



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA

SÍNTESIS DE ZEOLITAS A PARTIR DE JALES MINEROS
PARA LA REMOCIÓN DE METALES PRESENTES EN
AGUA

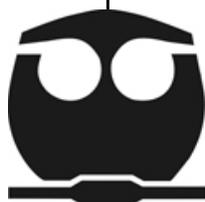
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR en INGENIERÍA
(INGENIERÍA QUÍMICA-INGENIERÍA DE PROCESOS)
P R E S E N T A:

FABRICIO ESPEJEL AYALA

TUTOR:
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA



2011





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Alejandro Uribe Salas

Secretario: Dr. José Antonio Barrera Godínez

Vocal: Dra. María de Lourdes Chávez García

1er. Suplente: Dr. Rafael Schouwenaars Franssens

2do. Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

Lugar donde se realizó la tesis:
Instituto de Ingeniería, UNAM

TUTOR DE TESIS
Dra. Rosa María Ramírez Zamora

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la **Dra. Rosa María Ramírez Zamora** por el apoyo, ayuda, enseñanzas y consejos brindados. Especialmente, por haberme permitido formar parte de su equipo de trabajo.

A la **Dra. María de Lourdes Chávez García**, al **Dr. Rafael Schouwenaars Franssens**, al **Dr. José Antonio Barrera Godínez** y al **Dr. Alejandro Uribe Salas** por la revisión a este trabajo y por los comentarios, observaciones y sugerencias otorgadas para el mejoramiento del mismo.

Al **Instituto de Ingeniería** de la UNAM por los recursos humanos y materiales disponibles.

A la **Universidad** por su gente y sus instalaciones.

Al **CONACyT** por la beca otorgada para la realización de este trabajo de tesis.

A la **Coordinación de Servicios Escolares y al Dep. de Becas de la Facultad de Química**.

Al **M. en C. Manuel Aguilar Franco** y al **Dr. Xim Bokhimi** por el apoyo brindado en los análisis de DRX.

Al **Dr. Omar Novelo Peralta** por los análisis de MEB.

A la **M. en C. Leticia García Montes de Oca** por el apoyo en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del IINGEN.

Al **Ing. Alfonso Gaitán Lastras**, a la **Ing. Olga Mauricio Rubio**, a la **Ing. Yessica J. Sánchez Salgado** y al **Ing. Oscar Venegas Martínez** por su apoyo experimental en el IINGEN.

Al **Dr. Jorge F. Ramírez Solís**, a la **Dra. Georgina Fernández Villalobos** y al **Dr. Heriberto Pfeiffer Perea** por las observaciones y comentarios para la mejora de este trabajo y de un servidor.

Al **Dr. Hernani T. Yee-Madeira** y al **M. en C. Juan Antonio Jiménez Gallegos** del Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer y Técnicas Complementarias (LEMyTC) de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, por los análisis de Espectroscopía de Mössbauer.

A la **M. en C. María Cecilia Salcedo Luna** de la Facultad de Química, por los análisis de DRX.

A la **M. en C. Norma Ruth López Santiago** del Instituto de Geología por los análisis de ICP-MS.

A la **M. en C. Nayeli López Balbiaux** de la Facultad de Química, por los análisis de FRX.

A la **Dra. Elizabeth Chavira Martínez** del Instituto de Investigaciones en Materiales por la asesoría otorgada.

Al **Ing. Victor Franco** del Instituto de Ingeniería por el apoyo brindado.

A **“Gaby” Ramírez Zamora** del IINGEN por la ayuda en la cotización de materiales y reactivos.

A todos **mis compañeros del IINGEN**. La lista es grande en cuanto a **cantidad y calidad** de personas. Todos han sido partícipes. Sus comentarios y críticas para el mejoramiento de este trabajo y de mi persona han sido realmente valiosos.

DEDICATORIAS

A Dios, por su extraña manera de ser. Entre tanto te busco equivoco el camino. ¿Porqué ser simples conejillos de Indias? Pues bastaría confiar en la naturaleza del hombre para dejar hacer, dejar pasar y evitar el mal. Ahora, si de arcilla fue creado el hombre, ¿qué sería de nosotros si la zeolita hubiera sido la conformadora?

Dedicado a Paula, mi esposa. No puedo cambiar a las personas. Más bien, debo cambiar yo. La perfección no es mía pero debo intentar serlo día a día. Lo importante es ser leal a los principios y no deshumanizarnos ni deshumanizar a los demás. Recuerda: lo importante es la actitud.

También dedicado al Sr. Cobaya (Emmanuel) y a bebé Cobaya (Isaac). ¿Qué se siente ser padre? No lo sabría describir. El día que puedan leer esto sabrán que mi compromiso con ustedes es enorme. Tanto que quisiera ver algún día una dedicatoria hacia mi persona. En primera por todas las cosas buenas ofrecidas de mi parte para su formación como hombres de bien y, por mi apoyo brindado para la realización y culminación de sus respectivos trabajos de tesis.

Dedicado con profundo agradecimiento a mis papás: Laura y Ascención. Con mayor madurez veo que todos los sacrificios fueron por algo. Me siento orgulloso de ser su hijo. Honestidad y humildad ante todo. Como hijo sé reconocer mis muchas fallas... De eso también se aprende bastante.

Donde quiera que se encuentre, a mi amigo José Reyes. Si no fuera por esos bellos momentos todo sería tristeza. Algunos de esos instantes han quedado fuera de nuestro alcance. Solo los recuerdos nos asedian. Es una verdadera pena que no estés y que no podamos continuar hablando de las maravillas, de las lamentaciones. Cantar como lo hacíamos y soñar con lo de siempre: con un mundo distinto y distante. Estuvimos esperanzados en que nuestros cantos nos asegurarían un lugar en el cielo, fuera de estas dimensiones. Sabes, el espacio y el tiempo nunca se detendrán, o al menos, su fin no nos tocará contemplarlo. Pero para nosotros la vida sigue y el show debe continuar, porque recuerda: la música es lo mejor en el planeta.

**¿Dios puede hacer una piedra tan pesada
que él mismo no la pueda levantar?**

**Hacer algo te va a llevar más tiempo de lo que piensas,
incluso si tienes en cuenta la ley de Hofstadter.**

Douglas R. Hofstadter

INDICE

Nomenclatura	1
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
INTRODUCCIÓN	5
HIPÓTESIS	7
OBJETIVO GENERAL	7
1 MARCO TEÓRICO	8
1.1 Zeolitas	8
1.1.2 Proceso de síntesis de zeolitas.....	10
1.1.2.1 Zeolitas naturales.....	10
1.1.2.2 Zeolitas sintéticas	12
1.1.3 Estudio de casos de síntesis de zeolitas utilizando residuos y suelos	15
1.1.3.1 Estudio de casos sobre la síntesis de zeolitas con cenizas volantes	16
1.1.3.2 Estudio de casos sobre la síntesis de zeolitas utilizando diversos residuos	19
1.1.3.3 Estudio de casos sobre la síntesis de zeolitas utilizando suelos arcillosos (caolinita)	22
1.2 Jales Mineros.....	23
1.3 Proceso de intercambio iónico para la remoción de iones metálicos presentes en agua...25	
1.3.1 Intercambio iónico en zeolitas.....	25
1.3.2 Factores de influencia del proceso de intercambio iónico	27
1.3.3 Mecanismo del proceso de intercambio iónico	29
1.3.4 Modelos cinéticos de intercambio iónico.....	30
1.3.5 Modelos de isoterma de adsorción.....	34
1.3.5.2 Modelos de equilibrio para la adsorción de múltiples componentes	35
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	37
2.1 Muestreo de jales.....	37
2.2 Caracterización de jales.....	37
2.2.1 Contenido de elementos mayores mediante la técnica de Espectrometría por Fluorescencia de Rayos-X.....	38
2.2.2 Análisis de fases cristalinas en los jales mineros mediante Difracción de Rayos-X	39
2.2.3 Determinación del contenido de metales mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)	39
2.3 Pruebas de síntesis de materiales zeolíticos	40
2.3.1 Pruebas exploratorias de síntesis de materiales zeolíticos	40

2.3.2 Pruebas definitivas de síntesis de materiales zeolíticos con fusión alcalina (pretratamiento) y el proceso hidrotermal alcalino aplicando un diseño experimental	42
2.4 Caracterización de los materiales zeolíticos sintetizados.....	45
2.4.1 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	46
2.4.2 Identificación y cuantificación de fases o zeolitas mediante DRX.....	46
2.4.3 Entorno químico del Fe presente en las zeolitas producidas (Espectroscopía de Mössbauer).....	46
2.4.4 Determinación del área superficial de BET (Brunauer-Emmett-Teller) y volumen de poros mediante el Método de adsorción física de nitrógeno	47
2.4.5 Tamaño de partícula y morfología (MEB).....	47
2.4.6 Pruebas de lixiviación de metales de las materiales zeolíticos producidas.....	47
2.5 Pruebas de remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} y NH_4^+	47
2.5.1 Pruebas de cinéticas e isotermas de adsorción del ion Cu^{2+} – diseño experimental “uno a la vez”	48
2.5.2 Pruebas de cinéticas e isotermas de adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} y Pb^{2+} –diseño de experimentos	49
2.5.3 Pruebas de remoción de metales en mezclas binarias Cd^{2+} - Pb^{2+} y Fe^{2+} - Cu^{2+} – diseño de experimentos.....	50
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
3.1 Muestreo y caracterización de jales	52
3.1.1 Contenido de elementos mayoritarios en término de óxidos	52
3.1.2 Fases cristalinas y minerales presentes en el jal crudo.....	54
3.1.3 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).....	55
3.2 Pruebas de síntesis de zeolitas.....	56
3.2.1 Pruebas exploratorias de síntesis de zeolitas.....	56
3.2.1.1 Síntesis de zeolitas aplicando el proceso hidrotermal alcalino (sin pretratamiento o fusión alcalina).....	56
3.2.1.2 Síntesis de zeolitas aplicando un pretratamiento o fusión alcalina con NaOH y el proceso hidrotermal alcalino	57
3.2.2 Pruebas de optimización utilizando un diseño experimental del proceso hidrotermal alcalino con previa fusión (pretratamiento) de jales de cobre para la síntesis de materiales zeolíticos	61
3.2.2.1 Pruebas de optimización de la síntesis de zeolitas con fusión alcalina (pretratamiento) y el proceso hidrotermal alcalino en reactor abierto	61
3.2.3.2 Pruebas de optimización de la síntesis de zeolitas con fusión alcalina (pretratamiento) y el proceso hidrotermal alcalino en reactor cerrado	67
3.3 Pruebas de intercambio iónico de metales con la zeolita P sintetizada con jales mineros.....	74

3.3.1 Pruebas de intercambio iónico de Cu^{2+} , empleando el método de prueba y error en reactor discontinuo, y utilizando el material zeolítico de mayor CIC obtenido en las pruebas de síntesis en reactor abierto	74
3.3.2 Pruebas de intercambio iónico de Cu^{2+} , empleando un diseño experimental en reactor discontinuo, y utilizando el material zeolítico de mayor CIC obtenido en las pruebas de síntesis en reactor abierto	79
3.3.3 Resultados de la remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Fe^{2+} utilizando la zeolita P sintetizada con jales mineros de cobre (metodología de diseño central compuesto)	85
3.3.4 Pruebas de remoción de metales en mezclas binarias	89
4. CONCLUSIONES	93
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXO A	103
ANEXO B	113
ANEXO C	114

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Unidades de construcción de las zeolitas (Byrappa, 2001).....	8
Tabla 1.2 Diámetro de cavidades de estructuras zeolíticas (García y Pérez, 2002).....	9
Tabla 1.3. Síntesis de zeolitas utilizando cenizas volantes.	16
Tabla 1.3. Síntesis de zeolitas utilizando cenizas volantes (continuación).....	17
Tabla 1.4. Estudios de síntesis de zeolitas utilizando diversos residuos.....	19
Tabla 1.4. Estudios de síntesis de zeolitas utilizando diversos residuos (continuación).....	20
Tabla 1.5. Estudios de síntesis de zeolitas utilizando caolinita.....	22
Tabla 1.6. Modelos matemáticos utilizados para el cálculo del coeficiente de difusión intrapartícula de iones en zeolitas.	32
Tabla 1.7 Modelos cinéticos empíricos cuando la reacción de intercambio iónico es la etapa limitante en la cinética.....	33
Tabla 1.8. Modelos de isotermas de adsorción para la remoción de iones metálicos disueltos en agua, empleando zeolitas.....	34
Tabla 2.1. Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental del proceso hidrotermal alcalino para las pruebas de síntesis de materiales zeolíticos en reactor abierto con una fusión previa del jal.	45
Tabla 2.2. Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental del proceso hidrotermal alcalino para las pruebas de síntesis de materiales zeolíticos en reactor cerrado con una fusión previa del jal.	45
Tabla 2.3. Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental desarrollado para realizar las pruebas remoción de Cd^{2+} , en sistema discontinuo, con la zeolita sintetizada con jal de cobre.	49
Tabla 2.4. Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental desarrollado para realizar las pruebas remoción de Pb^{2+} , en sistema discontinuo, con la zeolita sintetizada con jal de cobre.	50
Tabla 2.5. Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental desarrollado para realizar las pruebas remoción de Fe^{2+} , en sistema discontinuo, con la zeolita sintetizada con jal de cobre.	50
Tabla 2.6 Valores codificados y naturales para la mezcla Cd^{2+} - Pb^{2+} en las pruebas de remoción con material zeolítico preparado a una temperatura de síntesis de $60^{\circ} C$, tiempo de síntesis de 66 h y una relación sólido/líquido de 0.18 g/mL.....	51
Tabla 2.7. Valores codificados y naturales para la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} en las pruebas de remoción con material zeolítico preparado a una temperatura de síntesis de $60^{\circ} C$, tiempo de síntesis de 66 h y una relación sólido/líquido de 0.18 g/mL.....	51
Tabla 3.1. Elementos mayores en términos de contenido de óxidos (% en peso) de tres muestras de jales de cobre de este estudio y de Gómez y Balderrama (1999).....	52
Tabla 3.2. Condiciones del proceso de síntesis de zeolitas con el sistema $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, empleando $NaAlO_2$, Na_2SiO_3 , $NaOH$ y sílica coloidal (Breck, 1974).....	53
Tabla 3.3. Relación molar SiO_2/Al_2O_3 de diversos residuos utilizados para sintetizar zeolitas. ...	53
Tabla 3.4. Composición mineralógica del jal crudo utilizado en este estudio.	55
Tabla 3.5. Solubilidad en agua del cuarzo (Barrer, 1982).....	55
Tabla 3.6. Contenido de metales en la muestra de jal crudo.....	55
Tabla 3.7. Materiales identificados en el material MZ-2 aplicando un pretratamiento de fusión y el proceso hidrotermal alcalino	58

Tabla 3.8 Características fisicoquímicas de las zeolitas identificadas en las pruebas de síntesis de zeolitas con jal mediante la aplicación de las de fusión-hidrotermal de tipo alcalino (Qiu y Zheng, 2009).	59
Tabla 3.9. Área superficial y volumen de poro del jal de cobre y de los materiales MZ1 y MZ2 sintetizados.	60
Tabla 3.10. Resultados de la CIC de los productos obtenidos en los experimentos de las pruebas de optimización del proceso hidrotermal alcalino para la síntesis de zeolitas, previa fusión, y utilizando reactor abierto.	61
Tabla 3.11. Porcentaje de zeolitas identificadas en las pruebas de optimización de síntesis de zeolitas utilizando un pretratamiento de fusión y el proceso hidrotermal alcalino en reactor abierto.	63
Tabla 3.12. Resultados de la CIC de los productos obtenidos en los experimentos de las pruebas de optimización del proceso hidrotermal alcalino para la síntesis de zeolitas, previa fusión, y utilizando reactor cerrado.	67
Tabla 3.13. Porcentaje en peso de zeolitas identificadas en las pruebas de optimización de síntesis de zeolitas con pretratamiento de fusión y el proceso hidrotermal alcalino en utilizando reactor cerrado.	69
Tabla 3.14. Condiciones óptimas calculadas para la obtención de zeolitas con el máximo valor de la CIC aplicando el proceso hidrotermal alcalino, en reactor abierto y cerrado, utilizando una previa fusión de jales.	71
Tabla 3.16. Comparación de las condiciones y de los valores de CIC de zeolitas sintetizadas con diversos residuos y las de este estudio.	73
Tabla 3.17. Parámetros del modelo cinético de MPSO para diferentes concentraciones iniciales de Cu^{2+} y una dosis de 2 g/L de zeolita sintetizada con jal.	76
Tabla 3.18. Coeficiente de difusión intrapartícula calculado con el modelo de difusión parabólico para el intercambio de Cu^{2+} sobre la zeolita sintetizada con jal.	76
Tabla 3.19. Matriz de experimentos del diseño de tipo central compuesto para las pruebas de intercambio iónico de iones Cu^{2+} con la zeolita P (94%) sintetizada con jales mineros de cobre.	79
Tabla 3.20. Parámetros del modelo cinético MPSO de intercambio iónico para la remoción de Cu^{2+} con la zeolita sintetizada con jales mineros de cobre (datos generados a partir del modelo estadístico, ecuación 3.9).	80
Tabla 3.21. Parámetros del MPSO para la remoción de Cu^{2+} con una dosis de 2 g/L de zeolita sintetizada con jales de cobre, empleando a) la metodología de prueba y error y, b) diseño experimental de tipo central compuesto.	80
Tabla 3.22. Coeficientes de difusividad en macroporos y microporos calculados mediante el modelo de Vermeulen para el intercambio iónico de iones Cu^{2+} con zeolita P sintetizada con jales de cobre (los datos fueron obtenidos utilizando un diseño central compuesto y la ecuación 3.9).	84
Tabla 3.23. Porcentaje de remoción de Cd^{2+} por el mejor material zeolítico producido (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico.	85
Tabla 3.24. Porcentaje de remoción de Pb^{2+} por el mejor material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) producido para cada experimento de intercambio iónico.	86
Tabla 3.25. Porcentaje de remoción de Fe^{2+} y capacidad de intercambio por el mejor material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) producido para cada experimento de intercambio iónico.	87
Tabla 3.26. Características fisicoquímicas de los iones Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y Fe^{2+} (Marcus, 1994).	87

Tabla 3.27. Resultados de remoción de la mezcla binaria Cd^{2+} - Pb^{2+} con la zeolita P sintetizada con jales mineros.	89
Tabla 3.28. Propiedades físico-químicas de Cd^{2+} y Pb^{2+}	90
Tabla 3.29. Resultados de la remoción de Cu^{2+} y Fe^{2+} en mezcla.	91
Tabla B.1 Concentración de metales en distintos cuerpos de agua.	113
Tabla C.1 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Pb^{2+}	114
Tabla C. 2 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Cd^{2+}	115
Tabla C. 3 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Cu^{2+}	116
Tabla C.4 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Fe^{2+}	117

Índice de Figuras

Figura 1.1 Forma y dimensiones de las cavidades zeolíticas (Baerlocher <i>et al.</i> , 2001).....	9
Figura 1.2 Formación de zeolitas en la naturaleza (Barrer, 1982).....	10
Figura 1.3. Zonas de temperatura de presencias de zeolitas en áreas geotermales en Islandia (Kristmannsdottir y Tomasson, 1978).	11
Figura 1.4. Mecanismos de cristalización de zeolitas (Cundy y Cox, 2005).	13
Figura 1.5. Proceso de intercambio iónico de Na ⁺ por Pb ²⁺ (García y Pérez, 2003).	26
Figura 1.6. Isotermas típicas de intercambio iónico en fase acuosa (Olguín, 2002).....	28
Figura 1.7. Proceso de intercambio iónico y las etapas involucradas (Zagorodni, 2007).....	29
Figura 2.1 Metodología seguida para la caracterización de jales utilizados en la síntesis de zeolitas.....	38
Figura 2.2. Diagrama de equilibrio de fases Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ para determinar la temperatura y composición molar para la formación de Na ₂ SiO ₃ (Alper, 1932).	42
Figura 2.3. Metodología del diseño de experimentos tipo central compuesto (Dufour <i>et al.</i> , 2001).....	43
Figura 3.1 Difractograma de la muestra de jal crudo.	54
Figura 3.2. Difractograma de rayos-X para el producto zeolítico (MZ1) (4 M NaOH; Tiempo de reacción: 48 horas; Temperatura: 85° C; Relación jal/solución: 0.4g/mL).....	57
Figura 3.3 Difractograma correspondiente a la mezcla obtenida por fusión alcalina jal:NaOH. Relación másica: 1:1.0243 (g/g) Jal:NaOH, Temperatura de fusión, 900° C.....	58
Figura 3.4. Difractograma correspondiente a la mezcla Jal + NaOH (relación másica 1: 1.15 g/g) obtenida con un pretratamiento de fusión (900° C con NaOH) y el el proceso hidrotermal alcalino.....	59
Figura 3.5. Micrografía MEB de las partículas de una mezcla de zeolitas sintetizadas mediante fusión (900° C) y el proceso hidrotermal alcalino (4 M NaOH, 85° C, 48 h y relación sólido/líquido 0.4 g/mL).....	60
Figura 3.6. Gráfica de Pareto para las pruebas definitorias de síntesis de zeolitas en reactor abierto respecto a la CIC.	62
Figura 3.7. Difractogramas de las zeolitas obtenidas a partir de un jal de cobre con un pretratamiento de en reactor abierto.....	64
Figura 3.8. a) Cinéticas calculadas de la formación de zeolitas con el jal de cobre mediante un pretratamiento de fusión-proceso hidrotermal alcalino en reactor abierto y b) CIC de la mezcla de zeolitas (Temperatura de síntesis, 60° C y, Relación sólido/líquido, 0.175 g/mL).....	65
Figura 3.9. Representación de la estructura de la zeolita P a) tetragonal y b) cúbica (elaboradas en el software CrystalMaker).....	66
Figura 3.10. Representación de la estructura de la zeolita cancrinita (elaboradas en el software CrystalMaker).	67
Figura 3.11. Gráfica de Pareto para las pruebas de síntesis definitorias de zeolitas en reactor cerrado respecto a la CIC.	68
Figura 3.12. Difractogramas de las zeolitas obtenidas a partir de un jal de cobre con un pretratamiento de fusión y el proceso hidrotermal alcalino en reactor cerrado.	70
Figura 3.13. Espectros de Mössbauer de c) zeolita sintetizada en rector abierto y, d) zeolita sintetizada en rector cerrado (continuación).	72
Figura 3.14. Imágenes de MEB de la secuencia de formación de zeolitas en reactor abierto; c) Zeolita P + precursores (silicato de sodio) y, d) muestra de zeolita P producida	

en mayor proporción (94%) por fusión y el proceso hidrotermal alcalino (condiciones de síntesis: temperatura de síntesis: 60° C; tiempo de síntesis: 66 horas y relación sólido/líquido: 0.18 g/mL).....	72
Figura 3.15. Cinéticas de remoción de Cu ²⁺ para diferentes concentraciones iniciales de este catión.....	74
Figura 3.15. Cinéticas de remoción de Cu ²⁺ para diferentes concentraciones iniciales de este catión (continuación).....	75
Figura 3.16. Aplicación del modelo de difusión parabólico para el modelado de los datos de intercambio iónico de Cu ²⁺ , para diferentes concentraciones iniciales de este catión, con el material zeolítico sintetizado con jales de cobre.....	77
Figura 3.16. Aplicación del modelo de difusión parabólico para el modelado de los datos de intercambio iónico de Cu ²⁺ , para diferentes concentraciones iniciales de este catión, con el material zeolítico sintetizado con jales de cobre (continuación).....	78
Figura 3.17. Isoterma linealizada del modelo de Langmuir para el intercambio de Cu ²⁺ con la zeolita P sintetizada con jales de cobre (metodología de prueba y error).....	78
Figura 3.18. Cinética de intercambio iónico de Cu ²⁺ para una concentración inicial de 0.94 meq/g.....	81
Figura 3.19. Cinética de intercambio iónico de Cu ²⁺ para una concentración inicial de 2.05 meq/g.....	81
Figura 3.20. Cinética de intercambio iónico de Cu ²⁺ para una concentración inicial de 4.72 meq/g.....	82
Figura 3.21. Cinética de intercambio iónico de Cu ²⁺ para una concentración inicial de 6.92 meq/g.....	82
Figura 3.22. Cinética de intercambio iónico de Cu ²⁺ para una concentración inicial de 13.53 meq/g.....	82
Figura 3.23. Cinética de intercambio iónico de Cu ²⁺ para una concentración inicial de 18.89 meq/g.....	83
Figura 3.24. Cinética de intercambio iónico de Cu ²⁺ para una concentración inicial de 25.18 meq/g.....	83
Figura 3.25. Isoterma linealizada del modelo de Langmuir para el intercambio de Cu ²⁺ con la zeolita P sintetizada con jales de cobre (metodología de diseño central compuesto).....	84
Figura 3.26. Diagrama de equilibrio de especies predominantes para a) Cu ²⁺ , b) Cd ²⁺ , c) Pb ²⁺ y Fe ²⁺ (construidos con la utilización del Software Chemical Equilibrium Diagramas, Medusa).....	88

Nomenclatura

A	Zeolita A
ANA	Analcima
Atm	Atmósferas
BET	Isoterma de Brunauer-Emmet-Teller
C_0	Concentración inicial
CAN	Cancrinita
C_e	Concentración del soluto al equilibrio
CHA	Chabasita
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
CLO	Cloverita
CV	Cenizas volantes
D4R, D6R, D8R	Anillos dobles de 4, 6 y 8 miembros
DAM	Drenaje ácido de minas
DCC	Diseño central compuesto
DRX	Difracción de Rayos-X
D_s	Coefficiente de difusión intrapartícula
EAA	Espectroscopía de Absorción Atómica
ERI	Erionita
FAU	Faujasita
FHA	Fusión-hidrotermal alcalino
FRX	Fluorescencia de Rayos-X
HA	Hidrotermal alcalino
UPC	Unidades primarias de construcción
HSOD	Hidroxisodalita
ICP-AES	Espectrofotometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente
K	Número de variables experimentales
k_f	Coefficiente de transferencia de masa
L	Litro
M	Molar
MEB	Microscopía electrónica de barrido
meq/g	Miliequivalentes por gramo
meq	Miliequivalentes
MFI	<i>Mordenite framework inverted</i>
MPPO	Modelo de pseudo-primer orden
MPSO	Modelo de pseudo-segundo orden
MZ	Material zeolítico
N	Número de experimentos
n_c	Número de repeticiones en el punto central
Nm	Nanómetros
P	Zeolita P
PHI	Filipsita
PM	Peso molecular
PxC	Pérdidas por calcinación

Q	Cuarzo
q_e	Capacidad de intercambio al equilibrio
q_t	Capacidad de intercambio al tiempo t
r	Radio de la partícula del intercambiador iónico
S4R, S5R, S6R, S8R, S10R, S12R	Anillos simples de 4, 5,6, 8, 10, 12 miembros respectivamente
SOD	Sodalita
T	Tetraedro
t	Tiempo
TEAOH	Hidróxido de tetraetilamonio
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamonio
USC	Unidades secundarias de construcción
X	Zeolita X

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo general estudiar el proceso de síntesis de zeolitas utilizando jales mineros de cobre para la producción de materiales con valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) iguales o superiores al de la clinoptilolita (zeolita natural más abundante y utilizada en México para el tratamiento de aguas). A partir de la caracterización fisicoquímica de los jales se determinó que estos residuos tienen un alto potencial teórico de aprovechamiento como fuente de silicio y aluminio para la síntesis de zeolitas debido a que los contenidos promedios de estos elementos fueron altos, de 66.8% como SiO_2 y 17.7% como Al_2O_3 . Estos elementos son esenciales para la formación de las unidades formadoras de zeolitas o aluminosilicatos cristalinos. Con base en el valor calculado de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 6.28, se estimó que los tipos de zeolitas factibles de sintetizar, de acuerdo a Breck (1974), sin considerar el tipo de materia prima, son zeolita P y cancrinita. Sin embargo, debido al alto contenido de cuarzo (52.47%) para poder producir estos materiales se determinó la necesidad de aplicar dos etapas en el proceso de síntesis: fusión-hidrotermal alcalino. La primera etapa para solubilizar el cuarzo y formar los aluminosilicatos solubles o precursores de las zeolitas y la segunda para realizar la síntesis de éstas. Las condiciones aplicadas en la primera etapa fueron: relación másica en base seca fue de 1/1.024 (g jal/g NaOH), a una temperatura de 900° C, durante dos horas. La segunda etapa se optimizó mediante un diseño de experimentos de tipo central compuesto con tres factores experimentales cuantitativos (temperatura de síntesis, tiempo de síntesis y relación sólido/líquido) y una variable cualitativa que fue el tipo de reactor utilizado (abierto y cerrado). Los factores de respuesta u optimización fueron la CIC y el porcentaje de cada zeolita formada en cada experimento. Las ecuaciones matemáticas desarrolladas a partir del análisis estadístico de los resultados generados en ambos tipos de reactores permitieron calcular que la formación de la zeolita P (94% de pureza) con la máxima CIC (4.48 meq/g) se llevaría a cabo en reactor abierto aplicando las siguientes condiciones: temperatura de síntesis en medio hidrotermal, 60 °C; tiempo de síntesis en medio hidrotermal, 66 h y relación sólido/líquido de 0.18 g/mL. El valor obtenido de CIC fue dos veces superior al dato reportado en otros estudios en los que se realizó la síntesis de zeolita P a partir de otro tipo de residuos. Por otro lado, los resultados de la remoción de los iones Cu^{2+} , utilizando la zeolita con mayor CIC, fueron satisfactoriamente descritos por los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden y de difusión intrapartícula de Vermeulen. Para las pruebas de remoción de los iones Fe^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} , los datos fueron descritos mediante ecuaciones matemáticas obtenidas a partir del análisis estadístico. Los valores de CIC de la zeolita para los cuatro iones metálicos fueron superiores a los reportados en otros estudios en los cuales se sintetizó zeolita P empleando otro tipo de residuos. En el caso de la remoción de metales en mezclas binarias Cu^{2+} - Fe^{2+} y Cd^{2+} - Pb^{2+} , los datos se ajustaron a ecuaciones matemáticas determinadas a partir del análisis estadístico de los resultados. La selectividad de la zeolita P sintetizada fue el siguiente: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. La zeolita P sintetizada puede ser utilizada para recuperar iones Cu^{2+} , siempre que los valores de concentraciones de Pb^{2+} y Cd^{2+} no sean superiores a 40 mg/L. Por lo que respecta a la presencia del ión Fe en las aguas residuales a tratar, se estima que éste no interferirá de manera importante en la etapa de recuperación de Cu^{2+} utilizando estas zeolitas..

ABSTRACT

The aim of this work is to study the synthesis process of zeolites in alkaline medium, using copper mine tailings as a source of silicon and aluminum, for the production of materials with average values of the capacity exchange (CE) similar or higher than data reported for clinoptilolite (which is the natural zeolite most commonly used in Mexico for water treatment). Physicochemical characterization of tailings showed that these wastes had a high theoretical potential for being used as sources of silicon and aluminum for the synthesis process of zeolites, (molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6.28$). With this value it was estimated zeolite P and cancrinite can be produced. However due to the high quartz content (52.4%) of these wastes, it was necessary to use two steps of the synthesis process: fusion-hydrothermal alkaline. The experimental conditions of the first step were: mass ratio 1/1.0243 (tailings g/ NaOH g), at 900°C for two hours. The optimization of the second step was realized using a central composite design, with three quantitative (temperature and time of synthesis and solid/liquid ratio) and one qualitative variable (open and closed reactor). The CEC value and % of zeolites formed for each experiment were selected as response or optimization factors. Mathematical equations developed from statistical analyses of results obtained in both reactors permitted to calculate the optimal synthesis conditions: temperature = 60°C , reaction time = 66 h and mass ratio solid/liquid = 0.18 mg/L. At these conditions, zeolite P (94% of purity) was produced with the maximum CEC value (4.48 meq/g). This was twice higher than data reported in other studies carried out for synthesizing zeolite P from other wastes. On the one hand, results of the removal of Cu^{2+} ions were described satisfactorily by pseudo-second-order kinetic and the Vermeulen's intraparticle models. Results of the removal tests of Fe^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} ions were adequately described by the mathematical equations obtained from the statistical analyses of these data. CEC values of four metallic ions were higher than data reported in other studies synthesizing zeolite P from several wastes. In the case of the metals removal results in binary mixtures (Cu^{2+} - Fe^{2+} y Cd^{2+} - Pb^{2+}), data were fitted to statistical equations. The selectivity of the synthesized zeolite P was: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. This could be used to recover Cu^{2+} ions, whenever concentration values of Pb^{2+} and Cd^{2+} are not higher than 40mg/L. It is expected that Fe ions will not interfere the recovery process of Cu^{2+} ions using this zeolite.

INTRODUCCIÓN

La minería se caracteriza por ser una actividad extractiva de minerales que posteriormente se utilizarán para la producción de metales. La extracción de minerales conlleva a la generación de una enorme cantidad de residuos que en muchos casos son clasificados como peligrosos. México, a lo largo de su historia, se ha caracterizado por tener una actividad minera muy importante (Ramos-Arroyo *et al.*, 2004). Existen distritos mineros que son considerados como motores del desarrollo económico de esas regiones. Por ejemplo se encuentran distritos mineros en Guanajuato, Hidalgo, Guerrero, Chihuahua, Coahuila y Sonora, entre otros. En este último estado, en los últimos años se ha centrado la máxima producción de mineral de cobre del país. Los residuos sólidos generados en la extracción primaria de cobre mediante flotación, los denominados “jales”, son clasificados como residuos peligrosos, de acuerdo a la NOM-141-SEMARNAT-2003. Ésta establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post operación de presas de jales- al ser potencialmente generadores de drenaje ácido de minas (DAM). Se estima que la cantidad de jales generados y acumulados en México es importante si se toma en cuenta que en el año 2010, se produjeron 24,219 toneladas de cobre refinado (INEGI, 2010). De acuerdo al estudio de Mauricio (2009) se estima que la cantidad de jales generada asciende a 53 281 800 toneladas para ese año.

La alta generación de jales de cobre requiere grandes extensiones de terreno para su disposición final. Estas grandes extensiones de terreno, hasta antes de la creación de la NOM-141-SEMARNAT-2003, no estaban del todo reguladas por lo que representan un peligro de contaminación al medio ambiente de la región. La peligrosidad de los jales radica en su capacidad de generación de DAM. Como su nombre lo indica, el DAM es un residuo líquido de carácter ácido formado por la oxidación en medio acuoso de los compuestos de azufre, principalmente pirita, bajo la acción de microorganismos, que disuelven los metales pesados contenidos en los propios jales. El DAM y los metales pesados disueltos contaminan cuerpos de agua superficiales o subterráneos y suelos.

La alta peligrosidad asociada a la formación del DAM y al contenido de metales pesados en los jales, en la literatura se encuentra una serie de estudios los cuales han abordado el tema de la utilización de los jales como materia prima, o fuente de silicio y aluminio, para la producción de materiales cerámicos, ladrillos y, en la ingeniería civil, como relleno de depresiones en carreteras (Skarzynska, 1995; Hernández *et al.*, 2006; Gómez y Balderrama, 2008). De manera general, en los estudios de elaboración de materiales cerámicos, se logró el encapsulamiento por vitrificación de los metales pesados. En los estudios que utilizaron a los jales como materiales de relleno en construcciones civiles, se colocaron capas de tierra y otros materiales aislantes sobre los jales para evitar la oxidación de estos residuos por la acción del oxígeno contenido en el agua y en el aire. Las anteriores opciones de utilización de los jales permiten mitigar los impactos ambientales negativos ocasionados por la acumulación de estos residuos. Sin embargo, esas opciones no representan beneficios económicos importantes para los que los utilizan, a diferencia de la opción de conversión de estos residuos en zeolitas (materiales con alto valor agregado), las cuales además se podrían utilizar en la descontaminación de efluentes líquidos y gaseosos. De esta manera, los beneficios ya no sólo serían de tipo económico, sino también de tipo ambiental.

Las zeolitas son minerales del grupo de los tectosilicatos que han sido ampliamente estudiados y utilizados en diferentes actividades industriales. Por su origen, se clasifican en sintéticas y

naturales. Estas últimas se utilizan para remover amonio y metales pesados, entre otros contaminantes presentes en agua. Su eficiencia suele ser limitada por la presencia de impurezas, pero un proceso de purificación de éstas aumenta significativamente su costo (Ackley, 2003). Por otro lado, las zeolitas sintéticas no presentan estas desventajas, además de que su campo de aplicación es mayor: refinación del petróleo, formulación de detergentes, tratamiento de efluentes gaseosos y líquidos, purificación de gases, mejoradores de suelos, ganadería, entre otros. Aunque su costo es mayor en comparación al de las zeolitas naturales, por ejemplo hasta \$22,000 la tonelada de zeolita A (dato proporcionado por Silicatos y Derivados S. A. de C. V.). El precio de las zeolitas sintéticas es alto debido principalmente a que las materias primas utilizadas en su síntesis son costosas. Para contrarrestar esta desventaja, se han realizado estudios que han logrado la síntesis de zeolitas, aplicando el proceso hidrotermal alcalino (en 1862 St. Claire Deville realizó el primer intento para sintetizar levynita, citado por Cundy y Cox, 2003), con residuos industriales debido a que estos presentan silicoaluminatos solubles (precursores de zeolitas) con relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 1 y 9. Dentro de los residuos más utilizados se mencionan a las cenizas volantes que han producido zeolitas con altas capacidades de intercambio iónico (Querol *et al.*, 1994; Park *et al.*, 1999; Poole *et al.*, 2000; Murayama *et al.*, 2001; Molina y Poole, 2003; Somers *et al.*, 2003; Alves *et al.*, 2004; Ríos *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2007; Gross *et al.*, 2007; Derkowski *et al.*, 2007; Juan *et al.*, 2007; Yaping *et al.*, 2007). En el estudio de Molina y Poole (2004) se realizó la comparación de dos métodos de síntesis: a) hidrotermal alcalino (HA) y b) fusión–hidrotermal alcalino (FHA). En este estudio se concluyó que con el segundo de esos métodos, las zeolitas obtenidas presentaron mayor CIC respecto a los materiales producidos con el primer método. Además, los tiempos de síntesis de la FHA fueron menores a los del HA. Los autores atribuyen estos resultados a que la etapa de fusión permite la formación de fases más reactivas para la síntesis de zeolitas.

Considerando que algunos jales contienen una cantidad significativa de aluminosilicatos, en este trabajo se plantea la utilización de un jal de cobre para sintetizar zeolitas. Las zeolitas sintetizadas podrían utilizarse en el mismo complejo de cobre para la recuperación de cobre de las aguas residuales generadas en el proceso de flotación. A continuación se plantean la hipótesis y objetivos del presente trabajo.

HIPÓTESIS

Si los jales de cobre presentan contenidos de aluminosilicatos con relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 1 y 9 entonces puede ser utilizado como fuente de silicio y aluminio para la síntesis de zeolitas, con valores medidos de CIC igual o superior al de la clinoptilolita (zeolita natural más abundante y utilizada en México para tratamiento de aguas).

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el proceso de síntesis de zeolitas a partir de un jal para la remoción de metales presentes en agua.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar el potencial teórico de aprovechamiento de un jal de cobre como materia prima para la síntesis de zeolitas, con base en su caracterización fisicoquímica.

Evaluar la influencia de cuatro principales variables que afectan el proceso de síntesis de zeolitas producidas a partir de un jal de cobre, mediante pruebas de laboratorio efectuadas con base en un diseño experimental de tipo central compuesto.

Estimar los valores óptimos de las cuatro principales variables que influyen en los métodos de fusión-hidrotermal alcalinos para la síntesis de zeolitas, producidas a partir de un jal de cobre, mediante un modelo matemático que permita el cálculo de la CIC desarrollado en función de dichas variables.

Determinar la secuencia de formación de la mejor zeolita sintetizada mediante la identificación de las fases cristalinas intermediarias formadas en el proceso de síntesis a diferentes tiempos.

Evaluar la eficiencia de remoción individual y en mezclas de cobre, cadmio, plomo y hierro presentes en agua plomo-cadmio y cobre-hierro, utilizando la zeolita de mayor CIC sintetizada con un jal, mediante la realización de pruebas cinéticas y de isotermas de adsorción efectuadas en laboratorio con un reactor operado a régimen discontinuo.

Determinar el orden de selectividad de la zeolita P, por los cuatro cationes evaluados, cobre, cadmio, plomo y hierro presentes en agua, mediante la obtención y comparación de los parámetros de los modelos de cinéticas y de equilibrio de adsorción.

Verificar el mecanismo de remoción de cobre, cadmio, plomo y hierro empleando la zeolita de mayor CIC sintetizada, con base en un ajuste de los resultados a los modelos de cinéticas e isotermas a modelos de intercambio iónico y de adsorción.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 Zeolitas

Las zeolitas sintéticas y naturales están constituidas estructuralmente por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, o de manera general $[\text{TO}_4]$, donde T puede ser un átomo de Si, Al o P. Estos tetraedros se conectan compartiendo un átomo de oxígeno de la esquina del tetraedro. Además, los tetraedros también pueden estar conformados por elementos como Be, Mg, Zn, Co, Fe, Mn, B, Ga, Cr, Ge, Ti y P (Breck, 1974). Debido a la presencia de tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ en la estructura de la zeolita, se crea un exceso de carga negativa, la cual debe ser compensada por un catión llamado de compensación. Estos cationes de compensación suelen ser elementos del grupo I y II de la Tabla periódica tales como Na, K, Mg, Ca, Sr y Ba. De acuerdo a las reglas de Loewenstein (Loewenstein, 1954), no es posible que se presenten los enlaces Al-O-Al en la estructura de la zeolita ya que cada tetraedro necesitaría un átomo de compensación, lo cual ocasionaría una distorsión en la estructura con una posible pérdida de la cristalinidad de la zeolita. A continuación se describen las reglas de Loewenstein:

Regla 1.- Siempre que dos tetraedros se unan por puentes de oxígeno, el centro de solo uno de éstos puede ser ocupado por un átomo de Al; los demás centros deben ser ocupados por átomos de Si o por otros iones pequeños de valencia 4 ó más, como el P.

Regla 2.- Siempre que dos átomos de Al estén junto al mismo oxígeno, al menos uno de éstos debe tener un número de coordinación con el oxígeno mayor que 4, tal como 5 ó 6.

Las zeolitas están conformadas por las unidades primarias de construcción (Tabla 1.1) las cuales se conectan a través de sus vértices compartiendo sus átomos de oxígeno para formar las unidades secundarias de construcción. Éstas se interconectan para formar una gran diversidad de poliedros, los cuales a su vez también se interconectan para formar las estructuras características de las zeolitas.

Tabla 1.1. Unidades de construcción de las zeolitas (Byrappa, 2001)

Unidad de construcción (estructura)	Característica
Unidades primarias de construcción (UPC)	Tetraedros (TO_4), tetraedros de cuatro átomos de oxígeno y un átomo central de Si, Al, P, etc.
Unidades secundarias de construcción (USC)	Anillos simples: S4R, S5R, S6R, S8R, S10R, S12R Anillos dobles: D4R, D6R, D8R Unidades complejas: 4-1, unidad T_5O_{10} 5-1, unidades T_8O_{16} 4-4-1, unidades $\text{T}_{10}\text{O}_{20}$
Poliedros de mayor complejidad	Octaedro truncado o unidad sodalita; cubooctaedro truncado endecaedro o unidad cancrinita tetradecaedro o unidad gmelinita

Los tetraedros se unen de tal manera que se lleva a cabo la formación de túneles y cavidades de dimensiones moleculares. Las dimensiones de las cavidades pueden ser tan variadas como 0.265 a 1.32 nm. Esto permite emplear las zeolitas para la retención de ciertas moléculas tales como H₂, O₂, CH₄, etc. Por tal motivo, las zeolitas son consideradas tamices moleculares (Breck, 1974).

Las zeolitas se clasifican de acuerdo a diferentes criterios. En función de su origen se clasifican en naturales y sintéticas. Las naturales son las que existen en la corteza terrestre y se formaron mediante fenómenos naturales. Las sintéticas son las producidas artificialmente en laboratorio o en una planta de producción. Las zeolitas naturales y sintéticas también se clasifican en función del contenido de Al o de Si como: de alto, medio y bajo contenido de Al o de Si (Breck, 1974).

En cuanto a su tamaño de poro, de acuerdo a la clasificación realizada por Breck, (1974), los materiales zeolíticos con anillos de 8T, 10T, 12T y >12T se denominan de cavidad pequeña, media, grande y ultra grande, respectivamente (Tabla 1.2 y Figura 1.1).

Tabla 1.2 Diámetro de cavidades de estructuras zeolíticas (García y Pérez, 2002).

Zeolita	ERI	MFI	FAU	CLO
Diámetro de poro, nm	0.36x0.51	0.55	0.74	1.32
T/anillo, nm	0.8	1.0	1.2	2.0

CLO: cloverita (fosfato de aluminio); ERI: erionita; FAU: faujasita; MFI: ZSM-5 (Mordenite Framework Inverted: Zeolite Socony Mobil-5)

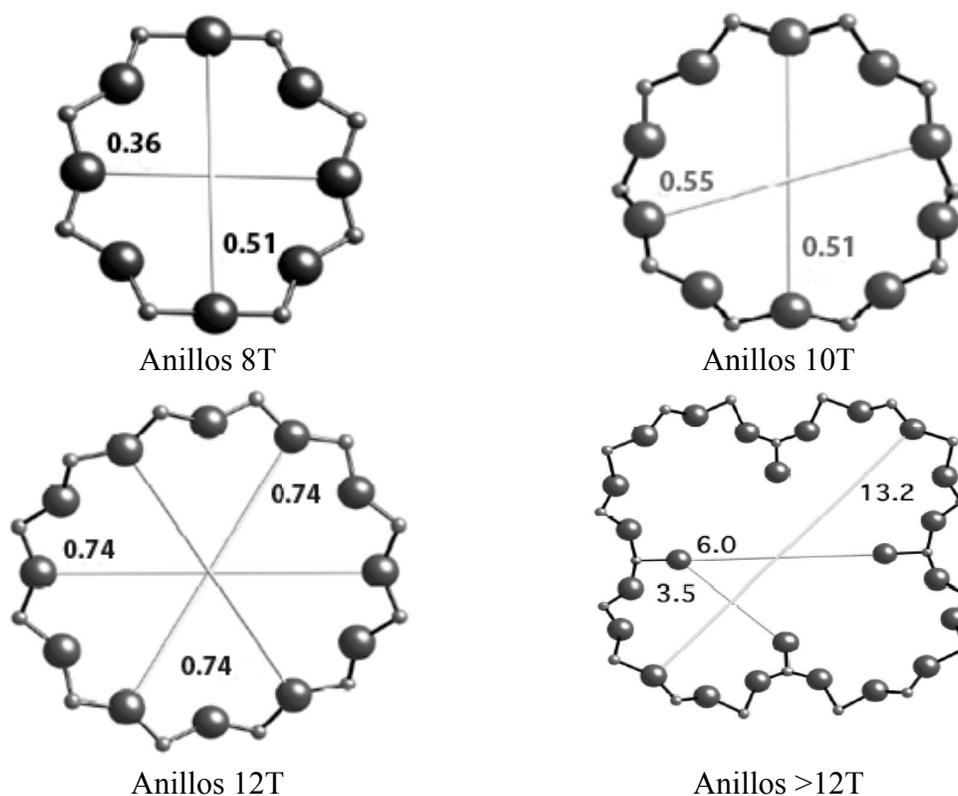


Figura 1.1 Forma y dimensiones de las cavidades zeolíticas (Baerlocher *et al.*, 2001).

1.1.2 Proceso de síntesis de zeolitas

1.1.2.1 Zeolitas naturales

En la naturaleza, las zeolitas se forman a partir de fenómenos volcánicos que de manera general involucran un proceso hidrotermal alcalino. En el interior del volcán, a medida que la lava fluida, homogénea y a muy alta temperatura se va enfriando, aparecen cristales sin la presencia de silicatos, como magnetita (Fe_3O_4). Posteriormente se forman ortosilicatos, como el olivino (Mg_2SiO_4 con contenido variable de Fe_2SiO_4), metasilicatos y feldespatos (del grupo de los tectosilicatos) (Figura 1.2).

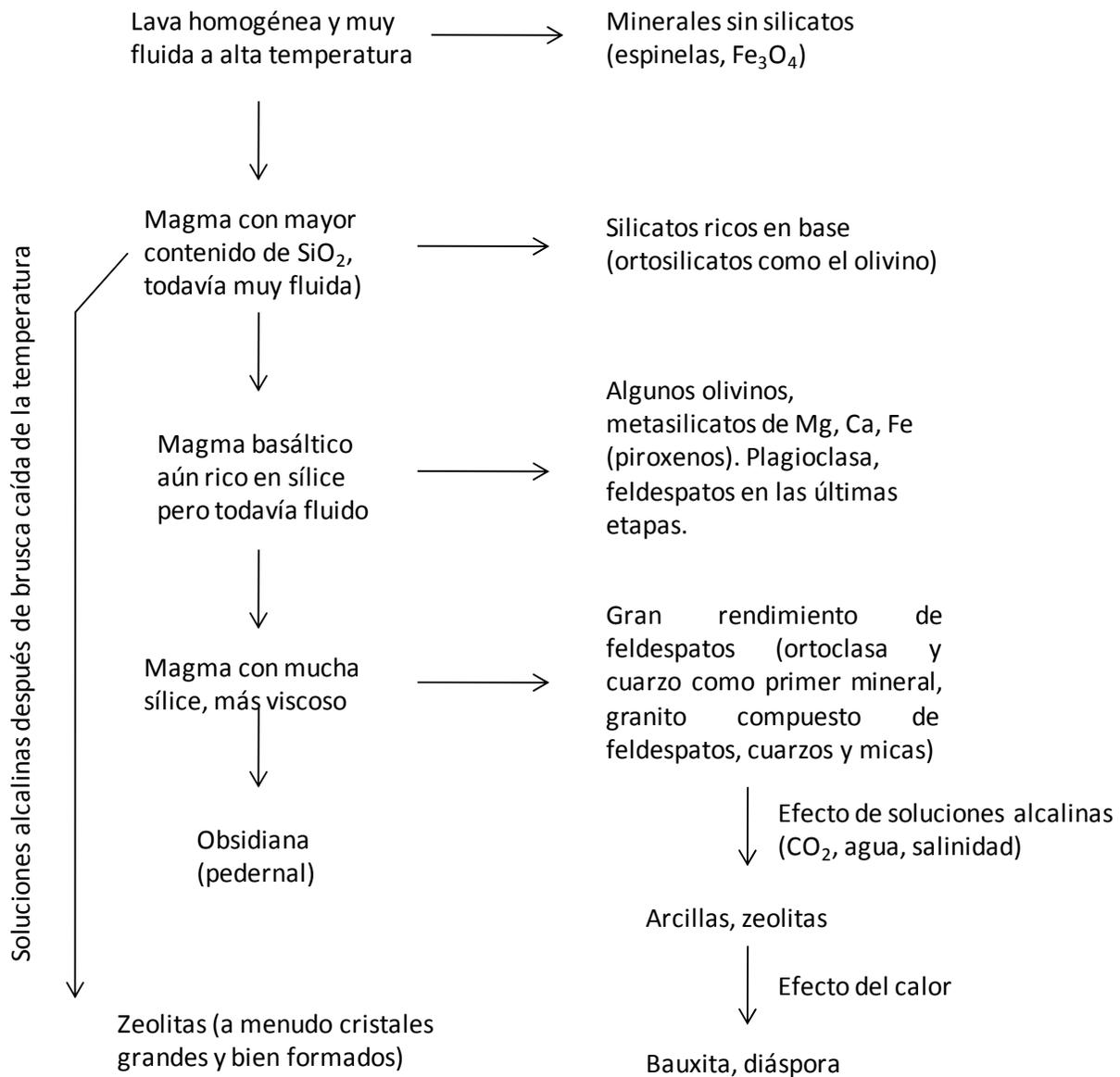


Figura 1.2 Formación de zeolitas en la naturaleza (Barrer, 1982).

Los feldespatos dan origen a las arcillas, a zeolitas y a alúminas como la bauxita. Cuando el enfriamiento es tal que la lava cristaliza lo suficiente como para dar un magma basáltico rico en álcalis, es probable que se formen zeolitas debido a la intrusión de medios acuosos salinos y alcalinos provenientes de sistemas geotermales. La "zeolitización" también se lleva a cabo mediante una caída súbita de la temperatura en una lava basáltica (Barrer, 1982). Si el agua presente en el medio no es capaz de estabilizar la estructura zeolítica, se pueden formar zeolitas densas, o simplemente no se da la formación de éstas quedándose solo la presencia de cuarzo y feldespatos. A continuación se presentan los tipos de formaciones de zeolitas identificados a partir de varias exploraciones geológicas (Barrer, 1982):

- Cristales resultados de actividad hidrotermal o de aguas termales que involucran una reacción entre las soluciones y el flujo de lava basáltica.
- Depósitos formados a partir de sedimentos volcánicos en sistemas salinos.
- Formaciones a partir de sistemas abiertos de agua dulce o sistemas cerrados de agua subterránea actuando en sedimentos volcánicos.
- Formados a partir de materiales volcánicos en suelos alcalinos.
- Depósitos de alteraciones hidrotermales o alteraciones a baja temperatura de sedimentos marinos.

Algunos depósitos de zeolitas parecen haberse formado sin una clara evidencia de que el material inicial haya sido de origen volcánico. Se han encontrado alteraciones hidrotermales de flujos de lava basáltica en muchas partes del mundo (Nueva Zelanda, Estados Unidos, Francia, Islandia, entre otros). Para el caso de Islandia se realizó un estudio sobre las especies de zeolitas formadas y su temperatura de síntesis (Kristmannsdottir y Tomasson, 1978). La Figura 1.3 ilustra los resultados de ese trabajo.

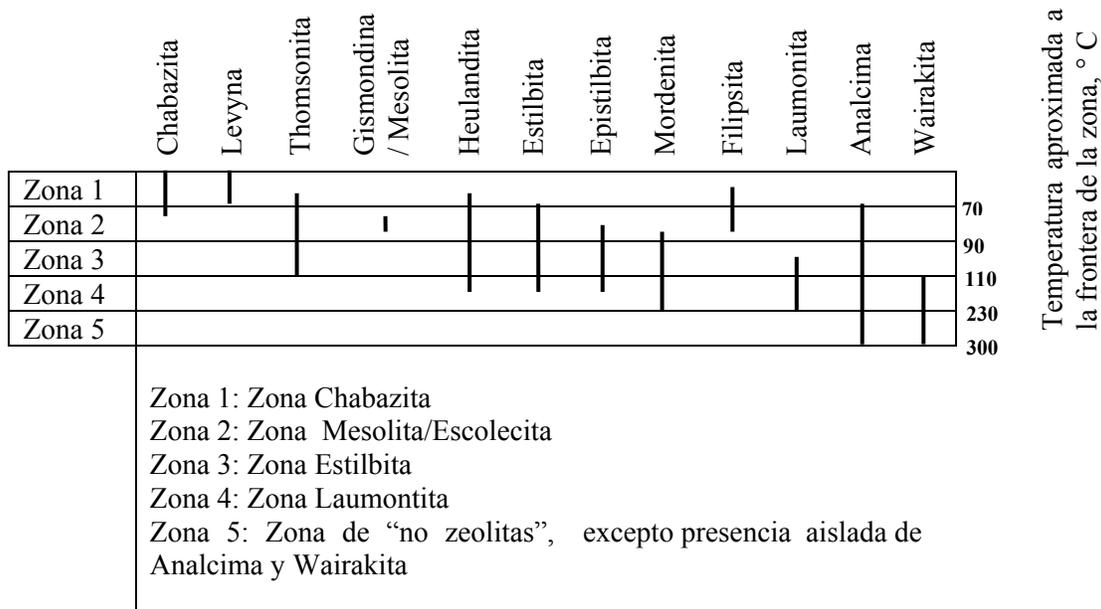


Figura 1.3. Zonas de temperatura de presencias de zeolitas en áreas geotermales en Islandia (Kristmannsdottir y Tomasson, 1978).

La zeolitas más hidratadas desaparecen al incrementar la temperatura, mientras que las menos hidratadas persisten a altas temperaturas ($T > 100^\circ \text{C}$). Las de mayor interés tecnológico (como materiales adsorbentes y de intercambio iónico) son las más abundantes. Tal es el caso de la clinoptilolita la cuál en general se formó a partir de sedimentos consistentes de aglomerados cristalinos de dimensiones muy pequeñas (Barrer, 1982) (Figura 1.2. En estos sedimentos están presentes inicialmente cationes alcalinos o alcalinotérreos en solución que posteriormente formaron parte de las zeolitas (Na^+ y/o K^+ para analcima, erionita, clinoptilolita, mordenita, natrolita, y filipsita; o Ca^{2+} para heulandita, laumontita, estilbita, thomsonita y wairakita). La afinidad de las zeolitas por los cationes es resultado de la selectividad de intercambio iónico y su composición catiónica dependerá del ambiente de formación (Byrappa, 2001).

1.1.2.2 Zeolitas sintéticas

El primer intento realizado para formar zeolitas, mediante el método hidrotermal alcalino, fue llevado a cabo por St. Claire Deville en 1862, quien intentó sintetizar levynita (Cundy y Cox, 2003). Los dos científicos considerados los fundadores del área de investigación de los procesos de síntesis de zeolitas fueron Richard M. Barrer y R. M. Milton. El primero de ellos realizó la síntesis de zeolita P y Q en 1948 (Barrer, 1948). R. M. Milton realizó la síntesis de zeolita A, B (conocida posteriormente como Na-P) y C (hidroxisodalita). Posteriormente logró sintetizar zeolita X (Milton, 1959). Ambos investigadores reprodujeron las condiciones hidrotermales llevadas a cabo de manera natural, a altas presiones y temperaturas. Estas características son necesarias para formar zeolitas naturales. Se conocen más de 150 tipos de zeolitas sintéticas (Byrappa, 2001).

El método hidrotermal se utiliza a nivel industrial en el cual se hacen variar las condiciones de síntesis, tales como temperatura, tiempo, cantidad de sólido agregado, concentración molar del álcali, para cada tipo de zeolita deseada. El objetivo de la síntesis es transformar la estructura química y cristalina de los materiales iniciales, es decir, separar los tetraedros de Si y los octaedros de Al y volverlos a cristalizar como tetraedros de Si ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) y tetraedros Al ($[\text{AlO}_4]^{5-}$). Las soluciones acuosas de reactivos comunes son: NaOH, $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ y Na_2SiO_3 (todos solubles y distribuidos homogéneamente en el disolvente utilizado). El primer paso de este método consiste en mezclar, a temperatura ambiente, la solución de NaOH con la de aluminato de sodio. A medida que se va añadiendo por goteo una solución de silicato a la mezcla de aluminato y sosa, la solución resultante se vuelve turbia, formándose un gel. En esta etapa se debe comenzar a calentar la mezcla. La estructura del gel se origina debido a una reacción de polimerización de las especies de Si en la cual se forman moléculas grandes de las especies formadoras de las zeolitas a partir de muchos oligómeros de Si y Al (Figura 1.4). Durante la cristalización del gel los cationes y los aluminatos y silicatos se acomodan paulatinamente y tienden a formar la estructura ordenada de un cristal. Esto último se origina por la depolimerización del gel debido a la presencia de iones hidroxilo (OH^-) presentes en la mezcla reactiva (Cundy y Cox, 2005).

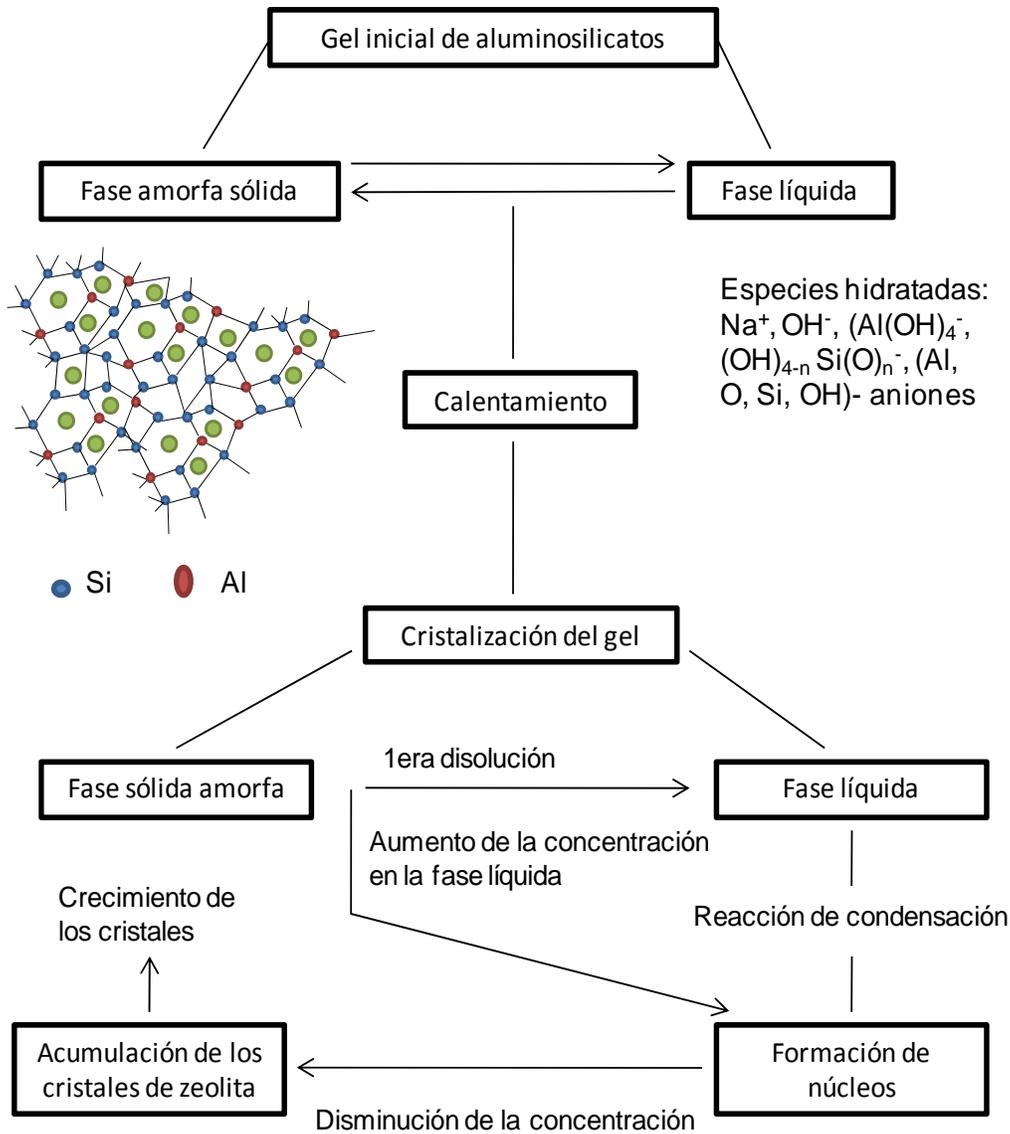


Figura 1.4. Mecanismos de cristalización de zeolitas (Cundy y Cox, 2005).

Los núcleos (pequeños cristales) se forman para que se produzcan los cristales de zeolitas de mayor tamaño (etapa de nucleación). Van creciendo durante el periodo de cristalización (crecimiento de cristales de la zeolita). En los procesos industriales la cristalización se propicia adicionándole al gel un poco de la zeolita deseada. Este método se denomina “sembrado”. De esta manera se reduce el tiempo de síntesis ya que no hay necesidad de invertir tiempo en la formación de los núcleos de zeolita, sino que de inmediato se pasa a la fase de crecimiento de los mismos (Cundy y Cox, 2005). El producto final consiste en un polvo finamente dividido en pequeños cristales, usualmente de sólo unas cuantas micras. Las características de la zeolita obtenida (tipo de estructura, relación molar Si/Al dimensiones de cavidades, etc.), quedan determinadas por las condiciones de la síntesis, como son las concentraciones de los reactivos, el pH, el tiempo, la concentración de los promotores que se introduzcan, la agitación del sistema, entre otros. De acuerdo a la Regla de Transformaciones Sucesivas de Ostwald (Ostwald, 1896), muchas de las fases de zeolitas o de minerales formadas no

son fases en equilibrio, se encuentran en estado meta-estable y con el tiempo se convierten en otras fases más estables.

La formación de una zeolita está precedida por otra más estable. Se llega a formar sodalita como fase más estable a la zeolita A o X, si se excede el tiempo de síntesis se forma cuarzo y cristobalita (Cundy y Cox, 2005). Después de producir la zeolita deseada se separa del líquido y se lava cuidadosamente hasta eliminar la materia prima que no haya reaccionado. Es importante mencionar que se puede realizar la síntesis de zeolitas con elementos diferentes al Al o al Si, como por ejemplo Be, Cr, Fe, B, Zn, Ge, V, Ti o P (Rivera y Piña, 2000; Doula, 2006; Pingping y Navrotsky, 2007). Los átomos que ocupen el lugar del Si o del Al no deben alterar demasiado la estructura zeolítica. Por ejemplo, el Ga tiene su estructura electrónica muy similar a la del Al. La zeolita resultante difiere de la que contiene Al porque el tamaño de la celda unitaria ya no es el mismo (Pingping y Navrotsky, 2007).

Existen varios factores que afectan la síntesis de zeolitas. Szostak (1989), citado en el trabajo de Cundy y Cox (2003), propuso principalmente tres variables: 1) composición de la mezcla de reacción, 2) temperatura y 3) el tiempo de síntesis. A su vez, estos tres factores involucran otros factores como a la presión generada por el aumento de la temperatura (presión autógena). A continuación se presentan estos principales factores:

Composición de la mezcla reaccionante:

- Tipo de materia prima utilizada
- Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Concentración de $[\text{OH}^-]$, relacionada con el pH del medio
- Tipo y concentración de cationes: inorgánicos u orgánicos
- Tipo y concentración de aniones diferentes a OH^-
- Cantidad adicionada de H_2O la cual puede determinar la viscosidad del gel de síntesis debido a la formación de los oligómeros de Si.

Tiempo

- Tiempo necesario para el envejecimiento del gel (a temperatura ambiente). Se le denomina tiempo de envejecimiento al periodo comprendido, a temperatura ambiente, desde el mezclado de las especies formadoras de la zeolita, hasta la reestructuración química y consecuente formación de los núcleos (Breck, 1974).

Temperatura de síntesis

- Ambiente: de 25 a 60° C
- Baja: de 60 a 90° C
- Moderada: 120 a 200° C
- Alta: mayor a 250° C

La selección de los intervalos de la temperatura de síntesis se realiza considerando el tipo de zeolita a sintetizar: de baja, media y alta densidad, o bajo, medio y alto contenido de Si (Breck, 1974). Además, las características inherentes al sistema es otro factor a considerar en la síntesis de zeolitas. Dentro de éstas destacan las características del mezclado y la forma del reactor.

No siempre unas mismas condiciones de síntesis permiten sintetizar la misma zeolita. Por ejemplo, para una composición molar de la mezcla reaccionante, si se utiliza una etapa de envejecimiento de 24 horas, se obtendrá zeolita Y. Cuando no se lleva a cabo la etapa de envejecimiento, se forma zeolita P. Además, las zeolitas X o Y se formarán sin agitación de la mezcla reaccionante. La agitación del gel de síntesis conducirá a la formación de zeolita A. Sin embargo, aplicando diferentes condiciones de síntesis se puede producir una misma zeolita. Por ejemplo, hasta 1990 se tenían 127 artículos publicados y 153 patentes sobre la preparación de la zeolita ZSM-5. La primera publicación sobre la síntesis de esta zeolita se realizó en 1972 (Cundy y Cox, 2003).

1.1.3 Estudio de casos de síntesis de zeolitas utilizando residuos y suelos

La utilización de diversos residuos y otros materiales económicos para la síntesis de zeolitas, principalmente se ha llevado a cabo por la necesidad de disminuir los costos en la producción de éstas últimas. Además de que se han podido mitigar los problemas de tipo ambiental ocasionados por la generación y acumulación de los residuos a emplear. Algunos materiales reportados en literatura para la síntesis de zeolitas son: cenizas volantes generadas en el proceso de combustión del carbón mineral (Querol *et al.*, 1995; Park *et al.*, 1999; Poole *et al.*, 2000; Murayama *et al.*, 2001; Molina y Poole, 2003; Somerset *et al.*, 2003; Alves *et al.*, 2004; Ríos *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2007; Gross *et al.*, 2007; Derkowski *et al.*, 2007; Juan *et al.*, 2007; Yaping *et al.*, 2007); cáscara de arroz (Lohia *et al.*, 2009); residuos generados de la incineración de lodos procedentes de plantas de tratamiento de agua (Wajima *et al.*, 2005); material volcánico (Sudo y Matsuoka, 1958; Novembre *et al.*, 2004) y con suelos como las arcillas naturales o modificadas, como el caolín (Believer *et al.*, 2004; Ríos *et al.*, 2006; Bauer *et al.*, 1997; Belver *et al.*, 2004; Covarrubias *et al.*, 2005).

Un análisis general de la información relacionada con los estudios de síntesis de zeolitas utilizando residuos y suelos puso en evidencia que las variables más importantes que influyen son: el contenido y tipos de los compuestos precursores (de aluminio y de silicio) de zeolitas, los compuestos de interferencia, la cantidad de reactivos (residuo o suelo, agua y una base como la sosa), el tipo de reactor (abierto o cerrado), la temperatura y el tiempo del proceso de síntesis.

En cuanto la presencia de elementos que pueden interferir en el proceso de síntesis de zeolitas, principalmente los que consumen iones hidroxilo. En general en los residuos de origen mineral que se utilizan para sintetizar zeolitas, el Fe es el más abundante, por lo tanto podría representar una influencia negativa en la síntesis de estos materiales, debido a que Ball *et al.*, (1986) demostraron que la síntesis de aluminosilicatos requiere menos tiempo que la síntesis de ferrisilicatos. Este fenómeno también fue reportado por Basaldella *et al.*, (1998), como una disminución de la velocidad de cristalización de la zeolita. Lo anterior se debe a que el ión Fe consume alcalinidad del medio y precipita en forma de hidróxidos insolubles. Por lo tanto, la cantidad disponible de los OH⁻ para la formación de las zeolitas disminuirá debido a la formación de estos hidróxidos indeseables (Weitkamp y Puppe, 1999). Por otra parte, en el caso de que el proceso de síntesis incluya un pretratamiento o etapa de fusión del jal, los minerales de Fe presentes originalmente en este residuo se descompondrían, quedando el Fe disponible para incorporarse en la estructura cristalina de la zeolita, mediante una sustitución isomórfica del Al por el Fe. Esta sustitución isomórfica disminuye la cristalinidad de la zeolita al llevarse a cabo una deformación de la estructura, lo que pudiera afectar sus propiedades de intercambio iónico (Molina y Poole, 2004).

A continuación se presenta el análisis de los valores y la influencia de las variables de algunos estudios que han utilizado cenizas volantes, los residuos más utilizados hasta el momento, para la síntesis de zeolitas.

1.1.3.1 Estudio de casos sobre la síntesis de zeolitas con cenizas volantes

Las cenizas volantes (CV) son hasta el momento los residuos más utilizados para la síntesis de zeolitas debido a su alto contenido de aluminosilicatos amorfos que son solubles bajo las condiciones típicas de síntesis (Querol *et al.*, 2001). Además de los aluminosilicatos amorfos, están presentes ciertas cantidades de cuarzo, mullita, hematita, calcita, entre otros. En la Tabla 1.3 se presentan las características de las cenizas volantes utilizadas, el tratamiento aplicado y el tipo de zeolita sintetizada en diferentes estudios.

Tabla 1.3. Síntesis de zeolitas utilizando cenizas volantes.

Características fisicoquímicas de cenizas volantes	Condiciones del proceso de síntesis	Producto obtenido	Referencia
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 1.2-3.8$ Presencia de aluminosilicatos amorfos, mullita, cuarzo, anhídrita, calcita, hematita, magnetita, feldespatos; $\text{Fe}_2\text{O}_3=16\%$	Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización: 150-200° C/ 8-100 h; concentración de NaOH 0.1-1 M; relación sólido/líquido de 1-4g/mL. Tipo de reactor: presión autógena.	Zeolita NaP1, analcima, gmelinita. Filipsita (a partir de KOH)	Querol <i>et al.</i> , 1995.
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 2.5$ Presencia de cuarzo, mullita, hematita, anhídrita	Pretratamiento: Eliminación de Fe por método magnético (debido al alto contenido de Fe_2O_3 , hasta 13.35%) Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización: 85-120° C/ 4-72 h; concentración de NaOH 2-6 M; relación sólido/líquido de 1-4g/mL. Tipo de reactor: presión autógena.	Hidroxisodalita, chabazita, zeolita A y X. CIC de hasta 3.75 meq/g	Poole <i>et al.</i> , 2000
Presencia de cuarzo, mullita y fases amorfas	Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización: 120° C/ 3-24 h; concentración de NaOH y/o Na_2CO_3 y/o KOH 1-4 M; relación sólido/líquido de 2.5 g/mL. Tipo de reactor: presión autógena.	Zeolita P y chabazita	Murayama <i>et al.</i> , 2002
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 2.42$ Se utilizaron cenizas volantes previamente empleadas en la neutralización de DAM. Presencia de mullita y cuarzo.	Pretratamiento: Fusión de una mezcla ceniza: NaOH (1:1.2) a 600° C Tiempo: 1-2 h. Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización: 100° C/ 24 h. Tipo de reactor: presión autógena.	Faujasita, Sodalita y Zeolita A Área superficial de 91-515 m ² /g	Somerset <i>et al.</i> , 2004
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 1.64$ Presencia de cuarzo, mullita, hematita, magnetita y fases amorfas	Pretratamiento: fusión de una mezcla ceniza: NaOH (0.5-1 g/g) a 550° C Tiempo: 1h. Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización: 40-90° C/ 24 h; relación sólido/líquido de 0.0175- 0.0235g /100mL. Tipo de reactor: presión atmosférica.	Zeolita A, X, hidroxisodalita, zeolita P CIC: 2.5 meq/g	Molina y Poole, 2004
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3= 1.87$ Presencia de aluminosilicatos amorfos (40-50%), mullita (<30%), cuarzo (5-7%), óxidos de hierro, yeso, calcita y feldespatos.	Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización zeolita X: 75° C; concentración de NaOH 3 M; relación sólido/líquido de 0.025g/mL. Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización zeolita P: 105° C; concentración NaOH 3 M; relación sólido/líquido, 0.025g/mL. Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización sodalita: 105° C; concentración de NaOH de 3 M; relación sólido/líquido de 0.025g/mL. Tipo de reactor: presión atmosférica.	Zeolita X, P, sodalita CIC: 2.39 meq/g Área: X: 231 m ² /g P: 39 m ² /g Sodalita: 28 m ² /g	Derkowski <i>et al.</i> , 2006

Tabla 1.3. Síntesis de zeolitas utilizando cenizas volantes (continuación).

Características fisicoquímicas de cenizas volantes	Condiciones del proceso de síntesis	Producto obtenido	Referencia
Relación molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 1.56 Presencia de mullita (15%), magnetita (14%), cuarzo (7%), calcita (5%), fase amorfa (59%).	Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización: 150-200° C/ 3-120 h; concentración de NaOH 0.5-4 M; relación sólido/líquido de 0.06-5g/mL. Tipo de reactor: presión autógena.	Zeolita P, zeolita K-F, filipsita, y chabazita CIC: 1.11 meq/g	Juan <i>et al.</i> , 2007
Relación molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 1.57 Presencia de aluminosilicatos amorfos (80-90%), mullita (10%) y cuarzo (5%)	Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización: 30-50° C/ 1-100 días; relación sólido/líquido de 0.05g/mL. Tipo de reactor: presión atmosférica.	Zeolita X (20-25% p/p)	Gross <i>et al.</i> , 2007
Relación molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3.26	Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización: 40-120° C/ 2-72 h; concentración de NaOH 0.5-4 M; relación sólido/líquido de 1-4g/mL. Tipo de reactor: presión atmosférica y autógena.	Zeolita P, hidroxisodalita, chabazita CIC: 2.4 meq/g	Wu <i>et al.</i> , 2008a
Relación molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 1.89 Presencia de cuarzo, mullita junto con componentes amorfos	Pretratamiento: fusión con Na ₂ CO ₃ (ceniza: Na ₂ CO ₃ : 1:1.5) a 830° C por 1 hora. Extracción de Si en agua de la mezcla fusionada mediante calentamiento a temperatura de ebullición (5-50 mL de agua por gramo). Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización: 100° C/ 5-13 h; Tipo de reactor: no especificado.	Zeolita A, Zeolita P y Zeolita X CIC: de 3.2 a 4.6 meq/g	Yaping <i>et al.</i> , 2008

Dentro de la información más importante a mencionar en relación con las características fisicoquímicas de las CV (Tabla 1.3) se tiene que estos residuos están compuestos por SiO₂ y Al₂O₃, lo que los convierte en materias primas potenciales para la síntesis de zeolitas. En segundo lugar, los valores de la relación molar SiO₂/Al₂O₃ están comprendidos entre 1.2 y 3.8. De acuerdo a Breck (1974), con estos valores sin considerar el tipo de materia prima se podrían sintetizar zeolitas como la A, P y X, como lo confirman la mayoría de resultados de la Tabla 1.3. No solamente se debe conocer la cantidad de Si y Al y la relación molar de éstos para determinar si un material se puede utilizar como precursor de zeolitas. También es importante conocer los compuestos mineralógicos presentes. Esto determinaría la necesidad de aplicar un pretratamiento a fin de transformarlas en compuestos precursores de zeolitas. No todos los aluminosilicatos presentes en las CV están en forma de compuestos amorfos, como lo muestra la Tabla 1.3. También predominan compuestos cristalinos como mullita, cuarzo y feldspatos, anhidrita, calcita, hematita y magnetita, además de yeso. Debido a que estos aluminosilicatos cristalinos no reaccionan bajo las condiciones de temperatura utilizadas en la formación de zeolitas, es necesario utilizar un pretratamiento o etapa de conversión de éstos a precursores directos. El pretratamiento comúnmente consiste en la fusión de las CV en presencia de un álcali, generalmente NaOH (Somerset, *et al.*, 2004; Molina y Poole, 2004), aunque también se ha evaluado la utilización de Na₂CO₃ (Yaping *et al.*, 2008). De esta manera el álcali no solo cumple la función de extraer el Si y el Al de los aluminosilicatos cristalinos, sino que también actúa como fuente de catión de compensación. Esta etapa de fusión se utilizó en tres de los diez estudios de la Tabla 1.3, la cual es importante en la eficiencia de la reacción como lo demuestran Molina y Poole (2004). Estos autores obtuvieron un aumento de la CIC en casi dos veces su valor cuando realizaron una etapa de fusión previa a la síntesis. Sin embargo, estos autores no presentan una razón por la cual realizaron la fusión de las CV. Una razón podría ser la cantidad de aluminosilicatos cristalinos presentes en estos residuos. Un alto contenido de estos compuestos disminuirá la conversión de CV a zeolitas por lo que sería necesario implementar la etapa de fusión. En la mayoría de esos estudios no se realizó el análisis cuantitativo

de las fases presentes. Solamente Derkowski *et al.*, (2006) mencionaron que utilizando una CV con un contenido de aluminosilicatos amorfos del 50%, mullita menor a 30% y cuarzo de 5-7% (como principales silicatos cristalinos), sin realizar la etapa de fusión, se logra sintetizar zeolita X, P y sodalita, la primera con una CIC=2.39 meq/g. Debido a lo anterior, es necesario realizar una investigación sobre este tema para poder determinar la cantidad máxima de aluminosilicatos cristalinos que puede haber en un material para aplicar o no la etapa de fusión. Esto es importante debido a que representa un aumento de costos del proceso, por lo que hay que hacer un análisis cuidadoso.

Además de los aluminosilicatos cristalinos, interfieren los compuestos de hierro cuando se encuentran en una cantidad mayor al 2% (Basaldella *et al.*, 1998; Latham *et al.*, 2000). En cinco de los diez estudios de la Tabla 1.3 existe la presencia de Fe en forma de óxidos. El método más usado para removerlo es de tipo magnético. Poole *et al.*, (2000) realizaron la eliminación magnética de compuestos de hierro (hematita, principalmente), previa al proceso hidrotermal (contenido de óxidos de Fe de 13.35%). Por otro lado, Querol *et al.*, (1995) con contenidos mayores de óxidos de hierro, 16%, no realizaron la extracción de Fe. Ellos consideraron que la cantidad de hierro en forma de magnetita, identificada en las CV, era baja para afectar negativamente el proceso de síntesis. Además consideraron que, desde el punto de vista económico, llevar a cabo la extracción de los compuestos de hierro, convierte al proceso menos rentable o atractivo.

Respecto a la presencia de sulfatos, Querol *et al.*, (1995) determinó que estos compuestos podrían interferir en la síntesis de zeolitas formando sulfo-aluminosilicatos los cuales presentan nulo interés industrial.

El método de síntesis empleado en los diez trabajos presentados en la Tabla 1.3 fue el tratamiento hidrotermal alcalino. En cuanto a las condiciones de síntesis en medio hidrotermal, los valores de temperatura de síntesis comprenden entre 30 y 200° C. Estos valores están clasificados como de baja y moderada temperatura de síntesis (Szostak, 1989). A temperaturas clasificadas como altas, se sintetizarán zeolitas más densas, es decir, de mayor contenido de Si. En la mayoría de los estudios reportados en la Tabla 1.3, la temperatura de síntesis fue menor a los 120° C. Sólo Querol *et al.*, (1995) y Juan *et al.*, (2007) realizaron la síntesis a 200° C. De acuerdo a la literatura, la temperatura afecta la velocidad de nucleación y de crecimiento de los cristales. Para el caso de las CV, se considera que también afectará la disolución de los aluminosilicatos iniciales. Aunque esto no se observa claro debido a que los tiempos de síntesis fueron muy variados, entre 8 y 120 horas y, hasta 100 días (Gross, *et al.*, 2007). Esta variabilidad de temperatura y tiempos de síntesis se atribuye al hecho de que la composición química y mineralógica para cada CV en particular fue diferente debido a la propia naturaleza del carbón a partir del cual se generaron (una vez que este combustible es quemado).

La concentración del álcali, utilizado como agente mineralizador, fue de entre 0.1 a 6 M de NaOH. La concentración de los iones OH⁻ influye directamente el pH del medio (Byrappa, 2001), y este último es considerado como un parámetro determinante en la velocidad de cristalización: un incremento en la concentración de iones OH⁻ acelera el crecimiento de cristalización y reduce el periodo de inducción. En términos de las CV, aceleraría la velocidad de disolución de los aluminosilicatos. Querol *et al.*, (1995) evaluaron tiempos de síntesis de hasta 100 h para concentraciones relativamente bajas de NaOH (0.1-1M). Por el contrario, Poole *et al.*, (2000) evaluaron tiempos de síntesis de hasta 72 horas con altas concentraciones de álcali, 2-6 M, y de 1 a

4 M para el mismo tiempo de síntesis lo realizaron Wu *et al.*, (2008a). Poole *et al.*, (2000) lograron sintetizar una mezcla zeolítica con mayor CIC que la obtenida por Wu *et al.*, (2008a), 3.75 y 2.4 meq/g, respectivamente. Se atribuyen los diferentes valores de CIC obtenidos por estos autores debido a las diferentes zeolitas formadas.

De acuerdo a la Tabla 1.3, con las CV y las condiciones mencionadas lograron sintetizar zeolitas consideradas de alta CIC como la zeolita A, P y X. Además sintetizaron sodalita. La sodalita pertenece al grupo de los tectosilicatos, pero no es una zeolita. Es estudiada como modelo para determinar las características de la “caja sodalita” pura o aislada (Buhl *et al.*, 2003). Watanabe *et al.*, (2005) determinaron que su CIC es casi nula debido a su menor tamaño de poro por lo que su campo de aplicación es limitado.

1.1.3.2 Estudio de casos sobre la síntesis de zeolitas utilizando diversos residuos

Además de las CV, existen otros residuos que han sido valorados para sintetizar zeolitas: lodos generados en plantas potabilizadoras y de tratamiento de aguas residuales; cáscara de arroz, residuos generados en la industria del aluminio, sedimentos y depósitos volcánicos (Sudo y Matsuoka, 1958; Gilbert y Mosset, 1998, Novembre *et al.*, 2004; Wajima *et al.*, 2006; You *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2008b; Anuwattana y Khummongkol, 2009; Basaldella *et al.*, 2009; Hiraki *et al.*, 2009; Loiha *et al.*, 2009; Sánchez, 2010). Tanto en el caso de las CV, como de los residuos anteriormente mencionados el objetivo fue valorizar estos materiales económicos para la síntesis de zeolitas. También se buscó reducir su cantidad con el fin de mitigar los impactos ambientales ocasionados por éstos.

Algunos residuos utilizados en la síntesis de zeolitas, aunque no son clasificados como peligrosos, si son de manejo especial. Tal es el caso de los lodos generados en plantas potabilizadoras y de tratamiento de aguas residuales. Estos materiales son aprovechados como materia prima para la preparación de zeolitas debido a su cantidad de Si o Al, aproximadamente mayor a un 15%, en forma de óxidos (SiO_2 o Al_2O_3) (Tabla 1.4). Para el caso de residuos que contienen materia orgánica, ésta se eliminó mediante calcinación para aumentar la proporción de Si y Al. En algunos trabajos en los cuales se valorizó un residuo que contenía baja cantidad de Si, se adicionó otro material geológico alternativo (Wajima *et al.*, 2006). A continuación se presentan las características más importantes respecto a la síntesis de zeolitas con diversos residuos (Tabla 1.4). Posteriormente se analizará la información mostrada.

Tabla 1.4. Estudios de síntesis de zeolitas utilizando diversos residuos.

Tipo de Residuo y características fisicoquímicas	Condiciones del proceso de síntesis	Producto obtenido	Referencia
Depósitos volcánicos Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.72$ A partir de silicoaluminatos amorfos	Proceso: hidrotermal alcalino Molienda del material colocado en solución con NaCl y NaOH a 100°C por 5 horas. Tipo de reactor: no especificado.	Sodalita	Sudo y Matsuoka, 1958
Residuos mineros de carbón, adición de sílica amorfa. Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.9-50$. A partir de cuarzo, cristobalita, hematita, mullita, caolinita, muscovita y actinolita.	Pretratamiento: fusión con Na_2CO_3 (sedimento: NaOH: n/r) a 1000°C por 12 h. Cristalización: $100-200^\circ\text{C}$ / 2 h; concentración de 0.25-1 NaOH; Cristalización: $100-200^\circ\text{C}$ / 2 h; concentración de 0.25-1 de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH); Tipo de reactor: presión autógena.	Analcima, mordenita, zeolita P Analcima, ZSM-5	Gilbert y Mosset, 1998

Tabla 1.4. Estudios de síntesis de zeolitas utilizando diversos residuos (continuación).

Tipo de Residuo y características fisicoquímicas	Condiciones del proceso de síntesis	Producto obtenido	Referencia
Depósitos volcánicos. Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4.83$. A partir de opalina, cuarzo, montmorillonita, clorita, caolinita y K-micas (rocas) y, chabazita, filipsita, sanidina, leucita, analcita, piroxeno, plagioclasas y biotita (depósitos volcánicos)	Obtención de una solución rica en Al a partir de residuos volcánicos y de una solución rica en Si a partir de rocas. Cristalización: $80^\circ\text{C}/18\text{ h}$; concentración de 3 M de NaOH; Tipo de reactor: presión atmosférica.	Zeolita X e hidroxisodalita	Novembre <i>et al.</i> , 2004
Lodos generados en la industria del papel mezclados con granito Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.57$ Presencia de caolinita, gehelinita, anortita	Proceso: hidrotermal alcalino Cristalización: $90^\circ\text{C}/24\text{ h}$; concentración de NaOH 3 M; relación sólido/líquido de 10-40 g/100mL. Tipo de reactor: presión atmosférica.	Hidroxisodalita, Zeolita NaPI CIC: 1.27 meq/g	Wajima <i>et al.</i> , 2006.
Lodos generados en plantas potabilizadoras (calcinado) Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.4$. A partir de cuarzo.	Tratamiento térmico a 600°C . Cristalización: $80\text{-}150^\circ\text{C}/24\text{ h}$; concentración de NaOH 1-5 M; relación sólido/líquido de 0.33 g/mL. Tipo de reactor: presión autógena.	Zeolita A e hidroxisodalita	You <i>et al.</i> , 2007
Sedimentos (calcinados) Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=9.2$. A partir de cuarzo, illita y caolinita. Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$. A partir de cuarzo, illita, caolinita e hidróxido de aluminio hidratado.	Pretratamiento: fusión con NaOH (sedimento: NaOH: 1:0.4) a $350\text{-}750^\circ\text{C}$ por 15-240 minutos. Cristalización: $95^\circ\text{C}/2\text{-}24\text{ h}$; relación sólido/líquido de 0.05-0.4 g/mL. Previa adición de hidróxido de aluminio hidratado Pretratamiento: fusión con NaOH (sedimento: NaOH: 1:0.4) a $350\text{-}750^\circ\text{C}$ por 15-240 minutos. Cristalización: $95^\circ\text{C}/2\text{-}24\text{ h}$; relación sólido/líquido de 0.05-0.4 g/mL. Tipo de reactor: presión atmosférica.	Zeolita P, X e hidroxisodalita Zeolita A, X e hidroxisodalita	Wu <i>et al.</i> , 2008b
Lodos de aluminio y escorias ricas en Si. Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.59$.	Pretratamiento: fusión con NaOH (lodo y escorias: NaOH: 1:1.3) a 700°C por 1 h. Cristalización: $90^\circ\text{C}/1\text{-}9\text{ h}$; concentración de NaOH 3 M; relación sólido/líquido de 0.002-0.077 g/mL. Tipo de reactor: presión autógena.	Zeolita A e hidroxisodalita	Anuwattana y Khummongkol, 2009
Catalizador gastado del craqueo catalítico, adición de aluminato de sodio comercial. Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.86$. A partir de zeolita Y, silica, alúmina y caolín.	Pretratamiento: fusión con Na_2CO_3 (sedimento: NaOH: n/r) a 800°C por 2 h. Cristalización: $80^\circ\text{C}/2\text{ h}$; concentración de NaOH 4 M; relación sólido/líquido de 0.035 g/mL. Tipo de reactor: presión autógena.	Zeolita A	Basaldella <i>et al.</i> , 2009
Lodos procedentes de la industria del silicio (semiconductores) y escorias de aluminio Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=9.15$. A partir hidróxido de aluminio.	Cristalización: $90^\circ\text{C}/8\text{ h}$; concentración de NaOH 2.72M; relación sólido/líquido: 0.035 g/mL. Tipo de reactor: presión atmosférica.	Zeolita X	Hiraki <i>et al.</i> , 2009
Cascarilla de arroz y aluminato de sodio. Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=16\text{-}400$. A partir de silica amorfa.	Lixiviación ácida de impurezas. Pirólisis a 550°C Cristalización: $135^\circ\text{C}/3\text{ días}$; concentración 3 M hidróxido de tetra etil amonio (TEAOH). Tipo de reactor: presión autógena.	Zeolita Beta y ZSM-12	Loiha <i>et al.</i> , 2009
Lodo generado en plantas potabilizadoras Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3$. A partir de caolinita, feldspatos y cuarzo.	Pretratamiento: fusión con NaOH (lodo: NaOH: 1:1.33) a 550°C por 2 horas. Cristalización: $63\text{-}86^\circ\text{C}/18\text{-}48\text{ h}$; relación sólido/líquido, 0.12-0.25 g/mL. Tipo de reactor: presión atmosférica.	Zeolita A, P, X y sodalita	Sánchez, 2010

La diversidad de residuos utilizados en la síntesis de zeolitas es grande. El valor de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en esos estudios comprende valores entre 1.4 - 9.2, el límite inferior ligeramente menor al de las CV. En el estudio de Loiha *et al.*, (2009), la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue mayor al intervalo anterior (16-400). Estos autores lograron sintetizar zeolita Beta y la ZSM-5 debido al alto contenido de Si. También en el estudio de Gilbert y Mosset (1998), lograron sintetizar zeolita ZSM-5 a partir de una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ con residuos mineros de carbón. De acuerdo a Ramoa *et al.*, (1984), con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$ y la utilización de una base orgánica, como hidróxido de tetrapropilamonio e hidróxido de tetraetilamonio (TPAOH y TEOH, respectivamente por sus siglas en inglés) sintetizaron zeolita ZSM-5. Estas bases se utilizaron

debido a que está comprobada la formación de esta zeolita debido a que estos compuestos actúan como agentes direccionadores de la estructura.

Para el caso de los residuos valorados en los estudios de la Tabla 1.4, la mayoría de las fases mineralógicas son silicatos cristalinos, poco reactivos para la síntesis de zeolitas. Tal es el caso del cuarzo. Sólo para el estudio de Sudo y Matsuoka (1958), se identificaron fases amorfas en el material volcánico. Al igual que en el caso de las CV se realizó un tratamiento previo a la síntesis para transformar las fases no reactivas en precursores para la cristalización de zeolitas. En cinco de los 11 estudios de la Tabla 1.4, los autores utilizaron, al igual que en el caso de las CV, fusión con NaOH (Wu *et al.*, 2008b; Anuwattana y Khummongkol, 2009; Sánchez, 2010) y Na₂CO₃ (Gilbert y Mosset, 1998; Basaldella *et al.*, 2009). La temperatura de fusión estuvo comprendida entre 550 y 1,000° C, siendo predominantes 700 y 800° C, muy similar a las empleadas para el caso de las CV. Aunque los autores no justifican la utilización de estas temperaturas, se seleccionaron para aumentar la cantidad de compuestos reactivos de Si y Al y así aumentar la cantidad de zeolitas sintetizadas y mejorar sus propiedades de intercambio iónico y de adsorción.

El pretratamiento térmico también se utilizó para eliminar materia orgánica presente en los residuos (You *et al.*, 2007). Estos autores no evaluaron las propiedades de las zeolitas sintetizadas, sólo realizaron la identificación de las fases formadas. Wu *et al.*, (2008) y Sánchez, (2010), llevaron a cabo una fusión con NaOH entre 350 y 750° C. La aplicación de la etapa de fusión con NaOH produjo zeolitas de mayor pureza y con mejores propiedades de intercambio iónico. Además de las zeolitas sintetizadas, se identificó cuarzo. Aunque estos autores no lo mencionan, es importante decir que el rendimiento de la reacción de formación de zeolitas es función del contenido presente de este mineral debido a que no es un precursor directo. Es decir, no sería el mismo caso utilizar un material con un 50% en peso de zeolita y otro con 90%. Por otro lado, por la presencia de impurezas como el cuarzo se observaría una disminución de la capacidad de intercambio iónico y de adsorción del material zeolítico sintetizado debido a que este mineral no presenta estas propiedades. Debido a lo anterior, sería necesario implementar una etapa de purificación, de hecho Yaping *et al.*, (2008) atribuyen las bajas propiedades de las zeolitas a la presencia de impurezas.. Lohia *et al.*, (2010) realizaron lixiviación ácida de Fe y Ca, para aumentar la pureza de las zeolitas Beta y ZSM-5 producidas a partir de cascarilla de arroz, que son utilizadas en catálisis, por lo que requieren una pureza superior al 99% para que resulten eficientes en los procesos catalíticos.

En algunos casos a pesar de tener compuestos no reactivos se han podido sintetizar zeolitas, como en el caso de Novembre *et al.*, (2004), mediante la utilización de residuos volcánicos, e Hiraki *et al.*, (2009), con lodos de la industria del silicio y escorias de aluminio, realizaron la síntesis sin tratamiento previo a los residuos valorizados. Para el caso de los primeros autores, reportaron la presencia de chabazita y filipsita, montmorillonita, caolinita y opalina (sílice amorfa) los cuales pueden actuar como precursores directos para la síntesis de zeolitas. Sin embargo, también contiene cuarzo, material no precursor por lo que, para aumentar la pureza de las zeolitas, se debió implementar la fusión del material. Estos autores no determinaron la cantidad de fases iniciales por lo que no se puede establecer valores límites para determinar la necesidad de realizar o no un tratamiento previo. Hiraki *et al.*, (2009), valorizaron residuos amorfos que no requirieron una etapa previa al proceso de síntesis.

Todos los estudios reportados demostraron la capacidad de sintetizar diferentes tipos de zeolitas variando las condiciones de síntesis. En general se sintetizaron zeolitas de alta CIC y también de

alto contenido de Si, como la Beta y la ZSM-5. La selección del tipo de zeolita a sintetizar se llevó a cabo de acuerdo a las características de los residuos valorados y a las necesidades planteadas para cada estudio en particular.

1.1.3.3 Estudio de casos sobre la síntesis de zeolitas utilizando suelos arcillosos (caolinita)

El segundo grupo de materiales no convencionales más utilizado para sintetizar zeolitas es el de suelos arcillosos. Tal es el caso de la caolinita que ha sido utilizada para la síntesis principalmente de zeolita A. En la Tabla 1.5 se presentan, de manera resumida, los estudios que han abordado la síntesis de zeolitas con esta arcilla.

Tabla 1.5. Estudios de síntesis de zeolitas utilizando caolinita.

Características fisicoquímicas	Condiciones del proceso de síntesis	Producto obtenido	Referencia
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=n/r$. A partir de caolinita.	Tratamiento térmico a 700°C . Cristalización: $51^\circ\text{C}/240$ horas; concentración de NaOH y KOH (mezcla) 2.635 y 0.88 M, respectivamente; relación sólido/líquido de 0.06 g/mL. Tipo de reactor: no especificado.	Zeolita A y X	Akolekar <i>et al.</i> , 1997
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.99$. A partir de caolinita.	Cristalización: $35-80^\circ\text{C}/150$ días; concentración KOH 0.1-4 M; relación sólido/líquido de 0.0125-0.0041 g/mL. Tipo de reactor: presión atmosférica.	Zeolita KI, filipsita	Bauer <i>et al.</i> , 1998
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.37$. A partir de caolinita.	Tratamiento térmico a $600-900^\circ\text{C}$ durante 10 h. Cristalización: $90^\circ\text{C}/6-24$ h; concentración KOH 5 M; relación sólido/líquido de 0.033 g/mL. Tipo de reactor: presión atmosférica.	Zeolita K-F	Belver <i>et al.</i> , 2004
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$. A partir de caolinita. También se utilizó metasilicato de sodio y óxido de aluminio	Tratamiento térmico a 900°C durante 30 min. Cristalización: $100^\circ\text{C}/1-240$ h; concentración de NaOH 1.33 M; relación sólido/líquido de 0.06 g/mL. Tipo de reactor: presión autógena.	Zeolita A, X y Y	Covarrubias <i>et al.</i> , 2006
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=n/r$. A partir de caolinita.	Tratamiento térmico a 600°C durante 2 h. Cristalización: $100^\circ\text{C}/6-120$ h; concentración de NaOH de 1.33 M; relación sólido/líquido de 0.18 g/mL. Tipo de reactor: presión atmosférica	Sodalita, zeolita A	Ríos <i>et al.</i> , 2006
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.4-2.9$. A partir de caolinita (85%), mica (12%), feldespato (2%) y cuarzo (1%).	Tratamiento térmico a $500-1000^\circ\text{C}$ durante 1-5 h. Cristalización: $70^\circ\text{C}/6-120$ h; concentración de NaOH y KOH 1.33 M; relación sólido/líquido de n/r. Tipo de reactor: presión atmosférica.	Sodalita, zeolita A	Colina y Llorens, 2007.
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.94$. A partir de caolinita.	Tratamiento térmico a 700°C durante 18 h. Cristalización: $70-80^\circ\text{C}/1-8$ h; concentración de NaOH 1-3 M, respectivamente; relación sólido/líquido de 0.04 g/mL. Tipo de reactor: presión autógena.	Zeolita A	Youssef <i>et al.</i> , 2008
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.59$. A partir de caolinita.	Tratamiento térmico a 550°C durante 1.5 h. Cristalización: $90^\circ\text{C}/4$ h; concentración de NaOH 8 M; relación sólido/líquido de 0.2 g/mL. Tipo de reactor: presión atmosférica	Zeolita A	Ugal <i>et al.</i> , 2010

n/r= no reportado.

Debido a que la caolinita no es reactiva bajo las condiciones de operación del tratamiento hidrotermal, se sometió a un pretratamiento térmico para transformarla a metacaolín que es más reactivo que la caolinita o caolín para sintetizar zeolitas. De los ocho trabajos reportados en la Tabla 1.5, en solamente uno de ellos se llevó a cabo la síntesis sin pretratamiento térmico pero se tuvo que realizar la síntesis en un tiempo muy largo (de hasta 150 días).

Es importante mencionar que no en todos los estudios se determinó la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, pero utilizando los datos reportados el valor de ésta oscila entre 1.94 y 2.9, intervalo muy similar al utilizado en los estudios reportados en las Tablas 1.3 y 1.4. Con estos valores y de acuerdo a Breck (1974), se podría sintetizar la zeolita A o X. Sin embargo, la pureza del caolín es importante conocerla para determinar las condiciones de síntesis a implementar. Sólo en uno de los ocho estudios de la Tabla 1.5 se proporciona el tipo y contenido completo de las fases mineralógicas de la caolinita empleada en la síntesis de zeolitas. La transformación de caolinita a metacaolín se llevó a cabo a temperaturas entre 500 y 1 000° C. Este tratamiento también suele ser denominado como “activación”. Los tiempos de activación generalmente son cortos, desde 1 a 5 horas. En dos estudios, estos tiempos fueron de 10 y hasta 18 horas con temperaturas de activación de 600-900° y 700° C, respectivamente. Los autores de esos estudios no justificaron los prolongados tiempos de activación, por lo que se consideran excesivos desde el punto de vista económico.

El uso de KOH como base mineralizante y metacaolinita permitió la formación de zeolitas KI, K-F y filipsita. La zeolita K-F tiene tamaño de poro de 0.28 x 0.38 nm y la filipsita de 0.38 x 0.38 nm. La zeolita A y la X tienen un tamaño de poro de 0.41 x 0.41 y 0.74 x 0.74 nm, respectivamente. Estas dos últimas zeolitas tienen la capacidad de retener moléculas de mayor tamaño que la K-F y la filipsita, por lo que tienen mayores aplicaciones industriales, como en catálisis. Los autores no justifican el hecho de haber utilizado KOH en lugar de NaOH como base mineralizante para las zeolitas preparadas. Akolekar *et al.*, (1997) obtuvieron zeolita A y X con una mezcla de NaOH y KOH, como bases activantes. Respecto al uso del NaOH, cuando se utilizaron concentraciones bajas (0.88 a 2.33 M), se necesitaron tiempos de síntesis largos (hasta 240 horas) y viceversa, a concentraciones altas (3 a 8 M), los tiempos fueron cortos (4-8 horas). Es evidente que el proceso de formación de la zeolita A y X, mediante la utilización de caolín, es acelerado a concentración altas de NaOH. En el caso de la síntesis con KOH, esa dependencia no es clara debido a que sólo se mencionaron dos estudios.

Casi en todos los casos se emplearon temperaturas de síntesis que oscilaron entre 70 y 100° C. En un estudio la temperatura fue menor (51° C), aunque el tiempo de síntesis requerido fue muy extenso (240 horas). En resumen, con el caolín se sintetizaron zeolitas con baja relación molar de Si/Al (cerca a 1). Esto significa que esas zeolitas sintetizadas tienen un alto potencial para ser utilizadas como intercambiadores iónicos. A pesar de la abundancia de esta arcilla a nivel mundial se debe considerar que es un recurso no renovable. Por lo anterior, se debe fomentar la valoración de residuos industriales que presentan efectos ambientales negativos. Las zeolitas preparadas con residuos (Tabla 1.3 y 1.4) en su mayoría fueron propuestas como materiales de intercambio iónico (tratamiento de aguas residuales). Debido a la calidad de las zeolitas obtenidas con caolín, podrían utilizarse en aplicaciones que requieran una mayor pureza.

1.2 Jales Mineros

Cada caso es particular, pero en general de todo el mineral extraído en una mina, sólo el 2% corresponde al metal deseado, el resto se descarta (50% de material que se desecha antes de encontrar la mena, 44% jales y 4% de escorias). En México, los residuos sólidos generados en la extracción primaria de minerales se denominan “jales” (del náhuatl *xalli*, que significa arenas finas). La NOM-141-SEMARNAT-2003, los define como residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales. A pesar de la enorme importancia de la

minería en la economía del país, la actividad minera representa una fuente de contaminación del suelo y de cuerpos de agua. Para este caso, el principal contaminante es el drenaje ácido de minas (DAM). Se genera cuando los sulfuros (especialmente de hierro) presentes en los jales entran en contacto con agua, aire. Mediante la acción de ciertas bacterias como la *Thiobacillus ferroxidans*, se oxidan originando un descenso del pH. En el DAM se disuelven los metales pesados que pudieran estar también contenidos en los jales (Valenzuela *et al.*, 2004). En México, un país con gran tradición minera, se encuentran varios distritos mineros. El estado de Sonora, al noroeste de México, se ha caracterizado por tener gran actividad minera de cobre, lo que ha ocasionado problemas de contaminación del medio ambiente en los ríos de la región (Gómez *et al.*, 2008).

Por la importancia que tiene la actividad minera de cobre en México, se estima que la cantidad de jales generados es alta. Por cada tonelada de mineral procesado se generan 0.44 toneladas de jales (López *et al.*, 2003). Para el año 2008, en México se produjeron 226 422 toneladas de cobre y, con este dato se estimó que se generaron 4 981 284 toneladas de jales.

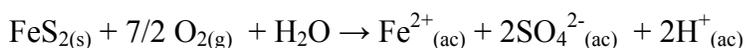
Para el caso de la industria minera, las medidas de prevención de formación de DAM son las siguientes (Johnson y Hallberg, 2005):

- Inundación/sellado de minas subterráneas
- Almacenamiento de jales en aguas subterráneas
- Solidificación total de jales
- Aplicación de surfactantes aniónicos
- Microencapsulación

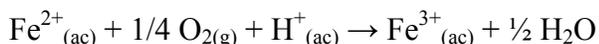
La formación de DAM requiere de oxígeno y agua. Para evitar la formación de DAM se deben excluir uno o ambos. Esto sólo es efectivo en lugares donde no ocurre la transferencia de oxígeno, es decir, en condiciones anóxicas. Cuando se lleva a cabo el almacenamiento de jales en aguas subterráneas, el objetivo es prevenir el contacto del mineral y el oxígeno disuelto. Esto se mejoraría con la cobertura de los jales con una capa de sedimento o materia orgánica con lo cual se impide el ingreso de oxígeno y proporciona protección para la posible re suspensión de los jales (Baquero *et al.*, 2008).

Cuando el depósito de jales se hace en la superficie, para evitar que los jales queden expuestos por el arrastre de los sedimentos de la materia orgánica por la acción del viento, se suele colocar vegetación. Otra alternativa es la combinación de los materiales generadores de acidez con consumidores de ésta, tal como adición de CaCO_3 . Una variante de este sistema es la adición de fosfatos (como apatita) para hacer que el Fe^{3+} precipite como fosfato férrico. De ese modo se reduce su potencial para actuar como un oxidante de minerales sulfurados. A continuación se presentan las reacciones involucradas en la generación del DAM (Ramos-Arroyo *et al.*, 2004):

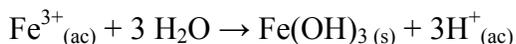
Oxidación del sulfuro por oxígeno:



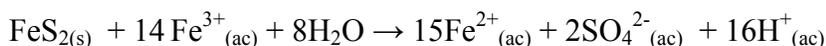
Oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} por oxígeno:



La concentración del ion oxidante férrico es limitada por la formación de ferrihidrita (pH~7):



A pH<4.0: *cidothiobacillus ferroxidans* utiliza ion ferroso y lo oxida al estado férrico (a pH ácido se encuentra disuelto). El ion férrico es un oxidante más potente que el oxígeno y genera más H⁺:



Si hay especies que aporten alcalinidad, el pH permanece de neutro a alcalino (se favorece la adsorción de los metales en las superficies de óxidos de hierro presentes). La reacción global de oxidación de pirita y neutralización de la acidez con calcita es:



1.3 Proceso de intercambio iónico para la remoción de iones metálicos presentes en agua

El intercambio iónico es un proceso de separación basado en la transferencia de iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales (Townsend y Harjula, 2002). En general se realiza entre los iones contenidos en una fase acuosa y con iones presentes en una matriz sólida. Este proceso tiene lugar constantemente en la naturaleza como en las células vivas y en el tratamiento de aguas residuales.

Un intercambiador iónico es un sólido insoluble que contiene especies aniónicas o catiónicas que son intercambiadas de forma reversible por diferentes aniones o cationes de una solución en contacto con el sólido. Los iones unidos a la matriz insoluble se llaman iones fijos y los iones de carga opuesta son los contraiones y se mueven a través de la matriz por difusión o bajo la influencia de un campo eléctrico. El campo eléctrico se genera debido a la difusión de los iones como respuesta del gradiente de concentración. El gradiente tiende a perturbar las condiciones de neutralidad eléctrica y crea una diferencia de potencial eléctrico entre el intercambiador iónico y la solución. El intercambiador iónico es un material catiónico cuando los iones fijos tienen carga negativa y será un material aniónico cuando los iones fijos tengan carga positiva (Zagorodni, 2007). Los sólidos con propiedades de intercambio de iones pueden ser de origen natural tales como arcillas, minerales, zeolitas y feldespatos; o sintéticos como resinas orgánicas y zeolitas, o las denominadas permutitas (Harland, 1994).

1.3.1 Intercambio iónico en zeolitas

Las zeolitas presentan propiedades de intercambio iónico por lo que se utilizan en procesos de remoción de metales pesados y amonio presentes en aguas residuales. Su estructura está constituida por tetraedros de Si-O [SiO₄⁴⁻] y Al-O [AlO₄⁵⁻] que se unen por los vértices. Debido a que el Si presenta típicamente valencia 4+ (Si⁴⁺) y el Al valencia 3+ (Al³⁺), los tetraedros con Al se encuentran descompensados eléctricamente por lo que necesitan incorporar cationes para mantener la neutralidad. Dichos cationes, agua, u otras moléculas se acomodan en la estructura cerca a estos

tetraedros, $[AlO_4]^{5-}$ (Figura 1.5). La carga negativa en las zeolitas se compensa por cationes del tipo Na^+ , K^+ o NH_4^+ que se disponen en el interior de la estructura pero son móviles y susceptibles de ser intercambiados por otros.

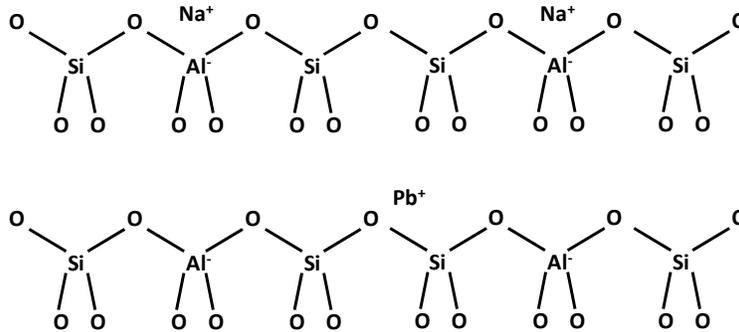
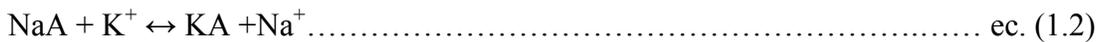


Figura 1.5. Proceso de intercambio iónico de Na^+ por Pb^{2+} (García y Pérez, 2003).

En la Figura 1.5 se observa a los cationes Na^+ que son intercambiados por cationes de Pb^{2+} (catión divalente). En este caso se intercambiarán dos cationes Na^+ por un catión Pb^{2+} . La capacidad de intercambio catiónico (CIC) está directamente relacionada con las moles o equivalentes de Al presente en su estructura. Entre mayor cantidad de Al tenga la zeolita, mayor será su CIC, es decir, una alta CIC corresponde a zeolitas con baja relación molar SiO_2/Al_2O_3 , aunque también dependerá del tamaño de los poros de la zeolita. La reacción típica que describe el intercambio iónico en zeolitas es la siguiente (García y Pérez, 2003):



Donde Z_A y Z_B son las valencias de los cationes A y B y los subíndices zeo y sol indican zeolita y solución, respectivamente. Se utiliza una forma simplificada de la ecuación de intercambio por cuestiones de nomenclatura. Para el intercambio de la zeolita NaA por K^+ se tendrá:



La zeolita pierde iones Na^+ mientras que se enriquece de K^+ y lo contrario ocurre en la solución. $Na_{(zeo)}$ y $Na_{(sol)}$, que son las fracciones equivalentes de Na^+ en la zeolita y en la solución, respectivamente, se calculan utilizando las siguientes ecuaciones:

$$Na_{(zeo)} = \frac{\text{moles de } Na^+ \text{ en la zeolita}}{\text{moles totales de cationes en la zeolita}} \dots \text{ec. (1.3)}$$

$$Na_{(sol)} = \frac{m Na^+}{m Na^+ + m K^+} \dots \text{ec. (1.4)}$$

Donde mNa^+ y mK^+ son las molalidades de Na^+ y K^+ respectivamente presentes en la solución y de forma análoga pueden calcularse $K_{(zeo)}$ y $K_{(sol)}$.

$$K_{(zeo)} = \frac{\text{moles de } K^+ \text{ en la zeolita}}{\text{moles totales de cationes en la zeolita}} \dots\dots\dots \text{ec. (1.5)}$$

$$K_{(sol)} = \frac{m K^+}{m K^+ + m Na^+} \dots\dots\dots \text{ec. (1.6)}$$

Con estos parámetros se calcula la selectividad de una determinada zeolita para cada uno de los cationes involucrados, es decir, el factor de intercambio, α :

$$\alpha = \frac{Na}{K} = \frac{Na_{(zeo)}K_{(sol)}}{Na_{(sol)}K_{(zeo)}} \dots\dots\dots \text{e.c. (1.7)}$$

Si α es mayor a 1, el intercambio de Na^+ en la zeolita tipo A estaría favorecido sobre el intercambio de K^+ .

1.3.2 Factores de influencia del proceso de intercambio iónico

α relaciona las moles de iones presentes en la solución y en el material de intercambio iónico. A una mayor cantidad de iones presentes en el sólido el proceso de intercambio se verá favorecido entre éste y los iones presentes en la solución. Sin embargo se deben considerar otros factores de influencia en el proceso tales como los que a continuación se mencionan:

- Naturaleza de los iones tanto en solución, como en la zeolita: tamaño, carga iónica
- Temperatura de intercambio
- Concentración de los cationes en la solución
- Aniones asociados a los cationes en solución (fuerza iónica)
- Características del solvente, ya sea agua o solventes orgánicos (si es polar o no, principalmente)
- Estructura de la zeolita (topología de la red, densidad de carga de la red)

Para determinar si existe o no preferencia por un ión en particular o para determinar si se da por completo el intercambio de iones, se construyen las gráficas de isotermas de intercambio iónico (Figura 1.6). Estas presentan la fracción equivalente del ion de intercambio en la solución como una función de la fracción equivalente del mismo en la zeolita (Olguín, 2002):

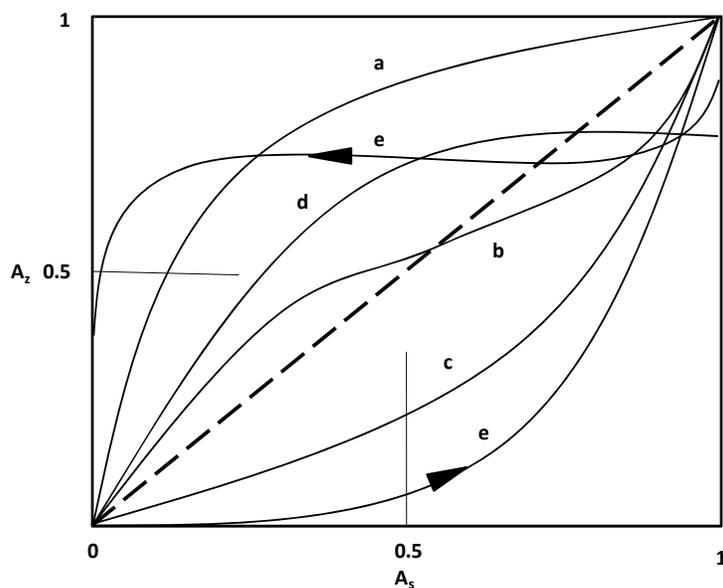


Figura 1.6. Isotermas típicas de intercambio iónico en fase acuosa (Olguín, 2002).

Cada isoterma presentada en esta figura (de la “a” a la “f”) implica lo siguiente:

- La zeolita muestra mayor selectividad por el catión entrante ya que la fracción de catión presente en la zeolita es superior a la que se encuentra en la solución.
- La afinidad por el catión que entra disminuye a medida que se produce el intercambio de forma que, para un cierto grado de intercambio, es el catión saliente el que se encuentra favorecido para permanecer en el material de intercambio iónico.
- La selectividad varía con el grado de intercambio resultando una isoterma de tipo sigmoidal. La zeolita muestra mayor selectividad por los cationes salientes y permanece una mayor cantidad de los cationes entrantes en la solución.
- Si el factor de intercambio $\alpha_{AB} < 1$, la zeolita no tiene preferencia por el catión que está originalmente en la solución y no es posible alcanzar el 100% de intercambio.
- Es posible que el intercambio produzca modificaciones importantes en la estructura de la zeolita, lo que produciría histéresis en la isoterma de intercambio.
- La línea punteada representa el comportamiento de un intercambio ideal. Si el factor de separación $\alpha_{AB} > 1$, la zeolita tiene la misma preferencia por el catión entrante como por el saliente.

La selectividad de la zeolita por determinados cationes es influida en gran medida por los factores mencionados, también por consideraciones de tipo termodinámicas tales como son los calores de hidratación de los iones en la fase acuosa, así como de la zeolita. La chabazita, la clinoptilolita y la mordenita que tienen alta relación molar Si/Al, prefieren intercambiar sus cationes por cationes grandes, como Cs^+ , Rb^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ba^{2+} o Sr^{2+} , con mayor calor de hidratación que los cationes de menor radio iónico. Estos últimos cationes tienen menores calores de hidratación. Debido a que la zeolita tiene una alta relación molar Si/Al, su calor de hidratación es equiparable al de los cationes de grandes calores de hidratación (de mayor radio iónico). Por lo tanto, una zeolita con relación Si/Al baja, preferirá cationes de menor radio iónico, es decir, de menor calor de hidratación (Breck, 1974).

1.3.3 Mecanismo del proceso de intercambio iónico

En el proceso de intercambio iónico, es importante determinar la velocidad a la cual se lleva a cabo dicho fenómeno. Dependiendo de la morfología del intercambiador iónico, existen diferentes etapas de transporte de los iones en el proceso. En general se consideran 7 mecanismos para el proceso de intercambio iónico:

1. Transferencia del ión desde el seno de la solución hasta la frontera de la matriz sólida.
2. Transferencia de los iones intercambiables a través de la película o capa límite formada en la superficie de la partícula.
3. Difusión interna de los iones intercambiables a través de la partícula hasta los sitios activos de intercambio.
4. La reacción de adsorción.
5. La reacción de intercambio iónico.
6. Difusión en los poros de los iones intercambiados hacia fuera de la partícula desde los sitios activos de intercambio.
7. Transferencia de los iones salientes a través de la película o capa límite formada en la superficie de la partícula.
8. Transferencia de los iones intercambiados desde la superficie externa del adsorbente hacia la solución.

En la Figura 1.7 se ilustran las etapas involucradas en el proceso de intercambio iónico.

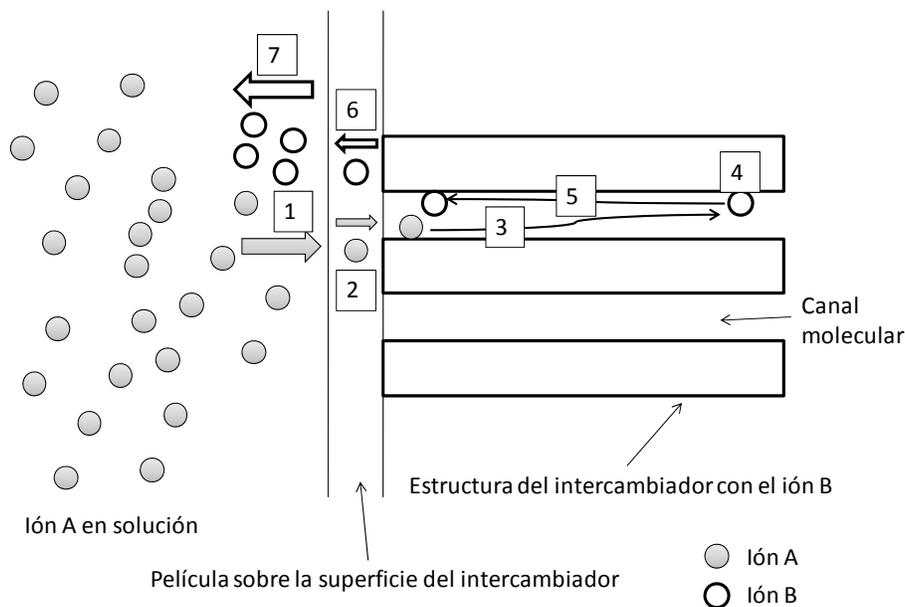


Figura 1.7. Proceso de intercambio iónico y las etapas involucradas (Zagorodni, 2007).

En el diseño de sistemas de intercambio iónico es necesario determinar cuál de las etapas es la limitante y controla la velocidad de intercambio iónico. Se tiene una idea de la etapa limitante por conocimiento de la forma en que se pongan en contacto el intercambiador iónico y la solución con el ión a intercambiar, es decir, el tipo de flujo que se utilice en el sistema de intercambio. En la práctica se tienen dos tipos de reactores: de flujo continuo y discontinuo o por lotes. Para el primero

se hace pasar la solución a través de una columna empacada con el intercambiador iónico. El transporte en la película, que corresponde a la etapa 2, es el paso limitante. Debido a que solo hay una dirección de flujo, el ión debe vencer ésta fuerza para alcanzar los sitios de intercambio. Para el caso de un reactor por lotes perfectamente agitado, Weber, (1972) (citado por Cortés, 2007) considera que la difusión en los poros (etapa 3) es el paso limitante. Con la agitación se suministra la energía necesaria para que el ión sobrepase la capa límite formada en la superficie de la zeolita.

La velocidad a la cual se lleva a cabo el intercambio iónico pocas veces depende de la reacción de intercambio en sí (etapa 4). En sólidos porosos, tales como zeolitas, las velocidades son controladas por fenómenos de transporte en los que están involucrados los coeficientes de transferencia de masa líquido-sólido y de difusión intrapartícula.

El coeficiente de difusión intrapartícula, D_s , se emplea para diseñar el típico sistema para realizar el proceso de intercambio iónico (columna empacada). En este sistema se evita el efecto del coeficiente de transferencia de masa en la película, k_f , teniéndolo perfectamente agitado. En algunos casos la cinética de intercambio iónico es controlada por la reacción de intercambio o por la difusión de los iones en los poros de la zeolita. En otros casos, ambos procesos están involucrados como responsables de la velocidad de intercambio iónico (Weber, 1972). Debido a lo anteriormente mencionado, a continuación se presenta un análisis de los principales modelos utilizados, considerando tres principales posibilidades en la cinética de intercambio iónico: a) transferencia de masa por difusión, b) cinética de reacción o c) una combinación de los dos anteriores.

1.3.4 Modelos cinéticos de intercambio iónico

a) Transferencia de masa por difusión (Modelos de cinéticas de intercambio iónico)

Los procesos de adsorción e intercambio iónico, existen varios modelos matemáticos para describir tanto la cinética como el equilibrio de adsorción y de intercambio iónico. Para el intercambio iónico en zeolitas los modelos deben tener la característica de modelar el transporte de masa en la película y la difusión intrapartícula. Esta última tanto en los macroporos así como en los poros de tamaño molecular donde se tendrá la mayor resistencia a la difusión.

En el caso de utilizar zeolita en forma de pellets que forman macroporosidad y microporosidad, se consideran dos principales resistencias de difusión de transferencia de materia: la resistencia en el poro de dimensión molecular en el sólido y la resistencia difusional en los macroporos del mismo. También se debe considerar la resistencia al transporte de masa en la película del fluido que se forma sobre la superficie de la partícula sólida (etapa 2 y 6 del mecanismo de intercambio iónico, Figura 1.4). Esta se elimina mediante la consideración del uso de un reactor completamente agitado. Cuando una zeolita que contiene iones A es inmerso en una fase líquida que contiene iones Me, el proceso de difusión se dará cuando los iones A difundan fuera de la zeolita para que los iones Me entren en ésta. El flujo (J_A) del ión intercambiable de la zeolita hacia la fase líquida, y el flujo (J_{Me}) de Me de la fase líquida hacia la zeolita dependen del coeficiente de difusión D y de los cambios en la concentración de A y Me en la zeolita de acuerdo a la primer Ley de Fick:

$$J_A = -D_c \text{ grad } c_{Z(A)} \dots \dots \dots \text{ec. (1.8)}$$

$$J_{Me} = D_c \text{ grad } c_{s(Me)} \dots \dots \dots \text{ec. (1.9)}$$

Donde $c_{Z(A)}$ es la concentración de A en la zeolita ($A= Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$), en mmol/g; $c_{s(Me)}$ es la concentración de Me en la fase líquida, en mmol/g; D_c es el coeficiente de difusión, en mm^2/min . La transferencia de masa se describe mediante la siguiente ecuación de difusión escrita en coordenadas esféricas (Ruthven, 1984):

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_A}{\partial r} \right) \dots \text{ec. (1.10)}$$

A la condición inicial:

$$C_A(r) = 0 \text{ para } r > r_o \text{ y } t = 0$$

y:

$$C_A(r) = C = \text{constante para } 0 < r < r_o \text{ y } t = 0$$

Donde D_s es el coeficiente de difusión intrapartícula y es constante a través del proceso de intercambio iónico (cm^2s^{-1}); C_A es la concentración del ión A en el sólido ($eq\ cm^{-3}$); t es el tiempo (s); r es la distancia a partir del centro de la partícula del sólido (cm); C es la concentración inicial del ión A en el sólido ($eq\ cm^{-3}$) y r_o es el radio de la partícula del sólido (cm).

Si se tuviera un volumen infinito, la concentración de A en la solución permanece despreciable durante el proceso. Esto es verdad si una solución de composición constante continuamente pasa a través de una capa delgada de sólido. También si se trata de un reactor por lotes en donde el volumen de la solución es grande: la relación que existe entre los iones intercambiables en el sólido y los que hay en el líquido es mucho menor que 1.

La solución de la ecuación para q está dada por:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_s t}{r^2}\right) \dots \text{ec. (1.11)}$$

Donde q_t es la cantidad adsorbida de soluto al tiempo t , q_e es la cantidad adsorbida de soluto al equilibrio y n es el número de puntos experimentales. Para valores de q_t/q_e mayores a 0.7, se puede mantener sólo el primer término ya que $1/n$ tiende a cero y la ecuación anterior se simplifica de la siguiente manera:

$$1 - \frac{q_t}{q_e} \approx \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_s t}{r^2}\right) \dots \text{ec. (1.12)}$$

En una región dada de la gráfica $\ln(1-q_t/q_e)$ vs t se puede tener una línea recta con pendiente $-\pi^2 D_s / r^2$ y con intercepción en el eje de las abscisas igual a $\ln(6/\pi^2)$. En el caso de una difusividad constante se puede utilizar la ecuación 1.12 para determinar D_s . La determinación del coeficiente de difusión superficial se basa en la medición de los datos de remoción del ión mediante intercambio iónico en experimentos realizados en reactores de flujo discontinuo o por lotes. A su vez, estos coeficientes se utilizan en el diseño de reactores de lecho fijo. En estos casos se debe considerar la

resistencia a la transferencia de masa entre el líquido y el sólido (Inglezakis y Grigoropoulou, 2001).

Cuando los coeficientes de difusión varían, se utilizan varias aproximaciones. A continuación se presentan estas aproximaciones (Tabla 1.6):

Tabla 1.6. Modelos matemáticos utilizados para el cálculo del coeficiente de difusión intrapartícula de iones en zeolitas.

Aproximación de Vermeulen	Modelo parabólico de difusión	Modelo de difusión homogénea
$\frac{q_t}{q_e} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D_s t}{r^2}\right) \right]^{\frac{1}{2}}$	$\frac{q_t}{q_e} = \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{D_s t}{r^2}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{D_s t}{r^2}$	$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} a_n \exp\left(-\frac{b_n t}{\tau}\right)$
Forma Lineal: $\ln\left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e}\right)^2\right) = -\frac{\pi^2 D_s t}{r^2}$	Forma Lineal: $\frac{q_t}{q_e} = \frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{D_s t}{r^2}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{D_s t}{r^2}$	Forma Lineal: $\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D_s}{r^2} t$
Observaciones: Considera que hay diferentes valores de D_s a lo largo del tiempo de intercambio (Trgo <i>et al.</i> , 2006)	Observaciones: considera una difusión radial en un cilindro, donde la concentración del soluto en la superficie de la partícula es constante	Observaciones: considera que la velocidad de difusión y el coeficiente de difusión permanecen constantes durante todo el proceso de intercambio (Aharoni <i>et al.</i> , 1991)
Referencia original: Vermeulen, 1953.	Referencia original: Do y Rice, 1986.	Referencia original: Aharoni y Suzin, 1982

Los modelos anteriores han sido utilizados para describir el proceso de intercambio iónico considerando como etapa limitante la difusión de los iones. Trgo *et al.*, (2006) utilizaron estos modelos para describir la remoción de iones de Pb y Zn con clinoptilolita. El modelo de Vermeulen y el de difusión homogénea describieron de manera más adecuada los resultados. El ajuste lineal de los resultados a estos modelos permitió calcular dos pendientes lo cual lo adjudicaron a dos D_s . El primero originado por la difusión en los macroporos y el segundo por la difusión en los microporos de la zeolita. Una explicación más detallada de estos modelos se presenta en el Anexo A.

b) Cinética de reacción

La segunda consideración es la reacción de intercambio iónico como la responsable en la cinética de remoción de los iones utilizando zeolita como intercambiador iónico. Para determinar si la cinética de intercambio iónico es la etapa limitante en la cinética, se han aplicado diferentes modelos matemáticos considerados de baja complejidad en su manipulación e interpretación. A continuación se presentan los principales modelos utilizados para describir la cinética de intercambio iónico con zeolitas (Tabla 1.7).

Tabla 1.7 Modelos cinéticos empíricos cuando la reacción de intercambio iónico es la etapa limitante en la cinética.

Modelo de pseudo-primer orden	Modelo de pseudo-segundo orden	Modelo de Elovich
$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q(t))$	$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2$	$\frac{dq(t)}{dt} = a \exp(-bqt)$
Forma lineal: $\ln(q_e - q(t)) = \ln q_e - k_1 t$	$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e}$	$q(t) = \frac{1}{b} \ln(t + t_0) - \frac{1}{b} \ln t_0$
Observaciones: describe la velocidad de intercambio iónico que depende de los sitios disponibles en la zeolita para llevar a cabo éste proceso (Liu <i>et al.</i> , 2003). De acuerdo a Febrianto <i>et al.</i> , (2009) el ajuste de los datos a este modelo no es satisfactorio ya que el modelo considera un solo tipo de sitios los cuáles tienen la misma energía para llevar a cabo el intercambio iónico.	Observaciones: describe la velocidad de reacción de intercambio iónico como dependiente de sitios energéticamente heterogéneos en la zeolita. Azizian (2004) considera que este modelo se basa en el modelo cinético de Langmuir en el cual la sorción ocurre en la superficie del sólido, en el que la velocidad es proporcional a la concentración del soluto en el seno de la solución y al número de sitios disponibles en el sólido.	Observaciones: la quimisorción se lleva a cabo sobre la superficie del sólido, la cual no se esperaría que ocurriera en el caso de intercambio iónico.
Referencia original: Lagergren, 1898.	Referencia original: Ho, 1995.	Roginsky y Zeldovich, 1934

Estos modelos consideran a la reacción de intercambio iónico como la etapa limitante en la cinética de remoción de iones metálicos con zeolitas. Su simplicidad y facilidad de aplicación sin necesidad de procedimientos computacionales sofisticados, son sus principales ventajas (Plazinski *et al.*, 2009). Dentro de los más utilizados para tales fines, destacan el modelo de pseudo-primer orden (MPPO) y el modelo de pseudo-segundo orden (MPSO). En el caso específico de zeolitas, el MPSO ha sido el que en general mejor ha descrito la remoción de iones de metales pesados presentes en agua con diferentes zeolitas (Blanchard *et al.*, 1984). El modelo de Elovich (Roginsky y Zeldovich, 1934) considera una quimisorción sobre la superficie del sólido, la cual no se esperaría que ocurriera en el caso de intercambio iónico. Sin embargo, como las zeolitas suelen tener impurezas de hierro, tales como óxidos e hidróxidos de hierro, éstos actúan como sitios de adsorción de metales.

c) Modelos cinéticos con dos etapas limitantes del proceso de intercambio iónico

Algunos autores consideran que la cinética de sorción de iones mediante intercambio iónico empleando zeolitas, se lleva a cabo mediante dos etapas limitantes: la difusión intrapartícula y la reacción de intercambio iónico. Por lo tanto, es necesario emplear ambos tipos de modelos y determinar el mejor ajuste de los resultados a estos. Ya alcanzado el equilibrio, se deben utilizar los modelos de isotermas de adsorción. De éstos últimos, los más utilizados han sido los modelos de Langmuir y de Freundlich, además del de Rubinin- Radushkevich. A continuación se presenta la revisión de estos modelos de isotermas de adsorción. Para describir el proceso de intercambio de Cu^{2+} y el Na^+ presente en zeolitas, se han empleado diferentes modelos cinéticos. Los que mejor describen el proceso de intercambio iónico con zeolitas con relación molar Si/Al cercano a 1, como

en el caso de la zeolita P y cancrinita, han sido los de pseudo segundo orden y de adsorción de Langmuir (Azizian, 2004). Estos modelos consideran la heterogeneidad energética de los sitios de intercambio presentes en la zeolita por lo que la velocidad de intercambio dependerá de los sitios disponibles en la zeolita. Qiu y Zheng, (2009) reportaron que los datos de velocidad de intercambio iónico de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Zn^{2+} con cancrinita fueron mejor descritos por el modelo de pseudo primer orden, lo que sugiere que el proceso de intercambio iónico está controlado por la difusión de los cationes en los mesoporos secundarios formados en esta zeolita (formada entre los granos de la zeolita). Trgo *et al.*, (2006) mencionan que la etapa limitante en la cinética de intercambio iónico es la difusión que se da en la macroporosidad y en la microporosidad por lo que se calculan ambos coeficientes de difusión mediante modelos como el de Vermeulen, el parabólico de difusión o el de difusión homogénea.

1.3.5 Modelos de isoterma de adsorción

1.3.5.1 Modelos de isoterma de adsorción de monosolutos

Ya que no existen modelos que calculen las condiciones al equilibrio de intercambio iónico, se suelen utilizar los modelos de adsorción. A continuación se presenta la Tabla 1.8 con la descripción de los modelos de isotermas de adsorción comúnmente utilizados para describir la remoción de iones metálicos disueltos en agua utilizando zeolitas.

Tabla 1.8. Modelos de isotermas de adsorción para la remoción de iones metálicos disueltos en agua, empleando zeolitas.

Modelo de Langmuir	Modelo de Freundlich	Modelo de Dubinin-Radushkevich
$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$q(t) = \frac{1}{B} \ln(1 + ABt)$
Formas lineales: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}}$ $\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$ $q_e = q_{max} - \left(\frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e}$ $\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{max} - K_L q_e$	Forma Lineal: $\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	Forma Lineal: $q(t) = \frac{1}{B} \ln(1 + ABt)$
Observaciones: considera: a) las moléculas se adsorben en un número fijo de sitios bien localizados (en monocapa), b) cada sitio adsorbe una sola molécula de adsorbato, c) todos los sitios son energéticamente iguales (misma energía de activación) y, d) no existe interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios vecinos (Abdullah <i>et al.</i> , 2009).	Observaciones: adsorción favorable: $1 < n < 10$. Grandes valores de n implica fuertes interacciones entre el adsorbente y metales pesados. n igual a 1 indica una adsorción lineal en sitios homogéneos (Febrianto, <i>et al.</i> , 2009). El valor de $1/n$ no tiene un significado físico claro.	Observaciones: describe al proceso de remoción como una sorción química de un soluto sobre una superficie heterogénea de un sólido (Aharoni y Tompkins, 1970).
Referencia original: Langmuir, 1918.	Referencia original: Freundlich, 1909.	Referencia original: Roginsky y Zeldovich, 1934.

Dentro de los modelos de isotermas de adsorción, el de Langmuir es el que ha sido más utilizado. Describe las condiciones de equilibrio de intercambio iónico de iones con zeolitas. Considera que los iones se intercambian en un número fijo de sitios bien localizados y que cada sitio intercambia un sólo ión (Tabla 1.8). Se debe considerar que el modelo de Langmuir aplica sólo para bajas concentraciones de soluto, tales como la de las concentraciones de metales pesados en aguas residuales como las de la Tabla B.1 del anexo B.

1.3.5.2 Modelos de equilibrio para la adsorción de múltiples componentes

La mayoría de los estudios de tratamiento de agua mediante el proceso de adsorción se enfocan a la adsorción de un solo contaminante. Por la naturaleza del agua residual, es común encontrarse con varios tipos de contaminantes, como por ejemplo, metales pesados. Para estudiar la remoción de una mezcla de metales pesados, se han desarrollado algunos modelos de isotermas que describen el equilibrio en tales sistemas. Estos modelos son modificaciones de los ya existentes para componentes individuales y son aplicados a mezclas empleando sus respectivas factores de correlación (Aksu *et al.*, 2002). Mediante estos modelos se intentan describir las relaciones entre la cantidad adsorbida y la concentración de todos los contaminantes en la solución. Uno de estos modelos es el de Langmuir modificado:

$$q_{eqi} = \frac{Q_i^0 b_i \left(\frac{C_{eqi}}{n_i}\right)}{1 + \sum_{j=1}^N b_j (C_{eqj}/n_j)} \dots \dots \dots \text{ec. (1.13)}$$

Donde C_{eqi} y q_{eqi} son respectivamente las concentraciones en el líquido y en el sólido de cada componente al equilibrio, respectivamente. b_i y Q_i^0 son las formas derivadas de la correspondiente ecuación de Langmuir. n_i es el coeficiente de correlación de Langmuir de los i componentes estimados a partir de los datos de adsorción. La ecuación 1.13 se escribe para un primer y un segundo componente y estas ecuaciones se resuelven simultáneamente. En particular se utiliza para sistemas de múltiples componentes. Los valores diferentes de q_{eqi} indica que los componentes o contaminantes ocupan diferentes cantidades de área superficial de sitios no vacantes. Considera que la cantidad adsorbida al equilibrio depende del área disponible o vacante más que de los sitios vacantes. De manera similar, se modifica la expresión matemática del modelo de Freundlich para componentes binarios (Aksu *et al.*, 2002):

$$q_{e,1} = \frac{K_{F,1} C_{e,1}^{1/n_1 + x_1}}{C_{e,1}^{x_1} + y_1 C_{e,2}^{z_2}} \dots \dots \dots \text{ec. (1.14)}$$

$$q_{e,2} = \frac{K_{F,2} C_{e,2}^{1/n_2 + x_2}}{C_{e,2}^{x_2} + y_1 C_{e,1}^{z_1}} \dots \dots \dots \text{ec. (1.15)}$$

Donde $q_{e,1}$ y $q_{e,2}$ son la capacidad de intercambio iónico al equilibrio del componente 1 y 2. $K_{F,1}$ y $K_{F,2}$ son la constante de Freundlich para el componente 1 y 2. $C_{e,1}$ y $C_{e,2}$ son la concentración del soluto al equilibrio para el componente 1 y 2. n_1 y n_2 son las constantes individuales de Freundlich para los componentes 1 y 2. x_1 , x_2 , z_1 y z_2 son las constantes de intercambio iónico del modelo de Freundlich para los componentes 1 y 2. Aksu *et al.*, (2002), describieron matemáticamente el proceso de adsorción al equilibrio de Cr(VI) y Ni(II) sobre lodos activados secos, utilizando las

ecuaciones 1.13, 1.14 y 1.15. Notaron que el efecto del segundo ión fue más notorio cuando su concentración en la solución se incrementó. La forma de la isoterma de Freundlich para múltiples componentes fue introducida por Sheindorf *et al.*, (1981):

$$q_{e/i} = k_i C_i (\sum_{j=1}^n a_{ij} C_j)^{n_j-1} \dots\dots\dots \text{ec. (1.16)}$$

Esta ecuación es la denominada SRS, por las siglas de los autores que la desarrollaron, Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch. Cada componente individual obedece la isoterma de Freundlich y, para cada componente en el sistema multi componente, existe una distribución exponencial del estado energético de los sitios de adsorción. k_i y n_j se determinan a partir de datos de adsorción del sistema de un componente (n_j es la contante de Freundlich para el componente j); q_i es la adsorción del componente i por masa de adsorbente; C_i y C_j son las concentraciones de i y j en la solución al equilibrio; a_{ij} es el coeficiente de competencia para la adsorción del componente i en la presencia del componente j . La isoterma para dos componentes son:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\beta_1}{C_2} - a_{12} \dots\dots\dots \text{ec. (1.17)}$$

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{\beta_2}{C_1} - a_{21} \dots\dots\dots \text{ec. (1.18)}$$

Con:

$$\beta_1 = \left(\frac{K_1 C_1}{q_1} \right)^{1/(1-n_1)} \quad y \quad \beta_2 = \left(\frac{K_2 C_2}{q_2} \right)^{1/(1-n_2)}$$

Para ambas concentraciones variando durante el experimento, la gráfica C_1/C_2 vs. β_1/C_2 da una línea recta con pendiente igual a 1. El coeficiente de competencia se determina mediante la intersección de la línea con el eje de las abscisas (Wu *et al.*, 2002).

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se dividió en cinco etapas principales: 1) muestreo de jales, 2) caracterización fisicoquímica de jales, 3) pruebas de síntesis de zeolitas, 4) caracterización de las zeolitas sintetizadas y 5) pruebas de remoción de metales presente en agua con la mejor zeolita sintetizada. La caracterización fisicoquímica de los jales permitió estimar el potencial teórico de aprovechamiento de estos residuos para la síntesis de zeolitas, el tipo de zeolita a sintetizar, el proceso y las condiciones del mismo. Las pruebas de síntesis de zeolitas fueron de dos tipos: exploratorias y definitivas. En el primer caso se realizaron pruebas de síntesis sin y con pretratamiento del jal. El pretratamiento consistió en la aplicación del proceso de fusión con NaOH. Las pruebas se realizaron siguiendo un diseño experimental de tipo central compuesto, con cuatro variables experimentales y, como factor de respuesta principal, la capacidad de intercambio catiónico (CIC). En las pruebas de remoción de metales, se evaluó la capacidad para remover Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} de la zeolita de mayor CIC. A continuación se describen las etapas mencionadas.

2.1 Muestreo de jales

Las muestras de jales fueron colectadas en una presa de disposición de estos residuos de un complejo minero situado al Norte de México. Por cuestiones de confiabilidad se omitirá el nombre de la empresa minera. El distrito minero está conformado por minerales de Cu, Mo, Au, Ag y Zn, presentes como piritita y calcopiritita (Meza-Figueroa *et al.*, 2009). En el sitio se tomaron dos muestras de aproximadamente 50 kg de jal que se almacenaron en bolsas de plástico etiquetadas con nombre y fecha de muestreo para su posterior identificación y caracterización. Los puntos inicialmente planeados para la toma de muestra no fueron accesibles por los niveles de agua presentes en la presa. Debido a lo anterior, las muestras fueron colectadas mediante la técnica de muestreo superficial (primeros 30 cm) con una pala de acero inoxidable (NMX-AA-132-SCFI-2006). Las muestras fueron trasladadas hasta las instalaciones del Instituto de Ingeniería de la UNAM para su caracterización y utilización en la síntesis de zeolitas. En ningún caso se le agregó alguna sustancia para su preservación (NOM-141-SEMARNAT-2003).

2.2 Caracterización de jales

Las técnicas empleadas en la caracterización de los jales colectados fueron las siguientes: análisis químico (expresado como contenido de óxidos) mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos-X (FRX); análisis de fases cristalinas, mediante Difracción de Rayos-X (DRX); análisis de metales totales contenidos en los jales mediante la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). En la Figura 2.1 se presenta la metodología seguida para la realización de la caracterización fisicoquímica de jales mineros y estimar su potencial de utilización para la síntesis de zeolitas.

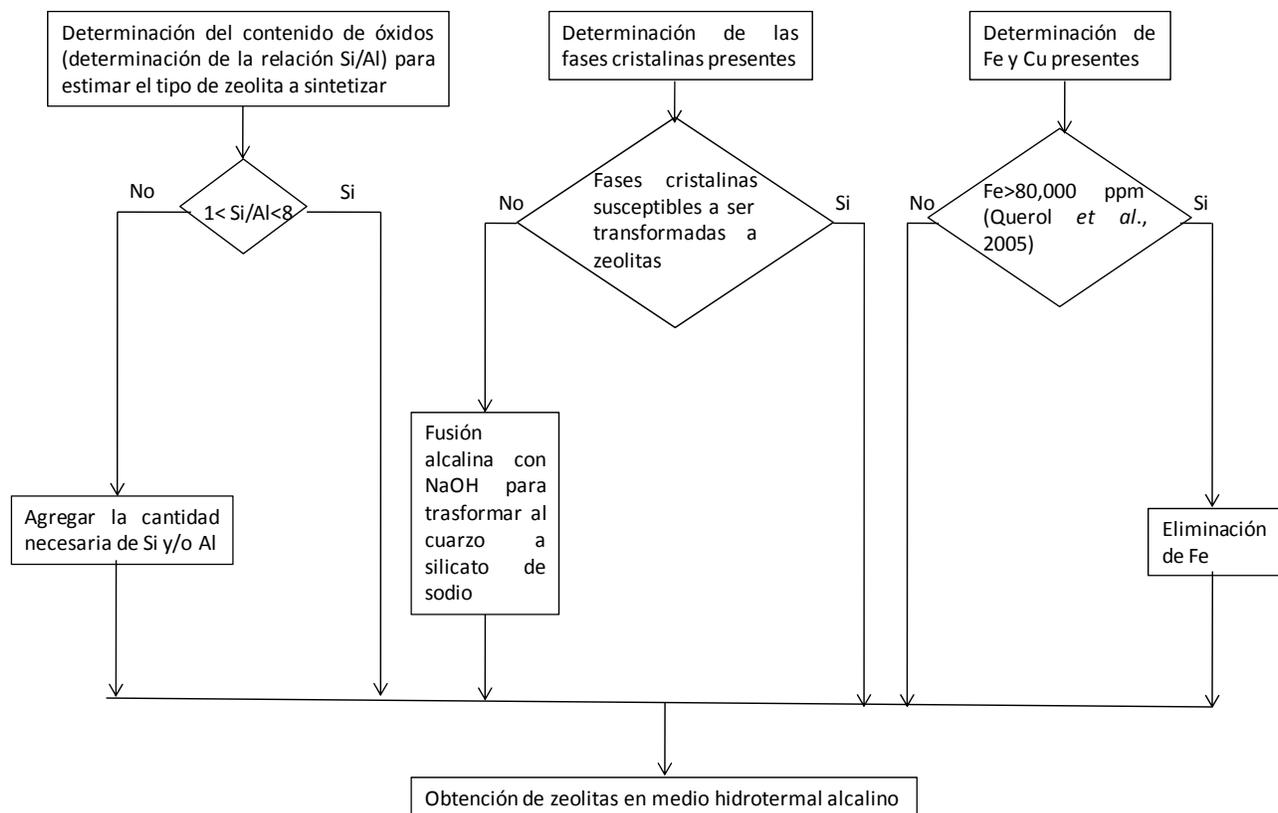


Figura 2.1 Metodología seguida para la caracterización de jales utilizados en la síntesis de zeolitas.

La determinación del contenido de óxidos y el análisis de fases cristalinas se realizaron para determinar el potencial de utilización de los jales para la síntesis de zeolitas. Conociendo el contenido de Si y Al se puede estimar el tipo de zeolita a sintetizar. Con el análisis de fases cristalinas se identificaron las fases cristalinas y la susceptibilidad para transformarse en zeolitas y el tipo de proceso de síntesis a implementar. Cuando el potencial teórico se determinó, el tercer paso fue la cuantificación Fe y Cu. Esto permitió estimar si la cantidad de estos metales podría interferir en la síntesis de las zeolitas.

2.2.1 Contenido de elementos mayores mediante la técnica de Espectrometría por Fluorescencia de Rayos-X

La determinación de elementos mayores se realizó para cuantificar las cantidades presentes de silicio y aluminio (como SiO_2 y Al_2O_3) en los jales y de esta manera estimar el tipo de zeolita a formar (Breck, 1974; Barrer, 1982). Se determinaron y cuantificaron los elementos mayores que pudieran interferir en la síntesis de zeolitas. Se seleccionaron 20 g de la muestra de jales mediante la técnica de cuarteo y fue calcinada durante una hora a $1\ 000^\circ\text{C}$ para determinar las pérdidas por calcinación (PxC). Con este material se preparó una “perla” para medir elementos mayores. El límite inferior de detección de la técnica es de 0.002%.

2.2.2 Análisis de fases cristalinas en los jales mineros mediante Difracción de Rayos-X

El análisis de la composición mineralógica se realizó para conocer los minerales presentes en la muestra de jal y determinar si están en literatura como precursores de zeolitas. Para sintetizar zeolitas, comúnmente se suelen emplear soluciones de silicatos y aluminatos alcalinos. También se usan sílices o alúminas sólidas o en suspensión coloidal o ambos en combinación, como es el caso de las arcillas (Breck, 1974). Un material abundante en la corteza terrestre es el cuarzo (SiO_2) el cual es uno de los principales componentes reportados en jales (Gómez y Balderrama, 1999). Es necesario verificar el contenido de este mineral debido a que en general no es soluble, salvo en condiciones extremas de presión y temperatura. A 1 700 Atm y 400°C la solubilidad del cuarzo es apenas de 12 mg/L (Barrer, 1982). Es por esto que si *per se* el jal tiene un alto contenido de cuarzo (de aproximadamente hasta 40%) para aumentar la cantidad de residuo convertido a zeolita, será necesario transformarlo mediante una reacción en estado sólido (fusión alcalina), a un silicato que pueda formar una solución o suspensión coloidal (Molina y Poole, 2003).

La determinación de la composición mineralógica de la muestra de jales se realizó mediante la técnica de DRX de polvos en un Difractómetro Bruker D8 Advance de geometría Bragg Brentano, configuración θ - θ , radiación $\text{Cu K}\alpha$ y un detector Lynxeye Bruker (de silicio), a temperatura ambiente, en atmósfera de aire y presión atmosférica. La intensidad de difracción está en función del ángulo 2θ , de 10 - 70° 2θ . El límite inferior de detección de la técnica es de 5% en peso para compuestos pesados. La identificación de fases cristalinas se llevó a cabo empleando la base de datos Powder Diffraction File (PDF-2) del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) y corroborando la identificación con la aplicación del método de Rietveld (Rietveld, 1969). Para realizar la cuantificación de las fases amorfas se utilizaron los datos cristalográficos del silicato de sodio.

2.2.3 Determinación del contenido de metales mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

La identificación de metales también permitirá determinar la necesidad de realizar una posible etapa de remoción de los metales que pudieran interferir la síntesis de zeolitas. La cuantificación de metales permitirá determinar, los considerados como interferencias, y el contenido de Al que participará directamente en la formación de las zeolitas. La determinación de Al, Fe, Cu, Pb, Sb, Se, Ba, Zn, Co, Cd, Ni, Hg se realizó mediante la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). El análisis de contenido de metales se realizó en un equipo Varian SpectrAA 220. As y Hg fueron analizados empleando un sistema generador de hidruros VGA 77. Cu, Co, Ni, Fe, Pb y Zn se analizaron con un aditamento autodilutor SIPS (Sample introduction pump system). La muestra fue colocada en solución empleando un horno de microondas marca CEM modelo MDS 2000, con HNO_3 , HF y H_3BO_3 . Se realizaron tres digestiones, la primera que sirvió para analizar Cu, Co, Ni, Fe, Pb, Zn, Ba y Al. La segunda para realizar el análisis de Hg y As. La tercera para analizar Sb, Se, Cd y Ag.

2.3 Pruebas de síntesis de materiales zeolíticos

2.3.1 Pruebas exploratorias de síntesis de materiales zeolíticos

Se realizaron pruebas exploratorias de síntesis de materiales zeolíticos en un reactor abierto para establecer los intervalos de las variables a evaluar y para determinar la necesidad de llevar a cabo un pretratamiento (fusión del jal).

A continuación se resumen los dos tipos de pruebas exploratorias realizadas:

- a) Sin fusión del jal, sólo tratamiento hidrotermal alcalino (HA).
- b) Con fusión del jal a 900° C como pretratamiento del proceso HA.

Para los dos tipos de pruebas preliminares de síntesis de materiales zeolíticos la metodología empleada fue la propuesta por Poole (2000), la cual es similar a la reportada en otros estudios (Somerset *et al.*, 2007; Querol *et al.*, 2000). Esta metodología se describe a continuación.

Pruebas exploratorias de síntesis de materiales zeolíticos, sin y con fusión previa del jal por el proceso hidrotermal alcalino

- a) Sin fusión del jal, sólo tratamiento hidrotermal alcalino (HA).

Las condiciones experimentales de las pruebas exploratorias realizadas fueron:

Experimento	Nomenclatura	Condiciones de síntesis
Jal + NaOH	MZ-1	Solución: 4 M NaOH Tiempo de reacción: 48 horas Temperatura: 85° C Relación jal/solución de NaOH: 0.4g/mL

Una cantidad de 40 g de jal obtenida por el método de cuarteo se pesó por triplicado y se colocó en un matraz de polimetilpentano de 1L, añadiendo 100 mL de una solución 4M de NaOH. Posteriormente, la mezcla reaccionante se puso a reflujo en un reactor abierto por 48 horas, con un baño de calentamiento con aceite, que mantuvo la temperatura entre 85 y 90° C (Poole, 2000). Una vez finalizada la reacción, se filtró la mezcla y el sólido se lavó con agua caliente (80° C aprox.) hasta que el agua de lavado tuvo un pH de 10. Se secó a temperatura ambiente para ser caracterizada mediante DRX.

- b) Con fusión del jal a 900° C como pretratamiento del proceso HA.

Las condiciones experimentales de las pruebas exploratorias realizadas con fusión del jal a 900° C como pretratamiento fueron:

Jal calcinado a 900° C + NaOH	MZ-2	Solución: 4 M NaOH Tiempo de reacción: 48 horas Temperatura: 85° C Relación jal/solución de NaOH: 0.4g/mL
-------------------------------	------	--

Se colocó una mezcla de jal: NaOH en una relación másica 1:1.15 (g/g), en una mufla a 900° C durante 2 horas. La relación jal: NaOH se seleccionó de acuerdo al contenido de SiO₂ (63.22%), Al₂O₃ (18.8%) y Na₂O (0.58%) presente en el jal, con la finalidad de formar silicato de sodio, Na₂SiO₃. Los cálculos para determinar la cantidad de NaOH utilizada en estas últimas pruebas se presentan a continuación:

Partiendo de las reacciones de silicatos y de aluminatos (ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3) con NaOH y, considerando el porcentaje promedio de estos compuestos cuantificado por FRX (66.8g de SiO₂ y 17.8 g de Al₂O₃ por cada 100 g de jal), se tiene:



PM SiO₂ = 60.994 g/mol

PM NaOH = 40 g/mol

$$\frac{63.22 \text{ g SiO}_2}{60.994 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{SiO}_2} \times 40 \times 2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{NaOH} = 82.92 \text{ g NaOH}$$

Debido a que el gel de síntesis se debe tener Al(OH)₃ en lugar de Al₂O₃, se presentan dos reacciones con el NaOH:



PM Al₂O₃ = 101.96 g/mol

PM Al(OH)₃ = 77.98 g/mol

$$\frac{18.8 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{101.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Al}_2\text{O}_3} \times 77.98 \times 2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Al(OH)}_3 = 28.756 \text{ g Al(OH)}_3$$

El NaAl(OH)₄ (participante en la formación del gel de síntesis) se forma a partir de la siguiente ecuación:



$$\frac{28.756 \text{ g Al(OH)}_3}{77.98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Al(OH)}_3} \times 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{NaOH} = 14.75 \text{ g NaOH}$$

Cantidad total de NaOH a agregar= 82.92 + 14.75 = 97.67 g

Por cada 100g de jal se necesitarán 97.67 g de NaOH y, la relación másica jal:NaOH será de 1:1.15. Por otro lado, mediante el diagrama de equilibrio de fases Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ (Figura 2.2), se determinó la temperatura necesaria para la reacción en estado sólido entre el jal y el NaOH para formar Na₂SiO₃.

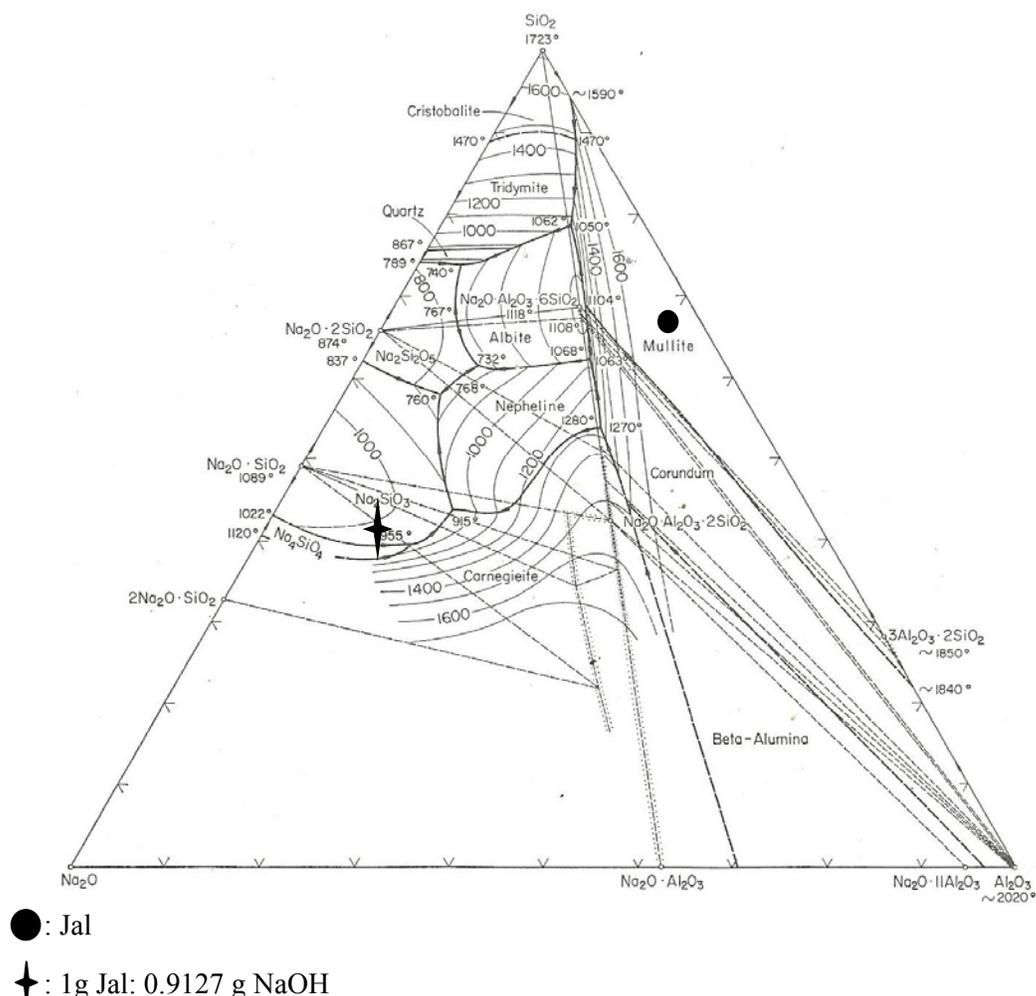


Figura 2.2. Diagrama de equilibrio de fases $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ para determinar la temperatura y composición molar para la formación de Na_2SiO_3 (Alper, 1932).

El producto se dejó enfriar a temperatura ambiente se colocó en un matraz de polimetilpentano de 500 mL, al cual se le añadió agua destilada hasta alcanzar la relación peso de jal/volumen de agua=0.4g/mL. La suspensión se mantuvo por 48 horas a una temperatura de 85° C. Terminado el tiempo de síntesis, se procedió a lavar el producto con agua a una temperatura de 80° C aproximadamente para remover los restos del álcali. Se colocó en una estufa a 110° C para su secado y caracterización.

2.3.2 Pruebas definitivas de síntesis de materiales zeolíticos con fusión alcalina (pretratamiento) y el proceso hidrotermal alcalino aplicando un diseño experimental

Las pruebas definitivas de síntesis se realizaron aplicando fusión alcalina como pretratamiento y siguiendo la metodología de un diseño experimental de tipo central compuesto (DCC) para el proceso HA. La manera más adecuada para investigar simultáneamente los efectos de varias variables es el uso de diseños experimentales estadísticos (Tagliabue *et al.*, 2003). Estos consisten en M variables (en un contexto multivariable, usualmente llamados factores) y N experimentos. Una matriz de $N \times M$ representa el espacio, X . Por otra parte, Y representa al menos una variable de respuesta por cada experimento. El propósito del análisis multivariable es realizar el sondeo con el

fin de encontrar la conexión, mediante un modelo o correlación matemática. Además, permiten determinar las condiciones óptimas de procesos en estudio, como es el caso del proceso HA para la producción de una zeolita con una CIC mayor a la de clinoptilolita (zeolita más abundante en el país y más utilizada para remoción de metales en agua). El análisis de los resultados obtenidos mediante la implementación de un diseño de experimentos permite identificar los factores o combinación de factores con un efecto significativo sobre la variable de respuesta, en este caso la CIC y la cantidad de zeolita sintetizada. Las etapas de esta metodología se describen en la Figura 2.3.

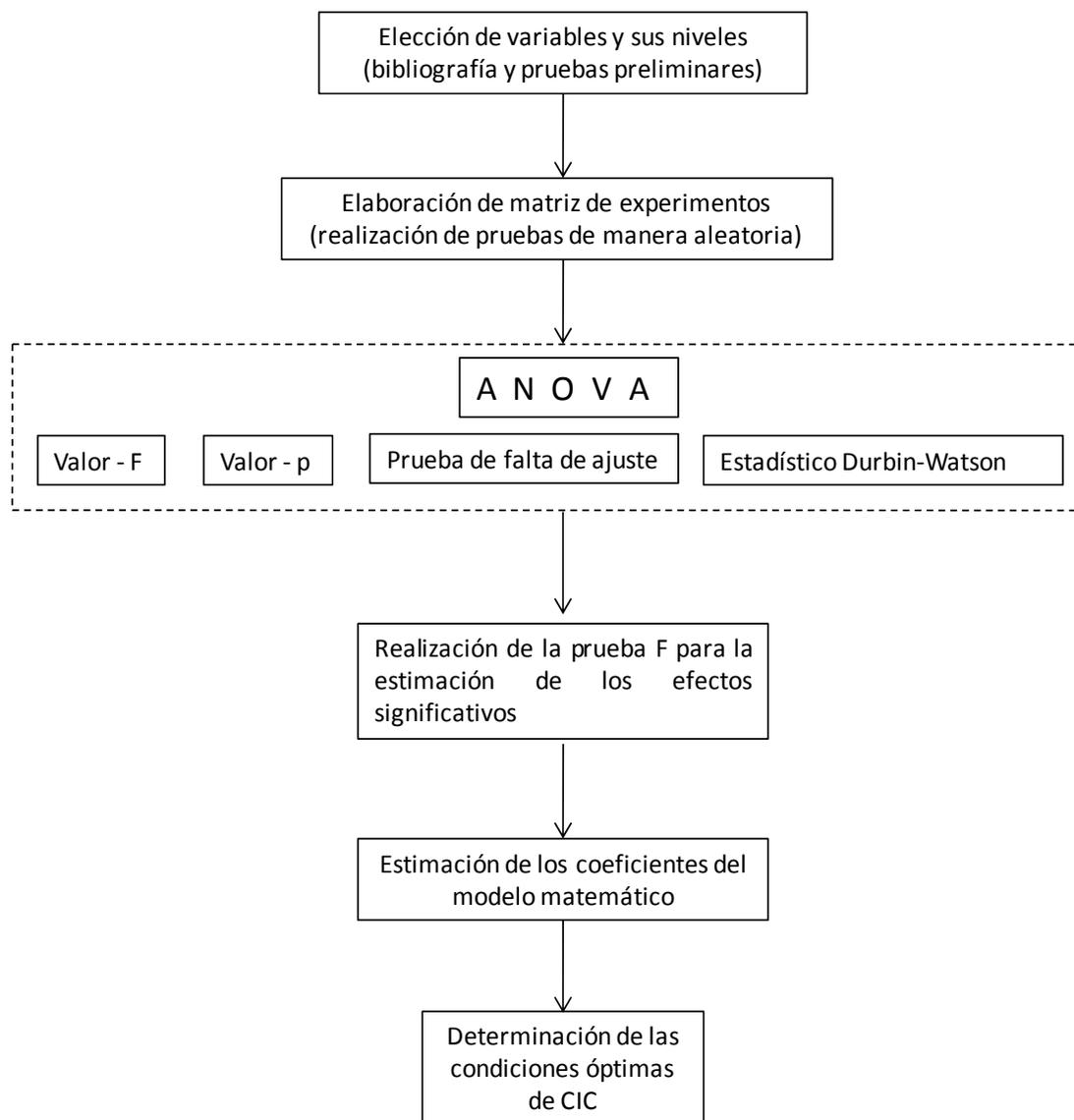


Figura 2.3. Metodología del diseño de experimentos tipo central compuesto (Dufour *et al.*, 2001).

Existen diversos estudios que han permitido realizar la síntesis de zeolitas, empleando materias primas convencionales, siguiendo la metodología de diseño de experimentos (Dufour *et al.*, 2001; Tehrano *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009). En todos estos estudios se evaluó el porcentaje de cristalinidad de la zeolita como factor de respuesta. Para el presente estudio, el factor de respuesta a

optimizar seleccionado fue la capacidad de intercambio catiónico ($Y_A = \text{CIC}$, meq/g) de amonio. Este parámetro se seleccionó considerando que las zeolitas pudieran emplearse como material de intercambio iónico por lo que se propone que la mejor zeolita sintetizada se utilice para remover metales y amonio presentes en agua. Las pruebas definitivas de síntesis de materiales zeolíticos se realizaron con base en un diseño experimental de tipo central compuesto (Biles y Swan, 1980). Este diseño tuvo cuatro variables experimentales para la síntesis de materiales zeolíticos: tres cuantitativas y una cuarta de tipo cualitativo:

- $X_1 =$ Temperatura de síntesis, °C;
- $X_2 =$ tiempo de síntesis, h;
- $X_3 =$ relación sólido/líquido, g/mL;
- $X_4 =$ tipo de reactor, abierto o cerrado.

De acuerdo a la teoría del diseño central compuesto (Biles y Swan, 1980), el número de valores codificados que tiene cada variable son cinco: $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$. En primer lugar se seleccionaron los valores reales de los valores codificados -1 y $+1$ de estas variables, con base en el conjunto de resultados obtenidos en las pruebas exploratorias (inciso 3.2.1) y en una revisión bibliográfica de pruebas de síntesis de zeolitas con diversos residuos (Sudo y Matsuoka, 1958; Poole, *et al.*, 2000; Novembre *et al.*, 2004; Molina y Poole 2004; Somerset *et al.*, 2004; Querol *et al.*, 2005; Wajima *et al.*, 2005; Derkowski *et al.*, 2006; Juan *et al.*, 2007; Loiha *et al.*, 2009).

Se eligieron los valores reales o naturales para los codificados -1 y $+1$ de cada factor y el valor real del nivel central codificado (que es el cero) se calculó como el promedio de los primeros valores reales seleccionados, es decir, valores reales de -1 y $+1$. El valor codificado de la distancia del punto axial del centro (α), se calculó con la siguiente ecuación:

$$\alpha = \left[\frac{(NF)^{1/2} - F}{2} \right]^{1/2} \dots\dots\dots \text{ec. (2.4)}$$

Siendo N el número de experimentos y $F = 2k$ con $k =$ número de variables. El número de experimentos se determinó empleando la siguiente ecuación (Biles y Swain, 1980):

$$N = 2^k + 2k + n_c \dots\dots\dots \text{ec. (2.5)}$$

Donde:

$N =$ número de experimentos a realizar; $k =$ número de variables; $n_c =$ número de repeticiones del experimento en el punto central. Para tres variables y dos repeticiones o réplicas del experimento en el punto central se tiene que se realizarán:

$$N = 2^3 + (2 * 3) + 2 = 16 \text{ experimentos}$$

Substituyendo en la ecuación 2.4 los valores de $N = 16$ y $F = 6$, entonces el valor calculado de α es 1.28.

Los valores reales de las variables se presentan en las Tablas 2.1 y 2.2.

Tabla 2.1. Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental del proceso hidrotérmico alcalino para las pruebas de síntesis de materiales zeolíticos en reactor abierto con una fusión previa del jal.

Variables	Niveles				
	-1.28	-1	0	1	1.28
Temperatura, ° C (X_1)	60	65	75	85	90
Tiempo, h (X_2)	12	29.5	66	102.48	120
g/mL (X_3)	0.1	0.12	0.17	0.22	0.25

Tabla 2.2. Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental del proceso hidrotérmico alcalino para las pruebas de síntesis de materiales zeolíticos en reactor cerrado con una fusión previa del jal.

Variables	Niveles				
	-1.28	-1	0	1	1.28
Temperatura, ° C (X_1)	60	69.7	90	110.2	120
Tiempo, h (X_2)	2	5,5	13	20.4	24
g/mL (X_3)	0.10	0.16	0.30	0.43	0.50

Mediante el empleo del software *Statgraphics Centurion XV*, se calcularon las combinaciones de los niveles o valores de cada variable, obteniendo las condiciones experimentales para cada experimento de síntesis de materiales zeolíticos.

2.4 Caracterización de los materiales zeolíticos sintetizados

Las técnicas más utilizadas en la caracterización de zeolitas son la DRX, la espectroscopía infrarroja y la adsorción física de gases (Flanigen, 1976; Roque-Malherbe, 2007; Chester y Derouane, 2009), además de otras complementarias. Por ejemplo, para catálisis ácida, se tendrían que determinar los sitios ácidos de la zeolita aplicando la técnica de Desorción Térmica Programada. En el estudio actual se planteó la opción de utilizar el material zeolítico como intercambiador iónico para la remoción metales pesados y amonio presentes en agua. Molina y Poole (2004) recomienda realizar la determinación de la CIC experimental de amonio para las zeolitas sintetizadas. Además de cuantificar la CIC, se identificaron las fases o zeolitas formadas mediante DRX y su cuantificación aplicando el método de Rietveld. Se identificaron los productos formados mediante la observación de la morfología de las partículas mediante MEB. Se empleó la técnica de Espectroscopía de Mossbauer para identificar la posible incorporación de iones Fe^{3+} en la estructura de la zeolita y determinar la deformación estructural que conlleva este tipo de sustitución isomórfica. A continuación se describen las técnicas mencionadas para caracterizar los materiales producidos.

2.4.1 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La determinación de la CIC se realizó siguiendo la metodología descrita por Molina y Poole (2004). Se colocaron 2 g del material sintetizado (zeolita) en 40 mL de una disolución 1 M de cloruro de amonio en agitación durante 3 horas. El sólido fue filtrado y enjuagado tres veces con agua destilada para posteriormente colocarlo en contacto, durante 3 horas, con una solución 1 M de NaCl. Al término de esta etapa se separó la fase líquida mediante filtración y se midió el ión NH_4^+ presente en el líquido. En ambas etapas se mantuvo el pH de las mezclas en un valor aproximado de 5.5 con la finalidad de evitar la desorción del NH_4^+ en forma de NH_3 a $\text{pH} > 7$ y para evitar la interferencia de los H^+ a $\text{pH} < 5$. Para ajustar a este valor de pH se utilizó una disolución 0.1 M de HCl. La cuantificación del ión NH_4^+ se realizó mediante un espectrofotómetro HANNA aplicando el método colorimétrico del reactivo de Nessler a una longitud de onda de 425 nm. El resultado fue expresado en meq/ g.

El método de Nessler (Nessler, 1856), se utiliza para determinar la presencia del ión amonio principalmente en aguas potables, naturales y residuales. El reactivo de Nessler (K_2HgI_4) reacciona en medio acuoso alcalino con el ión amonio para dar un compuesto ($\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$) de color café-rojizo que se determina de manera espectrofotométrica. En general, las interferencias se presentan de dos formas: como una coloración amarilla o verde y como turbiedad. Algunas aminas alifáticas y aromáticas dan una coloración amarilla. Los aldehídos, cetonas, alcoholes y cloraminas orgánicas dan turbiedad. Algunos iones insolubles en soluciones alcalinas que precipitan, como el yodo y el mercurio, también causan turbiedad por lo que es necesario un tratamiento previo con sulfato de zinc y álcali para precipitar calcio, hierro y sulfuros que producen turbiedad (Kock y Meekin, 1924). Con el reactivo de Nessler se pueden determinar concentraciones de hasta 0.001 mg/L.

2.4.2 Identificación y cuantificación de fases o zeolitas mediante DRX

La identificación de las fases formadas en cada prueba de síntesis se realizó mediante DRX de polvos. Las condiciones de medición fueron similares a las descritas en el apartado 2.2.2. Para la cuantificación de las fases formadas se utilizó el programa Fullprof que emplea el método de Rietveld. El perfil de los picos fue modelado con una función pseudo-Voigt. La zeolita P tetragonal fue modelada con la información cristalográfica del grupo espacial $I 4/a m d z$; la zeolita P cúbica con el grupo espacial $I-4$ y la cancrinita con el grupo espacial $P 63$. El límite inferior de detección de la técnica es de 5% en peso para compuestos pesados.

2.4.3 Entorno químico del Fe presente en las zeolitas producidas (Espectroscopía de Mössbauer)

Los espectros Mössbauer se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro de transmisión WISSEL GmbH, con una fuente de ^{57}Co en matriz de Rodio, una frecuencia de 2.3 Hz, voltaje en el detector de 1850 V, aplicando una señal triangular. El multicanal es de la marca Wissel modelo CMCA 550.

2.4.4 Determinación del área superficial de BET (Brunauer-Emmett-Teller) y volumen de poros mediante el Método de adsorción física de nitrógeno

El área superficial de BET y el volumen de poro del jal y los materiales sintetizados se determinó por el método de adsorción física de nitrógeno BET. La técnica se realizó en un equipo Mini Bel Sorp. Previo a la medición, las muestras fueron desgasificadas con N₂ a 200° C durante 4 horas.

2.4.5 Tamaño de partícula y morfología (MEB)

El análisis de la morfología y el tamaño de las partículas de las zeolitas sintetizadas se realizaron en un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30. Las muestras fueron cubiertas con oro para compensar la falta de conductividad eléctrica (Cao *et al.*, 2008). Se realizó la determinación de la composición química a la zeolita de mayor CIC. Esto se realizó mediante la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).

2.4.6 Pruebas de lixiviación de metales de las materiales zeolíticos producidas

Las pruebas de lixiviación se realizaron para determinar la fracción extraíble de metales tóxicos de los productos sintetizados bajo condiciones ambientales. La fracción extraíble es la que representa un riesgo ambiental ya que es móvil en el ambiente. Se verificó que estos valores estuvieran dentro de lo establecido como límite permisible por la NOM-052-SEMARNAT-2005 (límites máximos permisibles para los constituyentes tóxicos metálicos en el extracto). Las pruebas de lixiviación se realizaron siguiendo el procedimiento establecido por la NOM-141-SEMARNAT-2003 (pruebas de extracción de metales y metaloides en jales con agua en equilibrio con CO₂). Dos gramos de la muestra de jal y de los productos sintetizados se colocaron en 100 mL de agua destilada en equilibrio con CO₂ (pH=5.5) durante 18 horas en agitación a 30 rpm. Una vez concluido el tiempo de contacto se dejaron reposar las soluciones y se midió el pH para después filtrar las soluciones con filtros de 0.45µm. Los filtrados se almacenaron en frascos de plástico y se mantuvieron en refrigeración a 5° C durante 3 días para la preparación de la muestra (digestión en microondas) y la determinación de metales y metaloides por el método de espectrofotometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES por sus siglas en inglés). Los elementos determinados fueron los siguientes: Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Se, Ti, Tl, V y Zn.

Se realizó el análisis semicuantitativo utilizando la herramienta Fullframe, del programa TEVA, con el que cuenta el equipo. Se hicieron dos exposiciones por muestra: una en la región visible y otra en la región del ultravioleta del espectro electromagnético, durante 30 segundos. Inicialmente se realizó un análisis cualitativo para determinar la presencia o ausencia de los elementos. Este se realizó tomando como referencia las exposiciones de estándares uni-elementales. Posteriormente, para el análisis semicuantitativo se tomaron como referencia programas ya existentes en el equipo de análisis cuantitativos.

2.5 Pruebas de remoción de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ y Fe²⁺ y NH₄⁺

Para evaluar el desempeño en la remoción de metales de la mejor zeolita sintetizada a partir de jales de cobre se realizaron pruebas de cinéticas y de isothermas de adsorción en reactor discontinuo y utilizando Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ y Fe²⁺ como iones modelo. Estos metales se seleccionaron aplicando

diferentes criterios. Cu^{2+} y Fe^{2+} se seleccionaron con la finalidad de evaluar su recuperación el debido a que estos iones se encuentran presentes en las aguas residuales de complejos mineros en el país. Se identificó un intervalo amplio de concentraciones de Cu^{2+} en agua: 10.34 mg/L (Mahiroglu *et al.*, 2008); 30 mg/L (Ríos *et al.*, 2006) y 202.3 mg/L para un complejo minero situado al norte del país. Para el caso de Fe^{2+} , este catión se encuentra presente en altas concentraciones en aguas residuales de complejos mineros e interfiere con la recuperación del ión Cu^{2+} . Por ejemplo, para el mismo complejo minero antes mencionado, la concentración de Fe^{2+} puede ser igual a 1 335 mg/L. Los iones de Cd^{2+} y Pb^{2+} , se seleccionaron ya que estos metales son clasificados como metales tóxicos, de acuerdo a la norma mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

La estrategia aplicada para la realización de las pruebas de cinéticas e isothermas se dividió en tres etapas: 1) pruebas de cinéticas e isothermas de adsorción utilizando un diseño experimental tipo “uno a la vez”, utilizando exclusivamente soluciones del ión Cu^{2+} preparadas a diferentes concentraciones, una sola dosis de material, temperatura constante y tomando muestras a diferentes tiempos (total de muestras o datos colectados con duplicados igual a 102). Para comparar los resultados de este tipo de diseño experimental respecto a los obtenidos con menos pruebas con un diseño experimental, 2) utilización de algunos resultados de cinéticas e isothermas de adsorción del ión cobre obtenidos por el diseño experimental tipo “uno a la vez”, para construir una matriz de diseño de experimentos central compuesto, diseño experimental que permite reducir significativamente el número de pruebas (20 datos experimentales incluyen duplicados) respecto al número de pruebas a realizar aplicando el diseño experimental tipo “uno a la vez” (102 experimentos) y, 3) pruebas de isothermas de cinéticas e isothermas de adsorción, con un diseño experimental central compuesto para los iones de cadmio, plomo y hierro.

El análisis estadístico permitió identificar las variables que presentaron una influencia significativa sobre el proceso de adsorción (gráfica de Pareto). Todo el análisis estadístico y el desarrollo del modelo matemático se realizaron a través del paquete denominado *Statgraphics*. Debido a estos resultados se comprobó la utilidad y validez de la metodología del diseño experimental, esta misma metodología se utilizó para las pruebas de adsorción de los iones de cadmio y plomo. A continuación se describe la metodología experimental aplicada para las pruebas de adsorción, utilizando los diseños experimentales de prueba y error y el central compuesto.

2.5.1 Pruebas de cinéticas e isothermas de adsorción del ion Cu^{2+} – diseño experimental “uno a la vez”

Las pruebas de cinéticas e isothermas de adsorción del material zeolítico respecto al ión Cu^{2+} se realizaron en reactor operado a régimen discontinuo, a temperatura ambiente (25° C). El material zeolítico utilizado fue el mejor sintetizado en este estudio y consistió en zeolita P con 94 % de pureza. Estas pruebas se realizaron aplicando un diseño experimental de tipo “uno a la vez” descrita por Apiratikul y Pavassant (2008). A partir de la solución madre de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de 0.16 M (1000 mg/L de Cu^{2+}), se prepararon diluciones a distintas concentraciones iniciales de Cu^{2+} (30, 65, 150, 220, 430, 600, 800 mg/L). La dosis aplicada de material zeolítico fue de 2 g/L, para lo cual se pesaron 0.08 g de material y se colocó en un matraz que contenía 40 mL de cada solución preparada de Cu^{2+} . El pH de las soluciones se mantuvo en un intervalo de 4 a 5 ajustando con HCl 1 M para evitar la precipitación de Cu^{2+} a un $\text{pH} > 5$, para evitar la destrucción de la estructura de la zeolita a $\text{pH} < 4$. Las muestras se prepararon por

duplicado y se colocaron en un agitador orbital oscilatorio a 180 rpm. Se tomaron alícuotas a diferentes intervalos de tiempo (0, 5, 10, 20, 30, 60, 120 y 180 min) con la finalidad de realizar el análisis de remoción de iones Cu^{2+} , después de separar las fases por centrifugación a 2000 rpm. El experimento finalizó cuando no se observaron cambios en la concentración de Cu^{2+} en la solución. La concentración de Cu^{2+} residual se cuantificó mediante un método colorimétrico-espectrofotométrico, utilizando un espectrofotómetro NOVA 60 marca Merck y un kit de determinación de cobre Spectroquant marca Merck con un intervalo de medición de 0.02-6.00 mg/L de Cu^{2+} . El método utiliza dietil-carbamato de zinc, con un límite de detección de 0.02 mg/L y un máximo de 6 mg/L. Se evaluó el ajuste de los datos obtenidos de concentración de Cu^{2+} residual a diferentes tiempos de contacto mediante los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden. En el proceso de intercambio iónico a las condiciones de equilibrio se forma una capa en la superficie de la zeolita. El modelo de isoterma de Langmuir describe lo anterior. Se espera que los resultados se ajusten a estos modelos. A partir del ajuste de los resultados a los modelos cinéticos se calculó la constante de la velocidad con que se está llevando a cabo el proceso, es decir, la velocidad de reacción y la capacidad al equilibrio. Con el modelo de isoterma de adsorción se calculó la capacidad máxima de adsorción.

2.5.2 Pruebas de cinéticas e isotermas de adsorción de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} y Pb^{2+} —diseño de experimentos

Para las pruebas de remoción de Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} se empleó un diseño experimental de tipo central compuesto con dos variables experimentales y un factor de respuesta u optimización. Las variables experimentales fueron la concentración inicial del ión y el tiempo de intercambio iónico y, como factor de respuesta, el porcentaje de remoción de cada ión. Se consideraron cinco niveles de las variables experimentales que se codificaron como: -1.41, -1, 0, 1 y 1.41. La dosis de material zeolítico se fijó en 1 g/L para Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} y Pb^{2+} , considerando que la CIC del ión amonio cuantificada para este material es de 4 meq/g. Los valores de concentración inicial de cada catión y de la dosis de zeolita a utilizar se eligieron con base en la revisión bibliográfica realizada, ver Tabla B.1). Para las pruebas de remoción de cada ión metálico se plantearon las siguientes matrices de diseño de experimentos de tipo central compuesto (Tablas 2.3-2.5):

Tabla 2.3. Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental desarrollado para realizar las pruebas remoción de Cd^{2+} , en sistema discontinuo, con la zeolita sintetizada con jal de cobre.

Factor experimental	Niveles				
	-1.41	-1	0	1	1.41
Tiempo, min	10.0	43	125	206	240
Concentración, mg/L	22.48	52.11	123.64	195.17	224.8

Tabla 2.4. Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental desarrollado para realizar las pruebas remoción de Pb^{2+} , en sistema discontinuo, con la zeolita sintetizada con jal de cobre.

Factor experimental	Niveles				
	-1.41	-1	0	1	1.41
Tiempo, min	10.0	43	125	206	240
Concentración, mg/L	41.4	96.0	227.9	359.7	414.4

Tabla 2.5. Valores codificados y naturales de las variables del diseño experimental desarrollado para realizar las pruebas remoción de Fe^{2+} , en sistema discontinuo, con la zeolita sintetizada con jal de cobre.

Factor experimental	Niveles				
	-1.41	-1	0	1	1.41
Tiempo, min	10	43	125	206	240
Concentración, mg/L	180	256.1	440	623.8	700

Los niveles de los factores experimentales fueron seleccionados de acuerdo a la revisión de los trabajos presentes en la Tabla B. 1 (Anexo B).

De acuerdo a la siguiente ecuación 2.5 se calculó que para este tipo de diseño de experimentos se deben realizar 10 experimentos. Después del análisis estadístico de los resultados se obtuvo el ajuste empírico que permitió, de manera aproximada, estimar el porcentaje de remoción a diferentes tiempos de intercambio iónico y de concentración inicial del ión a examinar. Con el ajuste empírico se estimó el porcentaje de remoción para cada ión con cinco concentraciones iniciales y a diferentes tiempos de contacto.

2.5.3 Pruebas de remoción de metales en mezclas binarias Cd^{2+} - Pb^{2+} y Fe^{2+} - Cu^{2+} – diseño de experimentos

Las pruebas de remoción de metales en mezcla se realizaron para evaluar la selectividad que tiene la zeolita hacia los diferentes cationes metálicos evaluados. Las pruebas fueron realizadas siguiendo un diseño de experimentos de tipo central compuesto. Los niveles o valores de cada factor experimental fueron seleccionados con base en la información reportada en literatura (Cray, 1997; Dinelli *et al.*, 2001; Karvelas *et al.*, 2003; Karsten, 2004; Lin *et al.*, 2007; Ríos *et al.*, 2008; Abdul, 2009; Hyon, 2009; Karlsson *et al.*, 2010). El diseño experimental utilizado para estas pruebas fue de tipo central compuesto con tres factores experimentales o variables (tiempo de contacto, concentración inicial del metal 1 y concentración inicial del metal 2). El factor de respuesta fue la capacidad de intercambio catiónico. El número de experimentos se calculó de manera similar a la descrita en la sección de síntesis de materiales zeolíticos siguiendo un diseño experimental central compuesto (inciso 2.3.3). A continuación se presenta la matriz de experimentos correspondiente a la mezcla Cd^{2+} - Pb^{2+} y Fe^{2+} - Cu^{2+} .

Tabla 2.6 Valores codificados y naturales para la mezcla Cd^{2+} - Pb^{2+} en las pruebas de remoción con material zeolítico preparado a una temperatura de síntesis de 60°C , tiempo de síntesis de 66 h y una relación sólido/líquido de 0.18 g/mL.

Factores	-1.68	-1	0	1	1.68
Tiempo (min)	10	56	125	193	240
Concentración [Cd^{2+}] (mg/L)	1.20	31.3	75.60	119.8	150
Concentración [Pb^{2+}] (mg/L)	3	53.0	126.50	199.9	250

Tabla 2.7. Valores codificados y naturales para la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} en las pruebas de remoción con material zeolítico preparado a una temperatura de síntesis de 60°C , tiempo de síntesis de 66 h y una relación sólido/líquido de 0.18 g/mL.

Factores	-1.68	-1	0	1	1.68
Tiempo de intercambio (min)	10	56	125	193	240
Concentración, [Fe^{2+}] (mg/L)	3.4	263	646	1028	1288
Concentración, [Cu^{2+}] (mg/L)	5.5	38	86	133	166

Las pruebas de remoción se llevaron a cabo en matraces erlenmeyer de polimetilpentano de una capacidad de 250 mL, los cuales se fijaron sobre un agitador oscilatorio. Se prepararon soluciones concentradas (10 000 mg/L) de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} , empleando sulfato de cadmio (CdSO_4), nitrato de plomo (PbNO_3), sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). A partir de cada solución concentrada se prepararon diluciones a distintos valores con base en el diseño experimental. Se empleó una dosis constante en todos los experimentos de 2 g/L de material zeolítico. Se pesaron 0.1 g de material y se colocaron en un matraz erlenmeyer de 250 mL, al cual se le agregaron 50 mL de las soluciones de acuerdo a la concentración inicial indicada por el diseño experimental. El pH se mantuvo entre 5.3 a 5.7, controlándolo con la adición de una solución 0.25 M de HCl, de acuerdo al análisis de los diagramas de equilibrio o especiación de especies de los metales y evitar la precipitación de los mismos. Las pruebas se realizaron por duplicado colocándolas en un agitador orbital oscilatorio a 300 rpm durante los diferentes tiempos de contacto. Terminado el tiempo de intercambio para cada experimento, se separó el sólido del líquido mediante centrifugación en un equipo marca SOLBAT modelo C-600 a 3000 rpm durante 3 minutos. La concentración residual fue determinada mediante la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica descrita en el inciso 2.2.3.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos y su análisis en las tres diferentes etapas experimentales. En primer lugar se presentan los resultados de la caracterización de la muestra de jal de cobre para determinar el potencial de utilización de estos residuos en el proceso de síntesis de zeolitas. Con base en los resultados de las características fisicoquímicas de los jales se determinó el tipo de pretratamiento y proceso principal a implementar. En la segunda etapa se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de zeolitas. Finalmente, en la tercera etapa, se presentan los resultados de la remoción de Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} y NH_4^+ utilizando la zeolita sintetizada que presentó el mayor valor de la CIC.

3.1 Muestreo y caracterización de jales

3.1.1 Contenido de elementos mayoritarios en término de óxidos

En la Tabla 3.1 se presentan los resultados del contenido de elementos mayores de tres muestras de jal y el contenido de óxidos obtenidos por Gómez y Balderrama, (1999).

Tabla 3.1. Elementos mayores en términos de contenido de óxidos (% en peso) de tres muestras de jales de cobre de este estudio y de Gómez y Balderrama (1999).

Muestra	Jal-I*	Jal-II*	Jal-III*	Promedio	Desviación estándar	Jal**
SiO ₂	68.0	69.2	63.1	66.8	3.2	63.5
Al ₂ O ₃	18.8	16.0	18.7	17.8	1.6	16.2
TiO ₂	0.6	0.5	0.7	0.7	0.04	NR
Fe ₂ O ₃	2.8	2.2	5.4	3.5	1.7	3.8
MnO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.04	NR
MgO	0.6	0.4	3.0	1.6	1.4	0.5
CaO	0.5	0.3	1.5	0.7	0.6	0.14
Na ₂ O	0.1	0.3	1.2	0.5	0.5	0.2
K ₂ O	4.1	3.8	5.3	4.4	0.8	3.8
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.2	0.2	0.02	NR
PxC	4.2	7.0	0.8	4.0	3.1	11.4
Suma	100	100	100	100		

* Este estudio; ** Gómez y Balderrama, (1999); PxC: pérdidas por calcinación a 1000° C.

Los valores reportados en este estudio presentan algunas diferencias respecto a los reportados por Gómez y Balderrama (1999) para una muestra de jal colectada en la misma presa de jales de este estudio. Estas diferencias se atribuyen a que las características de la mena que generó al jal no son iguales en toda la zona del yacimiento de explotación. La relación molar SiO₂/Al₂O₃ promedio, obtenida a partir de la determinación del contenido de óxidos mediante FRX, fue de 6.28.

Este valor de relación molar SiO₂/Al₂O₃= 6.28 se comparó con los datos reportados por Breck (1974) para la síntesis de diferentes tipos de zeolitas.

Tabla 3.2. Condiciones del proceso de síntesis de zeolitas con el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, empleando NaAlO_2 , Na_2SiO_3 , NaOH y sílica coloidal (Breck, 1974).

Zeolita	Composición de la mezcla reactiva				Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Temperatura de síntesis, °C	Tiempo de síntesis, h	Composición de la zeolita		
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O				Na_2O	Al_2O_3	SiO_2
A	2	1	2	3.5	3.5	20-175	14 días - 2.5 h	1	2	2
P _c	2	1	3.8	94	3.8	60-150	72 h	1	1	3.2
P _t	6	1	8	a	8	60-250	72 h	1	1	3.5
X	3.6	1	3	144	3	20-120	7 h	1	1	2-3
Y	8	1	20	320	20	20-175	7 h	1	1	3-6
Jales	0.05	1	6.28	-	6.28	-	-	-	-	-

a: sólido/ H_2O = 1.6

Se observa que la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 6.28 para la muestra de jal es permitiría sintetizar una zeolita de mayor contenido de Al (mayor CIC). En específico, se esperaría sintetizar zeolita P. Es importante mencionar que los reactivos son distintos a los utilizados por Breck (1974), por lo que las condiciones de síntesis de zeolita P en este estudio serán diferentes también. El valor promedio de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la muestra de jal de cobre de este estudio es superior al reportado en algunos estudios de síntesis de zeolitas con diversos residuos que se presentan en la Tabla 3.3. El valor de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está ordenado en orden creciente y oscila de 1.46 a 9.92.

Tabla 3.3. Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de diversos residuos utilizados para sintetizar zeolitas.

Materia prima	Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Zeolitas sintetizadas	Referencia
Residuos, minería del carbón	1.46	ANA, CAN, SOD, P	Gilbert y Mosset, 1998
Cenizas volantes	1.93	CAN	Qiu y Zheng, 2009
Cenizas volantes	1.97-2.81	X, SOD	Poole <i>et al.</i> , 2000
Cenizas volantes	2.37-4.19	X, SOD	Somerset <i>et al.</i> , 2004
Lodos, planta potabilizadora	2.40	A	You <i>et al.</i> , 2007
Cenizas volantes	2.55	SOD, CAN	Park <i>et al.</i> , 2000
Cenizas volantes	2.65	P, SOD	Juan <i>et al.</i> , 2007
Cenizas de lodo de papel	2.67	P, HSOD	Wajima <i>et al.</i> , 2006
Cenizas volantes	2.68-3.30	X	Gross <i>et al.</i> , 2007
Cenizas volantes	2.79	A, X, P	Molina y Poole, 2004
Cenizas volantes	3.09-4.76	A, PHI, X, SOD	Querol <i>et al.</i> , 1995
Cenizas volantes	3.22	A, P, X	Yaping <i>et al.</i> , 2008
Depósitos volcánicos	4.83	X, HSOD	Novembre <i>et al.</i> , 2004
Cenizas volantes	5.54	P, HSOD, CHA	Wu <i>et al.</i> , 2008b
Cenizas volantes	6.55	P, HSOD	Alves, <i>et al.</i> , 2004
Sedimentos de río	9.92	P, X, HSOD	Guan <i>et al.</i> , 2009

A: zeolita A; ANA: analcima; CAN: cancrinita; CHA: chabazita; HSOD: hidroxisodalita; P: zeolita P; PHI: filipsita; SOD: sodalita; X: zeolita X; Y: zeolita Y

Prácticamente, en todo el intervalo del valor de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se sintetizó zeolita P. En un estudio reportado por van Bekkum *et al.*, (1991) también se determinó que la zeolita P puede

ser sintetizada con diferentes valores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. De acuerdo a la Tabla 3.3, la zeolita X también se sintetizó en varios estudios utilizando relaciones molares de 1.97 a 9.92. Una causa de este fenómeno podría ser que la cantidad disuelta real o disponible de Si y Al en el gel de síntesis no es la misma que el valor total cuantificado en la materia prima. En otras palabras, no todo el contenido de Si y Al está disponible para llevar a cabo la síntesis, debido a que estos elementos se encuentran en forma de un compuesto que es inerte, bajo las condiciones de síntesis empleadas, como el cuarzo. Con base en lo anterior y en el valor de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del jal crudo de cobre es de 6.42, en este estudio se estimó que se podrían sintetizar las zeolitas P y X.

3.1.2 Fases cristalinas y minerales presentes en el jal crudo

En la Figura 3.1 y la Tabla 3.4 se presentan el difractograma y los contenidos porcentuales en peso, listados en orden de abundancia de las fases cristalinas de una muestra de jal, respectivamente.

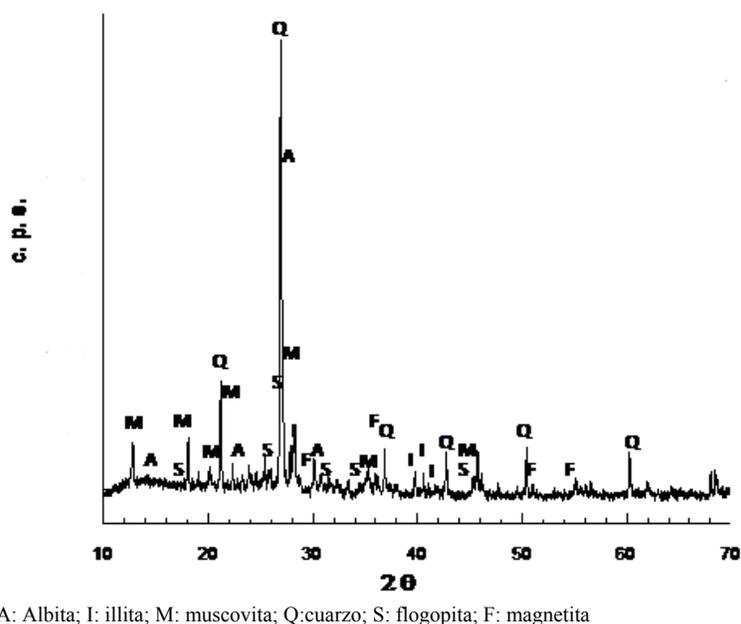


Figura 3.1 Difractograma de la muestra de jal crudo.

Se realizó el refinamiento del difractograma obtenido para el jal crudo, aplicando el método de Rietveld, con el fin de cuantificar las fases cristalinas identificadas. En el difractograma se observan las señales de gran intensidad del cuarzo (identificado con el símbolo “Q”), lo que indica que una cantidad significativa del total de Si presente en el jal se encuentra en forma de cuarzo. Esto podría ser una limitante para llevar a cabo la síntesis de una cantidad importante de zeolita debido a la baja solubilidad de este mineral (Tabla 3.4).

En el estudio realizado por Gómez y Balderrama (1999) se realizó la caracterización de una muestra de jal de cobre del mismo sitio de muestreo que el del utilizado en el presente trabajo de investigación. Estos autores reportaron la presencia de hasta 55% de cuarzo, 30% de moscovita, 10% de caolinita y 5% de pirita. El valor del contenido de cuarzo reportado por Gómez y Balderrama (1999) es muy similar al cuantificado en este estudio (Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Composición mineralógica del jal crudo utilizado en este estudio.

Fase mineralógica	% (p/p)
Cuarzo, (SiO ₂)	52.47
Flogopita, [KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂]	20.14
Magnetita, (Fe ₃ O ₄)	12.49
Illita, (K,H ₃ O)(Al, Mg, Fe) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ , (H ₂ O)]	9.53
Albita, (NaAlSi ₃ O ₈)	4.06
Moscovita, K Al ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	1.31

El contenido de cuarzo cuantificado en el jal es significativo y podría afectar la reacción de síntesis de zeolitas debido a que, acuerdo a Barrer (1982), la solubilidad de este mineral en agua es muy baja (Tabla 3.5), dentro del intervalo de temperatura (60-250 °C) reportado por Breck (1974) para la síntesis de las zeolitas P y X.

Tabla 3.5. Solubilidad en agua del cuarzo (Barrer, 1982).

Temperatura, °C	100	150	200	250	300	350
mg/L	0	3	24	49	68	70

Debido a que el cuarzo no se disuelve completamente en el gel formador de la zeolita es necesario transformar este mineral en un silicato de mayor reactividad, tal como el silicato de sodio (vidrio soluble). Molina y Poole (2004) realizaron la fusión de cenizas volantes con un alto contenido de cuarzo (30%) y de esta manera aprovecharon toda la cantidad de Si presente en esos residuos. Es importante mencionar que además del cuarzo, en el jal crudo se identificaron flogopita, muscovita e illita, que son materiales de intercambio iónico, pero su cantidad es menor a la del cuarzo. Además de su baja concentración, los sitios de intercambio pudieran estar obstruidos por el mismo cuarzo y demás impurezas, lo que disminuye la factibilidad de utilizar al jal crudo como material de intercambio catiónico (Inglezakis, 2005). Sin embargo, aplicando una fusión alcalina, a una temperatura que se encuentre en el intervalo de 550 a 650° C, se podría solubilizar el cuarzo y también separar los iones OH⁻ de la flogopita, muscovita y de la illita. La destrucción de la estructura cristalina de estos minerales permite la formación de compuestos amorfos de mayor solubilidad y reactividad para ser transformados en zeolitas (Belver *et al.*, 2004; Covarrubias *et al.*, 2006). La albita y magnetita formarán silicato de sodio y hierro mediante la reacción de fusión alcalina. Este participará directamente en la formación de la estructura de la zeolita (Molina y Poole, 2004). En términos generales, la fusión alcalina tendría como finalidad extraer y disolver la mayor cantidad de Si y Al para poder utilizarlos en la formación de las zeolitas.

3.1.3 Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

En la Tabla 3.6 se presenta el contenido total de metales presentes en la muestra de jal crudo.

Tabla 3.6. Contenido de metales en la muestra de jal crudo.

Metal	Al	Fe	Cu	Pb	Sb	Se	Ba	Zn	Co	Cd	Ni	Hg
Concentración, ppm	73,171	7,154.4	252.3	51.6	42.1	40.1	38.5	31.2	18	3.15	3	1.4

Se observa que de los metales cuantificados que podrían representar una interferencia en el proceso de síntesis debido a reacciones que consumen iones hidroxilo, el Fe es el más abundante. Sin embargo, debido a que la concentración de Fe en el jal de cobre es significativamente menor al reportado por Querol *et al.*, (2006) para las cenizas volantes (80 000 ppm de Fe) que utilizaron exitosamente en la producción de zeolitas. En consecuencia este elemento no representará un problema en las pruebas de síntesis de estos materiales utilizando como materia prima el residuo minero evaluado en este trabajo. En efecto, en el estudio de Querol *et al.*, (2006), lograron sintetizar zeolita P con una CIC de 5 meq/g en un tiempo de 24 horas y una temperatura de reacción de 150° C.

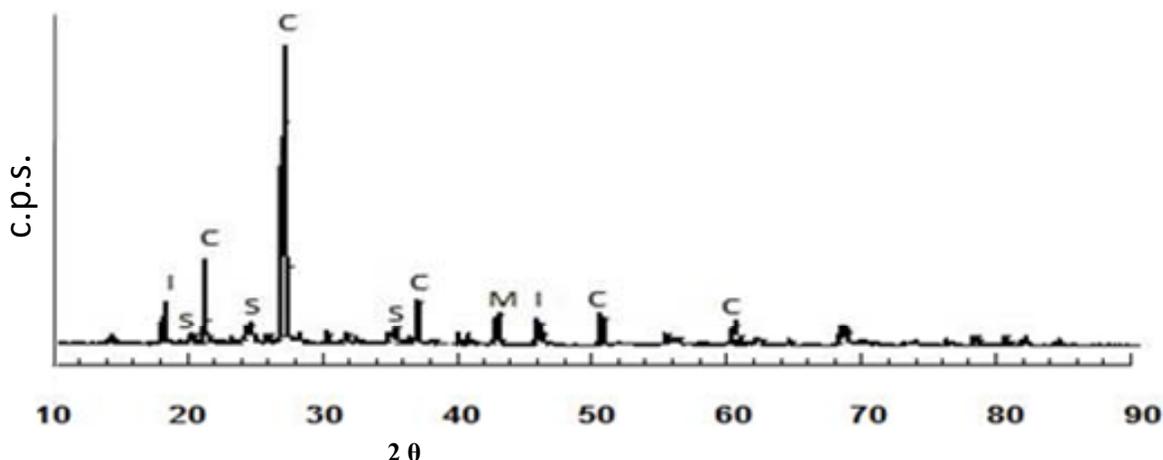
De acuerdo a lo anterior, la síntesis de zeolitas utilizando como materia prima jales de cobre, se debería disolver el Si presente en el cuarzo y sin necesidad de remover hierro. De esta manera, la cantidad de Si y Al disponibles después del pretratamiento permitirían sintetizar las zeolitas X y P, ambas con propiedades de intercambio catiónico mayores al de una zeolita natural, como es el caso de la clinoptilolita que está reportado que su CIC es de 2-5 meq/g. A continuación se presentan los resultados de las pruebas de síntesis de zeolitas empleando el jal con y sin pretratamiento (fusión alcalina) + tratamiento hidrotermal alcalino.

3.2 Pruebas de síntesis de zeolitas

3.2.1 Pruebas exploratorias de síntesis de zeolitas

3.2.1.1 Síntesis de zeolitas aplicando el proceso hidrotermal alcalino (sin pretratamiento o fusión alcalina)

En esta etapa experimental se realizaron una serie de pruebas para determinar la necesidad de un pretratamiento por fusión alcalina y las variables y sus intervalos para el proceso de síntesis de zeolitas. Para verificar los cambios en las fases cristalinas del jal después de la fusión y de la fusión-tratamiento hidrotermal alcalinos, se realizaron análisis de Difracción de Rayos-X a los productos obtenidos en estas pruebas. En la Figura 3.2 se presenta el difractograma del primer material producido jal (sin pretratamiento o fusión alcalina) + tratamiento hidrotermal alcalino o con NaOH, identificado como MZ-1. En la Figura 3.2 se observa que, para el caso de MZ-1, las fases iniciales en el jal (cuarzo, moscovita y clinoclasa) se transforman a illita (arcilla), sodalita (mineral de los tectosilicatos) y a la zeolita mordenita. Aunque se identificó la presencia de esta zeolita, la intensidad de la señal de difracción no fue muy grande, en comparación con las correspondientes al cuarzo, indicando que en esta prueba no se tuvo una conversión adecuada bajo las condiciones aplicadas. En el caso de MZ-2 se observaron resultados similares a los de MZ-1.



C: cuarzo; Cl: Clinoclasa; M: Moscovita; S: Sodalita; Mo: Mordenita; Ca: Calcita; I: Illita

Figura 3.2. Difractograma de rayos-X para el producto zeolítico (MZ1) (4 M NaOH; Tiempo de reacción: 48 horas; Temperatura: 85° C; Relación jal/solución: 0.4g/mL.)

Si se parte de los resultados del contenido de óxidos y fases mineralógicas (Tabla 3.1 y 3.4, respectivamente) del jal crudo y, analizando los difractogramas de los productos obtenidos en estas pruebas, se estima que sólo el 20% del contenido total de Si del jal crudo, está disponible para formar zeolitas mediante el proceso hidrotérmal alcalino, sin realizar una previa fusión. Este porcentaje de zeolita presente en el producto, desde el punto de vista de aplicación industrial, no es lo suficientemente aceptable ya que la presencia de impurezas podría afectar negativamente sus propiedades para la aplicación que se le pueda dar a este material.

Una explicación para estos resultados no satisfactorios se podría atribuir a varios factores, como la baja solubilidad del cuarzo (mineral más abundante en el jal), el tiempo de reacción, entre otros. En efecto en algunos estudios, el tiempo de síntesis utilizado ha sido tan largo como 7 días, más tres veces mayor al utilizado en este estudio, para obtener zeolita P, utilizando cenizas volantes. Para el caso de los jales de cobre no es recomendable realizar experimentos hasta ese tiempo de síntesis ya que, como se demostró anteriormente, la presencia de cuarzo limita la conversión del residuo a zeolita, incluso utilizando ese período tan largo.

3.2.1.2 Síntesis de zeolitas aplicando un pretratamiento o fusión alcalina con NaOH y el proceso hidrotérmal alcalino

Los resultados DRX de un material obtenido en las pruebas exploratorias de síntesis, aplicando solamente un pretratamiento al jal (fusión de una mezcla de jal: NaOH, a una relación másica de 1:1.15 (g/g) y 900° C), se ilustran en la Figura 3.3. Se logró identificar silicato de sodio (Na_2SiO_3) y óxido de sodio, hierro y silicio ($\text{Na}_{0.68}\text{Fe}_{0.68}\text{Si}_{10.32}\text{O}_2$). En la Figura 3.3 se observa también que los picos correspondientes a las fases cristalinas identificadas son intensos. En esta misma figura se aprecia un halo que corresponde a la presencia de una fase amorfa, posiblemente algún tipo de silicato formado por la mayoritaria presencia de Si, Al y Na.

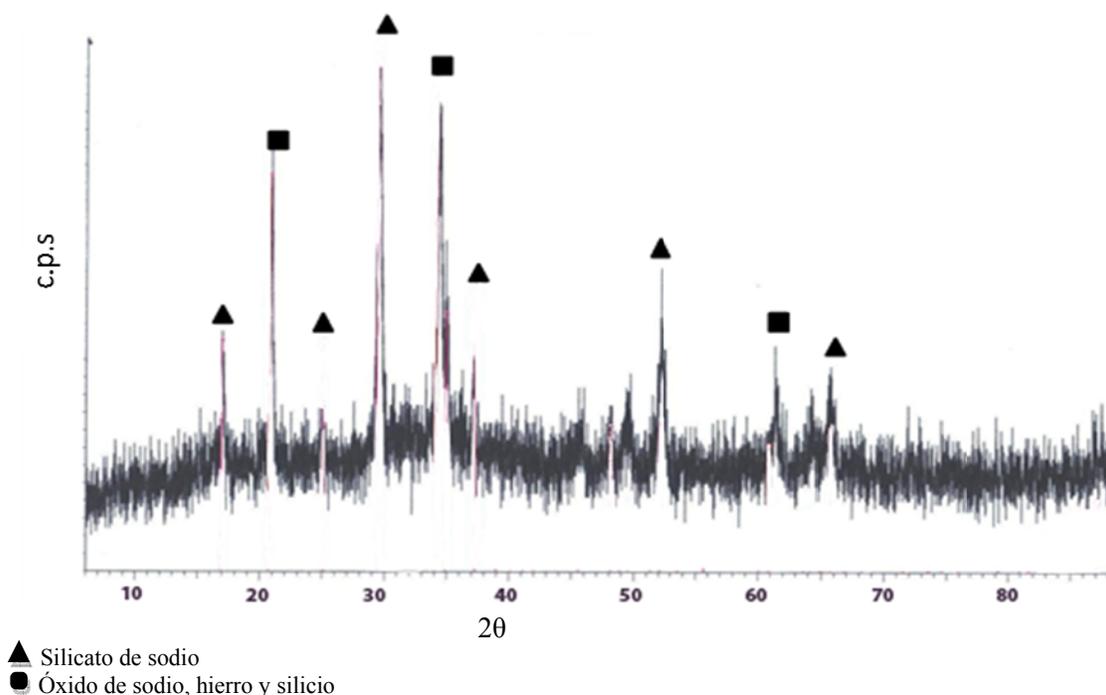


Figura 3.3 Difractograma correspondiente a la mezcla obtenida por fusión alcalina jal:NaOH. Relación másica: 1:1.0243 (g/g) Jal:NaOH, Temperatura de fusión, 900° C.

A diferencia de lo que se obtuvo para el jal crudo o sin fusión (Figura 3.1), para la mezcla jal-NaOH obtenida después de fusión no se identificó la presencia del pico principal de cuarzo en la posición de Bragg 26.6. Esto significa que este mineral se transformó, junto con los demás silicoaluminatos presentes en el jal, a otras fases como silicato de sodio y óxido de sodio, hierro y silicio y fases amorfas (Yaping *et al.*, 2008).

Por otra parte, en la Tabla 3.7 se presentan las fases cristalinas identificadas en el producto obtenido y sus condiciones de síntesis, aplicando al jal crudo una fusión y el proceso hidrotérmal, ambos de tipo alcalino. El difractograma correspondiente se muestra en la Figura 3.4.

Tabla 3.7. Materiales identificados en el material MZ-2 aplicando un pretratamiento de fusión y el proceso hidrotérmal alcalino .

Material obtenido
Zeolita P, $[\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$
Sodalita, $[\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$
Zeolita X, $[\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{10.6} \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$
Silicato de sodio y aluminio, $[\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]$

De acuerdo a la Figura 3.4 se aprecia que la intensidad de las señales correspondientes a las zeolitas identificadas es alta en relación a los difractogramas de la Figura 3.2 en donde no se observó una clara presencia de mordenita, zeolita sintetizada con un pretratamiento de fusión y el proceso hidrotérmal del jal crudo.

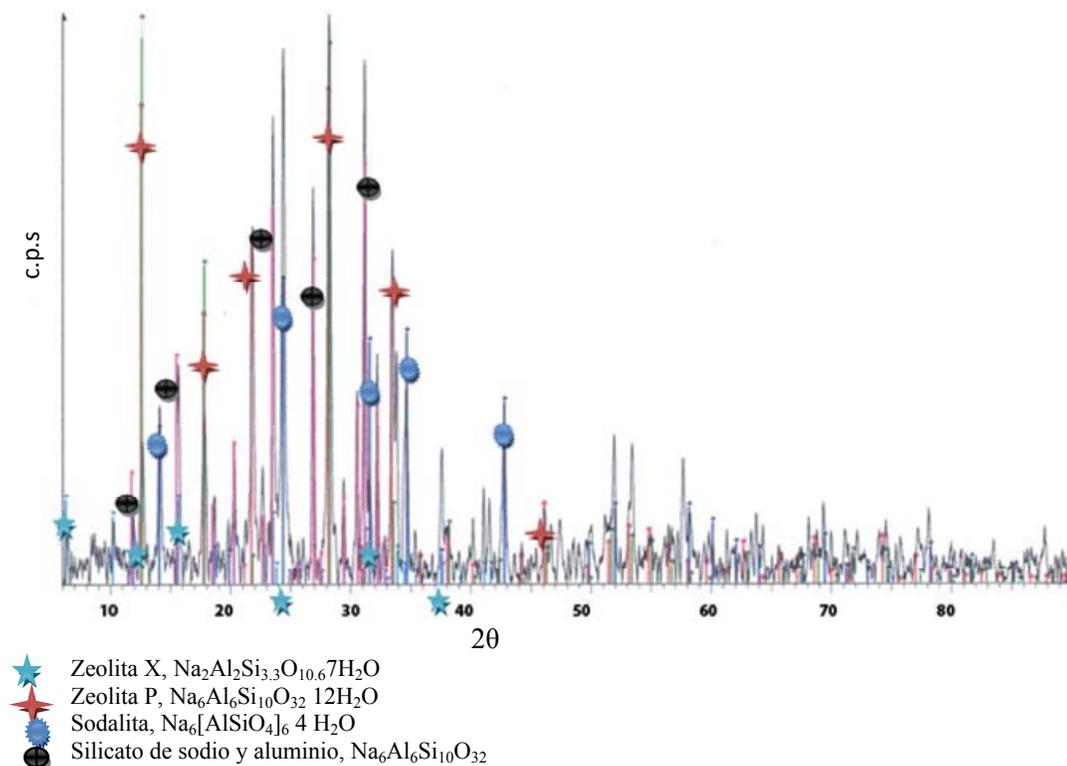


Figura 3.4. Difractograma correspondiente a la mezcla Jal + NaOH (relación másica 1: 1.15 g/g) obtenida con un pretratamiento de fusión (900° C con NaOH) y el el proceso hidrotermal alcalino.

Las fases cristalinas identificadas corresponden a las zeolitas clasificadas con baja relación molar Si/Al (cerca de 1), por lo que tienen gran potencial de aplicación como intercambiadores iónicos. La zeolita P tiene también alto potencial de aplicación. Al igual que la zeolita A, la zeolita P se usa para la formulación de detergentes y posee la ventaja, frente a la zeolita A, de que sus cristales son de forma esférica por lo que no presenta problemas de abrasión en las etapas de lavado como los que puede presentar la zeolita A que tiene cristales cúbicos. La sodalita pertenece al grupo de los tectosilicatos, pero no es una zeolita. Es estudiada como modelo para determinar las características de la “caja sodalita” pura o aislada (Buhl *et al.*, 2003). Watanabe *et al.*, (2005) determinaron que el valor de su CIC es casi nulo debido a su menor tamaño de poro por lo que su campo de aplicación es limitado. En la Tabla 3.8 se presentan las características fisicoquímicas de las zeolitas identificadas.

Tabla 3.8 Características fisicoquímicas de las zeolitas identificadas en las pruebas de síntesis de zeolitas con jal mediante la aplicación de las de fusión-hidrotermal de tipo alcalino (Qiu y Zheng, 2009).

Zeolita	Unidades de construcción	Relación Si/Al	Tamaño de poro molecular	CIC, meq/g
Zeolita X	Dobles anillos de 6 miembros, sodalita	~ 1	0.74 x 0.74 nm	4.53
Zeolita P	Gis, cadenas dcc	~ 1	0.31 x 0.45 nm, 0.28 x 0.28 nm	7.37

d6R: dobles anillos de 6 miembros; Gis: tipo gismondina.

El hecho de que las zeolitas producidas se encuentren mezcladas no parece ser una limitante en la posible aplicación de éstas, ya sea como intercambiadores iónicos, o como adsorbentes. Sin embargo, lo conveniente sería determinar las condiciones para las cuales se forma un solo tipo de zeolita, en particular la zeolita más estable. Por ejemplo, de acuerdo a lo reportado por Freund (1976), Katovic *et al.*, (1988) y Breck (1974), la zeolita P más estable que X o Y porque se forma a partir ésta última. Además la zeolita P presenta una mayor CIC que la zeolita X. Con base en esto, en este estudio se seleccionó determinar las condiciones para producir la zeolita P con mayor pureza posible.

La morfología de las partículas del producto obtenido en estas pruebas, determinada por MEB, se presenta en la Figura 5. en esta micrografía se observan partículas esféricas que, de acuerdo a los resultados de DRX, posiblemente corresponden a zeolita X y P. Partículas esféricas de estas zeolitas han sido reportadas en otros trabajos (Novembre *et al.*, 2004; Yaping *et al.*, 2007; Cao *et al.*, 2008).

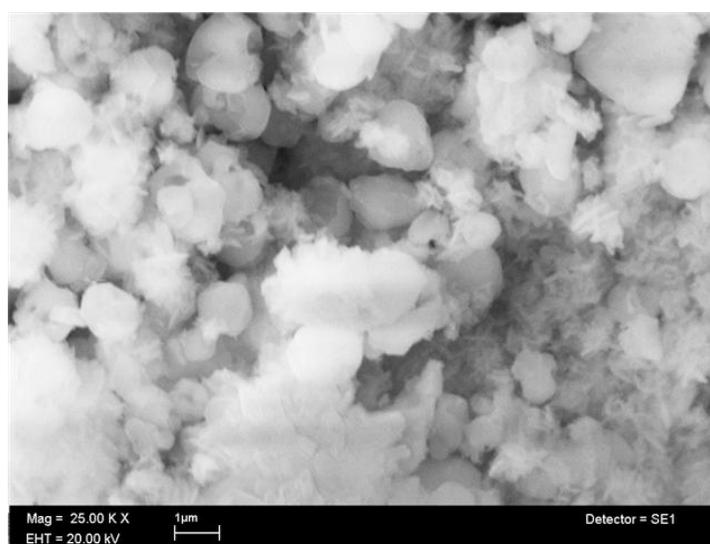


Figura 3.5. Micrografía MEB de las partículas de una mezcla de zeolitas sintetizadas mediante fusión (900°C) y el proceso hidrotérmico alcalino (4 M NaOH, 85°C, 48 h y relación sólido/líquido 0.4 g/mL).

El grado de formación de zeolitas o de la porosidad de éstas se puede estimar también mediante el valor de características texturales como son el área superficial específica y el volumen de poros. En la Tabla 3.9 se presentan los valores promedio de ambos parámetros determinados por análisis en duplicado para el jal crudo y los dos productos obtenidos en ambas pruebas exploratorias.

Tabla 3.9. Área superficial y volumen de poro del jal de cobre y de los materiales MZ1 y MZ2 sintetizados.

Muestra	Área, m ² /g	Volumen de poro, m ³ /g
Jal crudo	2.546	4.3x10 ⁻⁸
MZ1	3.836	5.8 x10 ⁻⁸
MZ2	8.650	1.2 x10 ⁻⁸

Se observa un aumento del área superficial del jal cuando se somete al proceso hidrotermal alcalino para producir MZ1 y MZ2. Sin embargo, este aumento no es significativo si se considera que el valor reportado del área superficial de zeolitas es mayor a 700 m²/g. Para el caso de MZ1 y MZ2 y en general de las zeolitas, un importante porcentaje del área total de estos materiales se debe a la formación de poros. Si estos poros no se forman el área no se incrementará.

3.2.2 Pruebas de optimización utilizando un diseño experimental del proceso hidrotermal alcalino con previa fusión (pretratamiento) de jales de cobre para la síntesis de materiales zeolíticos

En esta sección se presentan los resultados y análisis de las pruebas de optimización del proceso de síntesis de zeolitas con jal de cobre con previa fusión alcalina, siguiendo un diseño experimental de tipo central compuesto, y aplicando dos tipos de reactores (abierto y cerrado).

3.2.2.1 Pruebas de optimización de la síntesis de zeolitas con fusión alcalina (pretratamiento) y el proceso hidrotermal alcalino en reactor abierto

En la Tabla 3.10 se presentan los resultados de CIC obtenidos para la matriz de experimentos de las pruebas de síntesis de zeolitas en reactor abierto. Se presentan, también los valores reales o naturales de los factores experimentales: temperatura de síntesis, °C; tiempo de síntesis, h y, relación sólido líquido, g/mL. La variable de respuesta evaluada fue la CIC en meq/g.

Tabla 3.10. Resultados de la CIC de los productos obtenidos en los experimentos de las pruebas de optimización del proceso hidrotermal alcalino para la síntesis de zeolitas, previa fusión, y utilizando reactor abierto.

Número de experimento	Temperatura de síntesis, °C	Tiempo de reacción, horas	Relación sólido/líquido, g/mL	CIC, meq/g (promedio) n=5	DESV EST n=5
1	85	29.5	0.23	1.12	0.36
2	75	12.0	0.18	0.82	0.11
3	85	102.5	0.12	2.01	0.01
4	75	66.0	0.18	1.55	0.31
5	75	66.0	0.18	1.30	0.08
6	85	102.5	0.23	4.21	0.96
7	75	66.0	0.10	1.56	0.34
8	65	102.5	0.12	1.60	0.62
9	85	29.5	0.12	2.27	0.31
10	75	66.0	0.25	3.01	0.83
11	65	102.5	0.23	2.32	0.20
12	60	66.0	0.18	4.48	0.44
13	90	66.0	0.18	4.38	0.14
14	75	120.0	0.18	2.35	0.39
15	65	29.5	0.23	1.40	0.25
16	65	29.5	0.12	1.70	0.27

n=número de determinaciones

Se observan valores de CIC superiores a 4 meq/g, que corresponden a los experimentos 12 y 13 realizados a 60° C y 66 horas y, 90° C y 102.5 horas, respectivamente. Este valor de CIC es significativamente superior a los datos reportados en otros trabajos en los que produjeron zeolitas a partir de residuos tales como las cenizas volantes. Algunos ejemplos son: Molina y Poole (2004) quereportan una CIC=2.1 meq/g ; Juan *et al.*, (2007) obtuvieron un valor de CIC=1.11 meq/g ; y Derkowski *et al.*, (2006) cuantificaron 2.18 meq/g para este parámetro para otra zeolita. Por otro lado, también cabe destacar que el valor mínimo obtenido en el presente estudio de la CIC (0.82 meq/g) es también mayor al reportado para otros materiales de intercambio iónico como la illita, una arcilla que presenta un valor de CIC comprendido entre 0.1 - 0.5 meq/g (Koning y Comans, 2004).

Antes de poder estimar los valores óptimos de las variables del proceso de síntesis para la producción de la zeolita con jales de cobre, que presente un máximo valor de CIC, es necesario determinar las variables estadísticamente significativas y el modelo matemático que contengan esas variables para calcular sus valores en donde la función presente un máximo. La figura 3.6 presenta el gráfico de Pareto, en el que se observan los factores experimentales y sus interacciones de influencia estadísticamente significativa sobre el proceso de síntesis (90% de confianza).

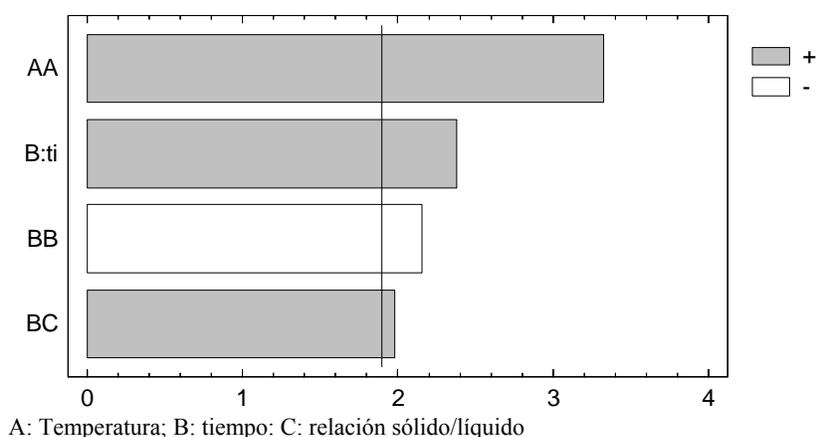


Figura 3.6. Gráfica de Pareto para las pruebas definitivas de síntesis de zeolitas en reactor abierto respecto a la CIC.

En esta gráfica se observa que, en orden de importancia, la interacción Temperatura:Temperatura (AA); el tiempo de síntesis, la interacción tiempo:tiempo (BB) y la interacción tiempo:relación sólido/líquido (BC) presentan una influencia significativa sobre el valor de la CIC de las zeolitas sintetizadas. A mayor valor de A:A, mayor será la CIC. A mayor tiempo, mayor será CIC; sin embargo, la interacción BB la disminuye.

El ajuste matemático simplificado o que contiene solamente las variables significativas se presenta en la ecuación 3.1.

$$CIC_{ABIERTO} = 1.97926 + 0.51967B + 1.04204AA - 0.675064B^2 + 0.51375BC \dots \dots \text{ec. (3.1)}$$

Donde:

$CIC_{ABIERTO}$ = capacidad de intercambio catiónico de la zeolita producida en reactor abierto, meq/g

A = temperatura de síntesis, valor codificado

B = tiempo de síntesis, valor codificado

C = relación peso del sólido/volumen del líquido, valor codificado

En el intervalo de tiempo evaluado de 0 a 120 horas, a mayor valor de tiempo de síntesis, se observa un efecto desfavorable para la formación de zeolitas de mayor CIC. Puede deberse a que la cantidad de zeolita formada cambia debido a la transición de fases y este comportamiento se rige de acuerdo a la ley de Ostwald (ley de transformaciones sucesivas). Primero se tendrá la formación de la zeolita P y después la formación de la cancrinita. A continuación se presenta la Tabla 3.11 que contiene el tipo y porcentaje de las zeolitas identificadas así en cada uno de los productos obtenidos en los experimentos de síntesis en reactor abierto.

Tabla 3.11. Porcentaje de zeolitas identificadas en las pruebas de optimización de síntesis de zeolitas utilizando un pretratamiento de fusión y el proceso hidrotermal alcalino en reactor abierto.

Exp.	Temperatura, °C	Tiempo, h	Relación sólido/líquido, g/mL	Zeolita Pc, %	Zeolita Pt, %	Cancrinita, %
1	85.14	29.51	0.23	23.01	15.94	6.24
2	75.00	12.00	0.18	16.99	0	0
3	85.14	102.49	0.12	82.34	9.27	0
4	75.00	66.00	0.18	47.87	5.5	14.82
5	75.00	66.00	0.18	70.5	4.35	0.39
6	85.14	102.49	0.23	27.73	43.25	0.2
7	75.00	66.00	0.10	79.5	15.81	3.63
8	64.86	102.49	0.12	83.89	4.25	0
9	85.14	29.51	0.12	94.85	0	0
10	75.00	66.00	0.25	11.17	34.38	48.82
11	64.86	102.49	0.23	62.11	0	5.5
12	60.00	66.00	0.18	0	71.05	11.31
13	90.00	66.00	0.18	69.93	12.88	0
14	75.00	120.00	0.18	57.84	0	3.35
15	64.86	29.51	0.23	0.23	0	0.97
16	64.86	29.51	0.12	0.21	0	0

Zeolita Pc: zeolita P cúbica; Zeolita Pt: zeolita P tetragonal

Algunos ejemplos de los difractogramas obtenidos en estas pruebas, que corresponden a las cuatro zeolitas con mayor CIC y a la de menor valor, se presentan en la Figura 3.7, los cuales se encuentran ordenados en orden creciente respecto a la CIC.

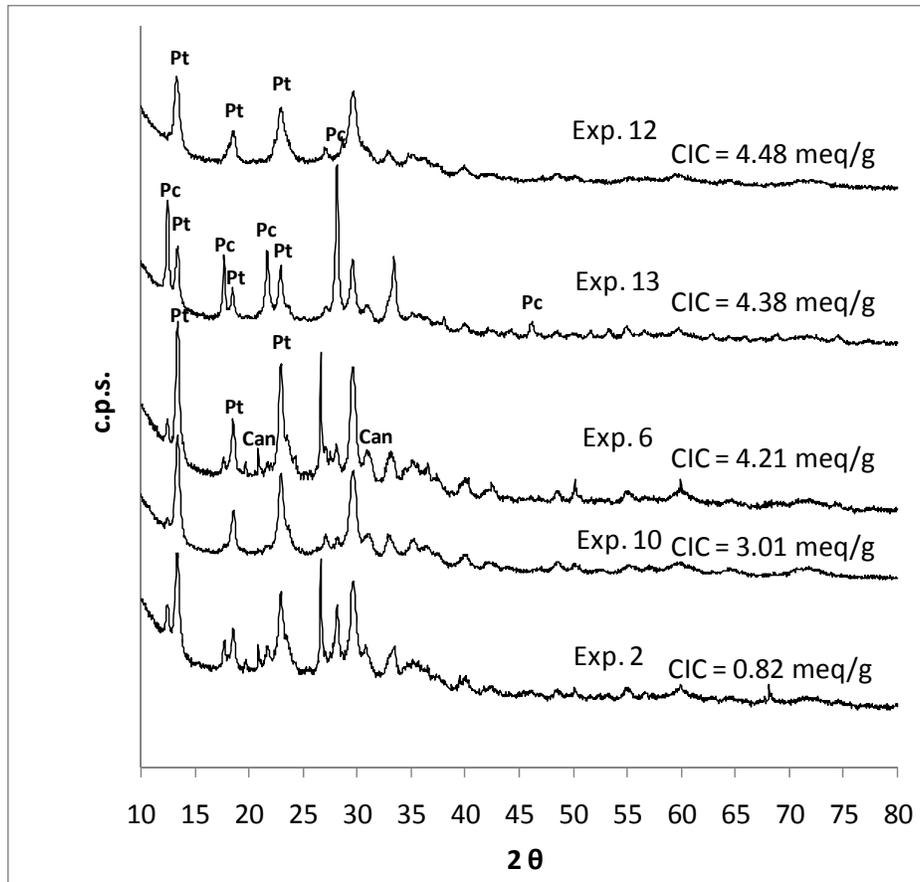


Figura 3.7. Difractogramas de las zeolitas obtenidas a partir de un jal de cobre con un pretratamiento de en reactor abierto.

En estos cinco materiales producidos a partir del jal de cobre se obtuvieron las zeolitas P (cúbica y tetragonal) y la cancrinita. También en todos estos casos se observa una predominancia de formación de la zeolita P cúbica. En literatura solamente Katovic *et al.*, (1989) reporta que la zeolita P tetragonal es la precursora de la zeolita P cúbica, utilizando como materias primas de alta pureza como el silicato de sodio y aluminato de sodio e hidróxido sodio. Sin embargo, para otras zeolitas existe controversia para definir una secuencia única de formación. Debido a lo anterior, se consideró importante, determinar la si la única secuencia de fomación de éstas zeolitas publicada se presenta también utilizando un residuo (en lugar de reactivos puros); para lo cual se construyeron las correspondientes curvas cinéticas de producción de cada una (Figura 3.8) , desde un tiempo de 0 hasta 120 horas. Los valores de las variables de síntesis (calculados por el modelo de la CIC) que se utilizaron fueron: Temperatura de síntesis, 60° C y, Relación sólido/líquido, 0.175 g/mL. Estas condiciones de síntesis permitieron obtener el mayor porcentaje de formación de las zeolitas y de la CIC.

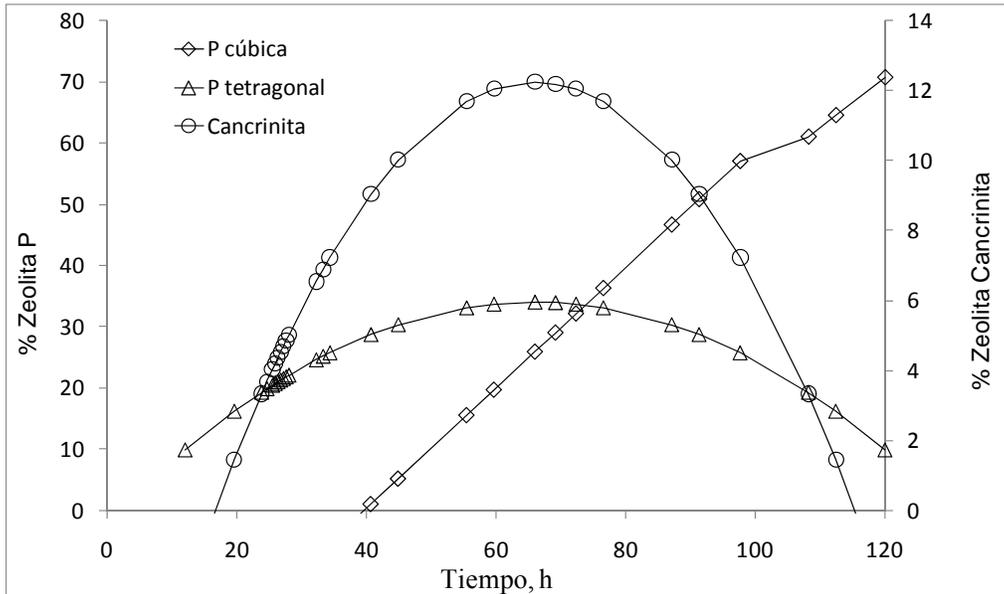
Los ajustes matemáticos simplificados para calcular el porcentaje de formación de: zeolita P cúbica (ec. 3.2), zeolita P tetragonal (ec. 3.3) y cancrinita (ec. 3.4) se presentan a continuación:

$$Pc = 45.5116 + 15.1572A + 16.8249B - 20.8741C - 19.1687AB - 13.0863AC \dots \dots \dots ec. (3.2)$$

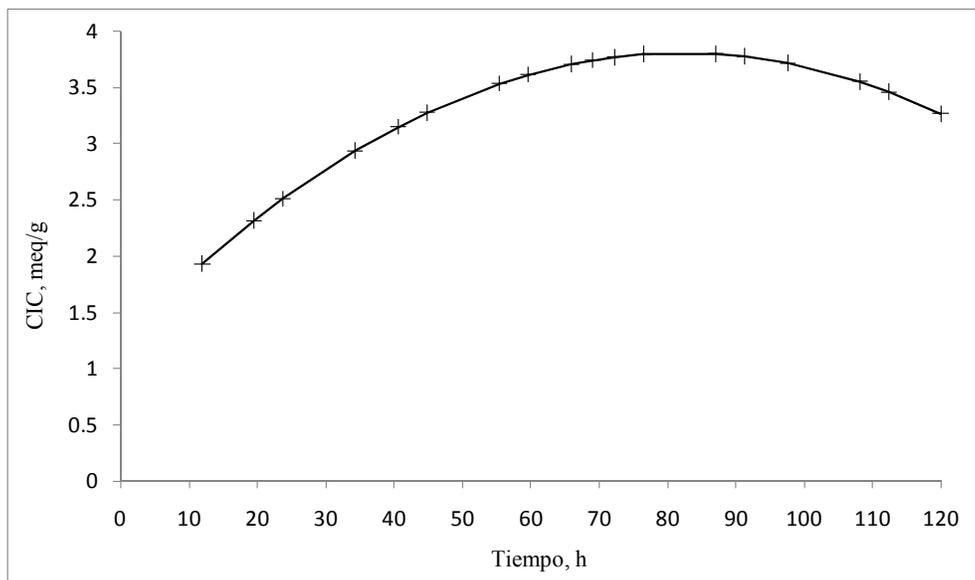
$$Pt = 16.3697 + 10.665A^2 - 14.657B^2 \dots\dots\dots ec. (3.3)$$

$$Can = 12.2451 + 6.26091C - 8.90809B^2 \dots\dots\dots ec. (3.4)$$

Donde: Pc: Zeolita P cúbica; Pt: Zeolita P tetragonal; Can: Zeolita Cancrinita; A: temperatura de síntesis; B: tiempo de síntesis, valor codificado; C: relación sólido/líquido, valor codificado.



(a)



(b)

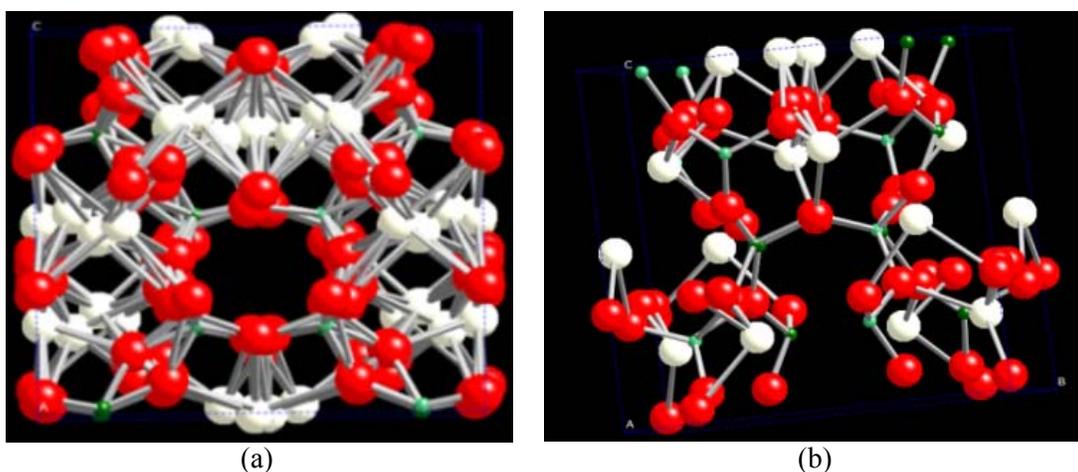
Figura 3.8. a) Cinéticas calculadas de la formación de zeolitas con el jal de cobre me diante un pretratamiento de fusión-proceso hidrotérmal alcalino en reactor abierto y b) CIC de la mezcla de zeolitas (Temperatura de síntesis, 60° C y, Relación sólido/líquido, 0.175 g/mL).

La primera zeolita que se forma, después de un tiempo de reacción aproximado de 16 horas, es la zeolita P tetragonal; posteriormente a las 20 h se forma la cancrinita y a las 40 h la zeolita P cúbica. En el caso de la zeolita P tetragonal se obtuvo un valor de máxima formación a un tiempo de 66 horas (35% en peso aproximadamente). Después de ese tiempo, la cantidad de zeolita P tetragonal comenzó a disminuir. La secuencia de formación de las zeolitas P tetragonal y cúbica observada en este estudio utilizando un residuo coincide, con lo reportado en estudios que aplican materias primas de alta pureza, lo que representa una contribución científica debido a que no se identificaron reportes en los se haya constado lo mismo que en este estudio.

Tanto las cantidades de La cantidad de zeolita P cúbica aumenta de manera lineal respecto al tiempo, en el intervalo de 20-120 horas de reacción, pero en este intervalo no se alcanza a observar una disminución del contenido de esta zeolita.

Por otra parte, (Qiu y Zheng, 2009) observaron que la formación de la zeolita cancrinita es independiente de la formación de la zeolita P debido a que son estructuras diferentes entre sí. Sin embargo, al igual que la zeolita P cúbica, la cancrinita es una zeolita estable por lo que se observa su formación casi al mismo tiempo que la primera, aunque en una cantidad significativamente menor (cantidad máxima de zeolita cancrinita 3.7% en peso contra 70% de zeolita P cúbica), por lo que su contribución al valor de la capacidad de intercambio iónico (CIC) de material zeolítico sintetizado no será significativa aunque el CIC teórico (Qiu y Zheng, 2009) para esta zeolita sea superior (9.19 meq/g) al de la zeolita P cúbica (7.37 meq/g).

En la Figura 3.8b se observa que la CIC sigue la misma tendencia que la curva de formación de zeolita P tetragonal, a pesar de que se observa una mayor formación de la zeolita P cúbica (Figura 3.8b). En las Figuras 3.9 y 3.10 se observa de manera más clara cuál de las tres zeolitas sintetizadas tiene mayor CIC, a continuación se presentan las representaciones de las estructuras de la zeolita P tetragonal y cúbica.



Esferas rojas: átomos de oxígeno; esferas blancas: átomos de sodio; esferas verdes: átomos de silicio y/o aluminio.

Figura 3.9. Representación de la estructura de la zeolita P a) tetragonal y b) cúbica (elaboradas en el software CrystalMaker).

La estructura de la zeolita P tetragonal presenta una mayor cantidad de átomos de sodio respecto a la zeolita P cúbica, es decir, en la estructura de la primera existe una mayor sustitución de átomos de Si por los de Al y, en consecuencia, tiene una mayor CIC. Por otra parte, en la estructura de la zeolita cancrinita (Figura 3.11), se aprecia un mayor número de sitios de intercambio o átomos de sodio respecto a los de las zeolitas P.

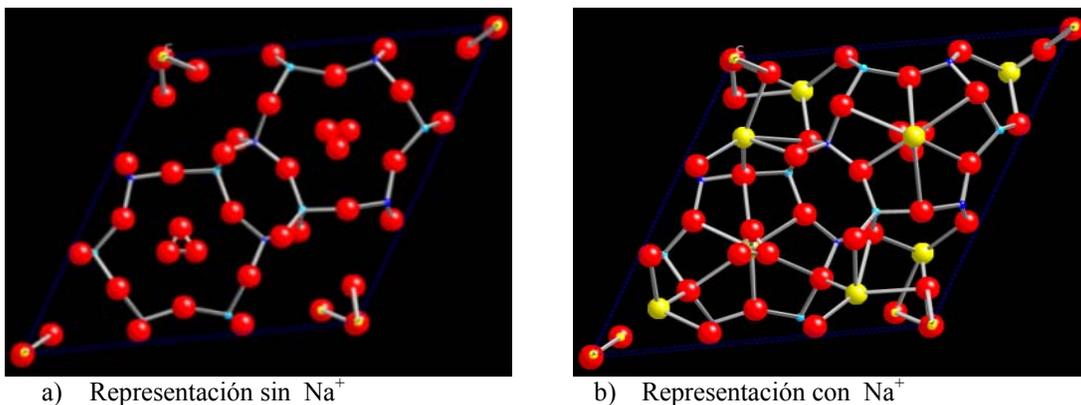


Figura 3.10. Representación de la estructura de la zeolita cancrinita (elaboradas en el software CrystalMaker).

3.2.3.2 Pruebas de optimización de la síntesis de zeolitas con fusión alcalina (pretratamiento) y el proceso hidrotérmico alcalino en reactor cerrado

A continuación se presentan en la Tabla 3.12 los resultados obtenidos en las pruebas de síntesis de zeolitas en reactor cerrado para los ensayos de la matriz de experimentos y como variable de respuesta la capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Tabla 3.12. Resultados de la CIC de los productos obtenidos en los experimentos de las pruebas de optimización del proceso hidrotérmico alcalino para la síntesis de zeolitas, previa fusión, y utilizando reactor cerrado.

Número de exp.	Temperatura de síntesis, °C	Tiempo de reacción, horas	Relación sólido/líquido, g/mL	CIC, meq/g (promedio) n=5	DESV EST n=5
1	110	5.5	0.44	0.78	0.46
2	90	2	0.30	2.93	0.06
3	110	20.4	0.16	2.49	0.36
4	90	13	0.30	2.00	0.29
5	90	13	0.30	2.01	0.31
6	110	20.4	0.44	0.51	0.16
7	90	13	0.10	2.00	0.23
8	70	20.4	0.16	2.20	0.45
9	110	5.5	0.16	1.74	0.09
10	90	13	0.50	0.79	0.13
11	70	20.4	0.44	1.44	0.40
12	60	13	0.30	1.71	0.06
13	120	13	0.30	0.87	0.07
14	90	24	0.30	1.29	0.38
15	70	5.5	0.44	1.59	0.26
16	70	5.5	0.16	1.64	1.06

El máximo valor de la CIC observado en estas pruebas fue de 2.93 meq/g, que es inferior al obtenido en reactor abierto, pero es similar o incluso superior al reportado en otros trabajos. Por ejemplo, Molina y Poole (2004) sintetizaron la zeolita P que presentó una CIC de 2.1 meq/g. Por su parte, Juan *et al.*, (2007) reportaron una CIC=1.11 meq/g para una zeolita P sintetizada a partir de cenizas volantes. Derkowski *et al.*, (2006) obtuvieron una CIC=2.18 meq/g utilizando también este último residuo. Todos estos autores no reportaron de cada tipo de zeolita P (cúbica y tetragonal).

El valor de la CIC de los materiales sintetizados en este estudio se vio influenciada, de acuerdo a la gráfica de Pareto (Figura 3.11), con 90% de confianza, por la relación sólido:líquido (R), la interacción temperatura:relación (AC), la interacción temperatura:temperatura (AA) y la temperatura (A).

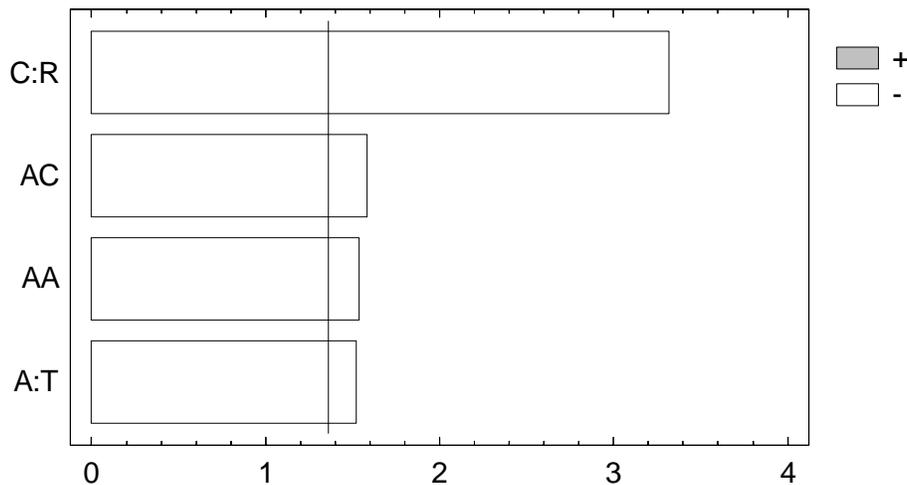


Figura 3.11. Gráfica de Pareto para las pruebas de síntesis definitivas de zeolitas en reactor cerrado respecto a la CIC.

Con base en la Figura 3.11, se determina que el aumento del valor de la relación sólido/líquido tiene un efecto negativo sobre la CIC debido a una alteración de la cristalinidad por una mayor cantidad de Fe adicionado, que probablemente se incorpora en la estructura de la zeolita (Weitkamp y Puppe, 1999). Esta hipótesis se verificó con base en los resultados de espectroscopía de Mössbauer.

A continuación se presenta el ajuste matemático estadístico simplificado que permite estimar el valor de la CIC en función de las tres variables significativas (ecuación 3.5).

$$CIC_{CERRADO} = 1.845 - 0.214893A - 0.469121C - 0.312A^2 - 0.26625AC \dots \dots \dots ec \quad (3.5)$$

Donde:

$CIC_{CERRADO}$ = capacidad de intercambio catiónico del sistema cerrado, meq/g

A = temperatura de síntesis tiempo de síntesis, valor codificado

B = tiempo de síntesis, valor codificado

C = relación sólido/líquido, valor codificado

En la Tabla 3.13 se presentan los tipos y porcentajes de zeolitas sintetizadas en cada experimento.

Tabla 3.13. Porcentaje en peso de zeolitas identificadas en las pruebas de optimización de síntesis de zeolitas con pretratamiento de fusión y el proceso hidrotérmico alcalino en utilizando reactor cerrado.

Exp.	Temperatura, °C	Tiempo, h	Relación sólido/líquido, g/mL	Zeolita Pc, %	Zeolita Pt, %	Cancrinita, %
1	110	5.5	0.44	33.31	62.17	0
2	90	2	0.30	0	44.24	0
3	110	20.5	0.16	90.5	0	0
4	90	13	0.30	8.5	47.9	0
5	90	13	0.30	2	93.1	0
6	110	20.5	0.44	0	30	42.5
7	90	13	0.10	93	0	0
8	70	20.5	0.16	4.2	93	0
9	110	5.5	0.16	28	0	42.5
10	90	13	0.50	2.2	0	97
11	70	20.5	0.44	9.6	40.6	0
12	60	13	0.30	0.3	0	0
13	120	13	0.30	7.4	75.6	0
14	90	24	0.30	77.6	0.3	20.7
15	70	5.5	0.44	0.20	0	0
16	70	5.5	0.16	0.23	0	0.35

Como se observa en esta tabla, para el reactor cerrado se identificaron las mismas zeolitas (cancrinita y zeolitas P tetragonal y cúbica) respecto a las observadas en reactor abierto (Tabla 3.11), pero en proporciones mínima y máxima diferentes para ambos tipos de reactores. Esto se podría deber a que las condiciones de síntesis fueron diferentes para los dos tipos de pruebas.

Por las mismas razones expuestas en la sección de pruebas con reactor abierto, se construyeron las curvas de formación de estas zeolitas mediante los ajustes matemáticos simplificados para reactor cerrado.

En la Figura 3.12 se observan los difractogramas que corresponden a algunos ejemplos de los difractogramas obtenidos en estas pruebas, que corresponden a las cuatro zeolitas con mayor CIC y a la de menor valor, los cuales se encuentran ordenados en orden creciente respecto a la CIC. En esta figura se observa la predominancia de las zeolitas P tetragonal y cúbica.

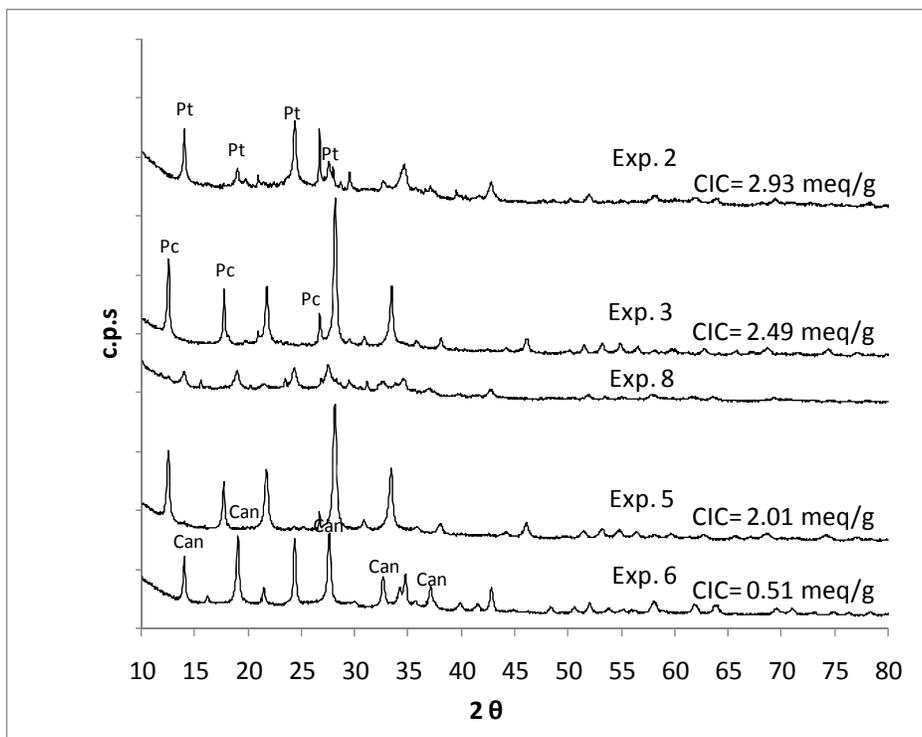


Figura 3.12. Difractogramas de las zeolitas obtenidas a partir de un jal de cobre con un pretratamiento de fusión y el proceso hidrottermal alcalino en reactor cerrado.

A continuación se presentan los ajustes matemáticos para calcular los porcentajes de formación de zeolita P cúbica (ec. 3.6), zeolita P tetragonal (ec. 3.7), zeolita cancrinita (ec. 3.8) y el valor de la CIC (ec. 3.5):

$$Pc = 23.9362 + 15.8022A - 15.0597C \dots \text{ec. (3.6)}$$

$$Pt = 43.6717 - 16.9471A^2 + 14.6787AC - 16.9531C^2 \dots \text{ec. (3.7)}$$

$$Can = 23.1006 + 15.0895A + 17.4051C \dots \text{ec. (3.8)}$$

Ya que en los modelos matemáticos simplificados no tienen como factor significativamente significativo al tiempo de síntesis (B), no se pueden hacer las curvas de la secuencia de formación de zeolitas y de su CIC.

3.2.3.3 Comparación de resultados de optimización entre reactor abierto y cerrado

La Tabla 3.14 compara las condiciones óptimas calculadas mediante el software *Statgraphics* para el proceso hidrottermal alcalino aplicado para la síntesis de zeolitas, tanto en reactor abierto como cerrado y utilizando los jales de cobre.

Tabla 3.14. Condiciones óptimas calculadas para la obtención de zeolitas con el máximo valor de la CIC aplicando el proceso hidrotérmico alcalino, en reactor abierto y cerrado, utilizando una previa fusión de jales.

Reactor abierto		Reactor cerrado	
CIC, meq/g	4.20	CIC, meq/g	2.46
Zeolitas identificadas	Zeolita Pc (69.9%), Zeolita Pt (12.8%)	Zeolitas identificadas	Zeolita Pc (44.25)
Condiciones de síntesis		Condiciones de síntesis	
Temperatura:	90° C	Temperatura:	95° C
Tiempo:	102 h	Tiempo:	12.5 h
Relación sólido/líquido	0.25 g/mL	Relación sólido/líquido	0.1 g/mL

El valor de la CIC obtenido en reactor abierto es superior al del reactor cerrado. Este resultado se podría atribuir a que, de acuerdo a Weitkamp y Puppe, (1999), la sustitución de Al por Fe en la estructura reduce la CIC. Esto se debe porque esta sustitución limita el proceso de cristalización debido a las tensiones en la red cristalina asociadas a la mayor longitud de enlace Fe-O de 0.19 nm. Al parecer en el reactor cerrado existe un mayor grado de interacción del Fe presente y las especies propiamente formadoras de las zeolitas ocasionada por la presión generada en el mismo (Al_2O_3 , SiO_2 y Na_2O). Esta hipótesis se corroboró aplicando la técnica de Mössbauer que permite determinar la coordinación de los átomos de Fe presentes en las zeolitas formadas y establecer si realmente existe la incorporación de Fe en la estructura o simplemente se aloja dentro de las cavidades zeolíticas. La Figura 3.13 muestra los espectros de Mössbauer correspondientes al jal, jal+NaOH (fusión), a la zeolita sintetizada en reactor abierto y el de la zeolita sintetizada en reactor cerrado.

Taboada *et al.*, (2005) realizaron la síntesis de zeolita ZSM-5 con un contenido variable de Fe. El espectro de Mossbauer realizado a 300° K de esta zeolita exhibe una banda ancha (0.52 mm s^{-1}). Lo anterior indica la incorporación del Fe, $[\text{Fe}(\text{OH})]_4$, en la estructura de la zeolita debido a que se forman especies de Fe similares a las especies de Al, $[\text{Al}(\text{OH})]_4$ (Szostak, 1989). Esta banda ancha es típica de iones Fe^{3+} paramagnéticos.

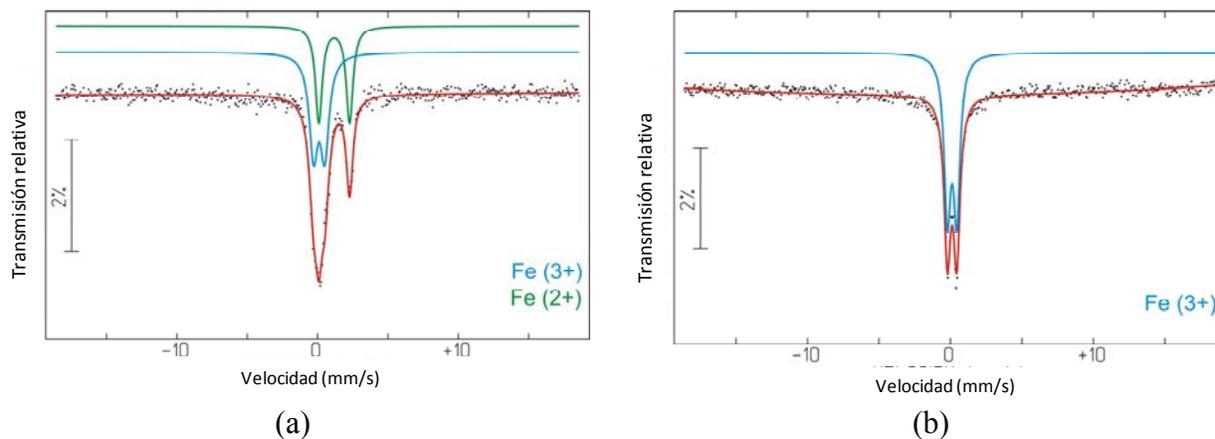


Figura 3.13. Espectros de Mössbauer de a) Jal; b) Jal + NaOH (fusión).

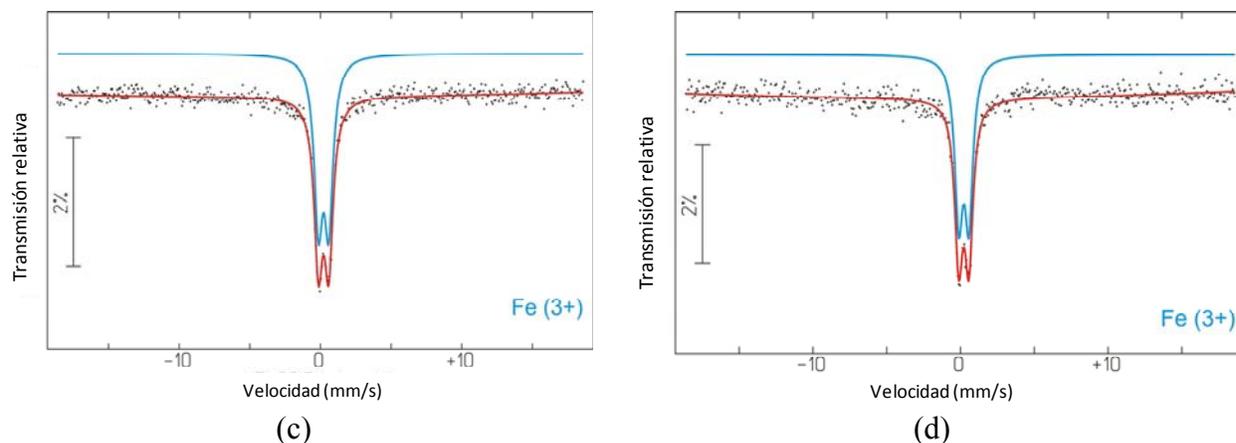


Figura 3.13. Espectros de Mössbauer de c) zeolita sintetizada en reactor abierto y, d) zeolita sintetizada en reactor cerrado (continuación).

Las micrografías presentadas en la Figura 3.14 permiten observar la evolución de la morfología de las partículas del jal de cobre en las diferentes etapas del proceso de síntesis de la zeolita P producida en reactor abierto.

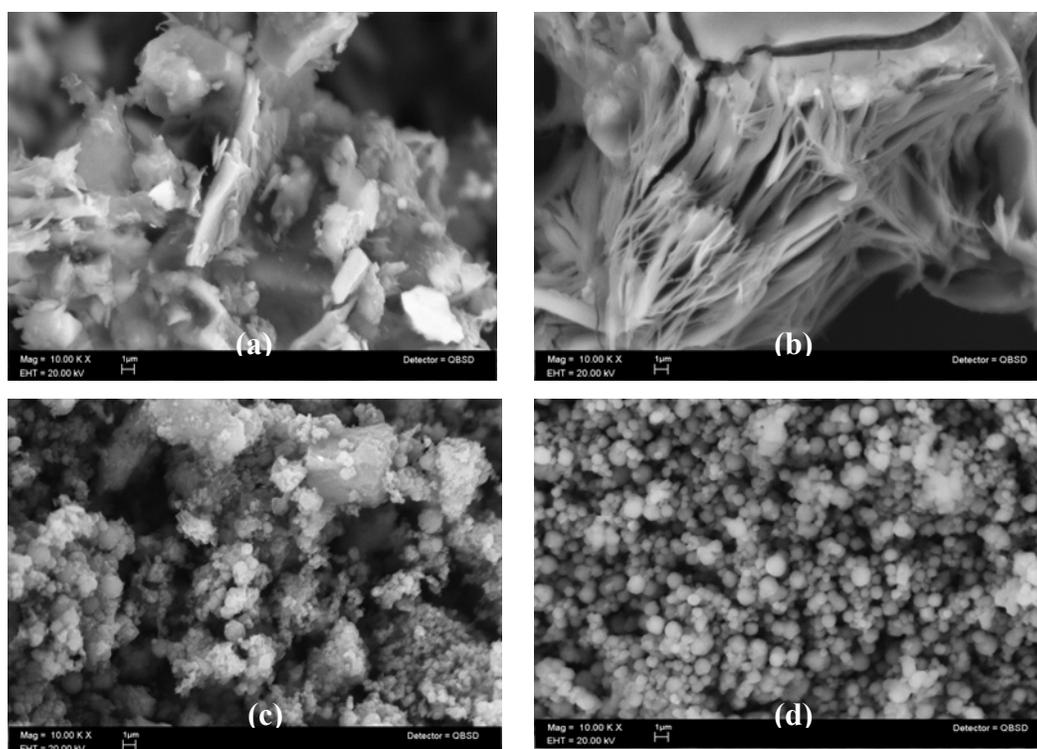


Figura 3.14. Imágenes de MEB de la secuencia de formación de zeolitas en reactor abierto; c) Zeolita P + precursores (silicato de sodio) y, d) muestra de zeolita P producida en mayor proporción (94%) por fusión y el proceso hidrotérmico alcalino (condiciones de síntesis: temperatura de síntesis: 60° C; tiempo de síntesis: 66 horas y relación sólido/líquido: 0.18 g/mL).

Se observan cambios morfológicos importantes en los materiales. En los jales hay partículas en forma láminar, además de partículas de forma indefinida. En la Figura 3.17b, la morfología es totalmente diferente debido a la fusión de los minerales inicialmente presentes en el jal. En la Figura 3.17c se comienza a observar partículas esféricas que corresponden a zeolita P identificada mediante DRX. Aún se observan aglomerados de partículas, posiblemente de los materiales precursores que no reaccionaron. Además se observa una partícula de gran tamaño, en relación a las demás observadas, de forma similar a la observada en la Figura 3.17b. En la Figura 3.17d se observa una mayor cantidad de partículas esféricas correspondientes a la zeolita P identificada en DRX. Esta forma esférica ha sido también producida en otros trabajos que han realizado la síntesis de esta zeolita (Cao *et al.*, 2008; Yaping *et al.*, 2008). A continuación se presentan de manera comparativa los resultados del análisis químico realizado en este estudio a la zeolita P sintetizada respecto a los datos reportados por Cao *et al.*, (2008) para este mismo material. El análisis se realizó mediante la técnica de análisis por dispersión de energías de Rayos-X (EDX).

Tabla 3.15. Composición química de la zeolita P sintetizada con jales de cobre y zeolita P sintetizada con silicato de sodio, aluminato de sodio e hidróxido de sodio (Cao *et al.*, 2008).

Muestra	O	Na	Si	Al	Ca	K	Fe	Si/Al	Na/Al
Zeolita P (este estudio)	56.38	11.21	18.37	9.47	0.72	1.09	2.76	1.86	1.39
Zeolita P (Cao <i>et al.</i> , 2008)	46.88	12.64	25.64	14.48	nr	nr	nr	1.70	1.02

nr: no reportado

La composición de la zeolita P sintetizada con jales de cobre es muy similar a la de la zeolita P pura preparada por Cao *et al.*, (2008). Existen ligeras diferencias debido a que la zeolita sintetizada con jales de cobre no es del todo pura. La cantidad de Si en ésta última es mayor y la cantidad de Na es mayor al total de Al de la zeolita. Lo anterior se debe a la presencia de silicato de sodio que no se transformó a zeolita. Para comparar los resultados obtenidos en ambos sistemas a continuación se presenta la Tabla 3.16 donde se observa el valor de la CIC de zeolitas sintetizadas a partir de diversos residuos.

Tabla 3.16. Comparación de las condiciones y de los valores de CIC de zeolitas sintetizadas con diversos residuos y las de este estudio.

Autor	Residuo	Proceso	Zeolita sintetizada	CIC, meq/g
Querol <i>et al.</i> , (1997)	CV	Hidrotermal Alcalino	P	2-5
Querol <i>et al.</i> , (1998)	CV y escorias	Lixiviado ácido y separación magnética preliminar	P	2-5
Wajima <i>et al.</i> , (2005)	Cenizas, lodos de papel	Lixiviación ácida con HCl seguida de tratamiento Hidrotermal Alcalino	P, A, hidroxisodalita	1.6
Surender <i>et al.</i> , (2007)	CV	Hidrotermal alcalino	Y, P	1.10 1.79
Este estudio	Jales de cobre	Fusión-hidrotermal alcalino (reactor abierto)	P, CAN	4.20
		Fusión-hidrotermal alcalino (reactor cerrado)	P, CAN	2.46

A: CAN: cancrinita; P: zeolita P; Y: X: zeolita X; zeolita Y.

El mejor valor de la CIC obtenido en este estudio, tanto en reactor abierto como en reactor cerrado, se encuentra dentro del intervalo reportado por los estudios presentados en la Tabla 3.14.

3.3 Pruebas de intercambio iónico de metales con la zeolita P sintetizada con jales mineros

3.3.1 Pruebas de intercambio iónico de Cu^{2+} , empleando el método de prueba y error en reactor discontinuo, y utilizando el material zeolítico de mayor CIC obtenido en las pruebas de síntesis en reactor abierto

3.3.1.1 Cinéticas de intercambio iónico de Cu^{2+} con datos experimentales

A continuación se presentan los resultados experimentales de las pruebas de remoción de Cu^{2+} empleando la zeolita de mayor CIC sintetizada en reactor abierto utilizando jales mineros de cobre. En la Figura 3.15 se observa la variación de la concentración de Cu^{2+} a lo largo del tiempo de contacto para concentraciones iniciales de Cu^{2+} de 30, 65, 150, 220, 430, 600 y 800 mg/L (0.94, 2.05, 4.72, 6.92, 13.53, 18.89 y 25.18 meq/g, respectivamente). Los puntos en cada figura corresponden a los datos experimentales, mientras que las curvas continuas corresponden al comportamiento estimado por el modelo cinético de pseudosegundo orden (MPSO), el que mejor describió los resultados de remoción de Cu^{2+} .

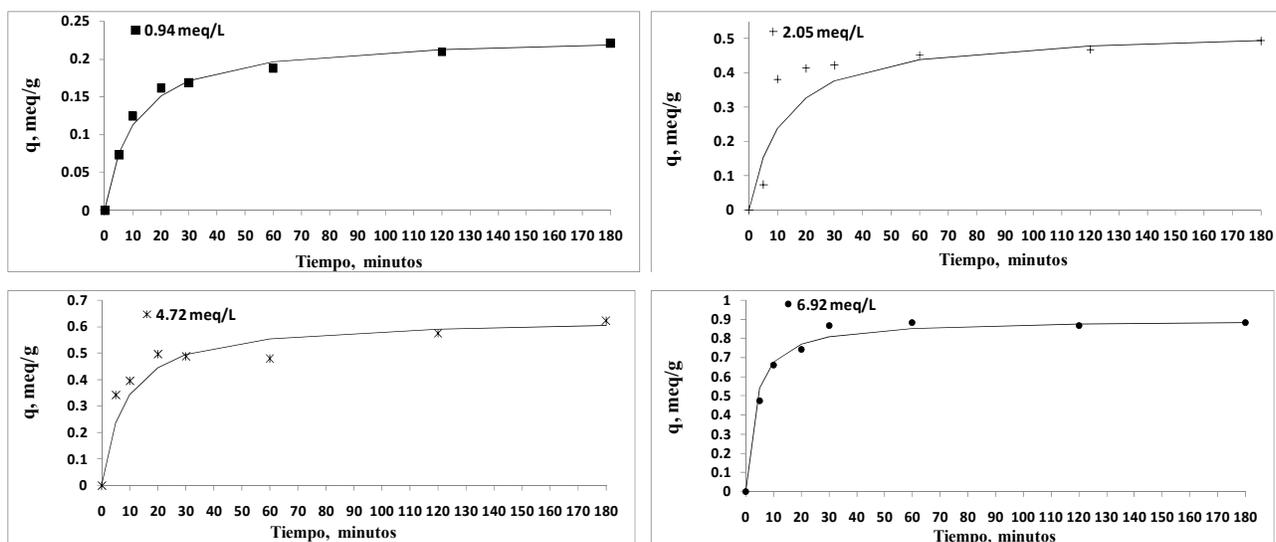


Figura 3.15. Cinéticas de remoción de Cu^{2+} para diferentes concentraciones iniciales de este catión.

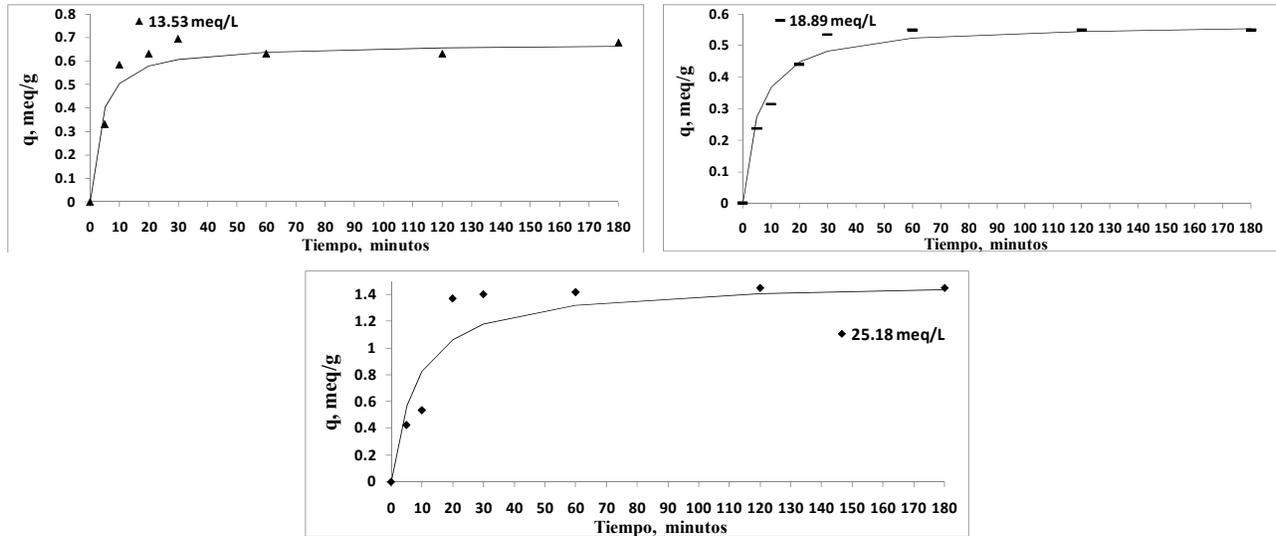


Figura 3.15. Cinéticas de remoción de Cu²⁺ para diferentes concentraciones iniciales de este catión (continuación).

De acuerdo con los datos experimentales obtenidos, para concentraciones de Cu²⁺ de 0.94, 2.05 y 4.72 meq/g, el equilibrio se alcanzó hasta los 120 minutos, mientras que para concentraciones mayores, éste se obtuvo a los 30 minutos aproximadamente. Esto pone en evidencia la relación que existe entre el valor de la concentración inicial y la velocidad de remoción de Cu²⁺, lo cual se observa en la ecuación del modelo de pseudo-segundo orden (MPSO) (ec. 3.9):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots \text{ec. (3.9)}$$

En esta ecuación la velocidad de remoción de Cu²⁺ depende directamente de k₂ y de la cantidad de sitios disponibles de intercambio iónico (diferencia entre q_e y q_t) de la zeolita (capacidad de intercambio) a un tiempo “t”. Cuando el valor de q_t tiende al de q_e, es decir, cuando a t → ∞, los sitios de intercambio disponibles en la zeolita tienden a cero. En las gráficas de la Figura 3.19, el equilibrio se observa cuando la curva que describe la cinética de intercambio se hace paralela al eje de las abscisas. Por otra parte, el valor de q_t, está relacionado con el valor de la concentración inicial de Cu²⁺ de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \dots \dots \dots \text{ec. (3.10)}$$

Donde C₀ es la concentración inicial de Cu²⁺; C_t es la concentración de Cu²⁺ al tiempo t; m es la masa de zeolita agregada y V es el volumen de la disolución. A mayor C₀ mayor será el valor de q_t, caso contrario ocurre cuando C₀ es menor. La diferencia de C₀ – C_t se considera la fuerza impulsora para que sea más rápido o más lento el intercambio iónico, es decir, la velocidad de intercambio iónico dependerá del valor de C₀. A mayor C₀, mayor será la velocidad de intercambio iónico. El MPSO es una aproximación, relativamente simple y fácil de interpretar, de la cinética de intercambio iónico. El ajuste de los datos experimentales a este modelo de pseudo segundo grado significa, según sus principios de desarrollo, que el proceso de intercambio iónico tiene como etapa limitante la reacción de intercambio iónico respecto al número de los sitios disponibles de intercambio iónico de la zeolita. Este paso limitante correspondería a la etapa 4 del mecanismo de

intercambio iónico. A continuación se presentan los parámetros calculados para el MPSO para diferentes concentraciones iniciales de Cu^{2+} y una dosis de material zeolítico de 2g/L.

Tabla 3.17. Parámetros del modelo cinético de MPSO para diferentes concentraciones iniciales de Cu^{2+} y una dosis de 2 g/L de zeolita sintetizada con jal.

C_o , meq/L	C_e , meq Cu^{2+} /L	q_e , meq Cu^{2+} /g	k_2 , meq/g min	R^2
0.94	0.02	0.46	0.2050	0.998
2.05	0.06	1.05	0.0782	0.981
4.72	1.83	1.26	0.0940	0.992
6.92	2.50	1.79	0.1680	0.999
13.53	10.45	1.35	0.2191	0.997
18.89	15.03	1.14	0.1601	0.998
25.18	17.72	2.99	0.0405	0.991

El ajuste de los resultados al MPSO fue satisfactorio ya que se obtuvieron valores de $R^2 > 0.98$. Para el caso específico de zeolitas, este modelo asume que la velocidad de intercambio iónico ocurre sobre la superficie y el intercambio es la etapa limitante de la cinética de remoción. La cinética es de orden dos respecto al número de sitios disponibles para el intercambio iónico (Ho, 1999).

De acuerdo a la revisión bibliográfica, este modelo se desarrolló bajo el supuesto de que la velocidad de adsorción/desorción, visto como una reacción química, es la etapa limitante en la cinética de adsorción. Como este modelo no contempla la difusión intrapartícula como la etapa limitante en la cinética de intercambio iónico, los datos experimentales fueron evaluados mediante el modelo de difusión parabólico, el de Vermeulen y el de difusión homogénea. De acuerdo al ajuste de los resultados, el modelo que describió el proceso de intercambio iónico fue el de difusión parabólica. A continuación se presentan los resultados obtenidos, los cuales se comparan con lo reportado por Apiratikul y Pavasant (2008).

Tabla 3.18. Coeficiente de difusión intrapartícula calculado con el modelo de difusión parabólico para el intercambio de Cu^{2+} sobre la zeolita sintetizada con jal.

Modelo de difusión parabólico, (Este estudio)			Modelo de Vermeulen (Apiratikul y Pavasant, 2008)		
C_o meq Cu^{2+} /g	D_s , cm^2/s	R^2	C_o meq Cu^{2+} /g	D_s , cm^2/s	R^2
0.94	99.21×10^{-9}	0.969	1	0.148×10^{-9}	0.988
2.05	36.09×10^{-9}	0.978	1.94	0.182×10^{-9}	0.998
4.72	40.66×10^{-9}	0.986			
6.92	41.06×10^{-9}	0.996			
13.53	42.46×10^{-9}	0.960			
18.89	69.98×10^{-9}	0.996			
25.18	120.17×10^{-9}	0.829			

Se observan valores de $R^2 > 0.96$, excepto para cuando se utilizó una concentración inicial de Cu^{2+} de 25.18 meq/g. Para este último caso, el mejor ajuste fue utilizando el MPSO (Tabla 3.17). Esto podría ser ocasionado por una rápida saturación de los sitios externos de intercambio de la zeolita

por lo que sitios internos quedarían obstaculizados impidiendo la difusión de más iones Cu^{2+} en los poros de tamaño molecular de la zeolita P. Para el caso de $C_0 < 25.18$ meq/g, este fenómeno no ocurre porque la velocidad de la reacción es más lenta. Este hecho se verifica al observar el valor de la k_2 para el intercambio iónico con concentraciones iniciales < 25.18 meq/L (Tabla 3.18).

De la misma manera que para la k_2 , el valor de D_s disminuye conforme disminuye el valor de la concentración inicial, excepto para la concentración inicial más baja evaluada de 0.94 meq/L. Comparando con el estudio de Apiratikul y Pavasant (2008), los resultados del valor de D_s fueron superiores a lo reportado por estos autores, quienes evaluaron la remoción de Cu^{2+} empleando zeolita X. Ésta última zeolita tiene un mayor tamaño de poro molecular comparado con el de la zeolita P. El tamaño de partícula de la zeolita X sintetizada por Apiratikul y Pavasant (2008) afecta significativamente la velocidad de intercambio iónico. Estos autores reportaron un tamaño de partícula aproximado de $10\mu\text{m}$, mientras que para el caso de la zeolita P sintetizada con jales de cobre, se tiene un tamaño de partícula aproximado de $1\mu\text{m}$, de acuerdo a la imagen de MEB (Figura 3.14).

Debido al menor tamaño de partícula de la zeolita P, los iones Cu^{2+} se intercambian con los Na^+ presentes en la superficie externa de la zeolita. Cabe señalar que se desprecia, como etapa limitante, la difusión en la película líquido/sólido ya que, al tener un reactor perfectamente agitado, se obtiene la fuerza necesaria para vencer se minimiza el espesor de la capa límite. A continuación se presentan las gráficas resultado del ajuste de los datos experimentales al modelo de difusión parabólico.

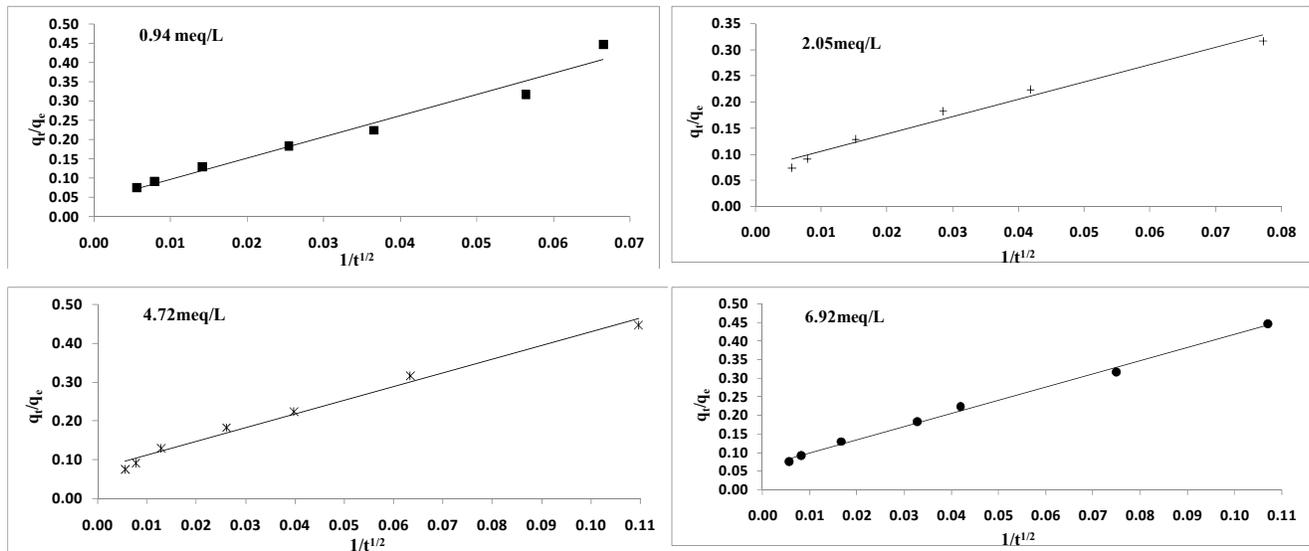


Figura 3.16. Aplicación del modelo de difusión parabólico para el modelado de los datos de intercambio iónico de Cu^{2+} , para diferentes concentraciones iniciales de este catión, con el material zeolítico sintetizado con jales de cobre.

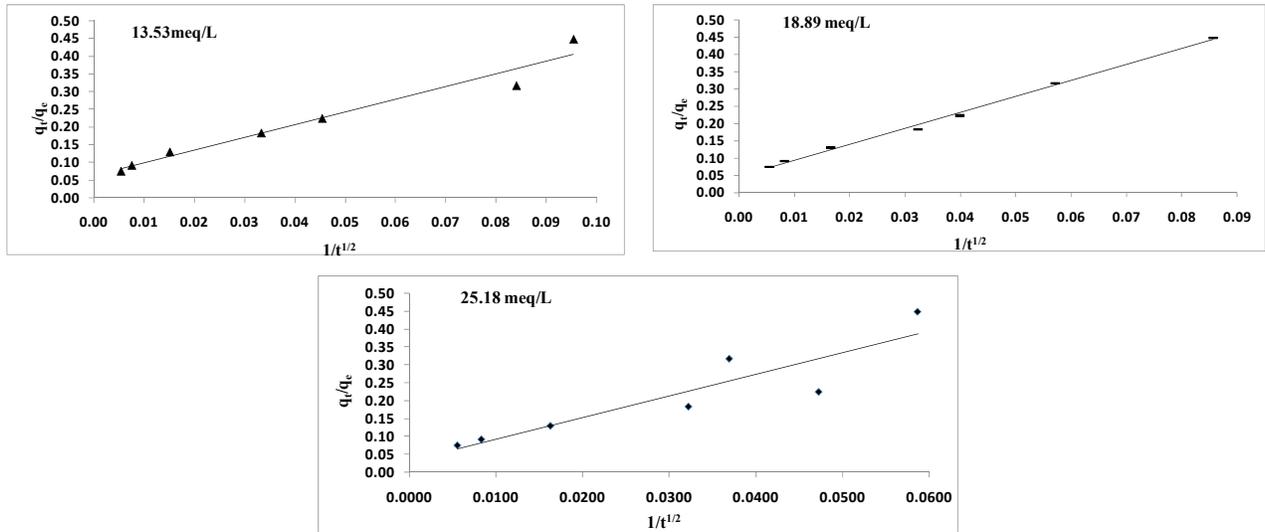
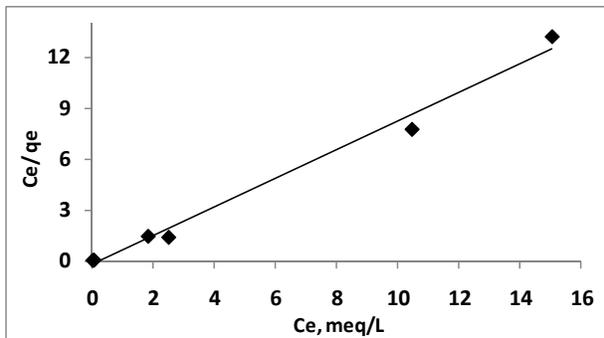


Figura 3.16. Aplicación del modelo de difusión parabólico para el modelado de los datos de intercambio iónico de Cu^{2+} , para diferentes concentraciones iniciales de este catión, con el material zeolítico sintetizado con jales de cobre (continuación).

3.3.1.2 Modelos de Isotermas de intercambio iónico de Cu^{2+} con datos experimentales

Por otro lado, los resultados al equilibrio de intercambio iónico de Cu^{2+} fueron ajustados al modelo lineal de isoterma de Langmuir que presentó el mejor valor del coeficiente de correlación lineal ($R^2 = 0.988$). El ajuste de los datos al modelo lineal de Freundlich obtuvo un valor menor del coeficiente de correlación ($R^2 = 0.546$) respecto al modelo de Langmuir. A continuación se presentan la curva y las constantes del modelo de isoterma de Langmuir que se calculó utilizando los datos estimados por el modelo estadístico para la remoción o intercambio iónico de Cu^{2+} con la zeolita P sintetizada con jales de cobre.



Constantes experimentales del modelo de isoterma de adsorción de Langmuir

$$q_{\max} = 3.05 \text{ meq/g}$$

$$K_L = 0.77 \text{ L/meq}$$

$$R^2 = 0.9733$$

Figura 3.17. Isooterma linealizada del modelo de Langmuir para el intercambio de Cu^{2+} con la zeolita P sintetizada con jales de cobre (metodología de prueba y error).

Los resultados experimentales de intercambio iónico al equilibrio son adecuadamente descritos por el modelo de Langmuir debido a que el coeficiente de regresión lineal, y de acuerdo a los principios teóricos sobre los que fue elaborado, permite determinar que el intercambio iónico de iones Cu^{2+} se está llevando a cabo sobre la superficie de la zeolita P, en una sola monocapa (Langmuir, 1918). Debido a que el valor calculado con los datos estimados con el modelo estadístico de la capacidad

máxima de intercambio (3.05 meq/g) no rebasó el de la capacidad medida de intercambio iónico o CIC de 4.48 meq/g, se determinó que en la estructura del material zeolítico producido hay impurezas o deformaciones de la estructura que hacen inaccesibles algunos sitios disponibles para los iones Cu^{2+} .

El modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich permite estimar la energía involucrada en el proceso de remoción de Cu^{2+} con la zeolita P. Este modelo permite diferenciar entre adsorción física ($E < 8$ kJ/mol), intercambio iónico (8 kJ/mol $< E < 16$ kJ/mol) y adsorción química ($E > 16$ kJ/mol). En este caso los resultados experimentales también fueron aceptablemente descritos por el modelo de Dubinin-Radushkevich ($R^2=0.944$) obteniéndose una $E = 15.81$ kJ/mol y una $q_{\text{max}} = 3.38$ meq/g (valor muy similar al calculado con la isoterma de Langmuir). El valor de la E relacionada al proceso de remoción confirma la hipótesis de que el proceso involucrado en la remoción de los iones de Cu^{2+} , utilizando la zeolita P sintetizada con jales de cobre se lleva a cabo mediante intercambio iónico.

A continuación se presentan los resultados experimentales de la remoción de Cu^{2+} , empleando la zeolita P sintetizada con jales de cobre, siguiendo un diseño experimental tipo central compuesto. La finalidad de haber utilizado un diseño experimental permitió comparar las dos metodologías: variación uno a la vez y de diseño experimental.

3.3.2 Pruebas de intercambio iónico de Cu^{2+} , empleando un diseño experimental en reactor discontinuo, y utilizando el material zeolítico de mayor CIC obtenido en las pruebas de síntesis en reactor abierto

A continuación se presenta la matriz de experimentos de intercambio iónico de Cu^{2+} siguiendo un diseño experimental de tipo central compuesto.

Tabla 3.19. Matriz de experimentos del diseño de tipo central compuesto para las pruebas de intercambio iónico de iones Cu^{2+} con la zeolita P (94%) sintetizada con jales mineros de cobre.

Exp.	Valores codificados		Valores reales		% de Remoción
	Tiempo de contacto	C_o	Tiempo de contacto, min	C_o , mg/L	
1	0	0	92.5	415	19.0
2	0	-1.414	92.5	30	71.3
3	-1	-1	30.5	142.7	56.7
4	1.414	0	180	415	20.6
5	1	-1	155	142.7	55
6	1	1	155	687.3	11
7	-1	1	30.5	687.3	12.72
8	0	0	92.5	415	19.5
9	-1.414	0	5	415	10.0
10	0	1.414	92.5	800	13.0

3.3.2.1 Cinéticas de intercambio iónico de Cu^{2+} calculadas con datos estimados por modelos estadísticos

A partir del análisis estadístico, se obtuvo una correlación empírica del porcentaje de remoción o de intercambio con 2 variables experimentales, tiempo de contacto y concentración inicial de Cu^{2+} . Este modelo se presenta a continuación.

$$\% \text{ Rem} = 19.25 + 1.43396t - 21.2983C_0 - 0.688752t^2 - 0.005tC_0 + 12.7263C_0^2 \dots \text{ec. (3.9)}$$

Donde % Rem es el porcentaje de remoción de Cu^{2+} ; C_0 es la concentración inicial de Cu^{2+} en valores codificados y, t es el tiempo también en valores codificados. A partir de la ecuación 3.9, se calcularon datos de % de remoción de Cu^{2+} , para diferentes concentraciones iniciales de Cu^{2+} , a diferentes tiempos de contacto.

Tabla 3.20. Parámetros del modelo cinético MPSO de intercambio iónico para la remoción de Cu^{2+} con la zeolita sintetizada con jales mineros de cobre (datos generados a partir del modelo estadístico, ecuación 3.9).

C_0 , meq/L	C_e , meq Cu^{2+} /L	q_e , meq Cu^{2+} /g	k_2 , meq/g min	R^2
0.94	0.230	0.358	3.012	0.999
2.05	0.064	0.701	1.386	0.999
4.72	2.237	1.299	0.590	0.999
6.92	4.047	1.450	0.394	0.999
13.53	10.45	1.35	0.179	0.998
18.89	11.013	1.284	0.146	0.999
25.18	21.323	3.934	0.095	0.998

A modo de comparación, a continuación se presentan los parámetros calculados con el MPSO para la remoción de Cu^{2+} , empleando a) la metodología de variación uno a la vez y, b) un diseño experimental de tipo central compuesto, con la zeolita P sintetizada con jales de cobre (Tabla 3.19). Además se presentan las curvas de la cinética de remoción de Cu^{2+} construidas en base al MPSO (Figura 3.18-24).

Tabla 3.21. Parámetros del MPSO para la remoción de Cu^{2+} con una dosis de 2 g/L de zeolita sintetizada con jales de cobre, empleando a) la metodología de prueba y error y, b) diseño experimental de tipo central compuesto.

Parámetros del MPSO						
C_0 , meq/L	Metodología “uno a la vez”			Diseño experimental de tipo central compuesto		
	C_e , meq Cu^{2+} /L	q_e , meq Cu^{2+} /g	k_2 , meq/g min	C_e , meq Cu^{2+} /L	q_e , meq Cu^{2+} /g	k_2 , meq/g min
0.94	0.02	0.46	0.2050	0.23	0.35	3.012
2.05	0.06	1.05	0.0782	0.06	0.70	1.386
4.72	1.83	1.26	0.0940	2.23	1.29	0.590
6.92	2.50	1.79	0.1680	4.04	1.45	0.394
13.53	10.45	1.35	0.2191	10.45	1.35	0.179
18.89	15.03	1.14	0.1601	11.01	1.28	0.146
25.18	17.72	2.99	0.0405	21.32	3.93	0.095

En general, el valor de C_e y q_e , para el caso de los valores calculados por el método de variación uno a la vez y los del diseño experimental, son similares, salvo para las dos primeras o más bajas concentraciones iniciales de Cu^{2+} , por lo que se podría afirmar que el modelo estadístico de la ecuación 3.9, se puede utilizar para estimar los datos experimentales, para valores de C_0 , comprendidos en el intervalo de $0.94 \text{ meq/L} < C_0 < 25.18 \text{ meq/L}$.

A continuación se presentan las cinéticas de intercambio iónico de iones Cu^{2+} , obtenidas con el MPSO.

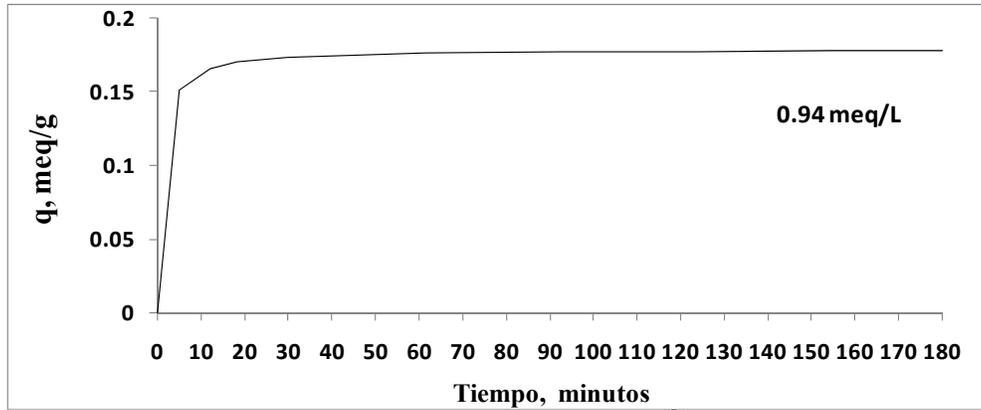


Figura 3.18. Cinética de intercambio iónico de Cu^{2+} para una concentración inicial de 0.94 meq/g.

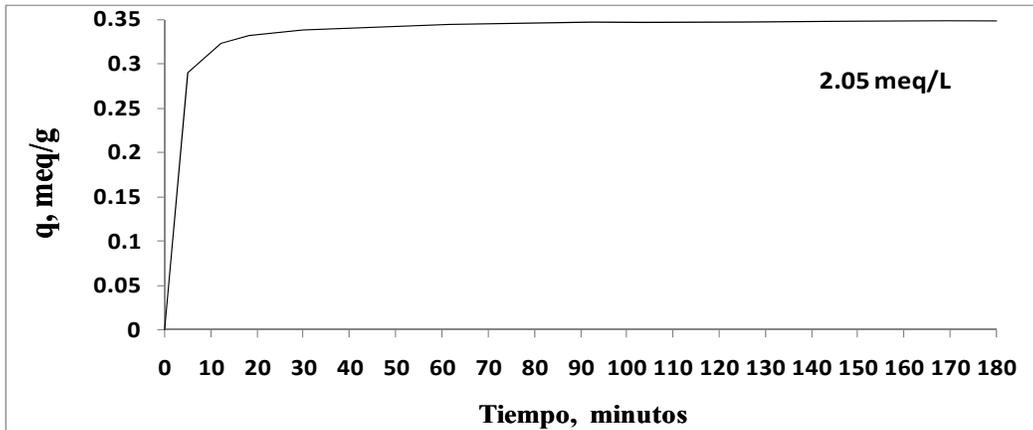


Figura 3.19. Cinética de intercambio iónico de Cu^{2+} para una concentración inicial de 2.05 meq/g.

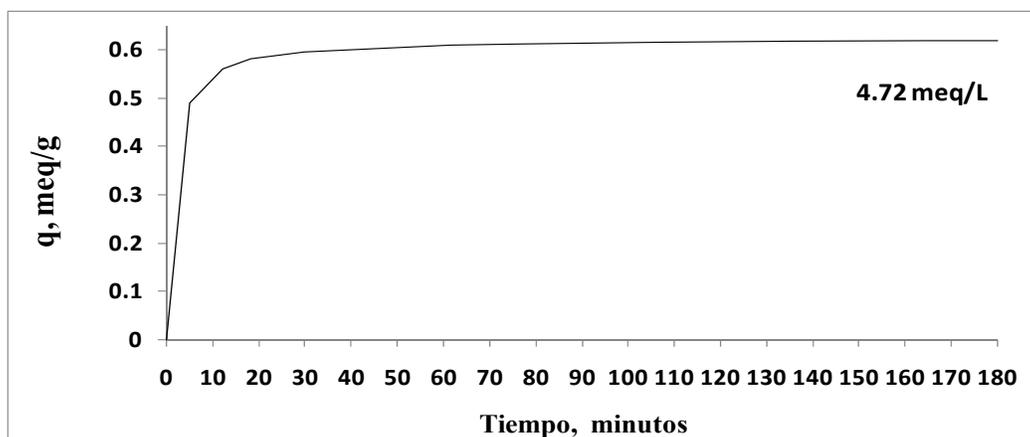


Figura 3.20. Cinética de intercambio iónico de Cu^{2+} para una concentración inicial de 4.72 meq/g.

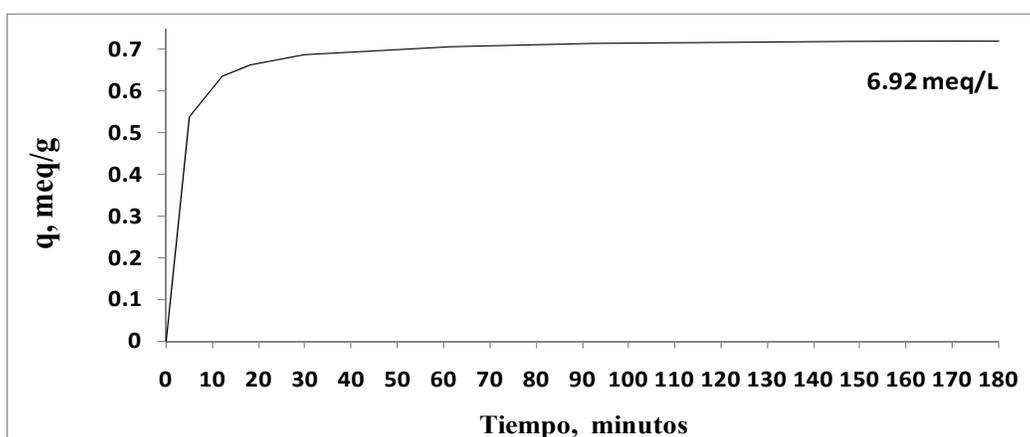


Figura 3.21. Cinética de intercambio iónico de Cu^{2+} para una concentración inicial de 6.92 meq/g.

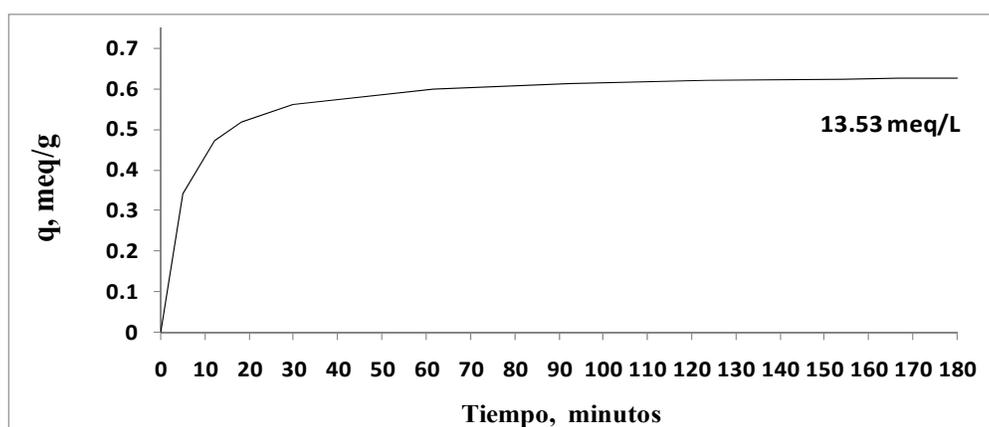


Figura 3.22. Cinética de intercambio iónico de Cu^{2+} para una concentración inicial de 13.53 meq/g.

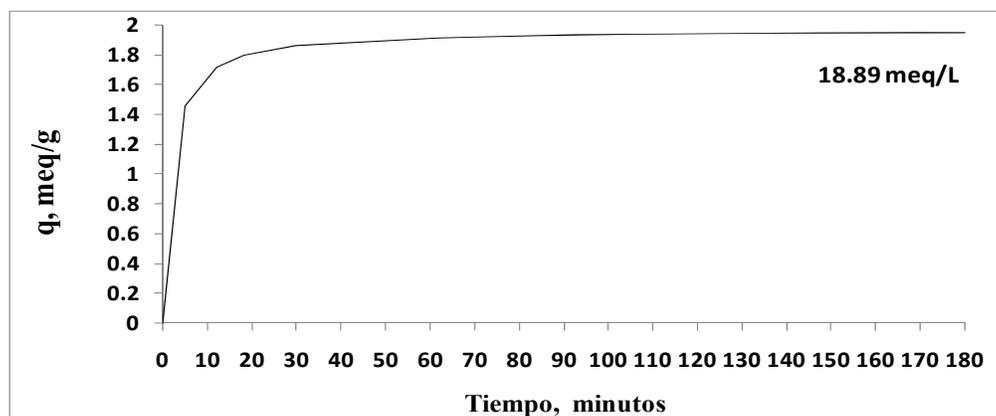


Figura 3.23. Cinética de intercambio iónico de Cu^{2+} para una concentración inicial de 18.89 meq/g.

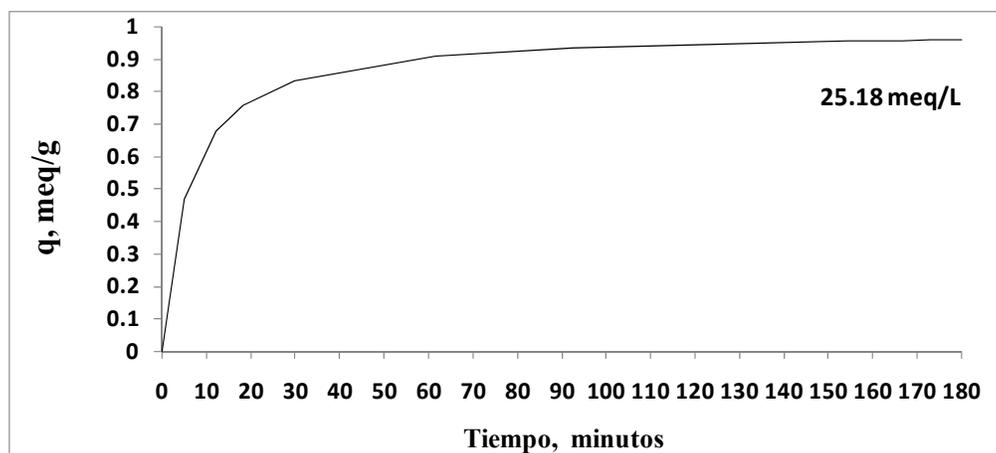


Figura 3.24. Cinética de intercambio iónico de Cu^{2+} para una concentración inicial de 25.18 meq/g.

El modelo cinético MPSO fue el que mejor describió los datos experimentales. Con base en estos resultados se determinó que la reacción de intercambio iónico es una etapa limitante o controlante en el proceso de remoción de iones Cu^{2+} . El equilibrio se alcanza en los primeros 30 minutos de contacto. Para determinar si la difusión de los iones Cu^{2+} dentro de la red cristalina de la zeolita es también una etapa limitante, los datos generados por la ecuación 3.9 se ajustaron a los modelos de difusión de Vermeulen, parabólico de difusión y difusión homogénea. De acuerdo al ajuste de los datos, se determinó que el modelo que mejor describe la difusión de los iones Cu^{2+} en las partículas de la zeolita P sintetizada con jales de cobre fue el modelo de Vermeulen. Para este trabajo, los resultados demostraron que se tienen un punto de inflexión en las líneas descritas por el modelo de Vermeulen para las diferentes C_0 de iones Cu^{2+} empleadas. De acuerdo al trabajo de Trgo *et al.*, (2006), estas dos pendientes en la curva, ocasionada por ese punto de inflexión, corresponden a dos coeficientes de difusión: uno en los macroporos y el otro correspondiente a los microporos. En la Tabla 3.22 se presentan estos coeficientes de difusión.

Tabla 3.22. Coeficientes de difusividad en macroporos y microporos calculados mediante el modelo de Vermeulen para el intercambio iónico de iones Cu^{2+} con zeolita P sintetizada con jales de cobre (los datos fueron obtenidos utilizando un diseño central compuesto y la ecuación 3.9).

C_o , meq/L	0-5 minutos		5 minutos hasta el equilibrio	
	D_s , cm^2/s	R^2	D_s , cm^2/s	R^2
0.94	2.368×10^{-9}	1	0.103×10^{-9}	0.989
2.05	2.265×10^{-9}	1	0.103×10^{-9}	0.989
4.72	1.999×10^{-9}	1	0.103×10^{-9}	0.989
6.92	1.761×10^{-9}	1	0.103×10^{-9}	0.988
13.53	0.983×10^{-9}	1	0.100×10^{-9}	0.987
18.89	1.761×10^{-9}	1	0.103×10^{-9}	0.988
25.18	0.808×10^{-9}	1	0.099×10^{-9}	0.986

El primer coeficiente de difusión corresponde a la difusión de los iones Cu^{2+} en los macroporos de la zeolita P, mientras que el segundo valor correspondería a la difusión en los microporos de dimensiones moleculares de la misma. Por lo tanto se esperaría que los coeficientes de difusión obtenidos en la primera pendiente (difusión en macroporos) fuera mayor que los obtenidos en la segunda pendiente (difusión en microporos de tamaño molecular).

3.3.2.2 Modelos de isotermas de intercambio iónico de Cu^{2+} calculadas con datos estimados por modelos estadísticos

Por otra parte, los resultados obtenidos aplicando un diseño de tipo central compuesto fueron analizados para determinar si el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir presentaba un ajuste adecuado. En la Figura 3.29 se presenta el análisis del ajuste de los resultados al modelo lineal de Langmuir.

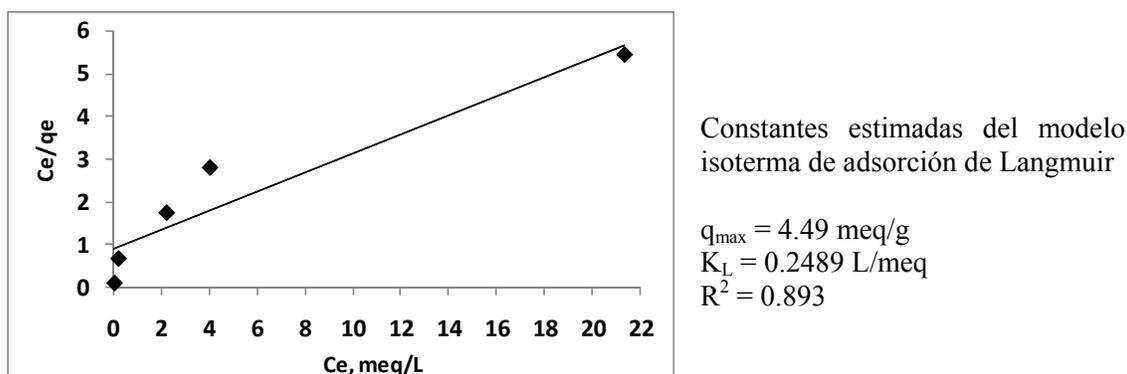


Figura 3.25. Isoterma linealizada del modelo de Langmuir para el intercambio de Cu^{2+} con la zeolita P sintetizada con jales de cobre (metodología de diseño central compuesto).

La q_{\max} calculada con los datos estimados por el modelo estadístico obtenido de la isoterma de Langmuir (4.48 meq/g) fue aproximadamente 25% superior al valor experimental. En contraste, el valor de la K_L fue significativamente menor para el caso de modelo estadístico respecto a los datos obtenidos experimentalmente debido a que se obtuvo una mayor desviación del comportamiento

lineal para el primer caso ($R^2 = 0.893$ vs $R^2 = 0.973$). Se podría considerar a la isoterma de adsorción de Langmuir (calculado con datos del modelo estadístico) como adecuado por lo que la remoción de Cu^{2+} con la zeolita P se lleva a cabo mediante el proceso de intercambio iónico en la monocapa.

Por otra parte, al igual que para el caso de los resultados obtenidos empleando la metodología de prueba y error, en este caso, los datos de intercambio iónico se ajustaron al modelo de Dubinin-Radushkevich para calcular el valor de la E involucrada en el proceso. De acuerdo al cálculo correspondiente, el valor de la E fue de 12.90 kJ/mol, muy similar al calculado con datos experimentales (una E = 15.81 kJ/mol). Como este valor de E se encuentra en el intervalo $8 \text{ kJ/mol} < E < 16 \text{ kJ/mol}$ el proceso que se verifica en este caso es el intercambio iónico de iones de Cu^{2+} sobre la superficie de los materiales sintetizados. La q_{max} calculada con este modelo fue de 3.628 meq/g. De acuerdo a los resultados analizados, se observó que la metodología experimental con un diseño de experimentos de tipo central compuesto representa una buena opción a la clásica metodología de “uno a la vez” para la realización de las pruebas de remoción de Cu^{2+} con la zeolita P sintetizada con jales de cobre. Debido a que la metodología del diseño de experimentos requiere de menos experimentos, es la que se utilizó en las pruebas de remoción de Por consiguiente, las pruebas de remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Fe^{2+} , además de las pruebas de remoción de mezclas Fe^{2+} - Cu^{2+} y Cd^{2+} - Pb^{2+} . A continuación se presentan estos resultados.

3.3.3 Resultados de la remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Fe^{2+} utilizando la zeolita P sintetizada con jales mineros de cobre (metodología de diseño central compuesto)

A continuación se presentan las matrices de experimentos de remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Fe^{2+} (Tablas 3.23, 3.24 y 3.25, respectivamente)

Tabla 3.23. Porcentaje de remoción de Cd^{2+} por el mejor material zeolítico producido (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico.

Exp.	Valores codificados		Valores reales			% de Remoción
	Tiempo de contacto	C_0	Tiempo de contacto, min	C_0 , mg/L	C_t , mg/L	
1	0	0	125	123.6	3.881	96.86
2	0	-1.414	125	22.5	0.146	99.35
3	-1	-1	43	52.1	1.688	96.76
4	1.414	0	240	123.6	1.792	98.55
5	1	-1	206	52.1	0.416	99.20
6	1	1	206	195.2	10.736	94.50
7	-1	1	43	195.2	53.289	72.70
8	0	0	125	123.6	3.658	97.04
9	-1.414	0	10	123.6	2.373	98.08
10	0	1.414	125	224.8	8.295	96.31

Salvo para concentraciones iniciales superiores a 195.2 mg Cd^{2+} /L y tiempos de contacto de 43 minutos, se observa que en general se encontraron valores de porcentajes de remoción de Cd^{2+} superiores a 99%. Estos resultados fueron mejores que los valores de Pitcher *et al.*, (2004). Ellos evaluaron la remoción de Cd^{2+} con la zeolita P, obteniendo porcentajes de remoción entre 98 y 99% pero con una dosis de 10 g/L, 5 veces superior a la utilizada en este trabajo de investigación (2 g/L).

De acuerdo a la NOM-002-SEMARNAT-1996, el límite máximo permitido para iones Cd^{2+} en aguas residuales es de 0.5 mg/L, sólo en el experimento 2 (concentración residual de 0.146 mg/L), se cumple ese límite. Para los casos donde no se alcanzaron concentraciones de Cd^{2+} permitidas, una alternativa sería aumentar la dosis de zeolita. A partir del análisis estadístico de los resultados se obtuvo una correlación empírica que calcula el % de remoción de los iones Cd^{2+} en función de la concentración inicial de Cd^{2+} y el tiempo de intercambio iónico (ecuación 3.10).

$$\% \text{ Rem } Cd^{2+} = 96.9525 + 3.10908t - 4.13267C_o - 1.14096t^2 + 4.84375tC_o - 1.38346C_o^2 \dots \text{ec. (3.10)}$$

Donde: % Rem Cd^{2+} = porcentaje de remoción de iones Cd^{2+} ; t= tiempo de contacto, valor codificado y, C_o = concentración inicial de iones Cd^{2+} , valor codificado.

Tabla 3.24. Porcentaje de remoción de Pb^{2+} por el mejor material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) producido para cada experimento de intercambio iónico.

Exp.	Valores codificados		Valores reales			% de Remoción
	Tiempo de contacto	C_o	Tiempo de contacto, min	C_o , mg/L	C_r , mg/L	
1	0	0	125	227.9	0.091	99.96
2	0	-1.414	125	41.4	0.558	98.65
3	-1	-1	43	96.1	0.115	99.88
4	1.414	0	240	227.9	0.250	99.89
5	1	-1	206	96.1	3.104	96.77
6	1	1	206	359.8	0.395	99.89
7	-1	1	43	359.8	4.425	98.77
8	0	0	125	227.9	0.843	99.63
9	-1.414	0	10	227.9	0.455	99.80
10	0	1.414	125	414.4	0.290	99.93

De la misma manera que para el caso de las pruebas de remoción de ión Cd^{2+} los resultados de este estudio se compararon con los datos de Pitcher *et al.*, (2004). Estos autores obtuvieron porcentajes de remoción mayores al 98%, aunque la dosis de zeolita utilizada en ese estudio fue de 10 g/L. Además, la concentración del ion metálico del estudio de Pitcher *et al.*, (2004), fue menor (50 μ g/L) y el tiempo de contacto de 10 minutos. Comparando con lo establecido en la normatividad correspondiente, es importante mencionar que solamente en los experimentos 5 y 7 (concentración residual, 3.104 y 4.425 mg/L, respectivamente) de este trabajo de tesis se produjeron efluentes con concentraciones residuales de Pb^{2+} superiores al valor límite establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 que es de 1 mg/L.

La ecuación 3.11 presenta la correlación empírica correspondiente para calcular el % de remoción de iones Pb^{2+} .

$$\% \text{ Rem } Pb^{2+} = 99.795 - 0.232582t + 0.476016C_o - 0.16094t^2 + 1.05875tC_o - 0.435941 C_o^2 \dots \text{ec. (3.11)}$$

Donde: % Rem Pb^{2+} = porcentaje de remoción de iones Pb^{2+} ; t= tiempo de contacto, valor codificado y, C_o = concentración inicial de iones Pb^{2+} , valor codificado.

Tabla 3.25. Porcentaje de remoción de Fe²⁺ y capacidad de intercambio por el mejor material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) producido para cada experimento de intercambio iónico.

Exp.	Valores codificados		Valores reales			% de Remoción
	Tiempo de contacto	C _o	Tiempo de contacto, min	C _o , mg/L	C _t , mg/L	
1	0	0	125	440	282.92	35.70
2	0	-1.414	125	180	53.73	70.15
3	-1	-1	43	256.2	159.766	37.64
4	1.414	0	240	440	274.428	37.63
5	1	-1	206	256.2	106.681	58.36
6	1	1	206	623.8	364.548	41.56
7	-1	1	43	623.8	403.598	35.30
8	0	0	125	440	288.596	34.41
9	-1.414	0	10	440	344.916	21.61
10	0	1.414	125	700	350	50

El mayor porcentaje de remoción de Fe²⁺ obtenido fue de aproximadamente de 70%, con una concentración inicial de 180 mg/L y un tiempo de contacto de 125 min, obteniéndose una concentración residual de 53.73 mg/L. Al-Anber y Al-Anber (2008) obtuvieron % de remoción de Fe²⁺ similares, utilizando zeolita natural (Filipsita). La concentración inicial que utilizaron estos autores fue de 1 000 mg/L, por lo que se considera que la zeolita P sintetizada con jales mineros no remueve eficientemente a los iones Fe²⁺.

Para obtener menores concentraciones de Fe²⁺ en un agua residual se podría proponer un arreglo en serie de dos columnas empacadas con esta zeolita. Esto provocaría un aumento en la dosis de zeolita y de tiempo de contacto entre la solución del metal y la zeolita, lo que traería como consecuencia mayor tiempo de contacto y por lo tanto mayores gastos de operación. La ecuación 3.12 presenta la correlación empírica para calcular el % de remoción de iones Pb²⁺.

$$\% \text{ Rem Fe}^{2+} = 36.55 + 6.20t - 5.95 C_o - 3.87t^2 - 3.61t C_o + 11.35 C_o^2 \dots\dots\dots \text{ec. (3.12)}$$

Donde: % Rem Fe²⁺ = porcentaje de remoción de iones Fe²⁺; t= tiempo de contacto, valor codificado y, C_o= concentración inicial de iones Fe²⁺, valor codificado.

Para el caso de los iones Fe²⁺ el proceso de remoción fue menso eficiente respecto a la remoción de los iones Cd²⁺. De acuerdo al diagrama de equilibrio especies para cada catión (Figura 3.30), se tiene que, al valor de pH=5.5 al que se llevó a cabo el intercambio iónico, las especies predominantes son: Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ y Fe²⁺. A continuación se presentan las características de los iones anteriormente mencionados.

Tabla 3.26. Características fisicoquímicas de los iones Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ y Fe²⁺ (Marcus, 1994).

Ión	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺
Radio iónico, nm	0.073	0.095	0.118	0.078
Número de electrones	27	46	80	24
Relación No. electrones/radio	36.986	48.421	67.796	30.769

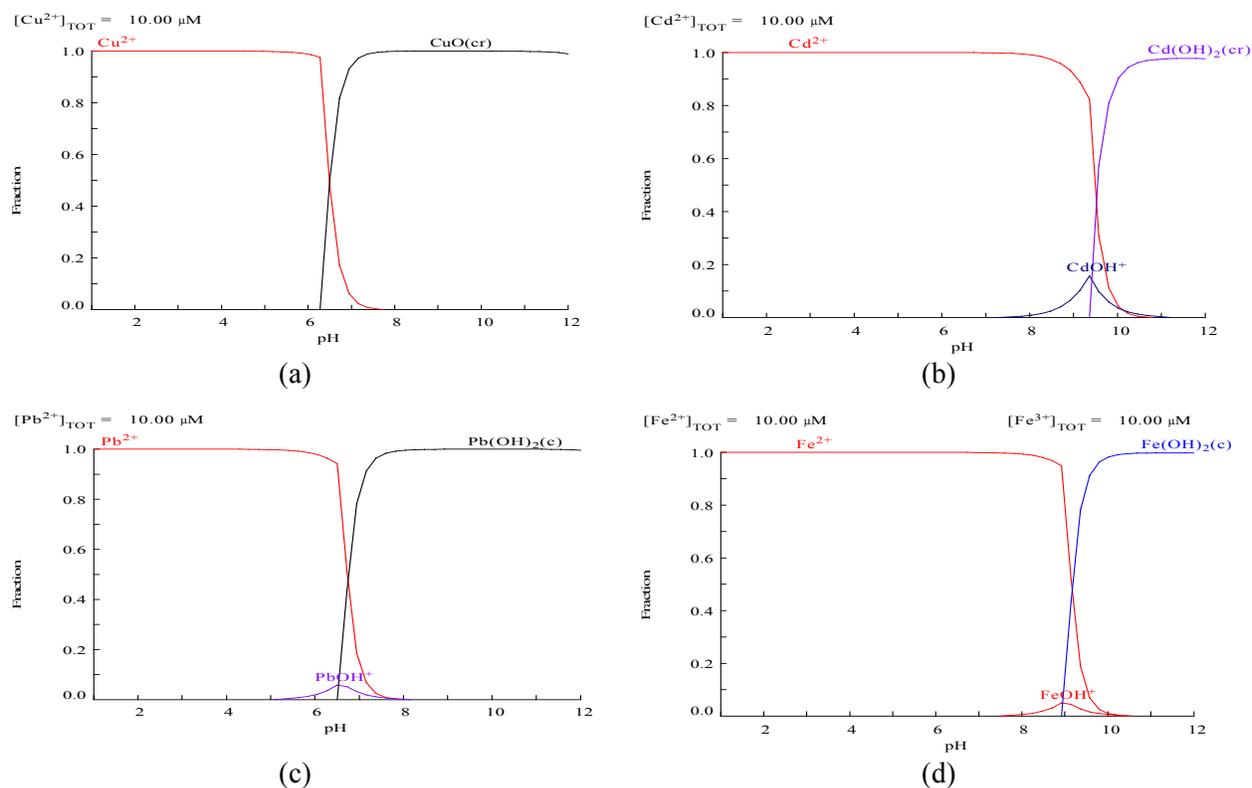


Figura 3.26. Diagrama de equilibrio de especies predominantes para a) Cu^{2+} , b) Cd^{2+} , c) Pb^{2+} y Fe^{2+} (construidos con la utilización del Software Chemical Equilibrium Diagrams, Medusa).

En el proceso de intercambio iónico, los iones de sodio de la zeolita son reemplazados por otros en medio acuoso debido a las diferencias existentes en el campo eléctrico de la zeolita. Esta perturbación crea una diferencia de potencial entre el intercambiador iónico y la disolución (Astorga, 1996). De acuerdo a Marcus (1994), los iones de menor radio iónico generan mayor campo eléctrico. También se debe considerar el número de electrones contenidos en cada ión ya que un mayor número de electrones en un volumen menor, genera mayor campo eléctrico por lo que perturbaría las condiciones de neutralidad del intercambiador iónico. Para este caso, en la Tabla 3.22 se calcularon los valores de la relación No. electrones/radio. Ordenados de mayor a menor, se tiene el siguiente arreglo: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. De acuerdo a lo anterior se esperaría que fuera el mismo orden de selectividad de la zeolita por estos iones.

De acuerdo al calor de hidratación (ΔH_{HID}), las zeolitas de relación Si/Al baja, prefieren cationes de menor calor de hidratación. Para el caso de la remoción de los cuatros cationes evaluados, el calor de hidratación de éstos es el siguiente: $\Delta H_{\text{HID}} \text{Pb}^{2+} = -1425 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{HID}} \text{Cd}^{2+} = -1755 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{HID}} \text{Fe}^{2+} = -1970 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta H_{\text{HID}} \text{Cu}^{2+} = -2010 \text{ kJ/mol}$ (Marcus, 1994). De acuerdo al valor de su ΔH_{HID} se favorecería el siguiente orden de selectividad: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Lo anterior coincide con los % de remoción obtenidos en la experimentación.

Una etapa limitante en la cinética de intercambio iónico fue la reacción de intercambio iónico. Sin embargo no se debe descartar la etapa de la difusión intrapartícula también como etapa limitante en la misma cinética (Cortés, 2007).

3.3.4 Pruebas de remoción de metales en mezclas binarias

Para el caso de las pruebas de intercambio iónico de metales en mezclas binarias Cd^{2+} - Pb^{2+} , los resultados completos de remoción de estos metales con la zeolita se presentan en el Anexo C.

En las pruebas de remoción de mezclas de Cd^{2+} - Pb^{2+} las mayores capacidades de intercambio se obtuvieron para el Pb^{2+} (Tabla 3.27). De manera general, se daría que a una mayor concentración de un catión en la solución, éste se intercambie en mayor proporción por otros cationes presentes en la zeolita. En la Tabla 3.23 se muestra el valor de la q , en meq/g para cada metal en las pruebas realizadas. Cuando la concentración de un metal aumenta la cantidad de meq intercambiados aumenta también respecto al valor de la concentración del otro metal que se encuentra presente en la solución en menor concentración. Lo anterior se debe a que la fuerza impulsora del intercambio o el gradiente de concentración de ese ión presente en la fase acuosa (disolución) y la sólida (superficie de la zeolita) es menor.

Tabla 3.27. Resultados de remoción de la mezcla binaria Cd^{2+} - Pb^{2+} con la zeolita P sintetizada con jales mineros.

Exp.	Tiempo (min)	Co Cd^{2+} (mg/L)	Co Pb^{2+} (mg/L)	q , meq de Cd^{2+} /g	meq de Pb^{2+} /g
1	125	1.24	0.03	0.59	0.01
2	193	0.51	0.51	0.26	0.25
3	125	0.02	1.22	0.01	0.61
4	193	0.51	1.93	0.25	0.96
5	240	1.24	1.22	0.58	0.60
6	125	2.45	1.22	0.89	0.58
7	193	1.96	1.93	0.81	0.96
8	56	1.96	1.93	0.59	0.96
9	56	0.51	1.93	0.25	0.96
10	10	1.24	1.22	0.49	0.60
11	56	1.96	0.51	0.88	0.25
12	193	1.96	0.51	0.81	0.25
13	125	1.24	2.42	0.58	1.17
14	125	1.24	1.22	0.54	0.60
15	125	1.24	1.22	0.58	0.60
16	56	0.51	0.51	0.26	0.25
17	125	1.24	0.03	0.59	0.01
18	193	0.51	0.51	0.25	0.25
19	125	0.02	1.22	0.01	0.61
20	193	0.51	1.93	0.25	0.96
21	240	1.24	1.22	0.56	0.59
22	125	2.45	1.22	0.81	0.58
23	193	1.96	1.93	0.90	0.96
24	56	1.96	1.93	0.56	0.96
25	56	0.51	1.93	0.25	0.96
26	10	1.24	1.22	0.45	0.60
27	56	1.96	0.51	0.87	0.24
28	193	1.96	0.51	0.87	0.25
29	125	1.24	2.42	0.49	1.16
30	125	1.24	1.22	0.56	0.60
31	125	1.24	1.22	0.54	0.60
32	56	0.51	0.51	0.25	0.25

Para los experimentos 7, 8, 10, 14, 15, 23, 24, 26, 30 y 31, cuando los meq iniciales para ambos cationes son muy similares, existe una preferencia para intercambiar el Pb^{2+} , es decir la cantidad de meq intercambiados de Pb^{2+} es mayor respecto a la cantidad de meq intercambiados de Cd^{2+} . Este comportamiento se debe a las características del ión metálico a intercambiar tales como el radio iónico, la carga, electronegatividad, número de coordinación y peso atómico (Tabla 3.28).

De acuerdo a la estructura de la zeolita P, ésta tiene poros de dimensiones moleculares (0.45 x 0.31nm) (Baerlocher *et al.*, 2001). Con base en los datos de la Tabla 3.28, tanto el Cd^{2+} como el Pb^{2+} entran sin un impedimento ocasionado por las dimensiones de los iones y de la apertura molecular de los poros de la zeolita P. Ya que ambos cationes son divalentes se intercambiará cada ión de éstos por dos de Na^+ originalmente presentes en la zeolita. La distancia que hay entre dos sitios ocupados por el Na^+ es tal que el ion de mayor radio iónico evaluado, es decir el Pb^{2+} , alcanza a estabilizar más adecuadamente la estructura de la zeolita. Se considera por lo tanto que el Cd^{2+} , de menor radio iónico, no alcanza a compensar electrostáticamente a dos tetraedros por la separación que hay entre éstos.

Tabla 3.28. Propiedades físico-químicas de Cd^{2+} y Pb^{2+} .

Propiedad físico-química	IÓN Metálico	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}
Peso atómico (g/mol)	112.41	207.2
Valencia	2 (+)	2 (+)
No. Coordinación	4	4, 6
Radio iónico (nm)	0.907	0.119
Electronegatividad (kJ/mol)	1.69	1.9

La selectividad depende de varios factores, uno es la estructura de la zeolita. Las dimensiones, del poro formado por las unidades tetraédricas que componen la zeolita, deben ser suficientemente grandes para permitir el paso de iones metálicos (Álvarez *et al.*, 2003). Otro factor de influencia son las propiedades específicas del metal en cuestión, es decir, entre mayor radio iónico y peso atómico (o mayor número de electrones) se tenga, se tendrá una mayor selectividad de la zeolita por estos iones (Irha *et al.*, 2009). Esto se debe a que el radio iónico es inversamente proporcional al radio de hidratación (Marcus, 1994), y de acuerdo a esto, el ión con menor radio de hidratación entrará con mayor facilidad por los poros de las zeolitas, en cambio un ión con un menor radio iónico o mayor radio de hidratación para poder entrar a las cavidades de las zeolitas necesitará perder al menos algunas moléculas de agua de hidratación (Álvarez *et al.*, 2003). De acuerdo al peso atómico debido al ión de mayor peso atómico, se tendrá una mayor densidad de carga y por lo tanto una mayor fuerza de atracción hacia la zeolita. El ión Pb^{2+} se intercambia de manera más eficiente respecto al ión Cd^{2+} , es decir, se el ión Pb^{2+} presenta una mayor selectividad respecto al ión de Cd^{2+} . Es importante mencionar que en este estudio las capacidades de intercambio para ambos metales fueron mejores a las reportadas por Pavón *et al.*, (1995), ya que su material (clinoptilolita) presentó capacidades de intercambio de 0.05 meq/g y 0.31 meq/ g, respectivamente, de Cd^{2+} y Pb^{2+} .

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de remoción de la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} , donde las mayores capacidades de intercambio se obtuvieron para el ión Cu^{2+} . En la Tabla 3.29 se

presenta la cantidad de meq intercambiados para cada metal por gramo de material en las pruebas realizadas.

Tabla 3.29. Resultados de la remoción de Cu^{2+} y Fe^{2+} en mezcla.

Exp.	Tiempo (min)	Co Fe^{2+} (meq/L)	Co Cu^{2+} (meq/L)	q, meq de Fe^{2+} /g	q, meq de Cu^{2+} /g
1	125	23.14	0.17	0.95	0.06
2	193	9.45	1.20	1.57	0.58
3	125	0.12	2.70	0.05	1.33
4	193	9.45	4.21	3.29	1.76
5	240	23.14	2.70	4.41	1.10
6	125	46.15	2.70	2.33	0.90
7	193	36.82	4.21	2.56	1.17
8	56	36.82	4.21	3.41	1.42
9	56	9.45	4.21	1.96	1.66
10	10	23.14	2.70	0.45	0.99
11	56	36.82	1.20	8.85	0.58
12	193	36.82	1.20	7.92	0.50
13	125	23.14	5.24	3.87	1.88
14	125	23.14	2.70	3.83	1.14
15	125	23.14	2.70	3.13	1.10
16	56	9.45	1.20	1.93	0.58
17	125	23.14	0.17	1.72	0.03
18	193	9.45	1.20	2.35	0.58
19	125	0.12	2.70	0.05	1.15
20	193	9.45	4.21	2.39	1.64
21	240	23.14	2.70	3.54	0.94
22	125	46.15	2.70	4.90	0.94
23	193	36.82	4.21	0.68	1.30
24	56	36.82	4.21	2.05	1.37
25	56	9.45	4.21	2.15	1.72
26	10	23.14	2.70	0.29	1.20
27	56	36.82	1.20	8.74	0.57
28	193	36.82	1.20	8.95	0.59
29	125	23.14	5.24	3.99	1.53
30	125	23.14	2.70	1.85	1.14
31	125	23.14	2.70	3.91	1.07
32	56	9.45	1.20	2.51	0.26

Cuando la concentración inicial de un ión metálico es mayor respecto a la de otro, la cantidad de meq intercambiados del primer ión es mayor respecto a la obtenida para el segundo ión metálico que está presente en la solución en menor concentración. Es decir, cuando existe una mayor concentración de un catión en la solución respecto a la de otros cationes presentes, éste se intercambiará en mayor proporción por cationes disponibles en la red cristalina de la zeolita hasta alcanzar el equilibrio.

Con base en los resultados de la tabla anterior, se determina que los porcentajes de remoción para el Cu^{2+} y el Fe^{2+} , son menores en comparación con los otros dos metales de estudio. Este fenómeno se explica con base en las dimensiones de los poros de la zeolita P y de los iones intercambiados (Irha *et al.*, 2009). En efecto, la estructura de la zeolita P tiene poros de dimensiones moleculares (0.31 x 0.45 nm) (Baerlocher *et al.*, 2001) y que son superiores a las del radio iónico, tanto del Cu^{2+} como del Fe^{2+} , por lo que estos dos iones acceden por esas cavidades sin un impedimento (Hui *et al.*, 2005). En contraste, los radios iónicos de Cd^{2+} y Pb^{2+} son de mayor tamaño que los de Cu^{2+} y Fe^{2+} . Considerando que el ión de mucho menor tamaño de radio iónico que el del poro, entonces ese ión no podría compensar la carga electrostática de dos tetraedros. En conclusión, la zeolita tendrá una mayor selectividad por iones metálicos de mayor radio iónico y mayor peso atómico.

4. CONCLUSIONES

En este estudio se determinó que los jales de complejos mineros pueden ser utilizados como fuente de silicio y aluminio para la síntesis en medio alcalino de zeolita P y cancrinita, con valores medidos de CIC superiores al de la clinoptilolita y que son 75% aproximadamente del valor teórico calculado para la zeolita sintetizada. El proceso de síntesis consistió en dos etapas: a) fusión alcalina del jal con NaOH y b) cristalización de las zeolitas en medio hidrotermal alcalino.

De manera particular se concluyó lo siguiente:

- I. Los jales presentaron un potencial de utilización como fuente de silicio y aluminio debido a que tienen una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 6.28 que es un valor recomendado para la síntesis de zeolitas P y cancrinita. Debido al elevado contenido de cuarzo (50%), fue necesario realizar un pretratamiento al jal. El cuarzo no es un material precursor en la síntesis de zeolitas. Lo anterior se debe a su alta estabilidad química y su baja solubilidad.
- II. Con base en el diagrama de equilibrio de fases $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ y los resultados de las pruebas presuntivas de la síntesis de zeolitas obtenidos en el primer bloque, se determinó que el mejor pre tratamiento consistió en la fusión de una mezcla jal: NaOH (adicionada en cantidad estequiométrica como mínimo) a 900°C . Este pretratamiento permitió obtener como productos principales: silicato y óxido de sodio, hierro y aluminio y una fase amorfa, probablemente silicato de sodio y aluminio.
- III. Se determinó que solamente el Fe se identificó como uno de los elementos presentes en altas concentraciones y que pudiera interferir en la síntesis de zeolitas. El valor del contenido de Fe_2O_3 (12.49%), fue relativamente bajo, comparado con el de otros residuos que se utilizaron en la síntesis de zeolitas (Querol *et al.*, 2001).
- IV. Se determinó que en reactor abierto las variables de mayor influencia fueron la temperatura y el tiempo de síntesis, promovándose la formación de zeolita P cúbica. En las pruebas de síntesis en reactor cerrado, las variables de mayor influencia en el proceso fueron la relación sólido/líquido y temperatura. En las pruebas de síntesis con reactor cerrado las zeolitas presentaron menor CIC que los materiales obtenidos en reactor abierto.
- V. Los valores óptimos, estimados por un modelo estadístico de las variables estudiadas, para la síntesis de la zeolita con la mayor CIC= 4.48 meq/g (zeolita P con 94% de pureza) fueron las siguientes: temperatura de fusión alcalina: 900°C ; temperatura de síntesis en medio hidrotermal igual a 90°C , tiempo de síntesis en medio hidrotermal de 102.5 h y relación másica sólido/líquido de 0.25 g/mL.
- VI. Los valores de CIC de las zeolitas para los cuatro iones metálicos fueron superiores a los de otros estudios en los cuales se sintetizó zeolita P empleando otro tipo de residuos (Molina y Poole, 2004).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abdul-Wahab, Jupp B. P. (2009). Levels of heavy metals in subtidal sediments in the vicinity of thermal power/desalinatin plants: a case study. *Desalination*. (2009). 261-282.
2. Abdullah, M. A., Chiang, L. Nadeem, M. (2009). Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents. *Chemical Engineering Journal*. (146). 370-376.
3. Ackley, M. W., Rege, S. U., Saxena, H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials* (61). 25-42.
4. Aharoni C., Sparks D. L., Levinson S., Ravina I. (1991). Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Science Society of America Journal*. (55). 1307-1312.
5. Aharoni C., Suzin, Y. (1982) Application of the Elovich equation to the kinetics of occlusion: homogeneous microporosity. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*. (78) 213-2320.
6. Akolekar D., Chaffee A. and Howe R.F. (1997). The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites* (19), 359-365.
7. Aksu. Z., Acikel. U., Kabasakal, E., Tezer, S. (2002). Equilibrium modeling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. *Water Research*. (36). 3063-3073.
8. Al-Anber M., Al-Anberb Z. A. (2008). Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. *Desalination*. (225). 70-81.
9. Alkan, M., Demirbas, O., Doga, M. (2007). Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. (101). 388-396.
10. Alper A. Phase diagrams: materials science and technology. Ed. By Allen M. Alper. Nueva York, 1970.
11. Alves, F. D., Sotto-Mayor, F. M., Paccini, C. A. (2004). Estabilizacao de solo contaminado com zinco usando zeolitas sintetizadas a partir de cinzas de carvao. *Quimica Nova*. (27). 582-585.
12. Anuwattana R., Khummongkol P. (2009). Conventional hydrothermal synthesis of Na-A zeolite from supola slag and aluminum sludge. *Journal of Hazardous Materials*. (166). 227-232.
13. Apiratikul R., Pavassant P. (2008). Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash. *Chemical Engineering Journal*. (114). 245-258.
14. Araya H. (2000). Process for making zeolite P. Canada. No. de Patente: 2,161,524.
15. Azizian, S. (2004). Kinetics models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. (276). 47-52.
16. Baerlocher, Ch., Meier, W. M., Olson, D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. Fifth Edition. Elsevier. 2001. 308 pp.
17. Ball W. J., Dwyer J., Garforth A. A., Smith W. J. (1986). The synthesis and characterization of iron silicate molecular sieves. *Studies in Surface Science and Catalysis*. (28). 137-144.
18. Baquero U. J. C., Fernández R. R., Verdejo S. J. Lorca F. D. (2008). Tratamiento de aguas ácidas. Prevención y reducción de la contaminación. *Macla*. (10) 44-47.
19. Barrer R. M. (1948). Syntesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. *Journal of Chemical Society*. 127-132.
20. Barrer R. M. Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic Press. USA. 1982. 360 pp.

21. Basaldella E. I., Torres R. M., Tara J. C. (1998). Iron influence in the aluminosilicate zeolites synthesis. *Clays and Clay Minerals*. (46). 481-486.
22. Basaldella E.I., Torres Sánchez R. M., Conconi M. S. (2009). Conversion of exhausted fluid craking into zeolites by alkaline fusión. *Applied Clay Science*. (42). 611-614.
23. Bauer, A., Velde, B., Berger, G. (1998). Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. *Applied Geochemistry*. (13). 619-629.
24. van Bekkum H., Flaningen E. M., Jansen J. C. Introduction to zeolite science and practice. Elsevier. 1991. The Netherlands.
25. Belver, C., Bañares, M. A., Vicente, M.A. (2004). Materiales con propiedades tecnológicas obtenidos por modificación química de un caolín natural. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. (43). 148-154.
26. Biles William E., Swain James J. (1980). Optimization and Industrial Experimentation. Editorial Wiley.
27. Blanchard G., Maunaye G., Martin G. (1984). Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research* (18). 1501-1507.
28. Breck, D. W., 1974. Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry, and use, third ed., John Wiley & Sons, New York, 771 p.
29. Buhl J-Ch., Gesing Th. M., Kerkamm I., Gurriss Ch. (2003). Synthesis and crystal structure of cyanate sodalite $[\text{Na}_8(\text{OCN})_2][\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$. *Microporous and Mesoporous Materials*. (65). 145-153.
30. Byrappa, K. Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. Noyes Publications. India. 2001. 870 pp.
31. Cao J-L., Liu X-W., Fu R., Tan Z-Y. (2008). Magnetic P zeolites: Synthesis, characterization and behavior in potassium extraction from seawater. *Separation and Purification Technology*. (63). 92-100.
32. Castellan G. W. Physical chemistry. Third edition. USA. 1983. 1038 pp.
33. Chang R., Colledge. W. Química. Ed. McGraw-Hill. Colombia. 7a edición. 943 pp.
34. Chester A. W., Derouane E. G. Zeolite characterization and catalysis. Springer. U. S. A.
35. Choy, K. K. H., Porter, J. F., McKay, G. (2004). Film-surface diffusion during the adsorption of acid dyes onto activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. (79). 1181-1188.
36. Colina F.G., Llorens J. (2007). Study of the dissolution of dealuminated kaolin in sodium-potassium hydroxide during the gel formation step in zeolite X synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*. (100). 302-311.
37. Corami A., Mignardi S., Ferrini V. (2008). Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*. (317). 402-408.
38. Cortés M. Raúl. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis de Doctorado en Ingeniería. UAEM.
39. Covarrubias, C., García, R., Arriagada, R., Yanez, J., Garland, M. T. (2006). Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*. (88). 220-231.
40. Cundy C. S., Cox, P. A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest to the present time. *Chemical Review* (103). 663-701.
41. Cundy C. S., Cox P. A. (2005). The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*. (82). 1-85.

42. De Barros M. A. S. D., Machado N. R. C. F., Alves F. V., Sousa-Aguiar E. F. (1997). Ion Exchange mechanism of Cr^{3+} on naturally occurring clinoptilolite. *Brazilian Journal Engineering*. (14).
43. Delle, S. A. (2001). Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physics and Chemical Reference Data*. (30). 187- 439.
44. Derkowski A., Franus W., Beran E., Czimerova A. (2006). Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. *Powder Technology*. (166). 47-54.
45. Dinelli E., Lucchini F., Fabbri M., Cortecchi G. (2001). Metal distribution and environmental problems related to sulfide oxidation in the Libiola copper mine area (Ligurian Apennines, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*. (74). 141-152.
46. Doula, M. K. (2006). Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using clinoptilolite and clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research* (40). 3167-3176.
47. Dufour J., González V., La Iglesia A. (2001). Synthesis of 13X zeolite from alkaline waste streams in the aluminum anodizing industry. *Industrial and Engineering Chemistry Research* (40). 1140-1145.
48. Duke C. V. A., Latham K., Williams C. D. (1995). Isomorphous substitution of Fe^{3+} in LTL framework using potassium ferrate (VI). *Zeolites*. (15). 213-218.
49. Elliot, J. A. W., Ward, C. A: (1997). Statistical rate theory description of beam-dosing adsorption kinetics. *Journal of Chemical Physics*. (106). 5667-5676.
50. EPA, Environmental Protection Agency. (1999). Zeolite, a versatile air pollutant adsorber. North Caroline, USA. 18 pp.
51. Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju. Y.-H., Indraswati, N., Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*. (162), 616-645.
52. Feng, D., van Deventer, J. S. J., Aldrich. (2004). Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-products slags. *Separation and Purification Technology*. (40). 61-67.
53. Freund E. F. (1976). Mechanism of the crystallization of zeolite X. *Journal of Crystal Growth* (34). 11-23.
54. Freundlich H. (1909). Kapillarchemie: eine Darstellung der Chemie der Kolloide und Verwandter Gebiete, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 591.
55. Galea S., Freudenberg N., Vlahov D. (2005). Cities and population health. *Social Science and Medicine*. (60). 1017-1033.
56. García M. J., Pérez P. J. Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. Publicaciones de la Universidad Alicante. España. 2002. 210 pp.
57. García, M. J y Pérez, P. J. Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. Publicaciones de la Universidad de Alicante. 2002. 210 pp.
58. Gilbert, J. E., Mosset, A. (1998a). Large crystals of mordenite and MFI zeolites. *Materials Research Bulletin*. (33). 997-1003.
59. Gilbert, J. E., Mosset, A., (1998b). Preparation of impurity-free zeolites from coal-mine schists. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. (35). 447-458.
60. Gómez y Balderrama (1999). Construcción y Tecnología. (disponible en <http://www.imcyc.com/revista/1999/marzo/jales.html>).

61. Gómez, A. A., Meza, F. D., Villalba, A. A. I., Valenzuela, G. J. L., Ramírez, H. J., Almendariz, T. J. (2009). Estimation of potential pollution from mine tailings in the San Pedro River (1993-2005), Mexico-US border. *Environmental Geology*. (57). 1469-1479.
62. Gross, M., Souldard, M., Caullet, P., Patarin, J., Saude, I. (2007). Synthesis of faujasite from coal fly ashes under smooth temperature and pressure conditions: A cost saving process. *Microporous and Mesoporous Materials*. (104). 67-76.
63. Harland, C. E. (1994). Ion exchange. Theory and Practice. Second Edition. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, UK. 285 pp.
64. Hernández A. J., Salinas R. E., Patiño C. F., Rivera L. I., Yta M., Pérez L. M. (2006). Caracterización de los jales del distrito Pachuca-Real del Monte, Hidalgo, y su posible uso como material industrial. *Boletín de Mineralogía*. (17). 129-134.
65. Hiraki T., Nosaka A., Okinaka N., Akiyama T. (2009). Synthesis of zeolite-X from waste metals. *ISIJ International*. (49). 1644-1648.
66. Ho Y. S., McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Processes Biochemistry* (34). 451-465.
67. Inglezakis, V. J., Grigoropolou, H. P. (2001). Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*. (234), 434-441.
68. Inglezakis V. J. (2005). The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. (281). 68-79.
69. Irha N. E. S. (2009). Mobility of Cd, Pb, Cu, and Cr in some Estonian soil types. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 209-214.
70. Johnson D. B and Hallberg K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*. (338). 3-14.
71. Juan R., Hernández, S., Andrés, J. M., Ruiz, C. (2007). Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. *Fuel*. (86). 1811-1821.
72. Kang J-H., Seok L.Y., Jin K. S., Geun L. Y., Min Ch. S., Hwa CH. K., Ha K. J. (2009). Characteristics of wet and dry weather heavy metals discharges in the Yeongsan Watershed, Korea. *Science of the Total Environmental*. (407). 3482-3493.
73. Karamanov, A., Aloisi, M., Pelino, M. (2007). Vitriification of copper flotation waste. *Journal of Hazardous Materials*. (140). 333-339.
74. Karlsson K., Viklander M., Schoeles L., Revitt M. (2010). Heavy metals concentrations and toxicity in water and sediments from stormwater ponds and sedimentations tanks. *Journal of Hazardous Materials*. (178). 612-618.
75. Katoh, M., Yoshikawa, T., Tomonari, T., Katayama, K., Tomida, T. (2000). Adsorption characteristics of ion-exchanged ZSM-5 zeolites for CO₂/N₂ mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*. (226). 145-150.
76. Katovic A., Subotic B., Smit I., Despotovic L. A. (1989). Crystallization of tetragonal (B₈) and cubic (B₁) modifications of zeolite NaP from freshly prepared gel. Part 1. Mechanism of the crystallization. *Zeolites*. (9). (1989). 45-53
77. Kavitha, D., Namasivayam, C. (2007). Experimental and kinetics on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*. (98), 14-21.
78. Karsten O. J., Mage A. Gjengedal E. (2004). Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metals content of the deposited waste and the leachate. *Water Research*. (38). 2851-2858.
79. Karvelas M., Katsoyiannis A., Samara C. (2003). Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere*. (53). 1201-1210.

80. Koning, N. J. Comans, Reversibility of radiocaesium sorption on illite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (2004) 2815-2823.
81. Kristmannsdottir H., Tomasson J., in "Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use". Oxford. 1978. p. 277.
82. Lagergren S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* (4) 1-39.
83. Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemists' Society*. (40). 1361-1403.
84. Latham K., William C. D. Duke C. (1996). The synthesis of iron cancrinite using tetrahedral iron species. *Zeolites*. (17). 513-516.
85. Levins, D., Glastonbury, J. (1972). Particle fluid mass transfer in a stirred vessel. *Trans. Inst. Chem. Engrs.* (2). 132-140.
86. Leyva, R. R., Beber, M. M. S., Mendoza, B. J., Aragón, P. A., (2004). Intercambio iónico de Pb (II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio iónico. *Revista de la Sociedad Química de México*. (48). 130-136.
87. Lin C. Wu Y., Chen A., Liu Y. (2007). Water chemistry and ecotoxicity of an acid mine drainage-affected stream in subtropical China during a major flood event. *Journal of Hazardous Materials*. (142). 199-207.
88. Liu, Y., Shen, L. (2008). A general law equation for biosorption. *Biochemical Engineering Journal*. (38). 390-394.
89. Liu, Y., Yang, S.-F., Xu, H., Woon, K.-H., Lin, Y.-M., Tay, J.-H. (2003). Biosorption kinetics of cadmium (II) on aerobic granular sludge. *Process Biochemistry*. (38). 997-1001.
90. Lohia, S., Prayoonpokarach, S., Songsiriritthigun, P., Wittayakun, J., (2009). Synthesis of zeolite beta with pretreated rice husk silica and its transformation to ZSM-12. *Materials Chemistry and Physics*. (115). 637-640.
91. López P., Ainzúa S., Zolezzi C., Vasconi P. (2003). La Minería y su Pasivo Ambiental. Análisis de Políticas Públicas, Serie APP, Número 24, Publicaciones Terra.
92. Marcus Y. (1994). A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions widely varying charges, and shapes. *Biophysical Chemistry*. (51). 111-127.
93. Mauricio R. Olga. (2010). Optimización del proceso fusión-hidrotermal alcalino para la síntesis de zeolitas producidas con jales de cobre. Tesis de Ingeniería Química. FES-Zaragoza. UNAM.
94. Meza-Figueroa D., Maier R. M., de la O-Villanueva M., Gómez-Alvarez A., Moreno-Zazueta A., Rivera J., Campillo A., Grandlic Ch. J., Anaya R., Palafox-Reyes J. (2009). The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico. *Chemosphere*. (77). 140-147.
95. Milton, R. M. U. S. Patent 2,882,243, (1959) (b) Milton, R. M. U. S. Patent 2,882,244, (1959).
96. Miyake M., Tamura Ch., Mtasuda M. (2002). Resource recovery of waste incineration fly ash: synthesis of zeolites A and P. *Communications of the American Ceramic Society*. (85). 1873-1875.
97. Moirou A., Vaxevanidou A., Christidis E. G., Paspaliaris I. (2000). Ion exchange of zeolite Na-P_c with Pb²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺ ion. *Clays and Clay Minerals*. (48). 563-571.
98. Molina, A., Poole, C. (2004). A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Minerals Engineering*. (17). 167-173.
99. Morchahale, K., Ramakrishnan, D., Dindorkar, N. (2006). Bulk utilization of copper mine tailings in production of bricks. *IE(I) Journal-CV*. (87) 13-16.

100. Murayama, N., Takahashi, T., Shuku, K., Lee, H., Shibata, J. (2008). Effect of reaction temperature on hydrothermal synthesis of potassium type zeolites from coal fly ash. *International Journal of Mineral Processing*. (87). 129-133.
101. Navarrete-Casa, R., Navarrete-Guijosa, A., Valenzuela-Calahorro, C., López-González, J. D., García-Rodríguez, A. (2007). Study of lithium ion Exchange by two synthetic zeolites: Kinetics and equilibrium. *Journal of Colloid and Interface Science*. (306) 345-353.
102. NMX-AA-132-SCFI-2006. Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales y metaloides, y manejo de la muestra.
103. NOM-141-SEMARNAT-2003 Norma Oficial Mexicana que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post operación de presas de jales.
104. Novembre D., Di Sabatino B., Gimeno D., Garcia-Valles M. Martínez-Manent S. (2004). Synthesis of Na-X zeolites from tripolaceous deposits (Crotone, Italy) and volcanic zeolitised rocks (Vico volcano, Italy). *Microporous and Mesoporous Materials*. (75). 1-11.
105. Oliveira, C.R., Rubio, J. (2007). New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *Minerals Engineering* (20). 552-558.
106. Park M., Choi C.L., Lim W.T., Kim M.C., Choi J. and Heo, N.H. (2000). Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials, *Microporous and Mesoporous Materials* (37). 91-98.
107. Pavón T. (1995). Influencia de la temperatura en la remoción de metales pesados por el proceso de intercambio iónico utilizando Clinoptilolita-Zeolita. Tesis de maestría. UNAM. México.
108. Petrik, L.F., White, R.A., Klink, M.J., Somerset V.S., Burgers, C.L., Fey M.V. (2003). Utilization of South African fly ash to treat acid coal mine drainage, and production of high quality zeolites from the residual solids. International ash utilization symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky. 1-26.
109. Pingping S. and Navrotsky A. (2007). Formation and dehydration enthalpy of gallosilicate zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. (111). 507-516.
110. Pitcher S.K., Slade R.C.T. Wards N.I. (2004). Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Science of the Total Environment* (334-335). 161-166.
111. Plazinski, W., Rudsinski, W., Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. (152). 2-13.
112. Poole, C., Pritajama H., Rice N. (2000). Synthesis of zeolites adsorbents by hydrothermal treatment of PFA wastes: a comparative study. *Minerals Engineering* (13). 831-842.
113. Potgieter-Vermaak S. S., Potgieter J. H., Monama P., Van Grieken R. (2005). Comparison of limestone, dolomite and fly ash as pre-treatment agents for acid mine drainage. *Minerals Engineering*. (19). 454-462.
114. Querol, X., Alastuey, A., Fernández-Turiel, J. L., López-Soler, A. (1995). Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. *Fuel*. (74). 1226-1231.
115. Querol X., Umaña J.C., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., Medinaceli A., Valero A., Domingo M.J., Garcia-Rojo E. (2001). Synthesis of zeolites from fly ashes at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel* (80). 857-865.
116. Querol X., Alastuey A., Moreno N., Alvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Cama J., Ayora C., Simón M. (2006). Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic materials synthesized from coal fly ash. *Chemosphere*. (62). 171-180.
117. Qiu W., Zheng Y. (2009). Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal*. (145). 483-488.

118. Ramoa R. F., Rodrigues A. E., Deane R. L., Naccache C. (1984). Zeolites: Science and Technology. Series E. Applied Sciences – No. 80. USA.
119. Ramos-Arroyo Y. R., Prol-Ledesma R. M., Siebe-Grabach C. (2004). Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* (21) 268-284.
120. Ríos C., Williams C., Castellanos O. (2006). Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas. *Bistua*. (4). 60-71.
121. Ríos C., Williams C. D., Roberts C. L. (2008). Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*. (156). 23-35.
122. Rietveld H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. (2). 65-71.
123. Rodríguez-Fuentes, G., Rodríguez-Iznaga, I. (1997). Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales. Memorias 5ta Conferencia Internacional sobre Zeolitas Naturales. Nápoles, Italia. pp. 224-230.
124. Roque-Malherbe R. M. A. The physical chemistry of materials. Energy and environmental applications. CRC Press. U. S. A.
125. Rorke, B. (2000). Soil erodability and processes of water erosion on hill slope. *Geomorphology*. (32), 385-415.
126. Rudsinski, W., Plazinski, W. (2008). Kinetics of metal ions adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces: A theoretical treatment based on statistical rate theory. *Journal of Colloid and Interface Science*. (327), 36-43.
127. Ruthven, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley-Interscience Publication. 1984. U. S. A. 433 pp.
128. Sánchez S. Y. J. (2010). Aplicación de lodos de una planta potabilizadora en la producción de zeolitas sintetizadas para la remoción de metales. Tesis de Licenciatura (Ingeniería Química). UNAM.
129. Saxena, M., Kumar, D. L. (2006). Utilization and value addition of copper tailings as an extender for development of paints. *Journal of Hazardous Materials* (B129). 50-57.
130. Seijó, E. M., Del Tóro D. R., Martínez, C. E., Sherbakov, G., Rodríguez, M. J. J., (1997). Uses of natural zeolite in the removal of Pb^{2+} from contaminated water. *Eclética Química* (22). 1-8.
131. Sheindorf, CH., Rebhun, M., Sheintuch, M. (1981). A Freundlich-type multicomponent isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*. (79). 136-142.
132. Skarzynska K. M. (1995). Reuse of coal mining wastes in Civil Engineering-Part 2: Utilization of minestone. *Waste Management*. (15). 83-126.
133. Somerset V. S., Petrik L. F., White R. A., Klink M. J., Key D. and Iwuoha E.. (2003). The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. *Talanta*. (2004) 109-114.
134. Sudo, T. and Matsuoka, M. (1958). Artificial crystallization of volcanic glass to sodalite and zeolite structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (17). 1-5.
135. Szostak, R. Molecular sieves. Principles of synthesis and identification. Ed. Van Nonstrand Reinhold. USA. 1989. 523 pp.
136. Taboada J. B., Overweg A. R. Kooyman P. J. Arends I. W. C. E., Mul G. (2005). Following the evolution of iron from framework to extra-framework positions in isomorphously substituted [Fe, Al] MFI with ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. *Journal of Catalysis*. (231). 56-66.

137. Taffarel S. R., Rubio J. (2009). On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*. (22). 336-343.
138. Tagliabue M., Cosimo-Carluccio L., Ghisletti D., Perego C. (2003). Multivariate approach to zeolite synthesis. *Catalysis Today*. (81) 405-412.
139. Tehrani K., Bastani D., Kazemian H. (2009). Applying the Taguchi method to develop an optimized synthesis procedure for nanocrystals of T-type zeolite. *Chemical Engineering and Technology*. (32) 1042-1048.
140. Terlien, T. J., (1998). The determination of static and deterministic hydrological landslide-triggering thresholds. *Environmental Geology*. (35), 124-130.
141. Trgo, M., Peric, N., Medvidovic, V. (2006). A comparative study of ion Exchange kinetics in zinc/lead-modified zeolite-clinoptilolite systems. *Journal of Hazardous Materials*. (B136). 938-945.
142. Ugal J. R., Hassan K. H., Ali I. H. (2010). Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. (9). 2-5.
143. Valentinuzzi M.C. (2008). Análisis por Fluorescencia de Rayos-X: implementación de guías de haces en reflexión total. Tesis de Doctorado en Física. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
144. Valenzuela F., Fonseca C., Basualto C., Correa O., Tapia C., Sapag J., (2005). Removal of copper ions from waste mine water by a liquid emulsion membrane method. *Minerals Engineering*. (18). 33-40.
145. Van bekkum, H., Flanigen, E., & Jansen, J. (1991). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Vol. 58. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. 754 pp.
146. Vermeulen T. (1953). Theory for irreversible and constant solid diffusion. *Industrial Engineering Chemistry Research* (8). 1664-1670.
147. Vijaya, Y., Popuri, S. R., Boddu, V. M., Krishnaiah, A. (2008). Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. *Carbohydrate Polymers*. (72). 261-271.
148. Wajima, T., Haga, M., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O., Ito K., Nishiyama, T., Downs, R. T and. Rakovan, J. F. (2005). Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90° C) with addition of diatomite. *Journal of Hazardous Materials*. (132). 244-252.
149. Wang, S., Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. (156). 11-24.
150. Watanabe Y., Yamada H., Tanaka J., Komatsu Y., Moriyoshi Y. (2004). Zeolites: The effect of their open-window sizes, pore structures, and cation exchange capacities. *Separation Science and Technology*. (39). 2091-2104.
151. Weitkamp J. Puppe L. *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications*. Springer. U. S. A: 1999.
152. Wu, CH-H., Kuo, C.-Y., Lin, C.-L., Lo, Sh.-L. (2002). Modeling competitive adsorption of molybdate, sulfate, selenate, and selenite using a Freundlich-type multi component isotherm. *Chemosphere*. (47) 283-292.
153. Wu D., Sui Y., Chen X., He S., Wang X., Kong H. (2008a). Changes of mineralogical-chemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite. *Fuel*. (87). 2194-200.
154. Wu. D., Lu Yikai, Kong H., Ye Ch., Jin X. (2008b). Synthesis of zeolite from thermally treated sediment. *Industrial Chemical Research*. (47). 295-302.

155. Yaping Y., Xiaoqiang Z., Weilan Q., Mingwen W. (2008). Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash. *Fuel*. (87). 1880-1886.
156. Yellishetty, M., Karpe, V., Reddy, E. H., Subhash, K. N., Ranjith, P. G. (2008). Reuse of iron ore mineral wastes in civil engineering constructions: A case study. *Resources, Conservation and Recycling*. (52). 1283-1289.
157. Youssef H., Ibrahim D., Komarneni S. (2008). Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials*. (115). 527-534.
158. Zagorodni A. A. Ion Exchange Materials. Properties and applications. Elsevier. UK. 2007.
Zhang D., Wang R., Yang X. (2009). Application of fractional factorial design to ZSM-5 synthesis using ethanol as template. *Microporous and Mesoporous Materials* (126). 8-13.

ANEXO A

Modelos de Transporte en la Película (Modelo de Difusión Homogénea en la Superficie, (MDHS) (Mathews y Weber, 1976).

En un reactor discontinuo o por lotes, sin agitación, considerando que la difusión en la película es la etapa que controla la velocidad global de intercambio iónico, la velocidad de cambio de la concentración del soluto en la fase sólida es igual a la velocidad de transferencia de masa del soluto del seno del líquido hasta la frontera líquido-sólido. En este caso se tiene la siguiente expresión que describe la disminución de C con respecto al tiempo (Choy *et al.*, 2004):

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_f A_p}{V_p \rho (1-\varepsilon)} (C - C_s) \dots \dots \dots \text{ec. (A.1)}$$

Donde, q es la concentración promedio del soluto en el sólido; k_f es el coeficiente de transferencia de masa en la película (cm s^{-1}); A_p es el área efectiva de transferencia de masa o el área externa de las partículas de adsorbente en el sistema; V_p es el volumen del adsorbente; C es la concentración constante del soluto en el seno de la solución; C_s es la concentración del soluto en la superficie externa del adsorbente; t es el tiempo; ρ es la densidad de la partícula de adsorbente. Para la aplicación de este modelo se debe considerar lo siguiente:

- a. La superficie de la partícula del adsorbente es homogénea, en cuanto a que los sitios de adsorción presentan la misma energía. El adsorbato se transfiere mediante difusión superficial;
- b. se desprecia la difusión en los poros;
- c. la partícula del adsorbente se considera que tiene forma esférica, de radio R;
- d. la resistencia a la transferencia de masa se encuentra en la interface formada entre la fase líquida y la superficie del sólido.

La fuerza motriz del transporte del soluto a través de la película es la diferencia de concentraciones (transferencia de masa) entre el seno del fluido y la superficie externa de la partícula. Las condiciones de contacto entre la solución y la fase sólida, por ejemplo en reactor de flujo pistón o batch completamente agitado, controlan y definen la magnitud del coeficiente de transferencia de masa externo, k_f , el cual, teóricamente está relacionado con la difusividad, D_l , y el espesor de la capa límite, δ :

$$k_f = \frac{D_l}{\delta} \dots \dots \dots \text{ec. (A.2)}$$

Para fines prácticos se suelen utilizar valores promedio de coeficientes de película (Slejko, 1985).

Para la adsorción de adsorbatos o iones presentes en solución sobre sólidos y en un reactor batch de forma cilíndrica, se tiene la siguiente aproximación que permite estimar el coeficiente de transferencia de masa externo, k_f (Levins y Glastonbury, 1972):

$$Sh = 2 + 0.47 \left[\left(\frac{d_p^{4/3} \varepsilon_p^{1/3}}{\vartheta} \right) \left(\frac{D}{T} \right)^{0.28} \right]^{0.62} Sc^{0.36} \dots \dots \dots \text{ec. (A.3)}$$

Donde:

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_M} \quad Sc = \frac{\nu}{D_M} \quad \varepsilon_p = m \frac{N^3 D^5}{T^2 H}$$

Donde:

- D: diámetro del agitador, m
- d_p : diámetro de la partícula, m
- D_M : difusividad en el seno de la fase líquida, $m^2 s^{-1}$
- ε_p : porosidad de la partícula dada por la ecuación
- H: altura del líquido, m
- m: constante en la ecuación
- N: velocidad de agitación, s^{-1}
- T: diámetro del reactor, m
- ν : viscosidad cinemática del fluido, $m^2 s^{-1}$
- Sh: número de Sherwood
- Sc: número de Schmidt

Utilizando la ecuación A.3, se estiman valores de k_f para diferentes velocidades de agitación.

Modelo de difusión de acuerdo a la aproximación de Vermeulen (Vermeulen, 1953)

Se puede usar la aproximación de Vermeulen aunque ésta tiene sus limitaciones. Se ha utilizado en el intercambio iónico de isótopos sobre resinas; y el intercambio iónico de metales pesados sobre zeolitas naturales, arcillas y resinas sintéticas, de acuerdo a la revisión realizada por Inglezakis y Grigoropolou, (2001). Permite estimar el coeficiente de difusión intrapartícula. La aplicación de esta aproximación depende principalmente de la concentración inicial de Me en la zeolita ($c_{oz(Me)}$) y en la solución ($c_{os(Me)}$), del volumen de la zeolita (V_z) y del volumen de la solución (V_s). Para utilizar esta aproximación se aplica el criterio de solución de volumen infinito que está dado por la relación $c_{oz(me)} V_z \ll c_{os(me)} V_s$, donde la concentración de Me en la solución se considera constante en todo el proceso, y para el intervalo $0 \leq q_t/q_e \leq 1$, se tiene:

$$\frac{q_t}{q_e} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots ec. (A.4)$$

En su forma lineal:

$$\ln \left(1 - \left(\frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = -\frac{\pi^2 D_c t}{r_c^2} \dots \dots \dots ec. (A.5)$$

Elaborando la gráfica de $\ln(1-(q_t/q_e)^2)$ vs t, se calcula D_c . Esta aproximación fue utilizada por Trgo *et al.*, (2006), para estudiar el intercambio iónico de Zn^{2+} y Pb^{2+} sobre clinoptilolita y así determinar los respectivos coeficientes de difusión intrapartícula, D_c . Para el caso del intercambio de Zn^{2+} sobre clinoptilolita, al representar estos autores los valores de $\ln(1-(q_t/q_e)^2)$ vs t, determinaron que

las curvas para diferentes concentraciones iniciales de Zn^{2+} tienen dos pendientes, es decir, pudieron calcular dos valores diferentes de D_c . La primera pendiente la adjudicaron a la difusión a través de los macro poros, y la segunda área a la difusión en la red cristalina de la zeolita.

Modelo de difusión parabólica (Do y Rice, 1986)

Este modelo es a menudo utilizado para determinar si la difusión controla la velocidad del proceso de intercambio iónico. El modelo considera una difusión radial en un cilindro, donde la concentración del soluto en la superficie de la partícula es constante y se expresa como (Trgo, *et al.*, 2006):

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_c t}{r^2} \right)^{1/2} - \frac{D_c t}{r^2} \dots \text{ec. (A.6)}$$

Donde:

$$q_t = K_1 t^{1/2} + K_2 t \quad K_1 = q_e \left[\frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_c}{r^2} \right)^{1/2} \right] \quad K_2 = q_e \frac{D_c t}{r^2}$$

Modelo de Difusión Sólida Homogénea

Este modelo ha sido desarrollado a partir de la segunda Ley de Fick con la consideración de que la velocidad de difusión y el coeficiente de difusión radial permanecen constantes durante el proceso de intercambio iónico, y se expresa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} a_n \exp \left(-\frac{b_n t}{\tau} \right) \dots \text{ec. (A.7)}$$

Donde a_i y b_i son parámetros que dependen de la forma de la partícula, y τ es el tiempo necesario para que se lleve a cabo la difusión de soluto desde la superficie de la partícula hasta el sitio de intercambio y es igual a:

$$\tau = \frac{r^2}{D_c} \dots \text{ec. (A.8)}$$

Para partículas esféricas, la ecuación A.7 se escribe de la siguiente manera:

$$t \rightarrow t_0 \quad \frac{q_t}{q_e} = \frac{6}{\pi^{1/2}} \frac{D_c^{1/2}}{r} t^{1/2}$$

Y para un tiempo al infinito:

$$t \rightarrow t_{\infty} \quad \ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = \ln \left(\frac{6}{\pi^2} \right) - \frac{\pi^2 D_c}{r^2} t \dots \text{ec. (A.9)}$$

El coeficiente de difusión, D_c , se calcula a partir de la pendiente de la línea recta de la ecuación a.9.

Modelo de Pseudo-Segundo Orden (MPSO) (Ho, 1995)

Este modelo se desarrolló bajo el supuesto de que la velocidad de adsorción/desorción (visto como una reacción química) es la etapa limitante en la cinética de adsorción. Para el caso específico de zeolitas, se asume que la velocidad de intercambio iónico ocurre sobre la superficie y es la etapa limitante de la cinética de remoción. La cinética es de orden dos respecto al número de sitios disponibles para la adsorción o para el intercambio iónico. La ecuación, en su forma diferencial es (Ho, 1995):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2 \dots\dots\dots ec. (A.10)$$

Integrando y considerando las condiciones en la frontera $q(t = 0) = 0$ y re arreglando:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots ec. (A.11)$$

Donde k_2 es una constante. El procedimiento permite calcular los valores de k_2 y q_e a partir de la gráfica de $t/q(t)$ vs t . El valor de la constante k_2 está influenciada por las condiciones experimentales como: la concentración inicial del soluto, el pH de la solución, la temperatura y la velocidad de agitación. De los parámetros anteriores, la concentración inicial ejerce una fuerte influencia sobre k_2 : como regla general, disminuye con el incremento de C_i . Por otra parte, se considera como un factor de escalamiento. A un mayor valor de C_i , se necesitará mayor tiempo para alcanzar el equilibrio. Sólo para algunos casos, se ha visto que k_2 es independiente del valor de C_i , como en la adsorción de azul de metileno sobre carbón de fibra de coco (Kavitha and Namasivayam, 2007); un colorante aniónico sobre sepiolita (Alkan, *et al.*, 2007); y Ni sobre alginato y chitosán (Vijaya, *et al.*, 2008).

La influencia del pH y la temperatura sobre k_2 no ha sido bien estudiada debido a la complejidad que resulta de la interacción de los factores experimentales y la variación de éstos de un sistema a otro. Por otra parte, no puede ser estudiada usando simplemente los valores al equilibrio, el cual también es afectado por el cambio en los parámetros experimentales, tales como el pH y la temperatura. Usualmente mayores valores de q_e están correlacionados con mayores valores de k_2 . A un máximo valor de C_i se nota que se requiere un mayor tiempo para alcanzar el equilibrio, a su vez, el valor de k_2 disminuye. El comportamiento opuesto explica la conclusión de que la influencia del pH y la temperatura no restringen las características del equilibrio pero tienen un papel muy importante en el proceso cinético.

Aunque este modelo no permite correlacionar los valores obtenidos de k_2 y los factores operacionales, una de las mayores ventajas del método es la posibilidad de obtener expresiones que puedan ser usadas directamente para estimar la cantidad de soluto adsorbido para una concentración inicial de iones y tiempo de reacción dados, sin la necesidad de utilizar modelos teóricos complicados. De manera general se puede probar que la constante k_2 tiene un papel importante para dimensionar el prototipo a utilizar en la remoción de los iones presentes en agua. Cuando su valor

es alto, el tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio en un proceso, es relativamente corto; y sucede lo opuesto a pequeños valores de k_2 .

Uno de los intentos por establecer una aproximación entre los parámetros del MPSO con una interpretación teórica fue realizado por Azizian, (2004). Esta aproximación considera que el MPSO se basa en el modelo cinético tipo Langmuir en el cual la adsorción ocurre en la superficie del sólido. Bajo esta consideración, la velocidad del proceso de adsorción es proporcional a la concentración del soluto en el seno de la solución y al número de sitios disponibles en el sólido mientras que la desorción sólo depende de los sitios ocupados. También considera los cambios de la concentración del soluto respecto al tiempo: en el caso en el que se tome en cuenta la disminución de C, la cinética puede representarse con el MPSO, es decir, para bajas concentraciones de soluto. En el caso de que C sea constante, o para altas concentraciones de soluto, el proceso se describe mediante el modelo de pseudo-primer orden (MPPO).

Recientemente se han realizado trabajos para tratar al MPSO como un caso especial de la ecuación de la ley de la velocidad, en la cual el orden de la cinética de adsorción no tiene un valor fijo, es decir, el orden de la reacción está expresado en función de la cantidad adsorbida a un tiempo dado y al equilibrio (ecuación a.12).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_x(q_e - q(t))^x \dots\dots\dots \text{ec. (A.12)}$$

Donde k_x es una constante y x es el orden de la reacción de la adsorción, siendo un número entero o fraccionario (Liu y Shen, 2008).

Otra aproximación es la propuesta por Liu y Shen (2008), la cual considera la clásica forma del modelo de Langmuir en forma polinomial (ecuación a.13):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q(t)) + k_2(q_e - q(t))^2 \dots\dots\dots \text{ec. (A.13)}$$

Donde k_1 y k_2 son constantes y, dependiendo del valor de estas constantes, la ecuación a.13 puede reducirse al MPPO o al MPSO.

Modelo de pseudo-primer orden (MPPO) (Lagergren, 1898)

La forma diferencial del MPPO es la siguiente:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q(t)) \dots\dots\dots \text{ec. (A.14)}$$

Integrando, reorganizando y considerando la condición inicial $q(t=0)= 0$, se obtiene:

$$\ln(q_e - q(t)) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots \text{ec. (A.15)}$$

Los valores de k_1 y q_e son estimados mediante la regresión lineal de los datos experimentales. k_1 es un valor de escala en el tiempo, al igual que k_2 en el MPSO, un valor de k_1 grande significa que se

requieren tiempos cortos para alcanzar el equilibrio. De acuerdo a Plazinski *et al.*, (2009) k_1 depende o no de las condiciones de operación aplicadas. De acuerdo a Febrianto, *et al.*, (2009) el MPPO no describe de manera adecuada los datos cinéticos experimentales tan bien como el MPSO ya que el MPPO considera un solo tipo de sitios de adsorción o de intercambio iónico.

La dependencia de k_1 respecto al valor de la concentración inicial del soluto es diferente entre un sistema y otro, pero generalmente k_1 disminuye con el incremento de la concentración inicial de soluto, C_i .

Considerando una concentración de soluto constante en el seno de la solución, Azizian, (2004) considera a k_1 como una constante que depende de la concentración del soluto en el seno de la solución; k_1 incrementa linealmente en función de C_i .

Por otra parte, Liu *et al.*, (2003) indicaron que el proceso de intercambio iónico está descrito por la velocidad de reacción reversible de primer orden, es decir, depende tan solo de los sitios disponibles de intercambio iónico. Además, la velocidad de reacción es independiente de la cantidad adsorbida en el sólido a un tiempo t , sólo si se considera una solución muy diluida. Sin embargo, la ecuación 1.31 es útil para describir el transporte difusional del soluto, es decir, su forma matemática se relaciona al modelo de difusión en la película cuando se consideran tiempos largos en la cinética y adsorbentes esféricos.

Modelo de Elovich (Roginsky y Zeldovich, 1934)

Fue propuesto en 1934 para describir la cinética de adsorción de CO sobre MnO₂. Su forma integral es:

$$q(t) = \frac{1}{B} \ln(1 + ABt) \dots \dots \dots \text{ec. (A.16)}$$

Donde A y B son constantes, donde A es considerada como la velocidad inicial (Wu *et al.*, 2009). La representación lineal considera a q en función de Ln (t + 1/AB). Cuando el valor de AB es grande, se grafica q |vs Ln t. Debido a que no existe una justificación física para $q(t \rightarrow \infty) = \infty$, se considera la aplicación de la ecuación de Elovich para tiempos iniciales, cuando el equilibrio se da en forma relativamente rápida. Para vencer esta limitante se han propuesto aproximaciones, como la realizada por Rudinski and Plazinski, (2009) la cual fue elaborada mediante el SRT y el modelo de superficie heterogénea:

$$q(t) = \frac{1}{B} \ln \left(\sqrt{\frac{A}{A_2}} \tan \left[\arccos \left(\sqrt{\frac{A}{A-A_2}} \right) + \sqrt{AA_2} Bt \right] \right) \dots \dots \dots \text{ec. (A.17)}$$

Donde $A > A_2$. La interpretación es totalmente física y se emplea para tiempos prolongados de adsorción, $q(t \rightarrow \infty) = \infty$.

A pesar de las diferencias en la forma matemática entre la ecuación del MPSO y la de Elovich, ambos modelos muestran un comportamiento similar cuando se consideran valores de la superficie heterogénea cubierta menores a 0.7 y se considera que no se está cerca de las condiciones de equilibrio (Plazinski, *et al.*, 2009).

Modelos de equilibrio de adsorción o Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción o intercambio iónico da como resultado la remoción de un soluto en una solución y su concentración en la superficie de un sólido. A cierto valor en el tiempo, la cantidad de soluto residual o remanente en la solución se encontrará en equilibrio dinámico o pseudoequilibrio con la cantidad que se concentra en la superficie del sólido, existiendo una distribución definida del soluto en ambas fases. El coeficiente de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso. Puede ser función de la concentración del soluto, la concentración y naturaleza de otros solutos, entre otros. La forma más usual para representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido o intercambiada por unidad de peso del adsorbente, q_e , como función de la concentración del soluto remanente en la solución al equilibrio, C_e a una temperatura constante, que es la denominada isoterma de adsorción. A continuación se presentan varios modelos que se han creado para describir el equilibrio dinámico entre un soluto en dos fases, sólida y líquida.

Modelo cinético de Langmuir (Langmuir, 1918)

Es el primer modelo empírico propuesto para describir la cinética de adsorción de gases sobre superficies sólidas y fue adoptado posteriormente para describir el proceso de intercambio iónico con zeolitas. El modelo es el siguiente:

$$\frac{dq(t)}{dt} = K_a C (q_m - q(t)) - K_d q(t) \dots \dots \dots \text{ec. (A.18)}$$

En donde C es la concentración del soluto en la solución, $q(t)$ es la cantidad adsorbida de adsorbato por unidad de masa de adsorbente, es decir, es la cantidad de iones intercambiados al tiempo t , y $q_e = q(t \rightarrow \infty)$. K_a y K_d son las constantes de velocidad de adsorción y de desorción respectivamente a una temperatura determinada; q_m es la cantidad intercambiados en una monocapa (capacidad máxima de intercambio en la superficie del sólido). Cuando $dq(t)/dt = 0$, se dice que se ha alcanzado el equilibrio. La ecuación a.18 describe el caso simple de un adsorbente sólido de superficie homogénea, energéticamente considerado. Para superficies heterogéneas, se deben realizar otras consideraciones. Una aproximación para considerar los efectos por la heterogeneidad es la llamada cinética de Langmuir-Freundlich:

$$\frac{dq(t)}{dt} = K_a^{(LF)} C (q_m - q(t))^{s_1} - K_d^{(LF)} q(t)^{s_2} \dots \dots \dots \text{ec. (A.19)}$$

Si $s_1 = s_2$; y $dq(t)/dt = 0$, la expresión corresponde a la llamada isoterma de adsorción de Langmuir-Freundlich, la cual describe la adsorción sobre una superficie heterogénea.

Cuando $s_1 = s_2 = s > 1$, corresponde al modelo de adsorción disociativa en el cual se considera que cada molécula de soluto adsorbido (o cada ión intercambiado) es adsorbido por cualquiera de los sitios s presentes en la superficie. Estos sitios no están necesariamente cercanos. Es decir, se debe considerar que el ión se divide en s partes para formar un complejo independiente. En el caso de una ocupación en multi-sitios (no disociativa), se debe cumplir que $s_1 > s_2 = 1$, teniendo en cuenta las correlaciones entre sitios de adsorción cercanos y especies adsorbidas.

Teoría Estadística de la Velocidad (Ward, 1977)

Es una teoría que se utiliza para predecir la velocidad de transferencia molecular (o atómico). En la década de 1980, aparecieron nuevas aproximaciones teóricas para ligar la velocidad de adsorción/desorción al potencial químico del sistema en su totalidad y de las moléculas adsorbidas. De entre éstos, la Teoría Estadística de la Velocidad, recibió más atención ya que se utiliza para describir la cinética de adsorción gas/sólido y solución/sólido. El sólido se considera como un sistema de superficie energéticamente heterogénea. La cinética es escrita como (Rudzinski y Plazinski, 2008):

$$\frac{dq(t)}{dt} = R_e \left[\exp\left(\frac{\mu_{sol}(C) - \mu_{ads}(q(t))}{kT}\right) - \exp\left(\frac{\mu_{ads}(q(t)) - \mu_{sol}(C)}{kT}\right) \right] \dots\dots\dots ec. (A.20)$$

Donde μ_{sol} y μ_{ads} son los potenciales químicos de la molécula del soluto en la solución y de la fase adsorbida, respectivamente, bajo condiciones de no equilibrio; R_e es la velocidad de intercambio al equilibrio; k es la constante de Boltzmann, en J/°K, y T es la temperatura en ° K (Elliot y Ward, 1997).

Se considera que el potencial químico de las moléculas adsorbidas debe estar en función también de la superficie cubierta bajo las condiciones de equilibrio. El primer intento para aplicar el modelo de la teoría estadística de la velocidad para describir la velocidad de adsorción en la interface solución/sólido fue realizado por Rudzinski y Plazinski, (2008) quienes consideraron el modelo simple de Langmuir como una superficie ideal homogénea. La complicación comienza cuando surge el efecto de la disminución de la concentración del soluto durante el proceso. Esto causa que en muchos casos, la solución analítica dependa de la cantidad adsorbida.

Una de las formas más generales de la SRT es la que describe la velocidad de adsorción en superficies homogéneas y heterogéneas y se escribe como:

$$\frac{dq(t)}{dt} = K_{ls} C_e \left(1 - \frac{q_e}{q_m}\right) \left[K_{LC} \left(\frac{q_m - q(t)}{q(t)}\right)^{1/v} - \frac{1}{K_{LC}} \left(\frac{q(t)}{q_m - q(t)}\right)^{1/v} \right] \dots\dots\dots ec. (A.21)$$

Donde K_{ls} es una constante que está asociada con la velocidad de reacción, K_L es una constante de equilibrio en el sistema y se determina a partir de la isoterma de equilibrio experimental (en el caso de que $v= 1$, K_L se convierte en la constante de Langmuir); v es el llamado parámetro de heterogeneidad (aparece también en la ecuación de Langmuir-Freundlich). El valor de v puede estar entre 0 y 1, y la heterogeneidad aumenta cuando v disminuye; $v= 1$ corresponde a una superficie ideal homogénea.

Como la velocidad de reacción es sólo una etapa involucrada en la cinética, es necesario combinar el modelo de SRT con modelos difusionales. La principal consideración es que la cinética de adsorción se considera como un proceso de dos etapas. La primera es gobernada principalmente por la velocidad de adsorción superficial y, por ello, se expresa en términos de la teoría estadística de la velocidad. Cuando la cantidad adsorbida alcanza un cierto valor de la cobertura en la superficie al equilibrio tiene lugar otra cinética gobernada principalmente por la velocidad de difusión del soluto en los poros. El modelo de pseudo-primer orden (MPPO) resulta ser una buena aproximación para

simplificar algunos procedimientos analíticos. Una ventaja del MPPO es la posibilidad de aplicar una representación lineal con respecto al tiempo lo cual es considerada como una herramienta para distinguir entre la reacción de superficie y la cinética difusional (Rudzinski y Plazinski, 2008).

Las principales ventajas del modelo de la teoría estadística de la velocidad, como una herramienta para modelar la cinética de adsorción en la interface sólido/solución, se resume como (Plazinski *et al.*, 2009):

- i. Reducción del número de parámetros experimentales a estimar a partir de isothermas de adsorción al equilibrio;
- ii. Existe la posibilidad de calcular la cantidad adsorbida al equilibrio cuando sólo se ha realizado el experimento de cinética de intercambio iónico o de adsorción.

Las expresiones o modelos matemáticos de cinéticas se desarrollan para describir el estado de equilibrio en el sistema a investigar ($dq/dt=0$). Es especialmente útil para el caso de superficies heterogéneas.

El análisis de los datos experimentales requiere sólo el ajuste del valor de K_{ls} . Este parámetro se identifica con la constante de velocidad de adsorción, como en el modelo de Langmuir. A pesar de tener una forma matemáticamente complicada, existen métodos que dan aproximaciones mucho más simples. Se han propuesto expresiones que relacionan algunos constantes a través del valor de q_e .

Langmuir (Langmuir, 1918)

El modelo de Langmuir es un modelo simple que describe teóricamente la adsorción en una monocapa sobre una superficie de un número finito de sitios de energía idéntica. Fue originalmente desarrollado para describir la quimisorción de gases sobre una superficie sólida debido a la presión del gas. Se aplica cuando se lleva a cabo adsorción con una misma energía de activación. Se basa en las siguientes consideraciones (Abdullah, *et al.*, 2009):

- i. las moléculas se adsorben en un número fijo de sitios bien localizados
- ii. cada sitio adsorbe una sola molécula del soluto o adsorbato
- iii. todos los sitios son energéticamente iguales
- iv. no existe interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios vecinos

La forma general es la siguiente:

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots \text{ec. (A.22)}$$

Esta ecuación se escribe en diferentes formas lineales (Febrianto, *et al.*, 2009):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \dots \dots \dots \text{ec. (A.23)}$$

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_{max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \dots \dots \dots \text{ec. (A.24)}$$

$$q_e = q_{max} - \left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{q_e}{C_e} \dots\dots\dots ec. (A.25)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{max} - K_L q_e \dots\dots\dots ec. (A.26)$$

Donde K_L es la constante de Langmuir al equilibrio. En este modelo, la capacidad máxima de adsorción, q_{max} , se supone coincidente con la saturación de un número fijo de sitios idénticos, independientemente de la temperatura.

La disminución del valor de K_L con respecto al aumento de la temperatura significa que el proceso es exotérmico (adsorción física), mientras que el comportamiento opuesto indica que el proceso necesita energía (endotérmico), es decir, se trata de una quimisorción.

Para los procesos de bioadsorción de metales se obtiene la constante de Langmuir K_L mediante el cálculo del calor de adsorción. Este cálculo se realiza a través de la ecuación de Van't Hoff:

$$K_L = K_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots ec. (A.27)$$

Modelo de Freundlich (Freundlich, 1909)

El modelo de Freundlich es un modelo empírico y es, al igual que modelo de Langmuir, de las más utilizados para describir el equilibrio de adsorción. Permite describir la adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos en una amplia variedad de adsorbentes, incluso bioadsorbentes. La ecuación es la siguiente.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots ec. (A.28)$$

Aplicando logaritmos en ambos lados de la ecuación, se tiene la forma lineal:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \dots\dots\dots ec. (A.29)$$

La gráfica de $\text{Log } q_e$ vs. $\text{Log } C_e$ tiene la pendiente $1/n$ y, la intercepción en el eje de las abscisas, $\text{Log } K_F$, permite calcular el valor de K_F . En promedio, una adsorción favorable conducirá a un valor de n entre 1 y 10. Grandes valores de n (pequeño valor de $1/n$) implica fuertes interacciones entre el adsorbentes y metales pesados, por ejemplo, mientras que valores de $1/n$ igual a 1 indica una adsorción lineal lo que significa que esta adsorción se da en sitios de idéntica energía (Febrianto, *et al.*, 2009). La ecuación de Freundlich es excelente para describir el proceso de adsorción en adsorbentes heterogéneos. Sin embargo, el valor de $1/n$ no tiene un significado físico claro. Valores de $1/n$ grandes (n menor a 1), sugieren la presencia una isoterma cóncava/curvada denominada en ocasiones isoterma de afinidad al solvente, donde la energía de adsorción aumenta con el incremento de la concentración en la superficie (Delle, 2000).

De acuerdo a Febrianto, *et al.*, (2009), este modelo no es capaz de describir el equilibrio de adsorción a una concentración de soluto muy grande, por lo que se deben modelar datos de equilibrio de adsorción con concentraciones moderadas de soluto.

ANEXO B

Tabla B.1 Concentración de metales en distintos cuerpos de agua.

Metal (concentración)				Tipo de agua	Referencia
Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)		
0.58	0.42	0.7	0.28	Granja	Iqbal <i>et al.</i> , (2002)
0.016	0.01	0.17	NR	Estanques	Guahthakurta <i>et al.</i> , (2000)
16.5	0.14	NR	35	Estanques de aguas fluviales	Karlsson <i>et al.</i> , (2010)
0.0163	0.0004	NR	0.03	Estuario	Power <i>et al.</i> , (1998)
0.003	0.0005	0.208	0.008	Pantano	Bragaza, (2006)
0.0004	0.0002	NR	0.0003	Arrollo	Demirak <i>et al.</i> , (2005)
1	0.5	40	2	Tratamiento de aguas residuales	Karvelas <i>et al.</i> , (2003)
0.0006	0.00001	NR	0.008	Aguas residuales urbanas	Sorme <i>et al.</i> , (2002)
0.045	0.001	NR	0.3	Agua pluvial	Sorme <i>et al.</i> , (2002)
60	NR	20	NR	Acumuladores	ANDESAPA, (1994)
0.1	0.07	8.63	0.01	Río	Lobos <i>et al.</i> , (2002)
0.083	0.188	0.021	0.011	Río	Concas <i>et al.</i> , (2005)
1.6	0.6	1000	4	Río de Corea	Hyon, (2009)
4.2	1.4	2500	12.5	Planta de desalinización	Abdul, (2009)
2.7	0.2	180	NR	Relleno sanitario	Karsten, (2004)
159	NR	NR	47	Laguna	Rosales, (2003)
90	NR	NR	29	Río	Rosales, (2003)
0.05	0.025	NR	0.25	Sintética	Pitcher, (2004)
0.0003	0.023	NR	0.0097	Río	Bervoets, (2003)
0.009	0.022	NR	0.012	Fundición de metales	Thornton, (2001)
0.048	NR	1.2	0,013	Río	Akcay, (2003)
0.19	NR	NR	0.54	Río	Sponza, (2002)
0.34	0.06	NR	NR	Industrias	RETC, (2006)
2.1	NR	1380	31	Drenaje Acido Mina	Ríos <i>et al.</i> , (2008)
NR	NR	775	175	Drenaje Ácido Mina	Dinelli <i>et al.</i> , (2001)
NR	NR	120	10.34	Drenaje Ácido Mina	Mahiroglu <i>et al.</i> , (2009)
1.17	0.057	4.77	3.2	Río/cerca de minería	Lin <i>et al.</i> , (2007)
NR	NR	620	178	Drenaje Ácido Mina	Hammack <i>et al.</i> , (1994)
NR	NR	294	5.46	Drenaje Ácido Mina	Cray, (1997)

ND=No detectable; NR=No reportado

ANEXO C

Tabla C.1 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Pb^{2+} .

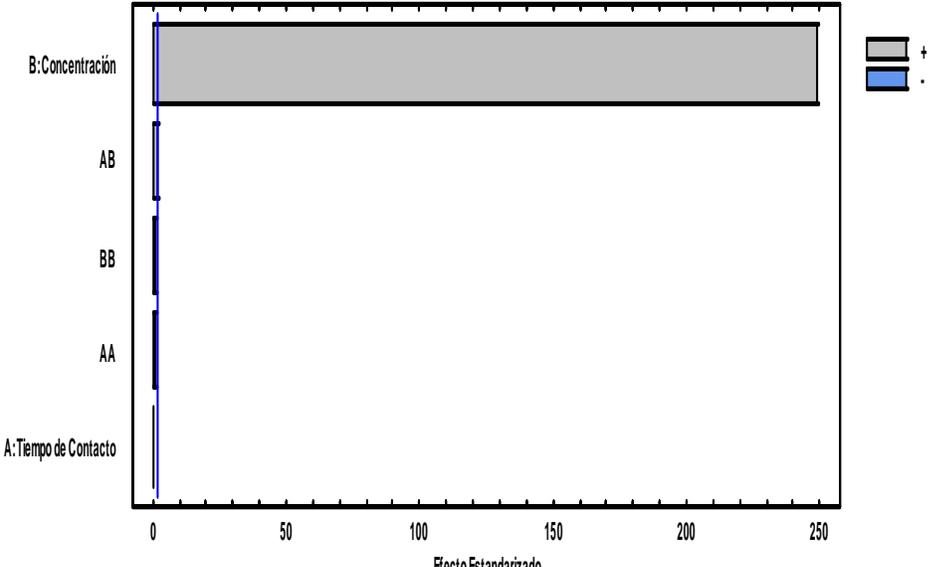
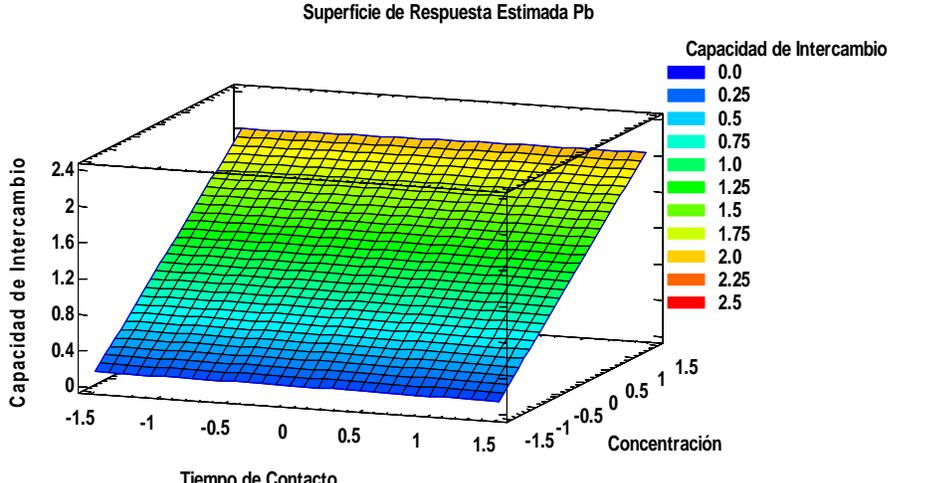
Metal	Información obtenida a partir del análisis estadístico
Pb^{2+}	<p style="text-align: center;">Gráfica de Pareto para CI de Pb^{2+}</p> <p style="text-align: center;">Diagrama de Pareto Pb</p> 
Superficie de Respuesta	
<p style="text-align: center;">Superficie de Respuesta Estimada Pb</p> 	
Ecuación empírica calculada para la Capacidad de Intercambio de Pb^{2+}	
$CI_{Pb^{2+}} = 1.1 + 0.0A + 0.63B - 0.003A^2 + 0.007AB - 0.0035B^2$	
Condiciones para las cuales se obtiene la mayor Capacidad de Intercambio de Pb^{2+}	
Concentración inicial de Pb^{2+} : 414.4 mg/L; tiempo de contacto: 240 minutos.	
CI máxima estimada: 2 (meq/g)	

Tabla C. 2 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Cd^{2+} .

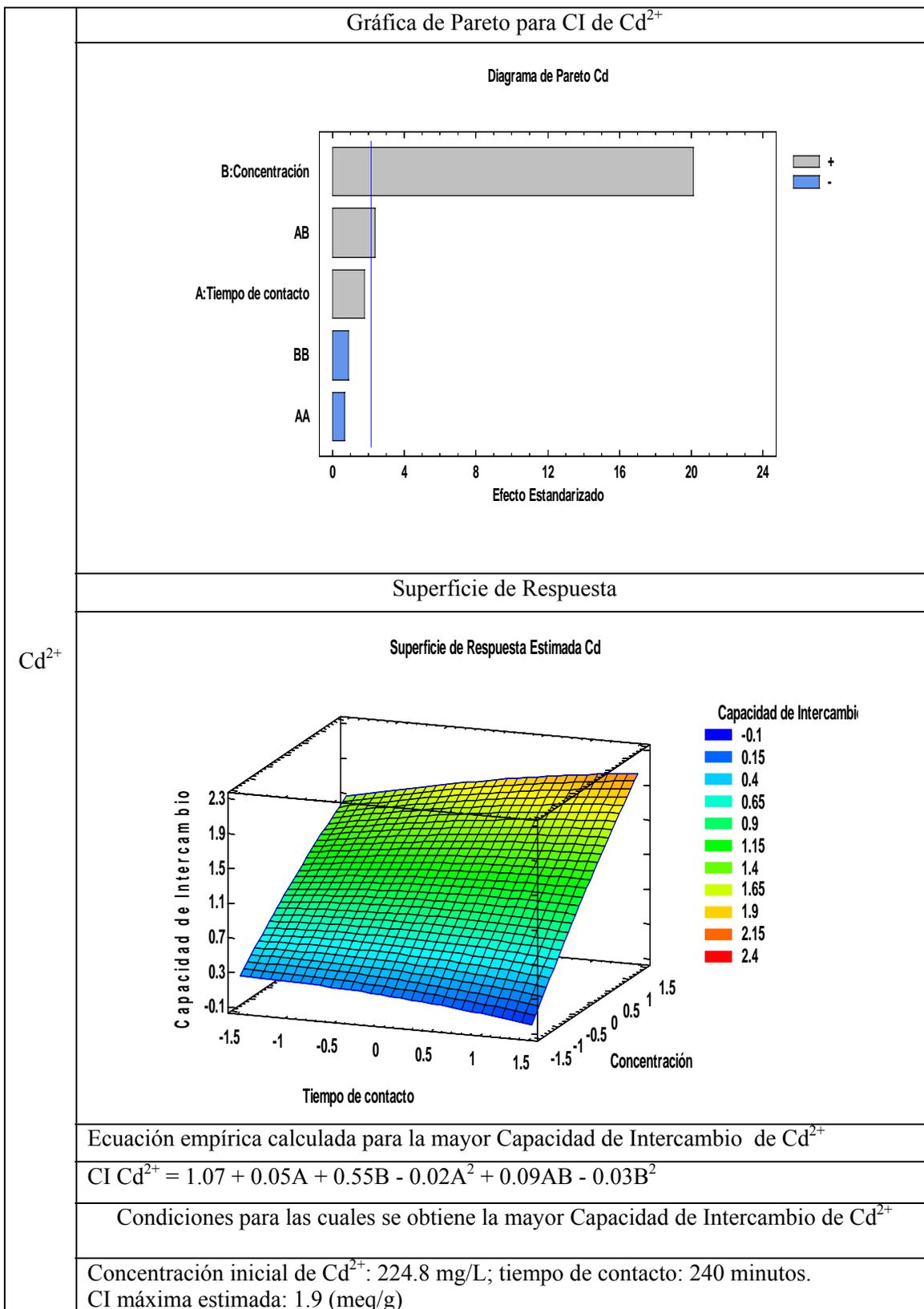


Tabla C. 3 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Cu^{2+} .

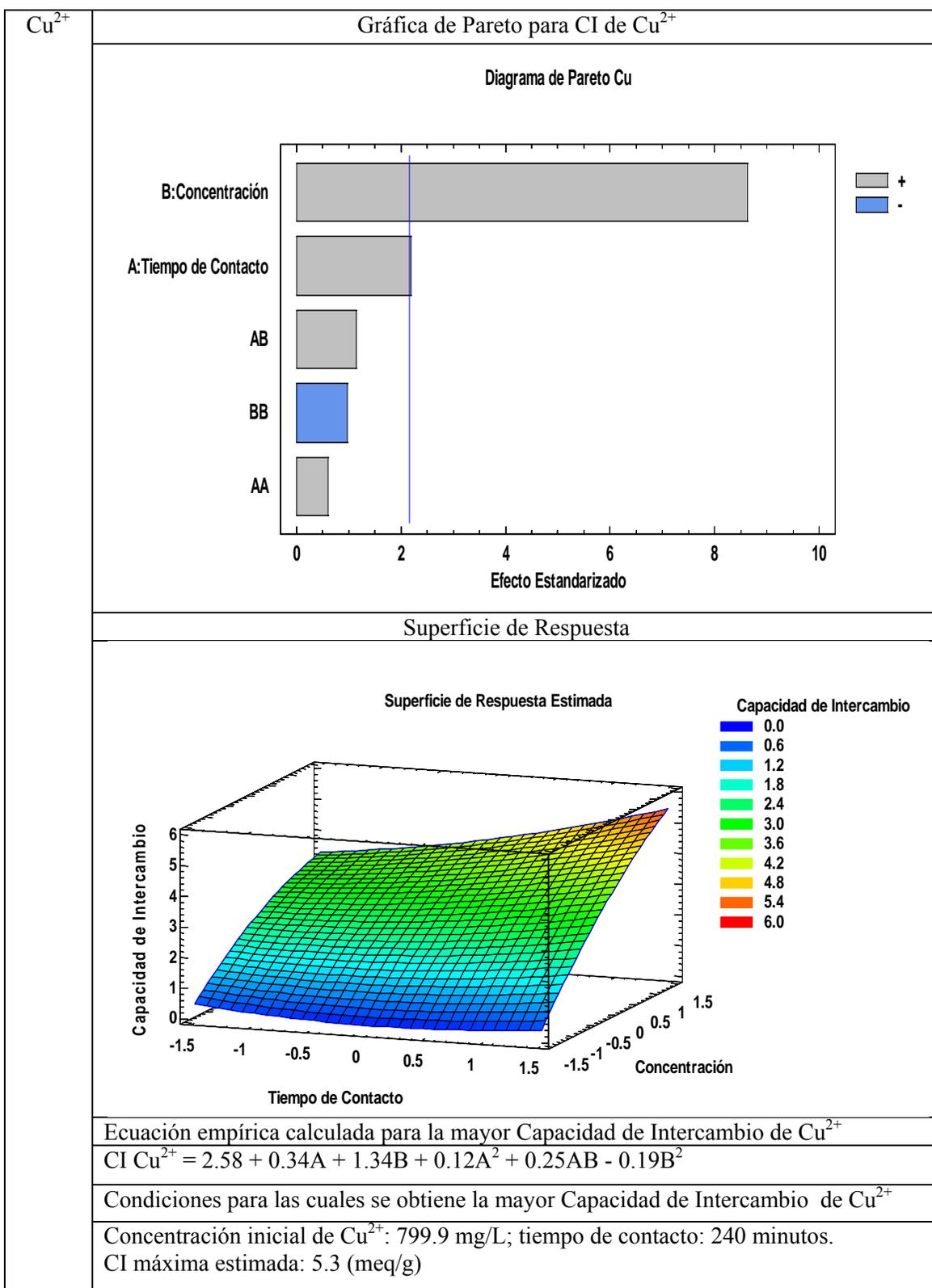


Tabla C.4 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Fe^{2+} .

