdida apreciable de masa, el proceso de

homoionización no resultó adecuado lo que se reflejó en una pérdida gradual muy pronunciada de la capacidad de intercambio de la zeolita (91%, 86%, 82%, 79% y 65% de eficiencia con respecto al 100% de eficiencia de la zeolita homoiónica sódica), por lo que este método ha de descartarse.

En síntesis, la vida útil de la zeolita está en función de sus características de resistencia a la fricción, que no es muy apropiada para el procedimiento de homoionización a alta presión y temperatura y esa resulta una desventaja relativa a considerar en su aplicación a gran escala.

## 5.10 Análisis de sensibilidad del modelo

El modelo de difusión de superficie homogénea fue alimentado con datos de las constantes cinéticas que consideraban un 5% y un 25% de error. Los perfiles de concentración resultantes en este ejercicio se muestran en la figura 5.42. Ahí se puede apreciar que el modelo no es muy sensible a las variaciones dentro de los límites del error experimental ( $p < 0.05$ ) en la determinación de constantes cinéticas y que se mantiene una aceptable correlación relativa a la curva original del modelo ( $\chi^2 < 0.01$ ). Sin embargo, cuando el error es de 25% la correlación ya no es satisfactoria ( $\chi^2 = 0.228$ ). De ahí que la determinación experimental de las constantes cinéticas para cada sistema bajo estudio sea fundamental para mantener un grado aceptable de confiabilidad en los perfiles de concentración que arroja el modelo.

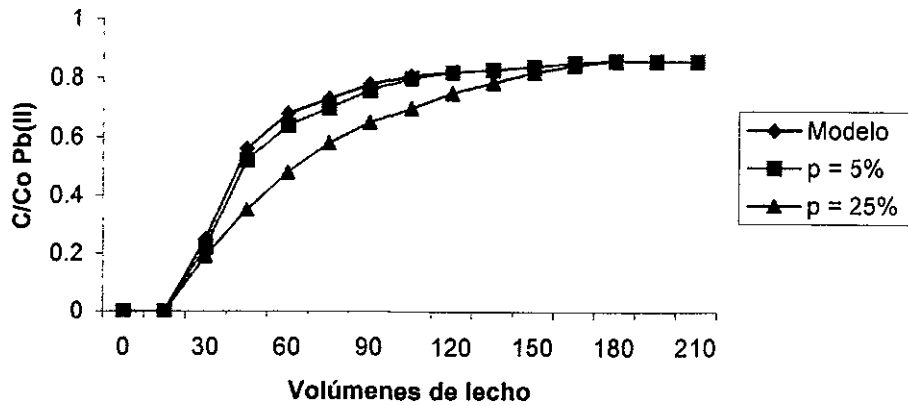


Figura 5.42 Análisis de sensibilidad del modelo de difusión de superficie homogénea

## 5.11 Ejemplo de aplicación práctica del modelo de difusión de superficie homogénea en el diseño de un reactor de lecho fijo a escala real para el intercambio iónico

Con el objeto de ilustrar la aplicación del modelo de difusión de superficie homogénea en el diseño de un reactor de lecho fijo a escala real para el intercambio iónico de una solución Pb-Cd, se empleó una versión beta del programa AdDesignS (Mertz *et al.*, 1998), alimentando los datos presentados en la tabla 5.21, ajustados a valores a escala real. Se señala que los coeficientes cinéticos  $K$ ,  $1/n$ ,  $D_s$  y  $k_d$  corresponden a los valores experimentales hallados en este estudio. El programa, que se maneja en ambiente Windows 95<sup>MR</sup>, arroja resultados gráficos de los perfiles de concentración, la base de datos correspondientes en Excel<sup>MR</sup>, así como un listado de formato propio con los resultados de cada corrida. En la tabla 5.22 se presentan los resultados de una corrida del programa. Así mismo, en la figura 5.43 se presentan los perfiles de saturación de tres corridas consecutivas en las que se varió el valor del caudal del afluente, de 0.04, 0.06 y 0.08 m<sup>3</sup>/s.

Ahí se observa que el programa calcula la altura mínima del lecho fijo, la capacidad total de la zeolita en m<sup>3</sup> de afluente por kg de zeolita y los volúmenes de lecho tratados, para los objetivos de tratamiento definidos por el usuario.

Tabla 5.21 Entrada de datos para el programa AdDesignS (Mertz *et al.*, 1998), en un ejemplo de aplicación a escala real del intercambio iónico multicomponente con zeolita tipo clinoptilolita

<b>Compuesto de interés: nitrato de plomo Pb (II)</b>	
Peso molecular:	331.23 g/mol
Punto de fusión:	954 C
Volumen molar del punto de fusión	1.02 x 10 <sup>2</sup> cm <sup>3</sup> /mol
Concentración inicial	50.00 mg/L
K:	0.129
l/n:	0.27
<b>Datos del lecho</b>	
Longitud del lecho:	1.5 m
Diámetro del lecho:	0.3 m
Masa:	14.2 kg
Flujo de entrada:	0.08 m <sup>3</sup> /s
TCLV:	1.00 min
Temperatura:	15.0 C
Densidad del agua	0.9992 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidad del agua	1.15 x 10 <sup>-2</sup> g/cm s
<b>Propiedades del material</b>	
Nombre:	zeolita tipo clinoptilolita
Densidad aparente:	0.829 g/cm <sup>3</sup>
Radio de partícula:	0.0225 cm
Porosidad:	0.576
Factor de forma:	1.000
<b>Parámetros cinéticos</b>	
K <sub>f</sub>	4.5 x 10 <sup>-8</sup> cm/s
D <sub>s</sub>	2.146 x 10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /s
S <sub>t</sub>	11.11

Tabla 5.22 Salida de datos para el programa AdDesignS (Mertz *et al.*, 1998), en un ejemplo de aplicación a escala real del intercambio iónico multicomponente con zeolita tipo clinoptilolita

Resultados: Pb (II)				
TCLV mínimo:	1.00 min			
Longitud mínima de lecho	15.82 m			
	Días	Volúmenes de lecho tratados	Capacidad de tratamiento (m <sup>3</sup> /kg)	Concentración (mg/L)
5% del influente	45.00	40 200	90.8	2.5
50% del influente	51.3	46 400	103.6	25.0
95% del influente	63.5	57 500	128.3	47.2
Tiempo	45 días			
Volúmenes de lecho tratados	40 700			

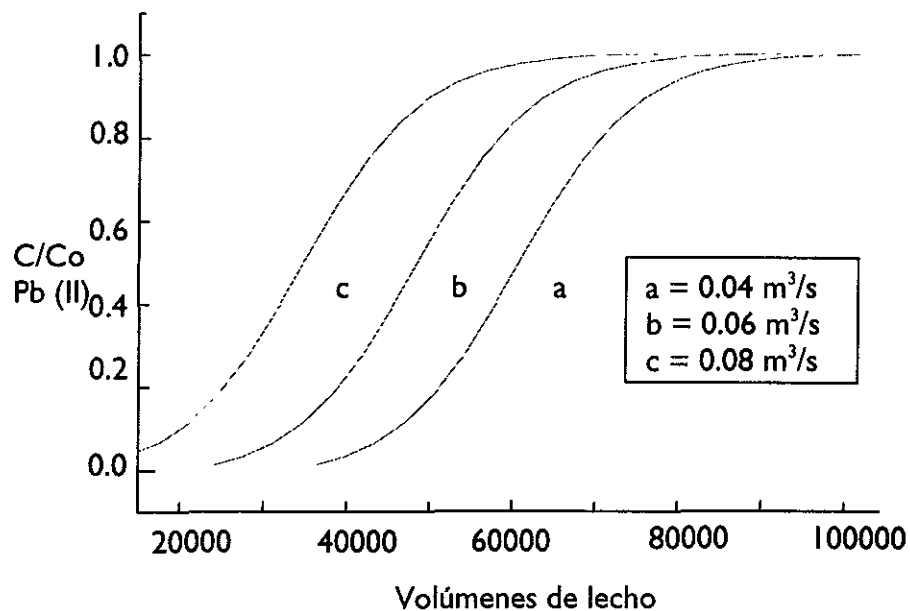


Figura 5.43 Perfiles de remoción de Pb(II) en solución Pb-Cd, considerando diferentes caudales afluentes al reactor de lecho fijo

Se comprobó que el modelo de difusión de superficie homogénea es una herramienta útil para la simulación del proceso de separación de iones metálicos en solución multicomponente, en presencia de materia orgánica. Requiere, sin embargo, de la determinación experimental de los coeficientes de película y de difusión superficial entre el sorbente y el sorbato de interés. Es importante precisar que la influencia tanto de un segundo componente metálico como de la materia orgánica sobre el comportamiento del proceso de separación, solamente se refleja en el valor del coeficiente de película correspondiente, que requiere ser determinado experimentalmente en un reactor de lecho fijo. De aquí que el modelo, a pesar de su relativa complejidad, pudo ser empleado en forma satisfactoria para la simulación multicomponente, objeto de este estudio. Se obtuvieron en todos los casos correlaciones muy precisas ( $\chi^2 < 0.05$ ).

El programa AdDesignS (Mertz *et al.*, 1998), basado en el modelo de difusión de superficie homogénea, posee rutinas que permiten hacer con rapidez la simulación de diferentes condiciones de operación de un sistema de sorción en el cual varían el caudal, la concentración inicial o el tamaño de lecho, por ejemplo, por lo que la extrapolación de los datos experimentales en el laboratorio hacia la escala real es muy rápida y relativamente confiable. Requiere en todo momento, sin embargo, que los coeficientes cinéticos  $K$ ,  $D_s$  y  $k_f$  representen con la mejor aproximación posible las condiciones específicas de reacción entre la solución a tratar y el sorbente, por lo que no es factible prescindir de la experimentación para su aplicación, particularmente cuando se estudian sorbentes de origen natural, cuyas propiedades de sorción son específicas de su composición.

No obstante es interesante señalar que el programa AdDesignS está provisto de un número de bases de datos, que incluyen propiedades físicas de diversos compuestos, propiedades de sorbentes más estudiados (como diferentes carbones activados comerciales), las especificaciones más comunes de manufactura de lechos de sorción, propiedades de equilibrio y propiedades cinéticas. Estas bases de datos facilitan la ejecución de un amplio conjunto de cálculos para el diseño y la predicción del comportamiento de los procesos multicomponentes de sorción.

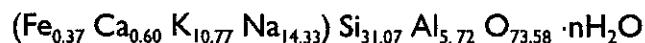
## 6. Conclusiones

### 6.1 Principales conclusiones y confirmación de hipótesis

La zeolita natural tipo clinoptilolita proveniente del yacimiento ubicado en Etna, Oaxaca, tiene un contenido aproximado de 70% de cristales de clinoptilolita. Presenta otras fases cristalinas como la zeolita mordenita, la mica muscovita y el cuarzo.

La zeolita tipo clinoptilolita puede acondicionarse al ser lavada con agua destilada, la cual separa impurezas amorfas y finos del material. En tratamientos posteriores como: a) una solución de HCl 5M, b) una solución de NaCl 1M ó c) un lavado con CH<sub>3</sub>I, se observó una mayor cristalinidad y mejores rendimientos en el intercambio iónico del Pb(II) en solución simple. Un tratamiento con NaOH 5M, subsiguiente al tratamiento con ácido destruyó en gran medida los cristales de clinoptilolita de la zeolita, reduciendo en más de 60% su capacidad de retención del Pb(II).

La composición química de la zeolita tipo clinoptilolita de Etna, en su estado natural puede resumirse como:



Los iones Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Ca<sup>+2</sup> son los principales promotores del intercambio iónico. La capacidad de intercambio iónico calculada de la zeolita homoionizada con Na<sup>+</sup> es de 3.59 meq/g.

La zeolita bajo estudio, con una densidad aparente de 0.8294 mg/L para un tamaño de malla +40, -80, es térmicamente estable, pero muy lábil a la abrasión, lo que redundará en pérdidas significativas de material durante su homoionización a alta presión y temperatura.

La zeolita tipo clinoptilolita tiene un gran potencial para la remoción de Pb(II) y Cd(II) en soluciones simples y combinadas de estas especies. Ambas especies compiten por los sitios de intercambio iónico de la zeolita y esta competencia se hace manifiesta en los valores de difusividad y de capacidad de intercambio catiónico total de la zeolita.

La presencia de material húmico, representado por el fenol, interfiere con el intercambio de cationes en el equilibrio, ya que se presenta una interacción entre los metales y el fenol para formar complejos aniónicos que no son retenidos por la zeolita, lo que disminuye la eficiencia del proceso apreciablemente.

De forma análoga, las reacciones de óxido-reducción en presencia del Cr (VI) compiten por los cationes para formar complejos que no son intercambiados en los sitios activos de la zeolita tipo clinoptilolita.

La precipitación de especies metálicas y la formación de complejos aniónicos son reacciones importantes que ocurren en las soluciones simples y multicomponentes en el intervalo básico de la escala de pH y reducen la eficiencia de intercambio iónico de la zeolita tipo clinoptilolita.

Los estudios de transferencia de masa en reactores intermitentes para el intercambio multicomponente con zeolita natural tipo clinoptilolita permitieron observar las principales reacciones y las relaciones de fase sólida/fase líquida en equilibrio. Se obtuvieron valores de constantes congruentes con la teoría de Freundlich para el Pb(II) y Cd(II) en solución binaria Pb-Cd en ausencia y presencia de fenol de fondo, que indican un fenómeno de intercambio iónico multicapa. Dicho fenómeno puede atribuirse a la heterogeneidad de la superficie de la zeolita.

Sin embargo se demostró que los resultados de estudios en equilibrio no proveen toda la información necesaria para el diseño de reactores a escala real para el intercambio iónico multicomponente. Se requiere la instrumentación de reactores de lecho fijo operando en régimen continuo, porque en éstos se establece una dinámica diferente que obedece a sus



tiempos de contacto cortos, que contrastan con los largos períodos en que se alcanza el equilibrio en reactores intermitentes.

En los estudios en reactor de lecho fijo, se observó que se establece una competencia aproximadamente equimolar entre el Pb(II) y el Cd(II), ligeramente favorecida para el primero, por los sitios de intercambio iónico de la zeolita tipo clinoptilolita. En contraste con los estudios en equilibrio, para el tiempo de contacto del reactor de lecho fijo, la presencia de fenol permite la formación de compuestos intermediarios de carácter catiónico que favorece la eficiencia de remoción de los iones, principalmente el Pb(II). Esto incrementa la capacidad y la velocidad de separación de los iones bajo estudio, en comparación con los valores respectivos observados en agua que no tiene material orgánico de fondo. Estos impactos se reflejan cuantitativamente en los coeficientes de equilibrio (de la isoterma de Freundlich) y cinéticos ( $k_d$  y  $D_s$ ) determinados por la calibración de los datos experimentales a escala laboratorio.

El modelo de difusión de superficie homogénea es una herramienta eficaz para la simulación del proceso de intercambio iónico que se presenta al aplicar la zeolita tipo clinoptilolita mexicana a soluciones Pb-Cd en presencia y ausencia de fenol y sería factible que su aplicación pueda extenderse a soluciones multicomponentes con otros iones de interés, en presencia de material orgánico de fondo. El programa AdDesignS es un instrumento versátil que permite llevar a cabo las simulaciones del modelo de difusión de superficie homogénea para diferentes condiciones del sistema y extrapolar los resultados a escala real.

Se concluyó que la vida útil de la zeolita no está condicionada por la pérdida de capacidad de intercambio catiónico, ya que el proceso es completamente reversible. Sin embargo su aplicación práctica sí está limitada por la pérdida constante de material (aproximadamente 1% de la masa total en el proceso de homoionización y pérdidas hasta del 5% por fricción en flujo turbulento) que requeriría de una reposición continua.

## 6.2 Contribuciones originales

En esta tesis se estudió el papel de la zeolita tipo clinoptilolita en el intercambio iónico de soluciones simples y multicomponentes y la influencia en el proceso de material orgánico de fondo, representado por el fenol.

Hasta la fecha no existían reportes en la literatura sobre la influencia de este tipo de material en el intercambio iónico con zeolita natural aplicado a soluciones con iones metálicos múltiples en presencia de materia orgánica, pues los reportes generalmente se limitan a combinaciones singulares y bien definidas de soluciones en ausencia de compuestos de fondo.

A pesar de que los objetivos del tratamiento de un agua residual puedan estar dirigidos hacia uno o dos compuestos específicos de interés, las interacciones y transformaciones que ocurren entre estos compuestos y otras especies orgánicas e inorgánicas en solución deben consignarse adecuadamente en la especificación y la ingeniería de los sistemas de separación adecuados.

Una contribución importante de esta tesis es que por primera vez se identificó y caracterizó la zeolita natural tipo clinoptilolita en función de las variables físicas y químicas que son de importancia para su aplicación a escala real. Se confirmó la factibilidad de aplicación en el 100% de eficiencia de remoción de iones Pb(II) y Cd(II) en soluciones simples y combinadas, tanto en presencia como en ausencia de fenol de fondo. Con base en los parámetros determinados experimentalmente se validó la aplicación del modelo de difusión de superficie homogénea a través de las constantes cinéticas específicas de las soluciones bajo estudio, para predecir el comportamiento del proceso en remoción multicomponente en ausencia y presencia de fenol.

## 6.3 Desarrollos futuros

Una línea de investigación de interés en el tratamiento de aguas de pozo, residuales y efluentes secundarios, derivada de las principales conclusiones de esta tesis queda abierta. La presencia de materia orgánica de fondo que interactúa con los procesos de separación de los contaminantes prioritarios debe ser caracterizada y consignada en el diseño de los sistemas de tratamiento. Algunas de estas interacciones, como en el caso de la formación de complejos aniónicos que no son separados por la zeolita tipo clinoptilolita, requieren la aplicación de materiales alternos en combinación, como arcillas naturales, de similar abundancia en México, con propiedades aniónicas.

Se ha propuesto también la modificación de la zeolita natural tipo clinoptilolita mediante un tratamiento con compuestos tensoactivos que permiten la separación simultánea de sustancias aniónicas y catiónicas (Bowman *et al.*, 1995). Sería de interés conocer las propiedades de la zeolita modificada frente a diferentes soluciones multicomponentes en presencia de materia orgánica de fondo.

Aunque el modelo aplicado predice satisfactoriamente bien a los sistemas investigados, se requiere una comprensión más amplia de los impactos que otras sustancias orgánicas o húmicas presentes en efluentes secundarios o en aguas superficiales y subterráneas, tienen sobre la transferencia de masa en reactores de lecho fijo de zeolita natural tipo clinoptilolita. De esta forma se podría evaluar la utilidad de extrapolar la metodología a otros sistemas.

## 7. Referencias

- ✓ Ackley, M. W., Yang, R. T., Diffusion in ion-exchange clinoptilolites, *AIChE J.*, Vol. 37, No. 11, 1645-1656, 1991a
- ✓ Ackley, M. W., Yang R. T., Adsorption characteristics of high-exchange clinoptilolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, No. 12, 2523-2530, 1991b
- ✓ Ames, Jr., L. L., The cation sieve properties of clinoptilolite, *Am. Mineral.*, Vol. 45, 689-700, 1960
- ✓ Applegate, L. E., Membrane separation processes, *Chem. Eng.*, Vol. 91, No. 11, 64-89, 1984
- ✓ Baes, Jr., C. F., Mesmer, R. E., "The hydrolysis of cations", *John Wiley & Sons*, 1976
- ✓ Baird, D. C., "Experimentation: An introduction to measurement theory and experiment design", *Prentice-Hall*, 2<sup>a</sup>. ed., 1988
- ✓ Barrer, R. M., "Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves", *Academic Press*, 1978
- ✓ Besoain, E., "Mineralogía de arcillas de suelos", *Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura*, San José, Costa Rica, 1985
- ✓ Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Wat. Res.*, Vol. 18, No.12, 1501-1507, 1984
- ✓ Bosch, P., Schifter, I., "La zeolita. Una piedra que hierve", *Fondo de Cultura Económica*, Cuarta reimpresión, México, 1995
- ✓ Bowman, R. S., Haggerty, G. M., Huddleston, R. G., Neel, D., Flynn, M., Sorption of nonpolar organic compounds, inorganic cations, and inorganic oxyanions by surfactant-modified zeolites, *ACS Symposium Series* , No. 594, 54-64, 1995
- ✓ Breck, D. W., "Zeolite molecular sieves", *Wiley Interscience*, 1974

- ▼ Carland, R. M., Aplan, F. F., Stability and ion exchange capacity of natural sedimentary zeolites in acidic solutions, *ACS Symposium Series No. 368*, Flank, W. H., White, Jr., T. E., eds., Capítulo 18, 292-305, 1988
- ▼ Carland, R. M., Aplan, F. F., Improving the ion exchange capacity of and elution of  $\text{Cu}^{+2}$  from natural sedimentary zeolites, *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol. 12, No. 4, 210-218, 1995a
- ▼ Carland, R. M., Aplan, F. F., Use of natural sedimentary zeolites for metal ion recovery from hydrometallurgical solutions and for the environmental remediation of acid mine drainage, Herbst, J. A., ed., *Proc. XIX International Mineral Processing Congress*, Vol. 4, 95-100, 1995b
- ▼ Carter, M. C., Weber, Jr., W. J., Modeling adsorption of TCE by activated carbon preloaded by background organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 4, 614-623, 1994
- ▼ Cen, P. L., Yang, R. T., Analytic solution for adsorber breakthrough curves with bidisperse sorbents (zeolite), *AIChE J.*, Vol. 32, No. 10, 1635-1641, 1986
- ▼ Conner, J. R., "Chemical fixation and solidification of hazardous wastes", *Van Nostrand Reinhold*, 1990
- ▼ Cotton A., Wilkinson G., "Química inorgánica avanzada". *Ed. Limusa*, México, 1974
- ▼ Crittenden, J. C., Wong, B. W. C., Thacker, W. E., Snoeyink, V. L., Heinrichs, R. L., Mathematical model of sequential loading in fixed-bed adsorbers, *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 52, No. 11, 2780-2795, 1980
- ▼ Crittenden, J. C., Speth, T. F., Hand, D. W., Luft, P., J., Lykins, B., Evaluating multicomponent competitive adsorption in fixed beds, *J. Environ. Eng.*, Vol. 113, No. 6, 1363-1375, 1987
- ▼ Díaz, G. C., "Diccionario de términos mineralógicos y cristalográficos", *Alianza Editorial*, Madrid, 1991
- ▼ Do, D. D., Rice, R. G., Validity of the parabolic profile assumption in adsorption studies, *AIChE J.*, Vol. 32, No.1, 149-154, 1986
- ▼ Doong, S. J., Yang, R. T., Bidisperse pore diffusion model for zeolite pressure swing adsorption, *AIChE J.*, Vol. 33, No.6, 1045-1051, 1987

- ✧ Dyer, A., Enemy, H., Townsend, R. P., The plotting and interpretation of ion-exchange isotherms in zeolite systems, *Sep. Sci. Tech.*, Vol. 16, No. 2, 173-183, 1981
- ✧ Fettig, J., Sontheimer, H., Kinetics of adsorption on activated carbon: I. Single-solute systems, *J. Environ. Eng.*, Vol. 113, No. 4, 764-779, 1987
- ✧ Gagnon, C., Arnac, M., Brindle, J., Sorption interactions between trace metals (Cd and Ni) and phenolic substances on suspended clay minerals, *Wat. Res.*, Vol. 26, No. 8, 1067-1072, 1992
- ✧ Galli, E., Gottardi, G., Mayer, H., Preisinger, A., Passaglia, E., The structure of a potassium-exchanged heulandite at 293, 373 and 593 K, *Acta Cryst.*, Vol. B39, 189-197, 1983
- ✧ Geselbracht, J., Microfiltration/reverse osmosis pilot trials for Livermore, California, Advanced Water Reclamation, 1996 Water Reuse Conference Proceedings, *AWWA*, 187-203, 1996
- ✧ González, A., "Cuotas por descargas de aguas residuales", CONSERVA, Secretaría del Medio Ambiente, Departamento del Distrito Federal, Proyectos, 1996
- ✧ Gottardi, G., Galli, E., "Natural zeolites", *Springer-Verlag*, 1985
- ✧ Groffman, A., Peterson, S., Brookins, D. Removing lead from wastewater using zeolite, *Wat. Environ. Tech.*, 54-59, 1992
- ✧ Hand, D. W., Crittenden, J. C., Thacker, W. E., User-oriented batch reactor solutions to the Homogeneous Surface Diffusion Model, *J. Environ. Eng.*, Vol. 109, No. 1, 82-101, 1983
- ✧ Hand, D. W., Crittenden, J. C., Thacker, W. E., Simplified models for design of fixed-bed adsorption systems, *J. Environ. Eng.*, Vol. 110, No. 2, 440-456, 1984
- ✧ Holman, J. P., "Métodos experimentales para ingenieros", *McGraw Hill*, 2ª. Ed., 1986
- ✧ Huheey, J. E., "Química inorgánica avanzada: principios de estructura y reactividad", 2ª. edición, *HARLA*, 1981
- ✧ Jiménez, B., Filtración, *Instituto de Ingeniería, UNAM*, México, p. 7, 1993

- ✦ Kesraoui-Ouiki, S., Cheeseman, C., Perry, R., Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, *Environ. Sci Technol.*, Vol. 27, No. 6, 1108-1116, 1993
- ✦ Leppert, D. , Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water, *Mining Engineering*, 604-608, 1990
- ✦ Loizidou, M, Townsend, R. P., Exchange of cadmium into the sodium and ammonium forms of the natural zeolites clinoptilolite, mordenite and ferrierite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1911-1916, 1987a
- ✦ Loizidou, M., Townsend, R. P., Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part 2. Lead-sodium and lead-ammonium equilibria, *Zeolites*, Vol. 7, 153-159, 1987b
- ✦ Long, D. T., Angino, E. E., Chemical speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in mixed freshwater, seawater and brine solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 41, 1183-1191, 1977
- ✦ Lukac, P., Foldesova, M., Sorption properties of chemically treated clinoptilolites with respect to Cs and Co, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, Vol. 188, No. 6, 427-437, 1994
- ✦ Malliou, E., Malamis, M., Sakellarides, P. O., Lead and cadmium removal by ion exchange, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 25, No. 1, 133-137, 1992
- ✦ Malliou, E., Loizidou, M., Spyrellis, N. Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite, *Sci. Total Environ.*, Vol. 149, 139-144, 1994
- ✦ Meier, W. M., Olson, D. H. "Atlas of zeolite structure types", *Butterworths*, 2<sup>a</sup>. ed. 1987
- ✦ Mertz, K. A., Gobin, F., Hand, D. W., Hokanson, D. R., Crittenden, J. C., Adsorption Design Software for Windows (AdDesignS™), Manual, Versión 1.0 (Beta), Michigan Technological University, 1998
- ✦ Ming, D. W., Dixon, J. B., Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 35, No. 6, 463-468, 1987
- ✦ Misaelides, P., Godelitsas, A., Charistos, V., Ioannou, D., Charistos, D., Heavy metal uptake by zeoliferous rocks from Metaxades, Thrace, Greece: An exploratory study, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 183, No. 1, 159-166, 1994

- ✧ Misaelides, P., Godelitsas, A., The use of zeoliteferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of cesium from aqueous solution, *Fresenius Envir. Bull.*, Vol. 4, No. 22, 227-231, 1995
- ✧ Mondale, K. D., Mumpton, F. A., Aplan, F. F., Properties and beneficiation of natural sedimentary zeolites, *Process Mineralogy VIII*, Carson, J. T., Vassiliou, A. H., eds., *The Minerals, Metals & Materials Society*, 249-275, 1988
- ✧ Mondale, K. D., Carland, R. M., Aplan, F. F., The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites., *Minerals Engineering*, Vol. 8, No. 4/5, 535-548, 1995
- ✧ Mumpton, F. A., Clinoptilolite redefined, *Am. Mineral.*, Vol. 45, 351-369, 1960
- ✧ Mumpton, F. A., First reported occurrence of zeolites in sedimentary rocks of Mexico, *Am. Mineral.*, Vol. 58, 287-290, 1973
- ✧ NMX-AA-51-1981. Determinación espectrofotométrica de metales. Dirección General de Normas. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, México, 1981
- ✧ OMS, Organización Mundial de la Salud, "Guías para la calidad del agua potable, Vol. I: Recomendaciones", 1995
- ✧ Pavón, T., Briones, R., Ilangovan, K., Evaluación del efecto de la temperatura en la remoción de cadmio, cobre, hierro, níquel, plomo y zinc del agua utilizando zeolita natural tipo clinoptilolita, *X Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, A. C.*, Memorias, 1996
- ✧ Pólyak, K., Hlavay, J., Maixner, J., Surface properties of MnO<sub>2</sub> adsorbent prepared from clinoptilolite-rich tuff from Tokaj, Hungary, en *Natural Zeolites'93*, Ming, W., Mumpton, F. A., eds., *Int. Comm. Natural Zeolites*, 385-395, 1993
- ✧ Radke, C. J., Prausnitz, J. M., Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions, *AIChE J.*, vol. 18, No. 3, 1972
- ✧ Raghavan, N. S., Ruthven, D. M., Dynamic behavior of an adiabatic adsorption column: II Numerical simulation and analysis of experimental data, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 39, No.7/8, 1201-1220, 1984
- ✧ Roberts, P. V., Cornel, P., Summers, R. S., External mass-transfer rate in fixed-bed adsorption, *J. Environ. Eng.*, Vol. 111, No. 6, 891-905, 1985



- ▾ Robinson, S. M., Arnold, W. D., Byers, C. H., Multicomponent ion-exchange equilibria in chabazite zeolite , *ACS Symposium Series*, No. 468, 133-152, 1991
- ▾ Robinson, S. M., Arnold, W. D., Byers, C. H., Mass-transfer mechanisms for zeolite ion exchange in wastewater treatment, *AIChE J.*, Vol. 40, No. 12, 2045-2054, 1994
- ▾ Ruthven, D. M., "Principles of adsorption and adsorption processes", *John Wiley & Sons*, 1984
- ▾ Schaller, W. T., The mordenite-ptilolite group; clinoptilolite, a new species, *Am. Mineral.*, Vol. 17, 128-134, 1932
- ▾ Schnoor, J. L., "Phytoremediation", TE-97-01, *Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center*, Pittsburg, PA., 1997
- ▾ Semmens, M. J., Martin, W. P., The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions, *Wat. Res.*, Vol. 22, No. 5, 537-542, 1988
- ▾ Sengupta, A. K.; Clifford, D., Important process variables in chromate ion exchange, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 20, 149-55, 1986
- ▾ Smith E. H., Weber, Jr., W. J., Modeling activated carbon adsorption of target organic compounds from leachate-contaminated groundwaters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, No. 3, 313-321, 1988
- ▾ Smith, E. H., Weber, Jr., W. J., Evaluation of mass transfer parameters for adsorption of organic compounds from complex organic matrices, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 23, No. 6, 713-722, 1989
- ▾ Smyth, J. R., Spaid, A. T., Bish, D. L., Crystal structures of a natural and a Cs-exchanged clinoptilolite, *Am. mineral.*, vol. 75, 522-528, 1990
- ▾ Stefanova, I., Djurova, E., Gradev, G., Sorption of zinc and cadmium on zeolite rocks, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 128, No. 5, 367-375, 1988
- ▾ Steimle R., In Situ Remediation Technology Status Report: Treatment Walls, *EPA 542-K-94-004*, 1995
- ▾ Thacker, W. E., Crittenden, J. C., Snoeyink, V. L., Modeling of adsorber performance: variable influent concentration and comparison of adsorbents, *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 56, No. 3, 1984

- † Vaca, M., Jiménez , B., Bosch, P., Effect of phenol on heavy metals uptake by clinoptilolite from Etna, Mexico, *Zeolite '97 , 5<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*, Nápoles, 1997
- † Vaca, M., Gehr, R., Jiménez , B., Bosch, P., Sorption capacity of lead in Mexican zeolite modified by NaOH, HCl, CH<sub>3</sub>I, and NaCl, *Wat. Res.*, en revisión, 1998
- † Ward, R. L., McKague, H. L., Clinoptilolite and heulandite structural differences as revealed by multinuclear nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, No. 4, 1232-1237, 1994
- † Weber, Jr., W. J., "Physicochemical processes for water quality control", ", *John Wiley & Sons*, 1972.
- † Weber, Jr., W. J., Smith, E. H., Simulation and design models for adsorption processes, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 21, No. 11, 1040-1050, 1987
- † Yen, C., Singer, P. C., Competitive adsorption of phenols on activated carbon, *J. Environ. Eng.*, Vol. 110, No. 5, 976-989, 1984
- † Yonge, D. R., Keinath, T. M., The effects of non-ideal competition on multi-component adsorption equilibria, *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 58, No. 1, 77-81, 1986
- † Yu, Q., Wang, N. H. L., Multicomponent interference phenomena in ion exchange columns, *Sep. Purification Met.*, Vol. 15, No. 2, 127-158, 1986
- † Zamzow, M. J., Murphy, J. E., Removal of metal cations from water using zeolites, *Sep. Sci. Tech.*, Vol. 27, No. 14, 1969-1984, 1992

## Anexo A

Tabla A1: Número de Stanton mínimo

Parámetro exponencial de la isoterma de Freundlich $1/n$ (1)	(A) Número de Stanton mínimo requerido para lograr la condición de patrón constante en función de Bi para diferentes valores de $1/n$				(B) Número de Stanton Mínimo requerido para ubicarse dentro del 10% del patrón constante			
	Ecuación empírica		$St_{min} = A_0 (Bi) + A_1$		Ecuación empírica		$St_{min} = B_0 (Bi) + B_1$	
	$0.5 \leq Bi \leq 10$		$10 \leq Bi \leq \infty$		$0.5 \leq Bi \leq 10$		$10 \leq Bi \leq \infty$	
	$A_0$ (2)	$A_1$ (3)	$A_0$ (4)	$A_1$ (5)	$B_0$ (6)	$B_1$ (7)	$B_0$ (8)	$B_1$ (9)
0.05	$2.10526 \times 10^{-2}$	1.98947	0.22	–	$1.05263 \times 10^{-2}$	1.38474	$1.278 \times 10^{-1}$	0.22
0.10	$2.10526 \times 10^{-2}$	2.18947	0.24	–	$3.15789 \times 10^{-2}$	1.38421	$1.367 \times 10^{-1}$	0.33
0.20	$4.21053 \times 10^{-2}$	2.37895	0.28	–	$6.31578 \times 10^{-2}$	1.36842	$1.625 \times 10^{-1}$	0.38
0.30	$1.05263 \times 10^{-1}$	2.54737	0.36	–	$9.47368 \times 10^{-2}$	1.35263	$1.80 \times 10^{-1}$	0.50
0.40	$2.31579 \times 10^{-1}$	2.68421	0.50	–	$1.68421 \times 10^{-1}$	1.41579	$2.475 \times 10^{-1}$	0.63
0.50	$5.26316 \times 10^{-1}$	2.73648	0.80	–	$2.78947 \times 10^{-1}$	1.46053	$3.438 \times 10^{-1}$	0.81
0.60	$1.15789 \times 10^0$	3.42105	1.50	–	$4.52631 \times 10^{-1}$	1.97368	$5.056 \times 10^{-1}$	1.40
0.70	$1.78947 \times 10^0$	7.10526	2.50	–	$6.84211 \times 10^{-1}$	3.65789	$7.722 \times 10^{-1}$	2.80
0.80	$3.68421 \times 10^0$	13.1579	5.00	–	$1.21053 \times 10^0$	5.89474	$1.355 \times 10^0$	4.40
0.90	$6.31579 \times 10^0$	56.8421	12.00	–	$2.84211 \times 10^0$	15.5789	$3.122 \times 10^0$	12.80

Tabla A2. Solución del modelo de difusión de superficie homogénea para un reactor de lecho fijo

$$T(\text{Bi}, 1/n, \text{St}_{\min}) = f(C/C_0)$$

Parámetro exponencial de la isoterma de Freundlich $1/n$ (1)	Número de Biot Bi (2)	Ecuación empírica					Ecuaciones válidas para valores de $C/C_0$ entre los límites siguientes	
		$A_0$ (3)	$A_1$ (4)	$A_2$ (5)	$A_3$ (6)	$A_4$ (7)	Inferior (8)	Superior (9)
0.05	0.5	-5.447214	6.598598	0.026569	0.019384	20.450470	0.01	0.99
0.05	2.0	-5.465811	6.592484	0.02529	0.004988	0.503250	0.01	0.99
0.05	4.0	-5.531144	6.584935	0.023580	0.009019	0.273076	0.02	0.99
0.05	6.0	-5.606508	6.582188	0.022088	0.013126	0.214246	0.02	0.99
0.05	8.0	-5.606500	6.504701	0.020872	0.017083	0.189537	0.02	0.99
0.05	10.0	-5.664173	6.456597	0.018157	0.019935	0.149314	0.02	0.98
0.05	14.0	-0.662780	1.411252	0.060709	0.020229	0.143293	0.02	0.99
0.05	25.0	-0.662783	1.350940	0.031070	0.020350	0.129998	0.01	0.99
0.05	$\geq 100.0$	0.665879	0.711310	2.987309	0.016783	0.361023	0.01	0.99
0.10	0.5	-1.919873	3.055368	0.055488	0.024284	15.311766	0.02	0.99
0.10	2.0	-2.278950	3.393925	0.046838	0.004751	0.384675	0.02	0.99
0.10	4.0	-2.337178	3.379926	0.043994	0.008650	0.243412	0.02	0.99
0.10	6.0	-2.407407	3.374131	0.041322	0.012552	0.0196565	0.02	0.99
0.10	8.0	-2.477819	3.370954	0.038993	0.016275	0.176437	0.02	0.99
0.10	10.0	-2.566414	3.370950	0.035003	0.019383	0.150788	0.02	0.98

0.10	16.0	-2.567201	3.306341	0.020940	0.019483	0.136813	0.01	0.98
0.10	30.0	-2.568618	3.241783	0.009595	0.019610	0.121746	0.01	0.98
0.10	≥100.0	-2.568360	3.191482	0.001555	0.019682	0.110113	0.01	0.98
0.20	0.5	-1.441000	2.5690000	0.060920	0.002333	0.371100	0.01	0.99
0.20	2.0	-1.474313	2.558300	0.058480	0.005026	0.241265	0.01	0.99
0.20	4.0	-1.506696	2.519259	0.055525	0.08797	0.187510	0.01	0.99
0.20	6.0	-1.035395	1.983018	0.069283	0.012302	0.167924	0.01	0.99
0.20	8.0	-0.169192	1.077521	0.144879	0.015500	0.168083	0.02	0.99
0.20	10.0	-1.402932	2.188339	0.052191	0.018422	0.133574	0.01	0.98
0.20	13.0	-1.369220	2.118545	0.039492	0.018453	0.127565	0.01	0.98
0.20	25.0	-1.514159	2.209450	0.017937	0.018510	0.118517	0.01	0.99
0.20	≥100.0	0.680346	0.649006	2.570086	0.014947	0.369818	0.01	0.99
0.30	0.5	-1.758696	2.846576	0.049530	0.003022	0.156816	0.01	0.99
0.30	2.0	-1.657862	2.688895	0.048409	0.005612	0.140937	0.01	0.99
0.30	4.0	-0.565664	1.537833	0.084451	0.008808	0.139086	0.01	0.99
0.30	6.0	-0.197077	1.118564	0.117894	0.011527	0.135874	0.01	0.99
0.30	8.0	-0.197070	1.069216	0.119760	0.013925	0.132691	0.01	0.99
0.30	10.0	-0.173358	1.000000	0.120311	0.015940	0.133973	0.01	0.99
0.30	15.0	-0.173350	0.919411	0.071768	0.014156	0.086270	0.01	0.98
0.30	35.0	0.666471	0.484570	1.719440	0.013444	0.259545	0.02	0.99
0.30	≥100.0	0.696161	0.516951	2.054587	0.012961	0.303218	0.01	0.99
0.40	0.5	-0.534251	1.603834	0.094055	0.004141	0.137797	0.01	0.99
0.40	2.0	-0.166270	1.190897	0.0122280	0.006261	0.134278	0.01	0.99
0.40	4.0	-0.166270	1.131946	0.115513	0.008634	0.126813	0.01	0.99
0.40	9.0	0.491912	0.491833	0.487414	0.011371	0.147747	0.02	0.98
0.40	12.0	0.564119	0.419196	0.639819	0.011543	0.149005	0.02	0.99
0.40	15.0	0.640669	0.432466	1.048056	0.011616	0.212726	0.02	0.99
0.40	25.0	0.672353	0.397007	1.153169	0.011280	0.216883	0.01	0.99
0.40	≥100.0	0.741435	0.448054	1.929879	0.010152	0.306448	0.01	0.99
0.50	0.5	-0.040800	1.099652	0.158995	0.005467	0.139116	0.01	0.99

0.50	4.0	-0.040800	0.0982757	0.111618	0.008072	0.111404	0.01	0.99
0.50	10.0	0.094602	0.754878	0.092069	0.009877	0.090763	0.01	0.99
0.50	14.0	0.023000	0.802068	0.057545	0.009662	0.084532	0.01	0.99
0.50	25.0	0.023000	0.793673	0.039324	0.009326	0.082751	0.01	0.99
0.50	≥100.0	0.529213	0.291801	0.082428	0.008317	0.075461	0.01	0.99
0.60	0.5	0.352536	0.692114	0.263134	0.005482	0.121775	0.01	0.99
0.60	2.0	0.521979	0.504220	0.327290	0.005612	0.128679	0.01	0.99
0.60	6.0	0.676253	0.334583	0.482297	0.005898	0.138946	0.01	0.99
0.60	14.0	0.769531	0.259497	0.774068	0.005600	0.165513	0.01	0.99
0.60	50.0	0.849057	0.215799	1.343183	0.004725	0.223759	0.01	0.99
0.60	≥100.0	0.831231	0.227304	1.174756	0.004961	0.212109	0.01	0.99
0.70	0.5	0.575024	0.449062	0.278452	0.004122	0.121682	0.01	0.99
0.70	4.0	0.715269	0.307172	0.442104	0.004371	0.138351	0.01	0.99
0.70	12.0	0.787940	0.243548	0.661599	0.004403	0.162595	0.01	0.99
0.70	25.0	0.829492	0.204078	0.784529	0.004050	0.179003	0.01	0.99
0.70	≥100.0	0.847012	0.190678	0.931686	0.003849	0.183239	0.01	0.99
0.80	0.5	0.708905	0.314101	0.357499	0.003276	0.119300	0.1	0.99
0.80	4.0	0.784576	0.239663	0.484422	0.003206	0.134987	0.01	0.99
0.80	14.0	0.839439	0.188966	0.648124	0.003006	0.157697	0.01	0.99
0.80	≥100.0	0.882747	0.176229	0.807987	0.002537	0.174543	0.01	0.99
0.90	0.5	0.865453	0.157618	0.444973	0.001650	0.148084	0.01	0.99
0.90	4.0	0.854768	0.171434	0.495042	0.001910	0.142251	0.01	0.99
0.90	16.0	0.866180	0.163992	0.573946	0.001987	0.157594	0.01	0.99
0.90	≥100.0	0.893192	0.133039	0.624100	0.001740	0.164248	0.01	0.99

Tabla A3. Parámetros usados para la ecuación empírica que describe la solución para el HSDM para un reactor intermitente,  $t = f(C)$  (Hand *et al.*, 1983)

(1/n)	Biot límite	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
0.01	100	-0.894739	-9.30173	+15.0847	-13.5238
0.05	100	-0.919789	-9.31478	+14.9856	-13.4273
0.10	100	-0.956386	-9.27593	+14.7320	-13.2219
0.20	300	-1.023880	-9.21408	+14.2349	-12.8098
0.30	300	-1.085260	-9.17436	+13.7597	-12.4017
0.40	300	-1.142970	-9.14255	+13.2803	-11.9820
0.50	300	-1.194290	-9.15817	+12.8960	-11.6176
0.60	300	-1.242940	-9.18908	+12.5392	-11.2666
0.70	300	-1.288710	-9.23988	+12.2268	-10.9433
0.80	300	-1.327300	-9.35329	+12.0581	-10.7138
0.90	300	-1.371280	-9.43032	+11.8219	-10.4436
1.00	300	-1.399200	-9.63056	+11.8626	-10.3575
1.10	500	-1.432750	-9.79422	+11.8406	-10.2373
1.20	500	-1.465420	-9.96446	+11.8453	-10.1407
1.30	500	-1.488590	-10.21110	+12.0381	-10.1798
1.40	500	-1.522470	-10.38300	+12.0856	-10.1314
1.50	500	-1.543340	-10.65260	+12.3660	-10.2499
1.60	500	-1.565290	-10.90860	+12.6272	-10.3652
1.70	500	-1.586380	-11.17730	+12.9416	-10.5310
1.80	500	-1.616580	-11.36570	+13.0783	-10.5813
1.90	500	-1.638180	-11.63490	+13.4354	-10.8052
2.00	500	-1.645580	-12.00380	+14.0295	-11.2084

# Anexo B

## Memoria de cálculo

En este anexo se presenta la memoria de los cálculos efectuados para determinar los valores de las isothermas de Freundlich, las difusividades y los coeficientes de película.

### BI Isoterma de Freundlich.

Tabla BI. Isoterma de Freundlich para Cd(II) en solución binaria Pb-Cd

Masa, m (g)	$C_e$ (mg)	Adsorbato residual promedio $C_e$ (mg)	Adsorbato retenido $C_i - C_r$ (mg)	Adsorbato retenido por gramo de adsorbente (x/m)
Testigo Cd	2967.5643	2963.8407		
	2997.8322			
	2926.1255			
0.1	2899.2487	2877.9217	85.919	0.9327
	2787.3269			
	2947.1894			
0.5	2477.9854	2590.5880	373.25267	0.74651
	2601.0094			
	2692.7692			
1	2553.5032	2551.5412	412.2995	0.4123
	2487.6001			
	2613.5202			
5	1425.7524	1411.3705	1552.4702	0.3105
	1407.6530			
	1400.7061			
10	407.9845	414.3310	2549.5097	0.2550
	423.0005			
	412.0081			

Los resultados de la regresión lineal son:  $K = 0.098$ ;  $1/n = 0.34$  y  $r^2 = 0.97$



Tabla B2. Isoterma de Freundlich para Pb(II) en solución binaria Pb-Cd

Masa, m (g)	$C_e$ (mg)	Adsorbato residual promedio $C_e$ (mg)	Adsorbato retenido $C_i - C_f$ (mg)	Adsorbato retenido por gramo de adsorbente (x/m)
Testigo	5258.45	5274.7		
	5354.82			
	5290.95			
0.1	5336.54	5125.29	149.41	1.4941
	5133.03			
	5117.55			
0.5	4552.04	4617.48	657.23	1.3145
	4682.91			
	4813.34			
1.0	4077.62	4033.02	1241.69	1.2417
	4463.71			
	3988.41			
5.0	660.35	660.35	4614.35	0.9229
	547.68			
	652.27			
10.0	163.89	176.70	5098.00	0.5098
	179.02			
	174.38			

Los resultados de la regresión lineal son:  $K = 0.12989$ ;  $1/n = 0.27$  y  $r^2 = 0.993$

Tabla B3. Isotherma de Freundlich para Pb(II) en solución de Pb-Cd-fenol

Masa, m (g)	$C_e$ (mg)	Adsorbato residual promedio $C_e$ (mg)	Adsorbato retenido $C_i - C_f$ (mg)	Adsorbato retenido por gramo de adsorbente (x/m)
Testigo Pb	2854.6542	2957.4444		
	2899.4577			
	3118.2213			
0.1	2765.9932	2820.9777	136.4667	1.3647
	2900.0002			
	2796.9398			
0.5	2378.7420	2327.4344	630.0100	1.2600
	2500.9803			
	2102.5809			
1	2227.9043	2133.9854	823.4590	0.8235
	2100.6433			
	2073.4086			
5	601.3579	604.3611	2353.0833	0.4706
	607.4057			
	604.3196			
10	310.4650	302.4574	2654.9870	0.2655
	305.9965			
	290.9106			

Los resultados de la regresión lineal son:  $K = 0.141$ ;  $1/n = 0.3295$  y  $r^2 = 0.982$

Tabla B4. Isoterma de Freundlich para Cd(II) en solución de Pb-Cd-Fenol

Masa, m (g)	$C_e$ (mg)	Adsorbato residual promedio $C_e$ (mg)	Adsorbato retenido $C_i - C_f$ (mg)	Adsorbato retenido por gramo de adsorbente (x/m)
Testigo Cd	2963.7661	2849.0037		
	2677.5004			
	2905.7445			
0.1	2763.0342	2761.1337	87.87	0.8787
	2537.5791			
	2982.7877			
0.5	2387.8991	2450.7537	398.25	0.7965
	2538.7777			
	2425.5842			
1	2309.9594	2307.2037	541.80	0.5418
	2313.6756			
	2297.9760			
5	1067.0970	1068.8537	1780.15	0.3560
	1068.5463			
	1070.9177			
10	440.4657	439.4037	2409.60	0.2410
	433.0001			
	444.7452			

Los resultados de la regresión lineal son:  $K = 0.103$ ;  $1/n = 0.37$  y  $r^2 = 0.989$

## B2 Difusividades

Las difusividades se calcularon con la expresión:

$$D_{ci} = \frac{\bar{t} R^2}{t} \quad (B-1)$$

donde:

R: 0.0225 cm

$\bar{t}$ : tiempo adimensional.

Para

$$\begin{aligned}
 1/n = 0.2; \quad \bar{t} &= -1.023880 - 9.21408C_i + 14.2349C_i^2 - 12.8098C_i^3 \\
 1/n = 0.3; \quad \bar{t} &= -1.085260 - 9.17436C_i + 13.7597C_i^2 - 12.4017C_i^3 \\
 1/n = 0.4; \quad \bar{t} &= -1.142970 - 9.14255C_i + 13.2803C_i^2 - 11.9820C_i^3
 \end{aligned}$$

La concentración adimensional se calculó usando la siguiente expresión:

$$C_i = \frac{C(t) - C_e}{C_0 - C_e} \quad (\text{B-2})$$

donde:

C(t): Concentración de la fase líquida como función del tiempo (mg/L)

### B2.1 Difusividades de Pb (II)

$$C_e = 6368.65 \text{ (mg/L)}$$

$$C_0 = 10329.58 \text{ (mg/L)}$$

Tabla B5. Difusividades para Pb (II) en una mezcla Pb-Cd para  $1/n = 0.2$

Tiempo (s)	Concentración C(t) [mg/L]	Concentración adimensional, C <sub>i</sub>	Tiempo adimensional $\bar{t}$	D <sub>s</sub> x 10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> /s)
10	7254.84	0.224	0.081	4.088
20	7221.21	0.215	0.084	2.130
30	7101.14	0.185	0.098	1.655
40	6764.84	0.100	0.163	2.059
50	6687.25	0.080	0.186	1.888
60	6505.35	0.035	0.266	2.242
80	6428.32	0.015	0.314	1.985
100	6398.24	0.007	0.336	1.699
120	6387.52	0.005	0.344	1.451
140	6375.45	0.002	0.354	2.263
			Difusividad promedio	2.146
			$\sigma_{n-1}$	0.779

Tabla B6. Difusividades para Pb (II) en una mezcla Pb-Cd-Fenol para  $l/n = 0.3$

Tiempo (s)	Concentración $C(t)$ (mg/L)	Concentración adimensional, $C_i$	Tiempo adimensional $\bar{t}$	$D_s$ $\times 10^6$ ( $cm^2/s$ )
10	7254.84	0.224	0.075	3.806
20	7221.21	0.215	0.078	1.984
30	7101.14	0.185	0.092	1.547
40	6764.84	0.100	0.153	1.936
50	6687.25	0.080	0.175	1.776
60	6505.35	0.035	0.250	2.110
80	6428.32	0.015	0.295	1.868
100	6398.24	0.007	0.316	1.598
120	6387.52	0.005	0.323	1.365
140	6375.45	0.002	0.333	4.260
			Difusividad promedio	2.225
			$\sigma_{n-1}$	0.7215

## B2.2 Difusividades de Cd (II)

$C_e = 5125.43$  (mg/L)

$C_o = 11624.47$ (mg/L)

Tabla B7. Difusividades para Cd (II) en una mezcla Pb-Cd para  $l/n = 0.3$

Tiempo (s)	Concentración $C(t)$ (mg/L)	Concentración Adimensional, $C_i$	Tiempo adimensional $\bar{t}$	$D_s$ $\times 10^6$ ( $cm^2/s$ )
10	5910.68	0.1208	0.1334	5.5140
20	5919.40	0.1222	0.1322	3.34681
30	5927.95	0.1235	0.1311	2.21263
40	5923.30	0.1228	0.1317	1.66703
50	5912.07	0.1210	0.1332	1.34839
60	5892.35	0.1180	0.1358	1.14575
80	5889.11	0.1175	0.1362	0.86208
100	5890.93	0.1178	0.1360	0.68841
120	5870.13	0.1146	0.1388	0.58570
			Difusividad promedio	1.93000
			$\sigma_{n-1}$	1.95807

Tabla B8. Difusividades para Cd (II) en una mezcla Pb-Cd-Fenol para  $l/n = 0.4$

Tiempo (s)	Concentración $C(t)$ (mg/L)	Concentración Adimensional, $C_1$	Tiempo adimensional $\bar{t}$	$D_s$ $\times 10^6$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	
10	5910.68	0.1208	0.1256	6.43122	
20	5919.40	0.1222	0.1245	3.15124	
30	5927.95	0.1235	0.1234	2.08315	
40	5923.30	0.1228	0.1240	1.56955	
50	5912.07	0.1210	0.1254	1.26969	
60	5892.35	0.1180	0.1279	1.07909	
80	5889.11	0.1175	0.1283	0.81194	
100	5890.93	0.1178	0.1281	0.64837	
120	5870.13	0.1146	0.1308	0.55174	
				Difusividad promedio	1.9550
				$\sigma_{n-1}$	1.84373

### B3. Coeficientes de película

El coeficiente de película se determinó con la siguiente expresión:

$$(k_f a)_{\text{exp}} = -\frac{v \rho_b}{M} \ln \left( \frac{C}{C_0} \right) \quad (\text{B-3})$$

donde:

$(k_f)_{\text{exp}}$  = Coeficiente de película experimental (m/s)

$v$  = Velocidad del flujo ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) =  $1.6667 \times 10^{-7}$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$M$  = Masa del adsorbente (g) = 2.8476 g

$d_p$  = Diámetro de la partícula (m) =  $4.5 \times 10^{-4}$  (m)

$C$  = Concentración en la saturación del lecho ( $\text{g}/\text{m}^3$ )

$C_0$  = Concentración del influente ( $\text{g}/\text{m}^3$ )

$a_{\text{exp}}$  = Área experimental específica de la superficie externa ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) = 13333.3 ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

$\rho_b$  = Densidad del lecho ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) =  $0.227 \times 10^6$   $\text{g}/\text{m}^3$

Coeficiente de película  $(k_f) = (-9.9647308 \times 10^{-7}) \ln (C_e/C_0)$

Tabla B9. Relación de concentraciones y coeficientes de película para diferentes especies

Especie	$C_{e1}/C_0$	$C_{e2}/C_0$	$C_{e3}/C_0$	$\ln(C_{e1}/C_0)$	$\ln(C_{e2}/C_0)$	$\ln(C_{e3}/C_0)$	$k_{f1}$ (m/s)	$k_{f2}$ (m/s)	$k_{f3}$ (m/s)
Pb (II) en solución Pb-Cd	0.845	0.8609	0.9008	-0.1684	-0.1497	-0.1044	$1.67 \times 10^{-7}$	$1.49 \times 10^{-7}$	$1.04 \times 10^{-7}$
Pb (II) en solución Pb-Cd-fenol	0.8398	0.8709	0.7938	-0.1745	-0.1382	-0.2309	$1.73 \times 10^{-7}$	$1.37 \times 10^{-7}$	$2.3 \times 10^{-7}$
Cd (II) en solución Pb-Cd	0.9763	0.9954	0.9568	-0.0239	-0.0046	-0.0442	$2.39 \times 10^{-7}$	$4.59 \times 10^{-9}$	$4.4 \times 10^{-8}$
Cd (II) en solución Pb-Cd-fenol	0.9895	0.9954	0.9247	-0.0105	-0.0046	-0.0783	$1.05 \times 10^{-7}$	$4.59 \times 10^{-9}$	$7.8 \times 10^{-8}$

Tabla B10. Promedios y desviaciones estándar de los coeficientes de película de la tabla B9.

	Pb (II) en solución Pb-Cd	Pb (II) en solución Pb-Cd-fenol	Cd (II) en solución Pb-Cd	Cd (II) en solución Pb-Cd-fenol
$k_{f1}$ (m/s)	$1.678 \times 10^{-8}$	$1.739 \times 10^{-8}$	$2.390 \times 10^{-8}$	$1.051 \times 10^{-8}$
$k_{f2}$ (m/s)	$1.492 \times 10^{-8}$	$1.377 \times 10^{-8}$	$4.594 \times 10^{-9}$	$4.594 \times 10^{-9}$
$k_{f3}$ (m/s)	$1.04 \times 10^{-7}$	$2.3 \times 10^{-7}$	$4.4 \times 10^{-8}$	$7.8 \times 10^{-8}$
Promedio	$4.5 \times 10^{-8}$	$8.7 \times 10^{-8}$	$2.4 \times 10^{-8}$	$3.1 \times 10^{-8}$
$\sigma_{n-1}$	$1.425 \times 10^{-8}$	$2.150 \times 10^{-8}$	$1.180 \times 10^{-8}$	$3.479 \times 10^{-9}$