



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*ELIMINACIÓN DE METALES TÓXICOS Cd^{2+} y Zn^{2+}
POR ARCILLAS Y ZEOLITAS*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

BENJAMÍN COVARRUBIAS BERNABÉ



MÉXICO, D.F.

2012



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: MERCEDES MEIJUEIRO MOROSINI
VOCAL: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
SECRETARIO: MARIA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA
1er SUPLENTE: MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ
2do SUPLENTE: MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS

INSTITUCIÓN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE CERÁMICOS, EDIFICIO B, 4to PISO
FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA

ASESOR

SUPERVISOR TÉCNICO

Dra. MA. DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA

Dr. LIBERTO DE PABLO GALÁN

SUSTENTANTE

BENJAMÍN COVARRUBIAS BERNABÉ



El presente trabajo de Tesis fue financiado a través del fondo SEP-CONACYT con número de proyecto P47075000, a quien agradezco el apoyo económico para la realización de dicho trabajo.



Los resultados del presente trabajo se publicaron en:

El Marco del 43° Congreso Mexicano de Química organizado por la Sociedad Química de México, **“Eliminación de Metales Tóxicos de Cd^{2+} y Zn^{2+} por Arcillas y Zeolitas”**. Tijuana, Baja California, del 27 de Septiembre al 01 de Octubre de 2008.

The 2008 Joint Meeting of The Geological Society of America, Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Gulf Coast Association of Geological Societies with The Gulf Coast Section of SEPM, The Geology Society of America, **“Sorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Mn^{2+} , Cd^{2+} and NH_4^+ by Clinoptilolite tuff and Montmorillonite and their Ca-enriched forms.** Houston, Texas, U.S.A, del 5 al 9 de Noviembre de 2008.



AGRADECIMIENTOS

A LA **UNAM** Y EN ESPECIAL A LA **FACULTAD DE QUÍMICA** POR BRINDAR SUS INSTALACIONES Y EL PERSONAL DOCENTE DURANTE LA LICENCIATURA.

A mi asesora la *Dra. María de Lourdes Chávez G.* por su amistad, apoyo y paciencia. Gracias por todas sus enseñanzas; me han sido de mucha utilidad.

A mi asesor técnico el *Dr. Liberto de Pablo Galán* por haberse interesado y brindado tiempo en la elaboración de este proyecto de tesis.

A la USAI-Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química por realización del trabajo analítico:

Q.I. *María Cecilia Salcedo Luna* - Laboratorio de Difracción de Rayos X de polvos.

M. en C. *Araceli Tovar Tovar* - Laboratorio de Absorción Atómica.

Q. *Marisela Gutiérrez Franco* - Laboratorio de Espectroscopía Infrarroja.

Q. *Margarita Portillo Bazua* y Q. *Elvia Socorro Reynoso Herrera* - Laboratorio de Análisis Térmico.

Al profesor *Baldomero Gómez Reyes* y *Alberto Huerta Delfino* por su apoyo en el laboratorio L2-C.



DEDICATORIAS

A mis padres

Agradezco de manera muy especial al cuidado, educación y comprensión a mi padre Benjamín y mi madre Lourdes. Su apoyo incondicional durante mi trayectoria escolar ha sido relevante en todo momento, la disciplina inculcada ha permitido la culminación de una etapa más en mi educación. Concluir esta tesis es solo un paso en el camino de una vida profesional, donde la constante preparación es primordial. Me comprometo a desempeñar, dentro de mis posibilidades, de manera honesta y profesional la ingeniería química.

Gracias a mi esposa Dolores que me ha brindado su apoyo y amor incondicional, que a pesar de sus diversas actividades profesionales y del hogar, siempre tiene una disposición absoluta en beneficio de nuestra familia.

A mi bebé que viene en camino, que es motivo de orgullo y que da un toque especial en estos momentos. Él es un nuevo motivo para la superación constante y da paso a una nueva etapa en mi vida, ser padre.

A mis hermanas Lucía y Rocío, quienes han demostrado una extraordinaria actitud y aptitud ante la vida y ante las adversidades. Ellas son un claro ejemplo de la perseverancia y disciplina, su ejemplo es para mí una demostración del nuevo papel de la mujer en la sociedad. Las felicito y las admiro también.

En general a todas las personas que de una manera u otra hicieron posible este trabajo de tesis, pero principalmente en formar a un ciudadano con deseos de servir. Gracias a todos mis amigos de la facultad, maestros y trabajadores. No voy a defraudar la confianza que pusieron en mí.

¡GRACIAS!

**ÍNDICE**

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	6
1.1 Contaminación de suelos	7
1.2 Contaminación de suelos por metales	7
1.3 Contaminación por cadmio y zinc	9
1.3.1 Cadmio (Cd)	12
1.3.2 Zinc (Zn)	13
1.4 Materiales utilizados en los procesos de adsorción	15
1.5 Montmorillonita	17
1.5.1 Características	17
1.5.2 Usos	19
1.6 Clinoptilolita	19
1.6.1 Características	20
1.6.2 Usos	21
1.7 Técnicas de caracterización	21
1.7.1 Difracción de rayos X de polvos (DRXP)	21
1.7.2 Espectroscopia de infrarrojo (IR)	23
1.7.3 Análisis termogravimétrico (TG)	24
1.7.4 Análisis térmico diferencial (DTA)	25
1.8 Adsorción	25
1.8.1 Tipos de adsorción	26
1.8.2 Isotermas de adsorción	26
1.8.3 Cinética de adsorción	28
CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
2.1 Reactivos	31
2.2 Adsorción de Cd ²⁺ y Zn ²⁺ en montmorillonita	31
2.2.1 Homoionización	31
2.2.2 Cinética de adsorción	31



2.2.3	Isoterma de adsorción	32
2.3	Adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} en clinoptilolita	32
2.3.1	Homoionización	32
2.3.2	Cinética de adsorción	32
2.3.3	Isoterma de adsorción	33
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIONES		34
3.1	Cinética de adsorción para el sistema Mont-Cd	35
3.2	Isoterma de adsorción para el sistema Mont-Cd	37
3.3	Cinética de adsorción para el sistema Mont-Zn	39
3.4	Isoterma de adsorción para el sistema Mont-Zn	41
3.5	Cinética de adsorción para el sistema Clin-Cd	43
3.6	Isoterma de adsorción para el sistema Clin-Cd	45
3.7	Cinética de adsorción para el sistema Clin-Zn	47
3.8	Isoterma de adsorción para el sistema Clin-Zn	49
3.9	Discusión sobre los procesos de adsorción	52
3.9.1	Discusión sistema Mont-Cd	53
3.9.2	Discusión sistema Mont-Zn	55
3.9.3	Discusión sistema Clin-Cd	57
3.9.4	Discusión sistema Clin-Zn	59
3.10	Análisis con técnicas de caracterización para montmorillonita	60
3.10.1	Identificación de componentes por DRX para montmorillonita natural	60
3.10.2	DRX Para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd	61
3.10.3	IR para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd	61
3.10.4	TG y DTG para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd	62
3.10.5	DTA para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd	63
3.10.6	DRX para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn	64
3.10.7	IR para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn	65
3.10.8	TG y DTG para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn	66
3.10.9	DTA para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn	67
3.11	Análisis con técnicas de caracterización para Clinoptilolita	68
3.11.1	Identificación de componentes por DRX	68



3.11.2 DRX para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd	69
3.11.3 IR para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd	70
3.11.4 TG y DTG para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd	71
3.11.5 DTA para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd	72
3.11.6 DRX para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn	73
3.11.7 IR para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn	74
3.11.8 TG y DTG para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn	75
3.11.9 DTA para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn	76
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES	78
GLOSARIO DE ABREVIATURAS	82
BIBLIOGRAFÍA	83



Introducción

“Libre, y para mí sagrado, es el derecho de pensar... La educación es fundamental para la felicidad social; es el principio en el que descansan la libertad y el engrandecimiento de los pueblos”.

Benito Juárez (1806-1872). Abogado y presidente mexicano



La calidad de vida del ser humano depende de la calidad de su medio ambiente: suelo, agua y aire, la contaminación de éstos crea una severa preocupación por tratar de revertir los efectos que causa al medio ambiente y a la salud del ser humano (Morton, 2006). Se producen cantidades grandes, difíciles de cuantificar de residuos peligrosos que contaminan los suelos y el agua en México, derivados de varios siglos de actividad minera, la industria química; petroquímica y de refinación del petróleo; accidentes de almacenamiento; transporte y trasvase de sustancias (fugas, derrames, incendios), y la disposición clandestina e incontrolada de residuos (INE, 2005). Como consecuencia se generan espacios donde los contaminantes alcanzan concentraciones que afectan el equilibrio químico, físico y biológico del suelo, lo que da lugar a que la biodiversidad sea cada vez más escasa (Pavón y *col.*, 2000).

Dentro de los contaminantes que se consideran prioritarios en México por su alta toxicidad y persistencia en el ambiente se encuentran compuestos tóxicos atmosféricos, e hidrocarburos poliaromáticos como las dioxinas, furanos, hexaclorobenceno, bifenilos policlorados, plaguicidas organoclorados, plomo, mercurio, cromo, cadmio, níquel, arsénico, zinc (INE, 2005).

Los metales son los contaminantes en mayor proporción en suelos y aguas subterráneas, se encuentran en el 65% de los sitios contaminados (PRC Envir. Manag. Inc., 1997). Están presentes en los minerales o se depositan directamente al suelo por actividades antropogénicas como los lixiviados de rellenos sanitarios; descargas, y drenajes industriales; riego de cultivos con aguas municipales; residuos de la industria minera, y tiraderos de residuos tóxicos clandestinos (González y *col.*, 2005). Los metales al estar disueltos se encuentran en su forma iónica, estado en el que pueden ser absorbidos por las plantas (Ingwersen y Streck, 2005); consumidas a su vez por animales, y éstos por humanos (González y *col.*, 2005). Siendo ésta una de las formas más comunes en que los metales entran en la cadena alimenticia (Puga y *col.*, 2006).

De los metales pesados con una persistencia mayor en el ambiente están el cadmio y el zinc, los cuales forman parte de una amplia gama de contaminantes metálicos tóxicos al medio ambiente y a los seres vivos, principalmente en países industrializados (Barrett y *col.*, 2007; Volke y Velazco, 2002).

El Cadmio es un metal pesado que no participa en procesos biológicos en el ser humano y plantas, es tóxico, se encuentra en la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de



Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, *United States Environmental Protection Agency*). En México las normas oficiales mexicanas NOM-001-ECOL-1996, NOM-052-SEMARNAT-2005, NOM-127-SSA1-1994, NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 clasifican, regulan su uso y niveles de toxicidad. Este metal causa daños aún a bajas concentraciones (Ingwersen y Streck, 2005). En altas concentraciones daña los riñones, provoca la expulsión de proteínas esenciales para el cuerpo; diarrea; dolor de estómago; vómitos severos; posibilidad de infertilidad; daños al sistema nervioso central (Lenntech, 2008). El cadmio que se acumula en los huesos está asociado con la osteomalacia y osteoporosis (Järup, 2002). Cuando se acumula en los riñones y el hígado permanece en el organismo por más de 15 años (Lauwerys y col., 1994)

El zinc es un metal que en altas concentraciones es tóxico, se cataloga como contaminante de manejo prioritario para la USEPA; en México se regula con las normas NOM-001-ECOL-1996 y NOM-127-SSA1-1994. El zinc en niveles traza es esencial para algunas funciones biológicas en seres humanos y plantas (USEPA, 2008; Sinaj y col., 1999). La presencia en exceso de zinc en el organismo humano causa deshidratación; desequilibrio de electrolitos; dolor de estómago; náuseas; vértigo; mala coordinación muscular; úlceras en el estómago; irritación de la piel; anemia, y malformaciones de nacimiento. Por el contrario la ausencia de este metal causa falta de apetito; disminución en la sensibilidad del sabor, y el olor (Veli y Alyüz, 2007; Lenntech, 2008).

El deterioro de la salud humana y ambiental son algunas de las causas que han inducido a desarrollar nuevos proyectos eficaces y de bajo costo, que permitan mejorar la calidad de los suelos y ecosistemas. Trabajos de saneamiento de suelos se realizan en algunos estados de la República Mexicana con la finalidad de ayudar a eliminar los contaminantes; inmovilizarlos, o por lo menos reducir su concentración a niveles menos tóxicos (Puga y col., 2006; González y col., 2005; Morton, 2006; Justin y col., 2001; Navar y Treviño, 1998).

Diversos organismos públicos y privados se enfocan en el desarrollo de soluciones que permitan crear un medio ambiente saludable para los seres vivos. Para lograr este propósito se crean licenciaturas, maestrías, estancias, tesis, y otras actividades que en su conjunto se espera que aporten más tecnología de remediación de suelos y agua (Durand y Durand, 2004).

En remediación de suelos una de las estrategias es aislar o inmovilizan el contaminante, para fines prácticos se hace "*in situ*", se utiliza principalmente como absorbentes arcillas, zeolitas, carbón activado, algunos polímeros, y otros (Gupta y Bhattacharyya, 2008). Las arcillas y



zeolitas son minerales fáciles de obtener y manipular; tienen una adsorción alta y costo bajo (Volke y Velazco, 2002; Babel y Agustiono, 2003), y desde hace tiempo se utilizan como removedores de metales tóxicos en agua, e inmovilizadores en suelos (Gupta y Bhattacharyya, 2008). México cuenta con una gran variedad de minerales arcillosos y zeolíticos. Los yacimientos de zeolita se encuentran en 18 estados del país, los más estudiados, son los de Oaxaca y Sonora (Urbina y *col.*, 2006). Los principales productores de arcillas son los estados de: Durango, Nuevo León, Coahuila de Zaragoza y San Luis Potosí (INEGI, 2007).



Objetivos

Objetivo general

Investigar las propiedades de adsorción de una toba zeolítica de clinoptilolita de la zona de Loagalla, Oaxaca, México. Y una arcilla tipo montmorillonita del estado de Durango, México, modificadas con calcio en la remoción de Cd^{2+} y Zn^{2+} .

Objetivos específicos

Estudiar la adsorción dependiendo del tiempo de Cd^{2+} y Zn^{2+} con Mont-Ca y Clin-Ca.

Estudiar el equilibrio de adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} con Mont-Ca y Clin-Ca.

Estudiar la estabilidad de las estructuras de montmorillonita y clinoptilolita modificadas con calcio, antes y después de los procesos de adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} . Mediante las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (IR), análisis térmicos (DTG, TG y DTA) y difracción de rayos-X (DRX).



Capítulo
1
Antecedentes

"Un libro abierto es un cerebro que habla; cerrado un amigo que espera;
olvidado, un alma que perdona; destruido, un corazón que llora".

Proverbio hindú



1.1 Contaminación de suelos

Las áreas urbanas concentran una gran cantidad de materia y energía que aseguran la producción de una gran cantidad de desechos, estas aglomeraciones humanas se encargan de alterar los componentes que mantienen en equilibrio los ecosistemas (Wei y Yang, 2010; Biasioli y col., 2007).

Los residuos peligrosos en cualquier estado físico, por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, inflamables, tóxicas, biológicos infecciosos, y por su forma de manejo representan un riesgo para el equilibrio ecológico; el ambiente, y la salud de la población en general. Por lo que es necesario determinar los criterios, procedimientos, características, y listados que los identifiquen (NOM-052-SEMARNAT, 2005).

El desarrollo industrial en México registra una creciente y preocupante contaminación ambiental, sobre todo a raíz de varios siglos de actividad minera; desde hace décadas por la intensa explotación petrolera; la industria química; accidentes durante el almacenamiento; transporte, y trasvase de sustancias (fugas, derrames, incendios), y la disposición clandestina e incontrolada de residuos. Se han producido cantidades grandes y difíciles de cuantificar de materiales peligrosos que contribuyen en gran medida a la contaminación de suelos y aguas (Velasco y col., 2004; INE, 2005).

1.2 Contaminación de suelos por metales pesados

Aunque no existe una clara definición de “metal pesado” se hace referencia a su densidad, se definen como aquellos que poseen un peso específico mayor a 5. Los metales se han utilizado por el ser humano durante cientos de años, y en las últimas décadas el desarrollo de actividades económicas de manera no sustentable contribuyen a la emisión de éstos, potencialmente tóxicos (Elberling y col., 2010; Järup, 2003). Bajo ciertas condiciones y concentraciones tienen efectos nocivos a la salud de la población; afectan el equilibrio ecológico; suelos; agua, y aire (NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004). Las propiedades y componentes de los suelos juegan un importante papel, sobre todo el contenido de arcilla coloidal; materia orgánica, y la capacidad de intercambio catiónico; esenciales en la dinámica de los metales pesados (Estévez y col., 2000). México cuenta con normas que establecen los criterios para fijar los límites máximos permisibles de contaminantes en suelos y aguas (NOM-CRP-001-ECOL-1993, NOM-147-SEMARNATSSA1-2004, NOM-001-ECOL-1996).



El origen de los metales en el ambiente se dividen en dos categorías principales: antropogénico y natural (Szyzewski y *col.*, 2009). Los metales pueden ser depositados en suelos por actividades industriales; lixiviados de rellenos sanitarios; depósito de lodos; regado de cultivos con aguas residuales; tráfico vehicular; industrias que utilizan tratamientos electrolíticos; galvanoplastia; recubrimientos; minería; plantas nucleares; manufactura de plásticos; pigmentos; biosólidos, y petróleo (Peckenham y *col.*, 2008; Chun y Ruey-Shin, 2007; Blázquez y *col.*, 2005; González y *col.*, 2005). La agricultura intensiva es una de las actividades humanas que tienen mayor repercusión en la contaminación del suelo por metales pesados, con el empleo de fertilizantes y plaguicidas de forma prolongada (Elberling y *col.*, 2010; Bernal, 2004).

El impacto ambiental de los metales depende de su capacidad para formar complejos con la materia orgánica e inorgánica del suelo y agua; de las condiciones fisicoquímicas, y biológicas. Dentro de éstas están la adsorción y transporte de metales por difusión y dispersión. Los metales cambian su estado de oxidación, en el caso de suelos cultivables llega a afectar su fertilidad y pérdida total de la producción (Dong y *col.*, 2010; Antoniadis y *col.*, 2007; Velasco y *col.*, 2004; Wong, 2003). Los iones metálicos existen en su forma libre o hidratada y su actividad determina la cantidad de adsorción en plantas (Bose y *col.*, 2008; Khoshgoftarmanesh y *col.*, 2006; Uraguchi y *col.*, 2006; Chan y Hale, 2004). La concentración total de los metales no es un indicador confiable de toxicidad, debido a que se encuentra en diferentes disoluciones, o en diferentes fases sólidas que afectan su biodisponibilidad (Giller y *col.*, 2009; Nolan y *col.*, 2005).

Los metales en cantidades traza como el cobre, manganeso o zinc son esenciales en los seres vivos por su participación en reacciones bioquímicas y en su crecimiento. Cuando las plantas toman cantidades excesivas de estos metales e incluso otros, son transferidos a la cadena alimenticia donde tienen efectos nocivos para la salud de animales, y humanos (Elberling y *col.*, 2010; Morton, 2006; Sinaj y *col.*, 1999). Se ha encontrado que algunas especies de plantas tienen la capacidad de adsorber, y retener metales pesados, iniciándose recientemente su estudio (Milner y Kochian, 2008; Marques y *col.*, 2007).

Los metales se envían al aire cuando se incineran desechos; composta, y en emisiones de plantas industriales (Smith, 2009; Praagh y Persson, 2008). Se genera contaminación atmosférica en las grandes ciudades, principalmente en los centros de trabajo donde se hacen informes cotidianos de enfermedades de las vías respiratorias (Hudson y *col.*, 2006). En los suelos se depositan con regularidad metales pesados, y la disposición de éstos para



adsorberse en la superficie depende de la fuerza iónica; el tipo de cationes; aniones; materia orgánica; pH, y la disolución del metal. A todo esto se le agregan factores externos como presión, temperatura y la relación suelo/disolución (Szyzewski y *col.*, 2009; Harter y Naidu, 2001).

Actualmente se desarrollan investigaciones con la finalidad de remover, inmovilizar, o por lo menos reducir la cantidad de contaminantes metálicos de los suelos. En México se desarrolla la identificación, y remediación de suelos en algunas zonas urbanas: Valle de Juárez, Chihuahua (Puga y *col.*, 2006; González y *col.*, 2005; Garza y *col.*, 2001); Ciudad de México (Morton, 2006); Valle del Mezquital, Hidalgo (Justin y *col.*, 2001; González y De la Isla, 2001), y Monterrey, Nuevo León (Navar y Treviño, 1998).

1.3 Contaminación por cadmio y zinc

El cadmio se encuentra en forma natural en algunos tipos de terrenos y rocas, minerales de carbón, abonos minerales (CDC, 2005), es componente principal en minerales de zinc, plomo y cobre (Arámbula y *col.*, 2006; ATSDR, 2008 Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA; Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades, EUA). El cadmio y zinc se consideran contaminantes de manejo y supervisión prioritaria por la USEPA, la lista cuenta con 129 contaminantes (cadmio, 118; zinc 128) (USEPA, 2008). En México la NOM-052-SEMARNAT-2005 regula las características, procedimiento de identificación, clasificación y listado de residuos peligrosos, entre los que se encuentran el cadmio y zinc.

La solubilidad del cadmio y zinc se ha cuantificado. Se evalúa su biodisponibilidad y transporte a través del suelo pasando a su forma catiónica (Cd^{2+} y Zn^{2+}), los cuales entran a la cadena alimenticia (Wei y Yang, 2010; Gray y *col.*, 2004; Palazzo y *col.*, 2003; Collins y *col.*, 2003; Katlett y *col.*, 2002). La biodisponibilidad de los metales cadmio y zinc se gobierna por el fenómeno de adsorción-desorción en la interfase de la disolución coloidal y el suelo (Singh y *col.*, 2006). Su solubilidad y toxicidad se limitan por la formación del sulfuro de los metales (Barrett and McBride, 2007). La fijación de los iones cadmio y zinc es mayor en suelos con elevados contenidos de materia orgánica; textura más fina, y mayor capacidad de intercambio catiónico. La presencia de zinc favorece el movimiento, y disponibilidad del cadmio (Smith, 2009; Estévez y *col.*, 2000), el cual se considera como el catión con mayor movilidad en el suelo (Antoniadis y *col.*, 2007; Pueyo y *col.*, 2003).



El cadmio se obtiene en forma de vapor cuando se incineran los minerales de zinc. En algunas ocasiones está unido a pequeñas partículas en el aire, en esta forma no presenta olor o sabor reconocible. Las principales fuentes de generación y utilización de cadmio son la galvanoplastia e industria de recubrimientos metálicos, las cuales representan el 33% del total utilizado en el mundo. La industria de la galvanoplastia, en la Ciudad de México, abarca la zona metropolitana, genera concentraciones de cadmio de $82,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y de $48\text{-}240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en las tinas de enjuague (Pavón y col., 2000). Se utiliza en la industria de las baterías (níquel-cadmio); electroplatinados de acero; fundición de hierro; pigmentos; pinturas; estabilizadores de plásticos; piezas electrónicas, y ópticas; soldaduras suaves; soldaduras para aluminio; endurecedores para cobre; catálisis; manufactura de aleaciones; reactivos químicos y/o intermediarios, y fertilizantes. Muchas de las sales de cadmio, especialmente los óxidos y los antranilatos se usan como antihelmínticos para porcinos y aves de corral (OSHA, 2008; Malekzadeh, y col., 2007; CDC, 2005; The Merck Index, 2001; USEPA, 2000). Otros usos incluyen fungicidas, y productos químicos para fotografía y procesos de estampado (Pavón y col., 2000). En las operaciones de manufactura existen actualmente alternativas y procesos disponibles en la eliminación, y reducción de cadmio (USEPA, 2000).

La industria de galvanoplastia en México indica concentraciones de zinc de $33,800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en los baños de procesos y de $70\text{--}350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en los enjuagues. Se utiliza en la fabricación de láminas de hierro; aleaciones de bronce y latón; plata alemana, y aleaciones especiales de moldeado; como recubrimiento de metales y otros. Se aplica en pinturas; plásticos; productos farmacéuticos y cosméticos; en la industria de generación de energía que maneja carbón a partir de combustibles fósiles, y petróleo (Gupta y Bhattacharyya, 2008). Es utilizado en aparatos eléctricos; en baterías de celda seca; utensilios para el hogar: planchas de impresión; materiales de construcción; forros para carros de ferrocarril; equipo automotor. En química orgánica se usa como agente reductor, en extracción de oro por el proceso cianuro; purificación de grasas para jabones; manufactura de hidrosulfito de sodio; reactivo en química analítica, y otros (The Index Merck, 2001, ATSDR, 2005).

El zinc se encuentra en minerales y rocas, la mayor parte proviene de actividades antropogénicas. Se adhiere al suelo, sedimentos y partículas de polvo en el aire. La OSHA (Por sus siglas en inglés; Occupational Safety and Health Administration, USA, Administración de salud y seguridad laboral de EUA) propone un límite medio de $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ para vapores de cloruro de zinc y $5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ para óxido de zinc (polvo y vapor). Dependiendo del tipo de suelo, algunos compuestos de zinc se movilizan en el agua subterránea, lagos, arroyos, ríos, la mayor



parte permanecen unidos a partículas de suelo, sin disolverse en el agua (The Index Merck, 2001; ATSDR, 2005). Otros metales como aluminio, arsénico, cadmio y mercurio se encuentran coligados con minerales de zinc (Schuwirth y *col.*, 2007).

Las siguientes normas establecen los límites máximos permisibles de cadmio y zinc en aguas de desechos; agua de consumo humano y suelos, con el fin de proteger la salud de las personas y los ecosistemas.

La NOM-CRP-001-ECOL-1993 establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos.

La NOM-001-ECO-1996 establece los máximos permisibles en las descargas de aguas residuales. Tabla 1.1

<i>Metal</i>	<i>Uso público urbano</i>	<i>Aguas costeras (recreación)</i>	<i>Uso en riego agrícola</i>
Cadmio	0.2	0.4	0.1
Zinc	20	20	20

Tabla 1.1 Concentraciones máximas permisibles en la descarga de agua residual. (Concentración en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

La NOM-127-SSA1-1994 establece los máximos permisibles en agua de consumo humano. Tabla 1.2

<i>Metal</i>	<i>Máximo permisible</i>
Cadmio	0.005
Zinc	5.0

Tabla 1.2 Concentraciones máximas permisibles de Zn y Cd en agua de consumo humano (concentración en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

La NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004 establece criterios para determinar la concentración de remediación de suelos contaminados (solo incluye al cadmio). Tabla 1.3

<i>Metal</i>	<i>Uso agrícola/residencial/comercial</i>	<i>Uso industrial</i>
Cadmio	37	450

Tabla 1.3 Concentración de remediación de suelos contaminados (Concentración en $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$).



Las Normas UTS (Universal Treatment Standards, Normas de Tratamiento Universal de EUA) identifican los máximos permisibles de desechos peligrosos. Tabla 1.4

<i>Metal</i>	<i>Aguas residuales</i>	<i>Para todos aquellos que no sean aguas residuales</i>
Cadmio	0.69	0.11
Zinc	2.61	4.3

Tabla 1.4 Concentraciones máximas en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para aguas residuales. (Para suelos se presentan en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ con PECT[⊗])

PECT: Procedimiento de laboratorio que permite determinar la movilidad de los contaminantes de un residuo.

1.3.1 Cadmio (Cd)

El cadmio tiene como símbolo “Cd”, una masa atómica de $112.411 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, su valencia es 2 y pertenece al grupo 12, de la tabla periódica de los elementos. El cadmio es un metal con brillo; maleable de color plateado-blanquecino y en ocasiones azul claro; presenta una estructura de empaque hexagonal cerrada. Se encuentra en la corteza terrestre con una abundancia de 0.1 a 0.2 ppm lo que no representa una fuente de exposición dañina al ambiente ni al ser humano (The Merck Index, 2001; OSHA, 2008). Se oxida lentamente en aire húmedo; CdO reacciona fácilmente con diluciones de ácido nítrico; lentamente con HCl, y no reacciona con los metales alcalinos (The Merck Index, 2001). Se encuentra como óxido de cadmio, cloruro de cadmio, sulfato de cadmio, carbonato de cadmio, sulfuro de cadmio (Greenockita), y en asociación a minerales de zinc (ATSDR, 2008; The Merck Index, 2001). El cadmio no se encuentra en estado libre en la naturaleza, ninguno de sus minerales es una fuente del metal (USEPA, 2000). Su forma comercial se produce en forma de barras, láminas, alambres o polvo granular (The Merck Index, 2001).

La exposición al cadmio se da al ingerir alimentos que lo contienen, regularmente en niveles bajos. Se encuentra en mariscos, hígado y riñones en niveles un poco más elevados (ATSDR, 2008; CDC, 2005). La sobre exposición al cadmio o compuestos de cadmio está asociado a intoxicación aguda, y crónica. Los síntomas por ingestión de sales de cadmio son dolor de cabeza, calambres musculares, vértigo, y convulsiones (The Index Merck, 2001). El cadmio que se acumula se asocia al aumento en enfermedades arteriales periféricas (Navas y col., 2004;



Guallar y *col.*, 2006). Los hombres con varicocele e infertilidad presentan altas concentraciones del metal, principalmente en el plasma seminal (Benoff y *col.*, 2004; Ramlau, 2006). El comité experto en aditivos para alimentos de Estados Unidos (FAO / WHO, Food and Agriculture Organization / World Health Organization; Organización de la Agricultura y Alimentos / Organización Mundial de la Salud) recomienda la ingesta permisible tolerable semanal en un nivel de 7 μg por Kg de peso corporal (Plachy, 2003). En animales el cadmio produce un desbalance en los minerales y la expulsión de elementos esenciales como hierro, molibdeno, boro, cromo y calcio (Phillips y *col.*, 2004). En las plantas el cadmio inhibe actividades esenciales de algunas proteínas, grupos orgánicos, y es un limitante en el crecimiento. El cadmio no se degrada por procesos biológicos, a diferencia de los contaminantes orgánicos (Malekzadeh y *col.*, 2007; Mah y *col.*, 2007).

La principal fuente de intoxicación al inhalar aire contaminado con cadmio se presenta en lugares donde se manufacturan minerales que contienen este metal (Hudson y *col.*, 2005; OSHA, 2008; CDC 2005; ATSDR, 1999). Los síntomas por envenenamiento al aspirar polvo o humo con cadmio son dolor de cabeza, dolores de pecho, tos, y debilidad (The Index Merck, 2001). El humo de cigarrillos duplica la ingesta diaria de cadmio (ATSDR, 2008; CDC, 2005); incluso el tabaco que se mastica contiene este metal, en una concentración más baja que el que se fuma (Rodu B., 2004). Cuando hay inhalación crónica los síntomas aumentan el riesgo a la salud como enfisema pulmonar, bronquitis crónica, anemia, daño a los riñones, osteomalacia u osteoporosis (The Merck Index, 2001; CDC, 2005) al grado de causar la muerte (Gupta y Battacharyya, 2008, 2006).

1.3.2 Zinc (Zn)

El zinc tiene como símbolo “Zn”, una masa atómica de $65.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, su valencia es de 2 y pertenece al grupo 12 de la tabla periódica de los elementos (ATSDR, 2008). Es un metal blanco-azulado. El zinc es estable en aire seco; en aire húmedo se recubre con una capa blanca de carbonato básico de zinc, y al quemarse en aire presenta una flama verde-azulada. Su estructura presenta un empaque hexagonal cerrado distorcionado (ATSDR, 2008). El zinc pierde electrones en sistemas acuosos para formar Zn^{2+} . El H_2SO_4 , HNO_3 o HCl lo atacan; sirve como agente oxidante con Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; con amonio en agua y ácido acético, reacciona de forma lenta, y con los hidróxidos alcalinos forma peróxido de zinc (ZnO_2^{2-}) produce los hidróxidos complejos, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^-$ y otros (The Merck Index, 2001). El zinc no se encuentra libre en la naturaleza y su abundancia es de $70 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$. Sus minerales son la



smithsonita ($ZnCO_3$), esfalerita o blenda de zinc (ZnS), zincita (ZnO), willemita (Zn_2SiO_4), franklinita [$(Zn, Mn, Fe)O$, $(Fe, Mn_2)O_3$], gahnita ($ZnAl_2O_4$) y otros. Comercialmente se produce en lingotes, grumos, láminas, alambres, tiras, barras y otros (ATSDR, 2008; The Merck Index, 2001).

El zinc es un elemento crucial para mantener sanos a los seres vivos, en el crecimiento, desarrollo, y maduración del organismo (USEPA, 2008; ATSDR, 2005; Kiedaisch y *col.*, 2008). El zinc es necesario para las funciones biológicas en concentraciones traza (ATSDR, 2005). Participa en múltiples desarrollos celulares que incluyen el metabolismo; señalización de células; regulación genética, y metabolismo del ADN (Zhou y *col.*, 2008; Young y *col.*, 2008). La ausencia o bajos niveles de este metal causan dermatitis pustulosa, diarrea, alopecia, alteraciones mentales, y problemas de inmunidad celular resultante en infecciones recurrentes. Los síntomas asociados con deficiencia moderada de zinc incluyen retraso del crecimiento; hipogonadismo masculino; cambios en la piel; falta de apetito; letargo mental; retraso en la cicatrización de heridas; cambios neurosensoriales; deterioro de funciones neuropsicológicas; oligospermia; disminución de testosterona en suero entre otros (USEPA, 2008). El zinc en exceso provoca diarrea; vómito; función inmunológica reducida; niveles reducidos de colesterol HDL, y la muerte de los eritrocitos (Kiedaisch y *col.*, 2008); deshidratación; desequilibrio de electrolitos; dolor de estómago; vértigo; mala coordinación muscular; causa úlceras en el estómago; irritación de la piel; anemia, y malformaciones de nacimiento (Veli y Alyüz, 2007; Lenntech, 2008).

Existen pruebas del papel que desempeña el zinc como micronutriente en el mantenimiento de la espermatogénesis y maduración del esperma (Young y *col.*, 2008). Como suplemento ayuda en el tratamiento de diarreas provocadas por el cólera en comunidades rurales (Bhandari y *col.*, 2008; Roy y *col.*, 2008); atenúa la muerte apóptica de las células inducida por la intoxicación aguda con etanol y otros compuestos (Zhou y *col.*, 2008). Se considera un suplemento importante en niños, mujeres embarazadas y ancianos. Neutraliza una variedad de enfermedades infecciosas incluyendo la malaria, e infecciones respiratorias, y ha probado beneficios en la curación de quemaduras (Kiedaisch y *col.*, 2008). El zinc es un micronutriente esencial para el crecimiento de microbios y células; activador de algunas enzimas; mantiene la integridad de las ribosomas, y membranas biológicas. En elevadas concentraciones es inhibidor y/o tóxico en la actividad celular y su crecimiento; la respiración y crecimiento de hongos y esporas; así como de algas y protozoarios. (Babitch y Stotzky, 1978; Hilber y *col.*, 2007). La absorción de zinc en las plantas varía dependiendo de la especie vegetal



(Vandecasteele y col., 2007). El zinc que se acumula en los suelos afecta la actividad microbiana, la fertilidad, las cosechas, y en casos severos los degrada y erosiona (Elberling y col., 2010; Hilber y col., 2007; He y col., 2006). Los sitios con altas concentraciones de zinc a menudo son fitotóxicos para la mayoría de las especies vegetales que en consecuencia presentan pobre crecimiento de sus raíces y reducción en el contenido de clorofila. Este metal se acumula en las células tricótomas, tanto largas como cortas (Giller y col., 2009; Brown y col., 2004; Sarret y col., 2006).

1.4 Materiales utilizados en los procesos de adsorción

El carbón activado es uno de los adsorbentes más populares en la eliminación de metales pesados de aguas residuales, en forma de tela, y variantes oxidadas. El carbón activado es costoso, requiere de agentes acomplejantes para mejorar su rendimiento en la eliminación de materia inorgánica, lo que lo hace poco atractivo para ser utilizado a nivel industrial (Leyva y col., 2004). El quitosán, zeolitas, arcillas, óxidos, cenizas como desecho industrial, se consideran adsorbentes de bajo costo (Babel y Agustiono, 2003). Arcillas tipo montmorillonita modificadas con cationes orgánicos o inorgánicos, se desarrollan con el propósito de aumentar la selectividad de adsorción de ciertos metales pesados (Gupta y Bhattacharyya, 2009; 2008; Cruz y col., 2006; Karamanis y Assimakopoulos, 2007; Saha y col., 2001). Otros minerales adsorbentes son: la vermiculita, palygorskita, sepiolita, turmalina, goetita, piritita y otros (García y col., 1999; Kan y col., 2006; Mustafa y col., 2006; Da Fonseca y col., 2005; Özverdi y Erdem, 2006). En la remoción de contaminantes están las resinas sintéticas, compuestos de antimonio-silicio y otros (Chun y Shin, 2007; Abou-Mesalam, 2003). Las zeolitas se utilizan en la eliminación de metales pesados gracias a su capacidad de intercambio alta, en su forma natural o modificadas (Sprynsky, 2009; Cerjan y col., 2007; Arámbula y col., 2006; Cincotti y col., 2001), incluso se usan en combinación con otros componentes como el cemento portland (Sik y col., 2007). En la tabla 1.5 se presenta el precio de algunos adsorbentes utilizados en la remoción de metales de aguas y suelos contaminados (Bhattacharyya y Gupta, 2008).

<i>Tipo de adsorbente</i>	<i>Precio (\$ EUA / Kg)</i>
Arcilla	0.04-0.12
Carbón activado Comercial (CAC)	20-22
Celulosa esferoidal	1.07
Lignin	0.06



Chitosan	15.43
Zeolitas	0.03-0.12
Clinoptilolita	0.03-0.12
Chabazita	0.03-0.12
Cáscara de coco carbonizada	0.34
Ácido nítrico oxidizado (CAC)	1.37
CAC tipo filtratorb-400	20-22
Perlita	1.5

Tabla 1.5 Adsorbentes comunes y su precio en dólares americanos (EUA)
(Bhattacharyya y Gupta, 2008)

Las arcillas y las zeolitas presentan costos menores comparados con otros adsorbentes, sin tratamiento previo. Las zeolitas ganaron notable interés científico debido a su intercambio iónico preferente por los metales de estroncio y cesio (Sprynskyy, 2009; Babel y Agustiono, 2003).

Las esmectitas, como la montmorillonita, la caolinita y las micas son de los tres tipos de arcillas más comunes, que se emplean en adsorción. La montmorillonita posee la capacidad de intercambio catiónico más alta, y su precio en el mercado es por lo regular 20 veces más barato que el carbón activado (Gupta y Bhattacharyya, 2008; Babel y Agustiono, 2003). De los estudios realizados se describen alguno, como el de Bouchenafa y *col.*, utilizaron montmorillonita modificada con oligómeros de cromo y aluminio para su aplicación como adsorbente de contaminantes metálicos, principalmente cadmio (Bouchenafa y *col.*, 2007). Presencia de ligandos inorgánicos ayudan a promover la adsorción de metales como el Cd^{2+} y Zn^{2+} (Saha y *col.*, 2001). Intercalación en montmorillonita con derivados de oligómeros de zirconio y tetrabutilamonio permiten la eliminación de metales pesados (Gupta y Bhattacharyya, 2006). De estos estudios la interacción arcilla-metal con variación del pH; concentración del ión metálico; cantidad de arcilla; tiempo de agitación, y temperatura, obtuvieron valores positivos en la adsorción para los iones de plomo, níquel, cobalto, cobre, cadmio, zinc (Bhattacharyya y Gupta 2009; 2008; 2007; 2006). Abollino y *col.* estudiaron la adsorción de metales pesados y ligandos orgánicos en columna continua con montmorillonita en su forma sódica, de lo cual mostraron la dependencia en la variación del pH a distintas concentraciones (Abollino y *col.*, 2003). Estudios de adsorción-desorción por Chandra y *col.*, en la retención de metales pesados y cadmio con zeolitas y bentonitas con modificación de la cantidad de adsorbente, pH, y tiempo de agitación (Chandra y *col.*, 2006). Lothenbach y *col.*, con montmorillonita tratada en



remediación de suelos, usaron aluminio como aglutinante en la inmovilización de cadmio (Lothenbach y *col.*, 1999). Arámbula y *col.*, estudiaron la interacción de zeolita modificada con sodio – cadmio para describir la cinética y equilibrio de adsorción (Arámbula y *col.*, 2006). Cincotti y *col.*, evaluaron la adsorción de tobas de clinoptilolita en su forma sódica para iones cobre, plomo, cadmio y zinc por el método de columna empacada (Cincotti y *col.*, 2001). Pavón y *col.*, utilizaron clinoptilolita sódica en procesos de intercambio para remover iones metálicos de zinc, cadmio y níquel (Pavón y *col.*, 2000). Faghihian y *col.*, con clinoptilolitas sódicas, realizaron el equilibrio de adsorción para Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} y Ba^{2+} (Faghihian y *col.*, 1999).

En cuanto a la remoción de Zn^{2+} se realizaron estudios en disolución acuosa con ayuda de bentonitas. Veli y Alyüz estudiaron los efectos de pH; cantidad de adsorbente; concentración del metal, y tiempo de agitación en la remoción de Cu^{2+} y Zn^{2+} (Veli y Alyüz, 2007). Kaya y Hakan investigaron la interacción arcilla-metal con bentonita sódica con variación del pH, y concentración inicial del metal (Kaya y Hakan, 2005). Carrasquero evaluó el efecto de temperatura en la adsorción de Zn^{2+} utilizando bentonita sódica en el equilibrio de adsorción, lo que mejoró la capacidad de adsorción con el aumento de temperatura (Carrasquero 2004). Arcilla modificada con hidróxidos de aluminio y zirconio también se han utilizado en la eliminación de zinc (Janssen y *col.*, 2003; Su-Hsia y Ruey-Shin, 2002). Cerjan y *col.*, estudiaron la adsorción de Zn^{2+} con toba de clinoptilolita tratada con Na^+ y Ca^{2+} , sus resultados mostraron que la forma sódica presentó valores mayores de remoción que la cálcica (Cerjan y *col.*, 2007).

1.5 Montmorillonita

La montmorillonita, del grupo de las esmectitas, se descubrió en la localidad de Montmorillon, Vienne, Francia; por Damour y Salvetat en 1847 (Bisbal, 1997). La fórmula base para el grupo denominado de las esmectitas es $(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, con algunas variaciones químicas, conserva una serie de propiedades comunes. Este grupo cuenta con especies dioctaédricas como la motmorillonita, la beidelita, y trioctaédricas como la saponita y la hectorita (Scandinavian Mineral Gallery, 2004).

1.5.1 Características

La estructura de montmorillonita en la figura 1.1 muestra dos hojas tetraédricas de sílice, sus oxígenos apicales apuntan hacia la misma dirección, encerrando una hoja octaédrica de aluminio. Las hojas tetraédricas y octaédricas se combinan de forma que las puntas de los



tetraedros de cada hoja de tetraedros de sílice y los dos planos de OH⁻ de la hoja octaédrica sean planos comunes (Bouchenafa y *col.*, 2007).

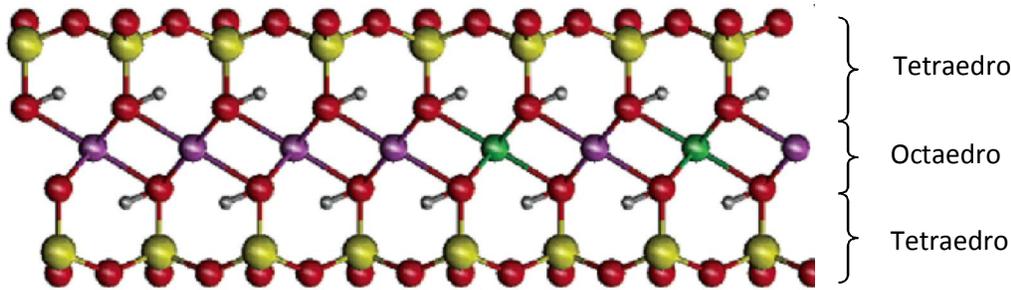


Figura 1.1 Estructura de la montmorillonita (Hensen y Smit, 2002)

Las montmorillonitas presentan sustituciones isomórficas en las hojas tetraédricas y octaédricas, donde el Si⁴⁺ es remplazado por el Al³⁺ y el Al³⁺ es remplazado por el Mg²⁺. Estas sustituciones introducen una carga negativa en las capas tetraédrica y octaédrica, la cuál se neutraliza con iones de metales alcalinos y/o alcalinotérreos (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺) (Bouchenafa y *col.*, 2007; Beermann y Brockamp, 2005).

La montmorillonita es un mineral expansible, la admisión de agua, y cationes de intercambio entre las capas determina un espaciamiento en la dirección “c” en función de la hidratación (Figura 1.2). La estructura de la montmorillonita se describe por sus valores de distancia interlaminar, d_{001} . La montmorillonita intercambiada con calcio, para la fase anhidra, da valores de d_{001} que se encuentran en el intervalo de 9.55 a 9.96 Å; para una etapa de hidratación en 11.19 a 12.45 Å; para dos etapas de hidratación de 15.00 a 15.50 Å, y para tres en 18.00 a 19.0 Å (De Pablo y *col.*, 2007). La montmorillonita con sodio presenta una distancia $d(001)$ para una etapa de hidratación de 12.4 a 12.6 Å, y para dos de 15.4 a 15.6 Å (Bérend y *col.*, 1995).

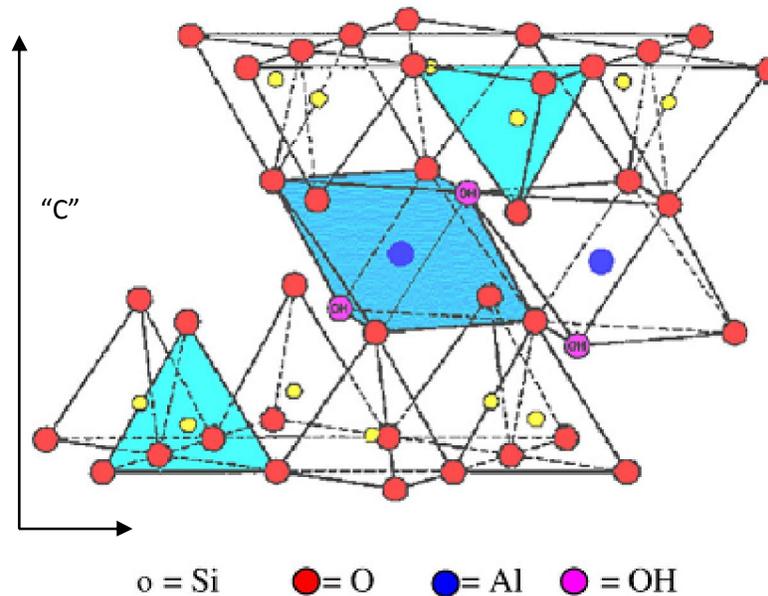


Figura 1.2 Estructura de la montmorillonita (Bhattacharyya y Gupta., 2008)

La montmorillonita como adsorbente se utiliza en su forma natural, o modificada (intercalación, activación ácida, calcinación y otras) para mejorar su selectividad en la adsorción de metales pesados, con el fin de removerlos o inmovilizarlos (Bhattacharyya y Gupta, 2007; 2008; Kwolek y *col.*, 2003; Su-Hsia y Ruey-Shin, 2002).

1.5.2 Usos

La montmorillonita se emplea en los procesos de decoloración de aceites comestibles y purificación de vinos; adsorbente de pesticidas y/o metales pesados en aguas residuales; fundición de metales; catalizadores; (Tuesta y *col.*, 2005); remoción de hidrocarburos aromáticos (Li y *col.*, 2003); purificación de gases y líquidos (Su-Hsia y Ruey-Shin, 2002); compuestos nanoporosos y nanoestructurados (Ng y Mintova, 2008); polímeros reforzados con nanoarcillas; organoarcillas; fabricación de electrodos (Önal and Sarıkaya, 2007), por mencionar algunas aplicaciones.

1.6 Clinoptilolita

La estructura de las zeolitas consiste en armazones tridimensionales de tetraedros de AlO_4^- y SiO_4 , cada átomo de oxígeno se comparte entre dos tetraedros (Erdem y *col.*, 2004). Las cargas negativas que se producen en la estructura son compensadas por las cargas de



cationes como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ . Los cuales se intercambian en disolución por cationes como plomo, cadmio, zinc y magnesio (Erdem y *col.*, 2004; Ockwig y *col.*, 2007).

La fórmula general de la zeolita es $\text{M}_{n/2} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, ($x \geq 2$ en la celda unitaria, “y” es el número de moléculas de agua en los canales y n es la valencia del catión) (Chandra y *col.*, 2006; Ockwig y *col.*, 2007). Aproximadamente 50 zeolitas naturales se han identificado en los últimos 200 años, las más comunes son analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, mordenita, heulandita y filipsita (Coruh, 2008). La zeolita más utilizada en procesos de intercambio iónico es la clinoptilolita (Figura 1.3), nombre propuesto por Schaller en 1923. La clinoptilolita pertenece al grupo de la heulandita (De Barros, 1997); es la zeolita más abundante en el mundo, y se encuentra en grandes depósitos con una pureza alta (Petrus y Guarchol, 2003).

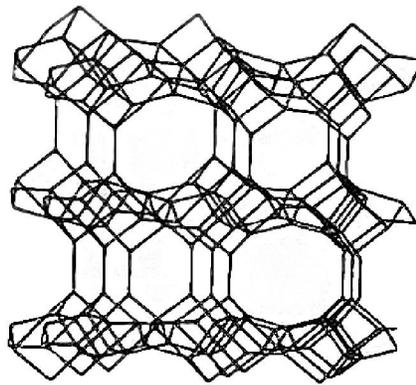


Figura 1.3 Estructura de la clinoptilolita (Sprynskyy y *col.*, 2008)

1.6.1 Características

La clinoptilolita presenta una morfología tabular monoclinica (Parámetros de celda: $a=17.63 \text{ \AA}$, $b=17.91 \text{ \AA}$, $c=7.44 \text{ \AA}$ y $\beta=116.26^\circ$) se conforma por poros en un sistema bidimensional con tres tipos de canales (Figura 1.4). Dos paralelos: el tipo A constituido por anillos de 10 miembros con dimensiones de $7.5 \times 4.3 \text{ \AA}$; B constituido por anillos de 8 miembros con dimensiones de $4.7 \times 3.4 \text{ \AA}$; los anillos A y B se conectan perpendicularmente por el canal C, el cual consta de anillos de 8 miembros, y dimensiones de $4.2 \times 2.7 \text{ \AA}$ (Sprynskyy y *col.*, 2008). Con fórmula general $\text{Na}_6[(\text{AlO}_6)(\text{SiO}_3)] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (Bish D., 2001)

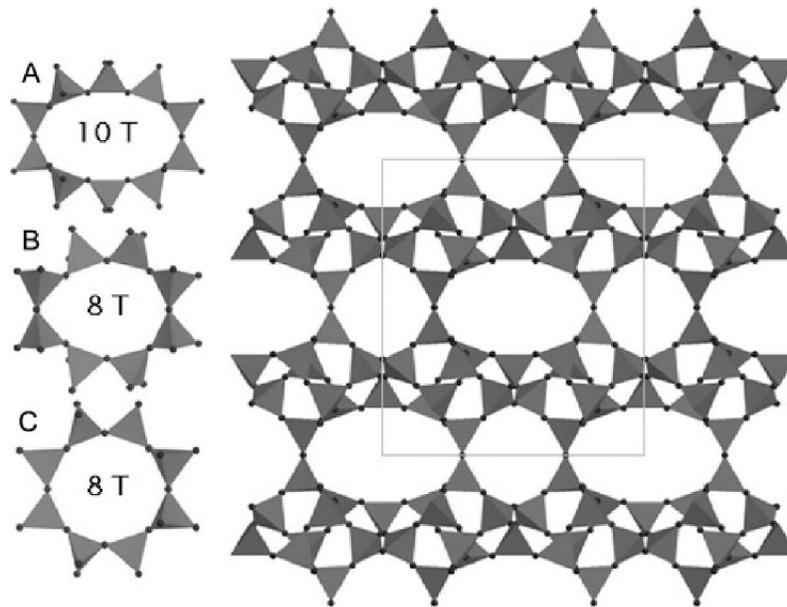


Figura 1.4 Canales de la clinoptilolita (Ockwig y col., 2007)

1.6.2 Usos

La clinoptilolita está presente en la industria petroquímica, el medio ambiente (Calvo y col., 2009; Leyva y col., 2005); en procesos de adsorción de compuestos inorgánicos y orgánicos; en membranas y tamices moleculares (Arámbula y col., 2006; Leyva y col., 2005; García y Pérez, 2003); funciona como barrera en la migración de contaminantes, o aglutinante en los sistemas de solidificación de residuos (Cerjan y col., 2007), y adsorbentes nanoporosos (Ng and Mintova, 2008). En la agricultura se utiliza como fertilizante nitrogenado de lenta liberación (Flores y col., 2007; Leyva y col., 2005), y en aditivo en alimento para animales (Aluwé y col., 2009), entre otros usos.

1.7 Técnicas de caracterización

1.7.1 Difracción de rayos X de polvos (DRXP).

Los rayos X son una radiación cuya longitud de onda oscila entre los 0.02 Å y 100 Å. Los datos que se obtienen por difracción de rayos X de polvos (DRXP) se utilizan en la identificación de fases cristalinas. Cada sustancia tiene un patrón de polvos característico (Tremayne, 2004). DRXP es un método no destructivo, disponible en la mayoría de los laboratorios; se utiliza en



estudios del medio ambiente en la investigación de especiación de metales; comportamiento de adsorbentes y efecto de contaminantes (Dermatas y col., 2007).

El principio del método de polvos cristalinos, se desarrolla cuando un haz monocromático de rayos-X incide en un grupo de planos de la muestra orientados en el ángulo característico de Bragg, θ . El haz se difracta según la ubicación de esos planos. El patrón de difracción se interpreta a través de la ley de Bragg (Figura 1.5).

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:

- λ Longitud de onda
- d Distancia interplanar,
- θ Ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión
- n Número entero, denominado orden de difracción

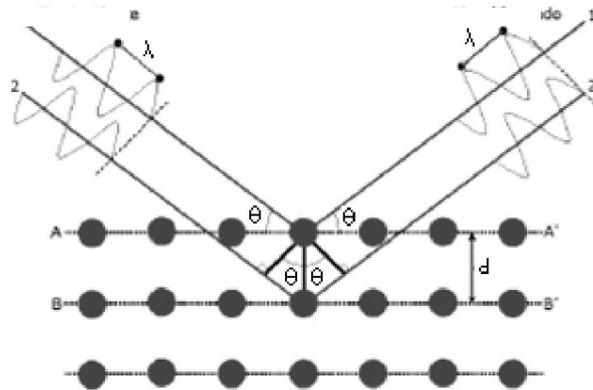


Figura 1.5 Difracción de rayos-X (SCAI, 2011)

Los factores que afectan la calidad de la muestra en los análisis de difracción de polvos son: reactividad de la muestra; dureza y distribución del tamaño de partícula, y elección del patrón interno (Dermatas y col., 2007).

La identificación se realiza a través de la comparación del patrón de rayos-X con los de bases de datos como son los *Archivos de Difracción de Polvos* (PDF, Powder Diffraction File) del *Comité de Estándares de Difracción de Polvos* (JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards), Swarthmore, EUA., de la ASTM. Algunas aplicaciones de DRXP se muestran en la tabla 1.6 (Kellner y Wildmer, 2004; American Mineralogist Crystal Structure Database, 2011).



Caracterización de materiales por rayos-X	
	Análisis cualitativo de fases
	Análisis cuantitativo de fases
	Perfeccionamiento de los parámetros de celda unitaria
	Estudio de la formación de solución sólida
	Determinación del tamaño de cristal
	Estudios de distorsión de cristales por esfuerzos
	Estudio de transformación de fases
	Determinación de la estructura de un cristal
	Estudio de la reacción de sólidos

Tabla 1.6 Aplicaciones del método difracción de rayos-x de polvos

1.7.2 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

La espectroscopía de infrarrojo (IR) es una técnica útil en el laboratorio químico analítico, de control de calidad o de investigación. Su utilidad radica en el análisis cualitativo y cuantitativo: en la identificación de productos elaborados; en la identificación de materia prima, y en el estudio de estructuras en general. Es una técnica no destructiva, rápida, requiere un mínimo de muestra, y es de bajo costo (Wu y col., 2007; Chen y col., 2002; Malley y col., 2002).

Aunque no existen límites precisos de separación entre las diferentes regiones de la radiación electromagnética: la región del infrarrojo se le considera la zona que comprende las longitudes de onda de 780 – 1, 000, 000 nm, o a los números de onda 13, 333 – 10 cm⁻¹. A su vez la región del infrarrojo se subdivide en: Infrarrojo próximo o cercano, infrarrojo medio o fundamental e infrarrojo lejano (Figura 1.6).

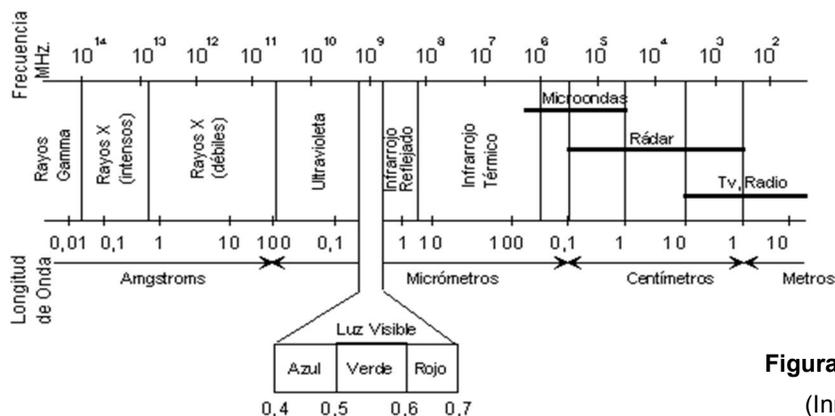


Figura 1.6 Espectro electromagnético (Innova Cad Vision SRL, 2009)

El infrarrojo cercano se encuentra en el intervalo 780 – 2 500 nm ($12\,820 - 14\,000\text{ cm}^{-1}$), es adecuado para detectar enlaces covalentes de átomos ligeros como el C, N, P, y enlaces como los de C-H, N-H, S-H, C=O, y O-H (Chen y col., 2002; Guerrero y col., 2007; Malley y col., 2007). El IR medio cuenta con vibraciones en la región de espectro de 2 500 a 25 000 nm ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$), es sensible a los grupos que contienen protones y átomos pesados como en los grupos Si-O, Al-O, y Fe-O de los minerales (Janik y col., 2007; Wu y col., 2007). Las sustancias identificadas por espectroscopía IR presentan características específicas para cada una de ellas (huella digital). El análisis de muestras sólidas utiliza soportes como KBr, KI, o CsBr grado espectroscópico (Kellner y Widmer, 2004).

1.7.3 *Análisis termogravimétrico (TG)*

La ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and calorimetry, ó Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimetría) define al análisis térmico como un grupo de técnicas en la que una propiedad de la muestra es monitoreada en función del tiempo o temperatura, en una atmósfera específica (Kellner y Widmer, 2004).

El análisis termogravimétrico implica una continua y simultánea medición de la pérdida de masa en un intervalo de 25 – 1000 °C, en función del tiempo. Permite determinar la estabilidad térmica de las sustancias; agua libre (humedad); agua ligada (de cristalización); retención de solventes; pureza de una sustancia, punto de ebullición; punto de fusión; calores de transición; calores específicos; flamabilidad, entre otros (Dodd y Tongue, 1987; Haines, 1995).



1.7.4 Análisis térmico diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial es la técnica en la que la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia se monitorea en función del tiempo o la temperatura, cuando la muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera específica (Haines, 1995).



Figura 1.7 Curva típica de DTA (Kellner y col, 2004)

Una curva DTA se obtiene cuando la muestra (S) y una de referencia (R) se calientan de forma uniforme, si un efecto endotérmico tiene lugar, su temperatura T_S sufrirá un retraso con respecto a la temperatura del material de referencia T_R . La diferencia de temperatura $\Delta T = T_S - T_R$ se registra en función de la temperatura T_R , en la práctica es igual a la temperatura del horno. De forma similar, una reacción exotérmica genera una señal, en sentido contrario (Figura 1.7) (Kellner y col, 2004)

1.8 Adsorción

El proceso de adsorción se lleva a cabo cuando un compuesto en fase gaseosa o disuelto (adsorbato) entra en contacto con una superficie sólida (adsorbente), parte del mismo se une a la superficie, forma una o más capas de moléculas asociadas al adsorbente. Las fuerzas de unión de la molécula adsorbida (adsorbato) en la superficie del sólido (adsorbente) pueden ser análogas a las fuerzas de atracción de Van der Waals, como las que actúan entre las moléculas de un líquido, o parecidas a las fuerzas de enlace químico, como los que unen los átomos de una molécula (Goldberg y col., 2007; Logan, 2000). La figura 1.8 muestra los procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico.

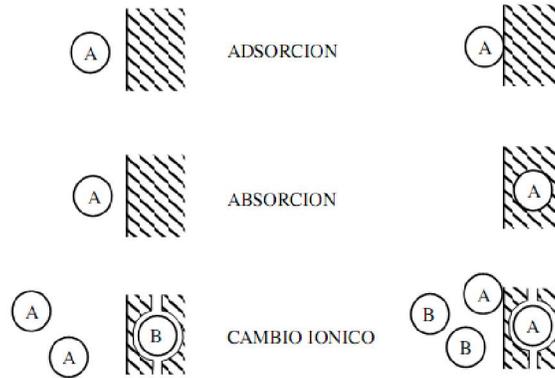


Figura 1.8 Procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico (Logan, 2000).

1.8.1 Tipos de adsorción

Se describen dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción. En la fisisorción, la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta. Otras diferencias son: i) en la fisisorción, el adsorbato se adsorbe formando capas sucesivas (adsorción en multicapas), en la quimisorción debido al enlace químico, la adsorción queda restringida a una capa; ii) el hecho de que en la quimisorción se dé una transformación química, la energía de adsorción alcanza valores similares a las energías de reacción. En la fisisorción la energía es menor, exotérmica y la temperatura de desorción es en general menor que el de las especies quimisorbidas; iii) la transformación química de la especie adsorbida requiere una cierta energía de activación, no necesaria en la fisisorción (Goldberg y *col.*, 2007; García, 2003; Logan, 2000).

1.8.2 Isotermas de adsorción

El equilibrio de adsorción del soluto en coexistencia con las fases sólida y líquida, se expresa matemáticamente con las isotermas de adsorción. Varios modelos expresan los datos experimentales, como el modelo de isoterma de Langmuir (C, Figura 1.9), otros son el de Freundlich y el de coeficiente de distribución, por mencionar algunos (Goldberg y *col.*, 2007).

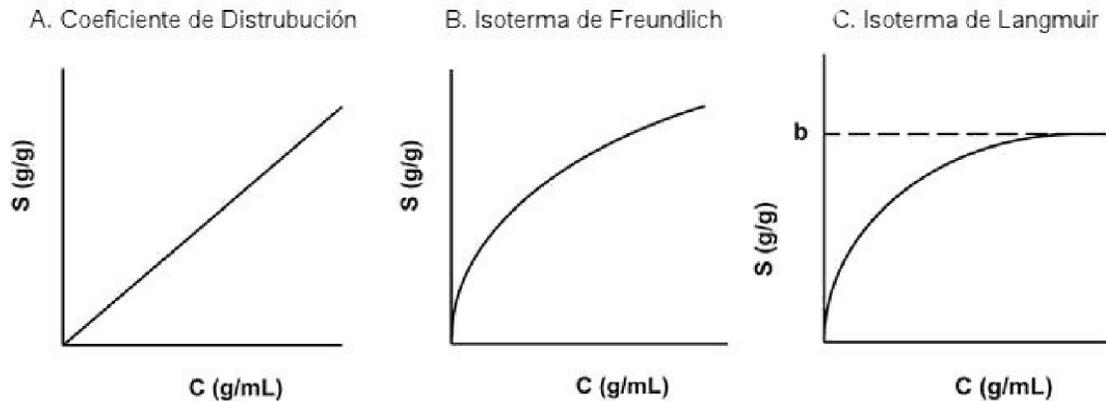


Figura 1.9 Modelos de isothermas de adsorción (Goldberg y col., 2007)

El modelo de Langmuir considera que el proceso de adsorción toma lugar en una superficie compuesta con un número fijo de sitios de adsorción de igual energía (Petrus y Guarchol, 2005).

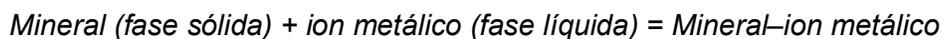
La forma general de la Isotherma de Langmuir es:

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

La forma lineal es:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \left(\frac{1}{Q_m}\right)C_e$$

Donde C_e es la concentración del adsorbato al equilibrio en la fase líquida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_e es la cantidad de adsorbato por cada gramo de adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); b es la constante que representa la fuerza con la que el soluto se une a la superficie ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), y Q_m es la capacidad máxima de adsorción en la capa ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Goldberg y col., 2007; Bhattacharyya y Gupta, 2008; 2007). El coeficiente de equilibrio b determina la dirección del desplazamiento de equilibrio adsorbente–adsorbato:



Valores de b grandes indican que el equilibrio se conduce hacia la derecha, e induce la formación del sistema adsorbente - adsorbato (Bhattacharyya y Gupta, 2008; 2007).



1.8.3 Cinética de adsorción

Con el fin de investigar el mecanismo de adsorción como transporte de masa y procesos de reacción química, modelos cinéticos se utilizan en las pruebas experimentales. Estos modelos incluyen: ecuaciones de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y de Elovich (Ho y McKay, 1998).

La cantidad de adsorbato por gramo de adsorbente en cada tiempo, está determinado por el balance de materia:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V_t}{m_{ads}}$$

Donde q_t es la cantidad de metal adsorbido por cantidad de arcilla al tiempo t ; C_o es la concentración inicial del catión metálico en la fase líquida; C_t es la concentración al tiempo t del catión metálico en la fase líquida; V_t es el volumen de la fase líquida al tiempo t , y m_{ads} es la masa del adsorbente (Bhattacharyya y Gupta, 2007; 2008).

Si la velocidad de adsorción sigue un mecanismo de pseudo segundo orden, la ecuación cinética se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q - q_t)^2$$

Donde q y q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) son la capacidad de adsorción al equilibrio y al tiempo t , respectivamente, y k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de pseudo segundo orden. Para las condiciones a la frontera $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t = q_t$, la forma integrada de la ecuación es:

$$\frac{1}{(q - q_t)} = \frac{1}{q} + k_2 t$$

Su forma lineal:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q} t$$



Donde kq^2 es la velocidad de adsorción inicial cuando $t \rightarrow 0$. La gráfica de t/q_t vs t permite obtener los parámetros k_2 y q_e a partir de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente (Ho y McKay, 1998; Gupta y Battacharyya, 2008, 2007,2006).



Capítulo
2
Desarrollo Experimental

“Vale más saber alguna cosa de todo, que saberlo todo de una sola cosa”.

Blaise Pascal (1623-1662) Científico, filósofo y escritor francés



2.1 Reactivos

- ★ Cloruro de cadmio hemipentahidratado ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), Marca: Sigma Aldrich, P.M = $228.36 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, pureza de 79.5–85 %, reactivo ACS (The American Chemical Society).
- ★ Cloruro de Zinc (ZnCl_2), Marca: J.T. Baker, P.M.= $136.27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, pureza 95%
- ★ Cloruro de calcio (CaCl_2), Marca: Merck, P.M.= $110.98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, pureza 98%

Disoluciones estándar utilizadas en espectroscopía de absorción atómica:

- ★ Estándar de alta pureza, ALDRICH, $1003 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Cd \%P/P}$ en HNO_3
- ★ Estándar Riedel-de Haën, 1 g Zn, zinc como cloruro soluble en agua
- ★ Estándar Riedel-de Haën, 1 g Ca, calcio como cloruro soluble en agua

Los experimentos se desarrollaron a pH constante y natural de las disoluciones frente a los minerales, y a una temperatura de 300 K.

2.2 Adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} en montmorillonita

2.2.1 Homoionización

Montmorillonita se enriquece a su forma cálcica (Mont-Ca), al reaccionar 10 g del mineral con una disolución de Ca^{2+} , 1M, en agitación constante por 3 días. La disolución se sustituyó por una fresca hasta la homoionización completa, cada 24 h. Posteriormente el mineral se separa por centrifugación y lava con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros (método de $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$). El mineral se seca a 60°C , muele, y almacena.

2.2.2 Cinética de adsorción

El estudio de adsorción con respecto al tiempo se desarrolla al reaccionar 1g de Mont-Ca con 80 ml de una disolución de Cd^{2+} 0.1N (Mont-Cd) o con Zn^{2+} (Mont-Zn), en agitación constante durante 180 h. Cada 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 40, 60, 120, y 180 h, se toman alícuotas de 0.25 ml para ser analizadas por EAA. Al final de las 180 h, el mineral se separa al centrifugar y lavar con agua desionizada hasta eliminar cloruros (prueba $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$). El sólido se seca a 60°C por tres días para su análisis por DRX, IR y AT.



2.2.3 *Isoterma de adsorción*

El equilibrio de adsorción se realiza a partir de una mezcla de 25 ml, con una concentración 0.1 N de las siguientes disoluciones: 1) Ca^{2+} y Cd^{2+} , y 2) Ca^{2+} y Zn^{2+} . Con las cuales se preparan las siguientes concentraciones, para cadmio y para zinc, tabla 2.1:

<i>Dilución</i>	<i>Disol. primaria (mL)</i>	<i>Agua (mL)</i>	<i>Conc. (N)</i>
A	19	0	0.05
B	10	10	0.025
C	8	12	0.02
D	6	14	0.015
E	4	16	0.01
F	2	18	0.005
G	1	19	0.0025

Tabla 2.1

Cada disolución reacciona con 0.2 g de arcilla en agitación constante por 48 h, para generar los sistemas Mont-Cd y Mont-Zn. Al concluir el tiempo se separa el mineral centrifugando, los iones metálicos no adsorbidos se determinan por EAA.

2.3 *Adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} en clinoptilolita*

2.3.1 *Homoionización*

Clinoptilolita se modifica a su forma cálcica (Clin-Ca), por reacción de 10 g del mineral con una disolución de Ca^{2+} , 1M, en agitación constante por 3 días. La disolución se sustituye por una fresca, cada 24 h hasta completar la homoionización. El mineral se centrifuga, lava con agua desionizada para eliminar cloruros (prueba $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$); se seca a 60 °C; muele, y almacena.

2.3.2 *Cinética de adsorción*

El estudio de adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} por Clin-Ca con respecto al tiempo, se desarrolla con 1g de mineral en contacto con 80 ml de una disolución 0.1N, de Cd^{2+} o de Zn^{2+} . Ambos sistemas Clin-Cd y Clin-Zn se mantienen en agitación por 180 h. Se toman muestras de 0.25 ml cada 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 40, 60, 120, y 180 h, la concentración de los cationes se determina por EAA.



Al finalizar las 180 h la clinoptilolita se separa, lava con agua desionizada para quitar cloruros (prueba AgNO_3) y se seca a 60°C por tres días para su análisis por DRX, IR y AT.

2.3.3 *Isoterma de adsorción*

Las isotermas de adsorción se realiza a partir de 25 ml de una disolución de Ca^{2+} , 0.1N y de Cd^{2+} , 25 ml, 0.1N, Clin-Cd. De forma similar se prepara el sistema Clin-Zn, a partir de 25 ml de Ca^{2+} , 0.1N y 25 ml de Zn^{2+} , 0.1N. Con estas disoluciones se preparan las concentraciones siguientes, tabla 2.2.

<i>Dilución</i>	<i>Disol. primaria (mL)</i>	<i>Agua (mL)</i>	<i>Conc. (N)</i>
A	19	0	0.05
B	10	10	0.025
C	8	12	0.02
D	6	14	0.015
E	4	16	0.01
F	2	18	0.005
G	1	19	0.0025

Tabla 2.2

Cada disolución reacciona con 0.2 g de toba zeolítica Clin-Cd o Clin-Zn, en agitación constante por 48 h. Al término del tiempo se separa el mineral con centrifugación y la disolución se analiza para Cd^{2+} y Zn^{2+} por EAA.



Capítulo
3
Resultados y Discusiones

“No hay nada repartido de modo más equitativo que la razón:
todo el mundo está convencido de tener suficiente”

René Descartes (1596-1650) Filósofo y matemático francés.



Los parámetros de adsorción cinética y de equilibrio de cationes metálicos de la fase líquida a la sólida considera la reacción estequiométrica entre las dos fases, en donde un equivalente de Ca^{2+} en Mont-Ca y Clin-Ca se reemplaza por un equivalente de Cd^{2+} o de Zn^{2+} en función del tiempo.

3.1. Cinética de adsorción para el sistema Mont-Cd

La reacción de montmorillonita con los cationes Ca^{2+} y Cd^{2+} se representa con la ecuación siguiente:



En donde el subíndice *disol*, se refiere a los cationes presentes en la disolución. A medida que se produce el intercambio la montmorillonita pierde Ca^{2+} mientras se enriquece con Cd^{2+} .

El proceso de adsorción cinético de Cd^{2+} por Mont-Ca en la figura 3.1, muestra una interacción rápida en los primeros 60 min con el 50% de Cd^{2+} adsorbido. A continuación la adsorción disminuye al aproximarse al equilibrio a los 300 min, se retiene el 98% de Cd^{2+} , y el 2% restante se adsorbe de forma lenta hasta la saturación. En esta investigación se establecen 300 min como el tiempo de equilibrio con una concentración, q_e , de Cd^{2+} de $108.25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1.93 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$), a un pH de 6.

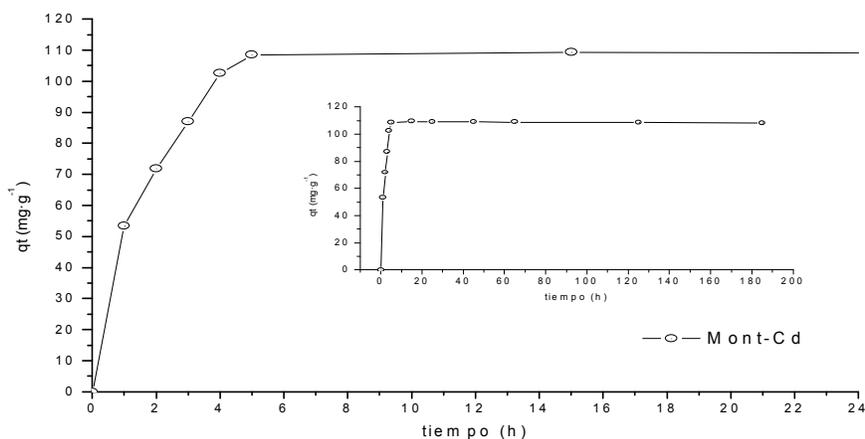


Figura 3.1 Cinética de adsorción de Cd^{2+} con Mont-Ca



El desarrollo de adsorción de Cd^{2+} con Mont-Ca respecto al tiempo, presenta un buen desempeño, es difícil de comparar con trabajos similares, debido a la modificación que le confieren al mineral. Bhattacharyya y Gupta, en su investigación de adsorción de Cd^{2+} con montmorillonita natural y activada con ácido fueron calcinadas a 773 K. Estudiaron las interacciones en función del pH; tiempo de contacto; concentración del ion metálico; cantidad de adsorbente, y temperatura. La adsorción q_e a 240 min fue de $21.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (86.2%) en Mont, y de $23.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (92.2%) en la activada (Bhattacharyya y Gupta, 2007; Gupta y Bhattacharyya, 2008). Estudios paralelos se realizaron con montmorillonita modificada con zirconio y bromuro de tetrabutilamonio (TBA), calcinadas a 773 K y 973 K respectivamente, sin mayor éxito a 300 min con $13.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (55.1%) y $17.63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (70.5%) respectivamente (Gupta y Bhattacharyya, 2006). Dal Bosco y col., estudiaron la adsorción de Cd^{2+} utilizando montmorillonitas (una comercial y una local) natural y modificada con complejos orgánicos, observaron diferencias en la adsorción con la variación del pH, temperatura y concentración inicial. A 298 K la montmorillonita comercial a 60 min mostró una máxima concentración q_e de $1.46 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (49% de adsorbente) y la local una q_e calculada de $2.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Dal Bosco y col., 2006).

El mecanismo de adsorción de Cd^{2+} por Mont-Ca en respuesta al tiempo (figura 3.2), describe el comportamiento cinético con un modelo de pseudo segundo orden y alta linealidad (R^2 de 0.9999). La tabla 3.1, muestra el valor de la constante cinética k_2 y los valores de adsorción al equilibrio experimental q_e y calculada q . Estos últimos demuestran un buen ajuste, lo que comprueba el modelo para la cinética de adsorción.

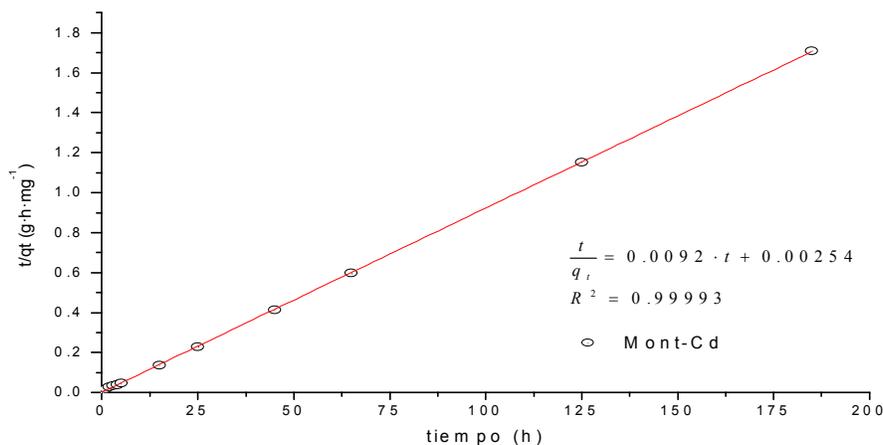


Figura 3.2 Cinética de adsorción de Cd^{2+} en Mont-Ca. Modelo de pseudo segundo orden.



Sistema	q_e (mg·g ⁻¹)	Coeficientes de pseudo segundo orden		
		q (mg·g ⁻¹)	k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
Mont-Cd	108.25	108.70	5.55 x 10 ⁻⁴	0.9999

Tabla 3.1 Concentración al equilibrio experimental q_e , calculado q , constante k_2 y coeficiente de correlación R^2 Mecanismo de pseudo segundo orden en la adsorción Cd²⁺ por Mont-Ca.

Bhattacharyya y Gupta obtienen una cinética de adsorción de Cd²⁺ por Mont con un modelo de pseudo segundo orden, valor de la constante cinética k_2 de 3.1 x 10⁻² g·mg⁻¹·min⁻¹ y una capacidad de adsorción calculada q de 18.1 mg·g⁻¹, con montmorillonita ácida, k_2 de 11.1 x 10⁻² g·mg⁻¹·min⁻¹ y q calculada de 23.4 mg·g⁻¹ (Bhattacharyya y Gupta, 2007). En los sistemas modificados con zirconio y TBA se ajusta, la velocidad a una de pseudo segundo orden con k_2 = 6.1 x 10⁻² g·mg⁻¹·min⁻¹ (q de 11.76 mg·g⁻¹) y k_2 = 3.5 x 10⁻² g·mg⁻¹·min⁻¹ (q de 14.92 mg·g⁻¹), respectivamente (Bhattacharyya y Gupta, 2006). Dal Bosco y col., obtuvieron para su estudio cinético de adsorción de Cd²⁺ con montmorillonitas comercial y local parámetros de pseudo segundo orden con valores de k_2 de 2.01 g·mg⁻¹·min⁻¹ (q de 1.44 mg·g⁻¹) y k_2 de 6.75 g·mg⁻¹·min⁻¹ (q de 2.84 mg·g⁻¹), respectivamente (Dal Bosco y col., 2006).

Los resultados de la cinética de adsorción de Cd²⁺ con Mont-Ca de esta investigación presentan valores mayores que los mostrados en estudios similares (Tabla 3.1). De un 79 a 88% que los obtenidos por Bhattacharyya y Gupta (Bhattacharyya y Gupta, 2006, 2007, 2008) y 99% a los obtenidos por Dal Bosco y col., (Dal Bosco y col., 2006). El mecanismo de adsorción de Cd²⁺ en Mont-Ca se describe por el modelo de pseudo segundo orden de forma adecuada, y está de acuerdo con los resultados de estudios similares (Bhattacharyya y Gupta 2006, 2007, 2008; Dal Bosco y col., 2006).

3.2. *Isoterma de adsorción para el sistema Mont-Cd*

La cantidad de Cd²⁺ que se adsorbe por gramo de arcilla sufre un aumento gradual conforme lo hace la concentración inicial de cadmio (Figura 3.3).

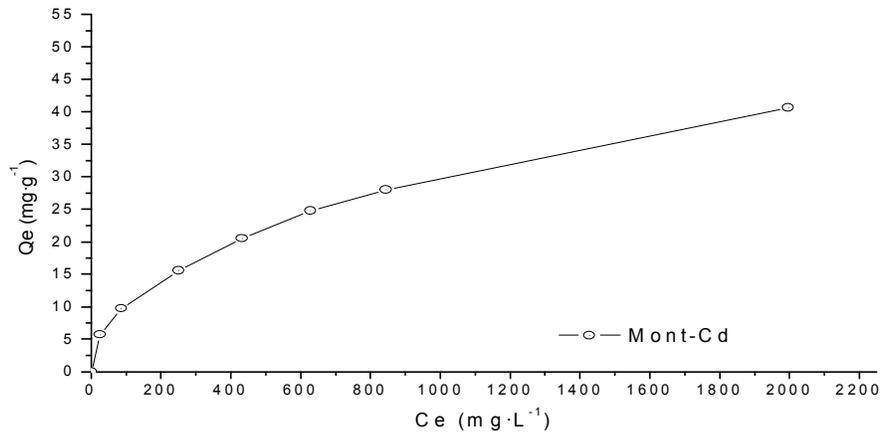


Figura 3.3 Isotherma de equilibrio para la adsorción de Cd²⁺ con Mont-Ca

La adsorción de Cd²⁺ con Mont-Ca, en la figura 3.4, se representa por la parte lineal, que se describe por el modelo de isoterma de Langmuir ($R^2=0.9877$), de forma adecuada. Con una cantidad máxima de intercambio Q_m de 54.35 mg·g⁻¹ (meq·g⁻¹), y constante b que determina la dirección del equilibrio adsorbente-adsorbato con un valor de 1.41×10^{-3} L·mg⁻¹ (Tabla 3.2).

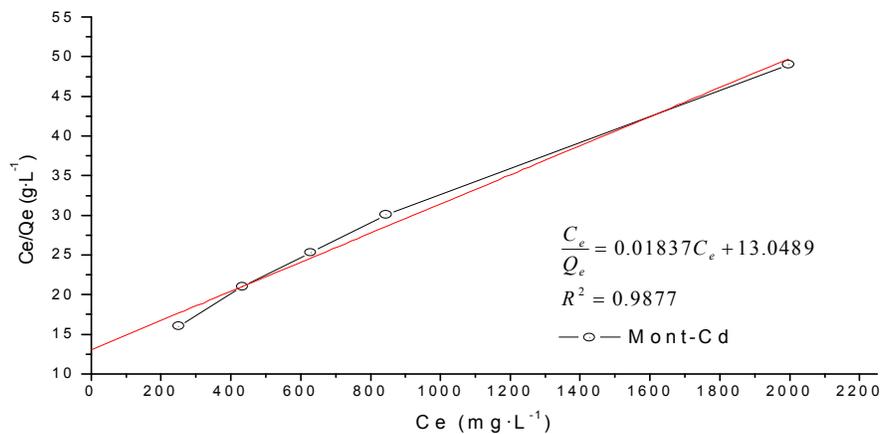


Figura 3.4 Isotherma de Langmuir, adsorción de Cd²⁺ por Mont-Ca

Sistema	Coeficientes de Langmuir	
	Q_m (mg·g ⁻¹)	b (L·mg ⁻¹)
Mont-Cd	54.35	1.41×10^{-3}

Tabla 3.2 Coeficientes de Langmuir para la interacción de Cd²⁺ con Mont-Ca



El comportamiento de la adsorción de cadmio en montmorillonita muestra resultados similares que se evalúan con el modelo de isoterma de Langmuir. Bhattacharyya y Gupta, de sus isotermas de adsorción de Cd^{2+} con Mont muestran una adsorción máxima Q_m de $32.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y constante b de $191.7 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ y para montmorillonita ácida, Q_m de $33.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ con b de $225.4 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, (Bhattacharyya y Gupta, 2007). En sus trabajos con montmorillonita intercalada con óxido de zirconio y tetrabutilamonio las adsorciones máximas de Q_m es de $36.63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, constante b de $26.70 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ y Q_m de $43.47 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $b = 45.20 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente (Gupta y Bhattacharyya, 2006). Dal Bosco y col., obtuvieron parámetros para la isoterma de Langmuir en la adsorción de Cd^{2+} en su montmorillonita comercial, con valores de Q_m de $6.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, y para la constante de equilibrio b de $0.018 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$; y en la local Q_m de $11.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, y b de $0.0598 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ (Dal Bosco y col., 2006).

El comportamiento del equilibrio de adsorción de Cd^{2+} con Mont-Ca de la presente investigación se explica por la isoterma de Langmuir (Tabla 3.2), el valor máximo de adsorción Q_m se compara con los de Bhattacharyya y Gupta, los cuales se observan por arriba de un 20% que para la Mont y un 44 % de la montmorillonita ácida (Gupta y Bhattacharyya, 2006), y de un 79 - 88%, para los valores de Dal Bosco y col., (Dal Bosco y col., 2006).

3.3. Cinética de adsorción para el sistema Mont-Zn

La interacción entre el ion Zn^{2+} y Mont-Ca, se representa por el equilibrio:



El subíndice *disol*, se refiere a disolución. En el intercambio la montmorillonita cálcica se enriquece con Zn^{2+} , y ésta expulsa a ion calcio al líquido.

La adsorción con respecto al tiempo con Zn^{2+} por Mont-Ca en la figura 3.5, muestra una interacción rápida en los primeros 60 min, con remoción del 30%. Una etapa de adsorción lenta alcanza el equilibrio a 600 min, con q_e de $42.64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1.30 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$), y 97% de Zn^{2+} es extraído; el 3% restante se adsorbe de forma lenta hasta la saturación. Por lo que se establecen 600 min como el tiempo de equilibrio. El pH de 5.

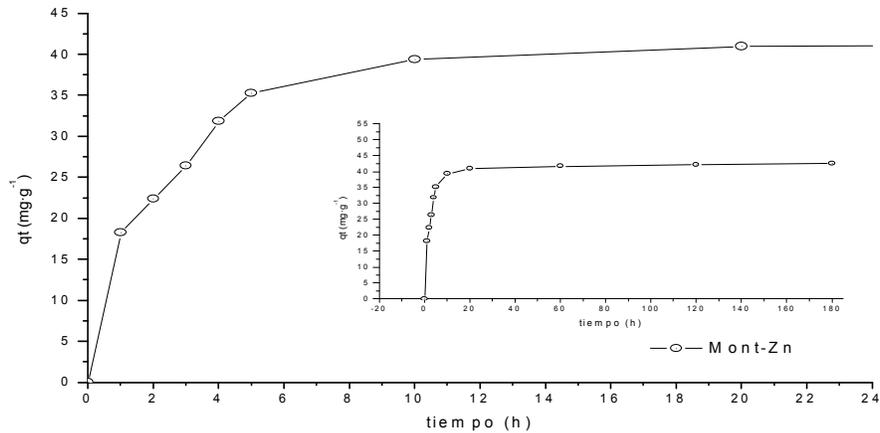


Figura 3.5 Cinética de adsorción de Zn^{2+} con montmorillonita cálcica

Casos similares de adsorción de zinc utilizando bentonita natural y sódica mostraron resultados de adsorción experimental máxima, q_e , de 22 y 57 $mg \cdot g^{-1}$, respectivamente a pH 4 (Kaya y Hakan, 2005).

Los datos de cinética de Zn^{2+} en contacto con Mont-Ca se evaluaron con el modelo de velocidad de pseudo segundo orden. La gráfica en la figura 3.6 describe los datos de forma apropiada, con una linealidad alta en el ajuste, y se representa por un coeficiente de correlación R^2 de 0.9999; valores de constante de pseudo segundo orden k_2 de $1.92 \times 10^{-2} g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$ ($3.20 \times 10^{-4} g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$), y la cantidad de la adsorción calculada q de $42.74 mg \cdot g^{-1}$ ($1.31 meq \cdot g^{-1}$) (Tabla 3.3).

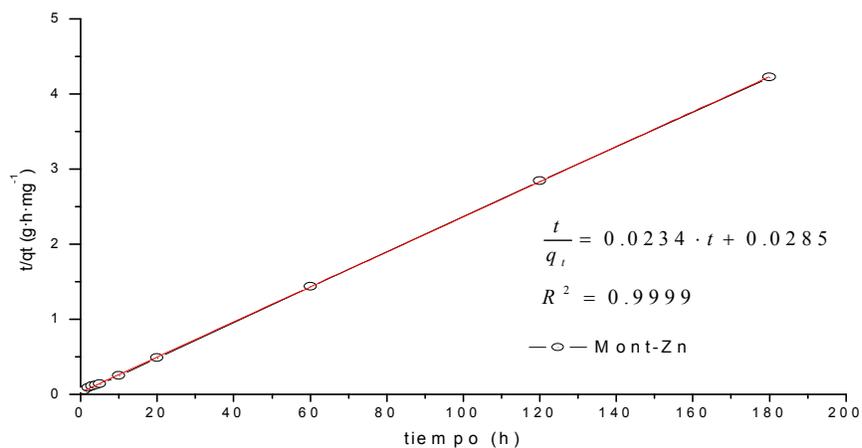


Figura 3.6 Cinética de adsorción de Zn^{2+} con Mont-Ca. Modelo de pseudo segundo orden



Sistema	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Coeficientes de pseudo segundo orden		
		q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
Mont-Zn	42.64	42.74	3.20×10^{-4}	0.9999

Tabla 3.3 Concentración al equilibrio experimental q_e , calculada q , constante k_2 y coeficiente de correlación R^2 , para el modelo de pseudo segundo orden en la adsorción de Zn^{2+} con Mont-Ca.

Veli y Alyüz obtuvieron cinéticas de pseudo segundo orden para describir el comportamiento de adsorción de Zn^{2+} con bentonita sin modificar. Concentraciones iniciales de Zn^{2+} : 20, 100 y 160 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, produjeron adsorciones q de 3.6, 19.6 y 31.6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, a 5 min de contacto, y constantes de pseudo segundo orden k_2 de 2.98×10^{-2} , 9.8×10^{-5} y 1.9×10^{-5} $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente (Veli y Alyüz, 2007).

La presente investigación muestra que el valor de adsorción de Zn^{2+} con Mont-Ca (Tabla 3.3) es mayor en un 26, 54 y 92% que la obtenida por Veli y Alyüz (Veli y Alyüz, 2007). Y se encuentra en un 48% arriba que la bentonita mineral sin modificar de Kaya y Hakan, y un 38% menor que su bentonita sódica (Kaya y Hakan, 2005).

El mecanismo cinético que ajusta los datos de adsorción de zinc en Mont-Ca en esta investigación y en la de los otros autores es la de pseudo segundo orden. Es importante notar como la montmorillonita cuando se modifica con calcio mejora la retención de zinc (Tabla 3.3).

3.4. Isoterma de adsorción para el sistema Mont-Zn

La adsorción de Zn^{2+} por Mont-Ca, muestra como la concentración Q_e aumenta con el incremento de la concentración de Zn^{2+} inicial (Figura 3.7).

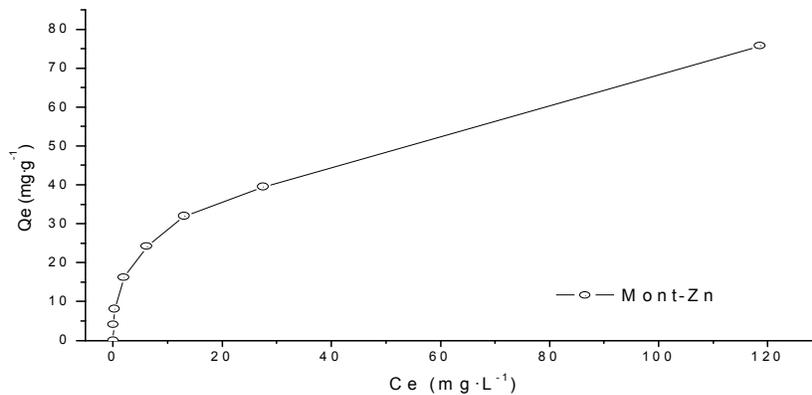


Figura 3.7 Isoterma de adsorción de Zn^{2+} con Mont-Ca



El modelo de la isoterma de Langmuir, Figura 3.8, expresa el proceso de adsorción de Zn^{2+} por Mont-Ca, la cual se representa por la parte lineal que ajusta los datos experimentales de forma conveniente, y se indican por el valor R^2 de 0.9891; la cantidad de adsorción máxima Q_m de $45.45 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1.39 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$), y el coeficiente de equilibrio b de $0.215 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$.

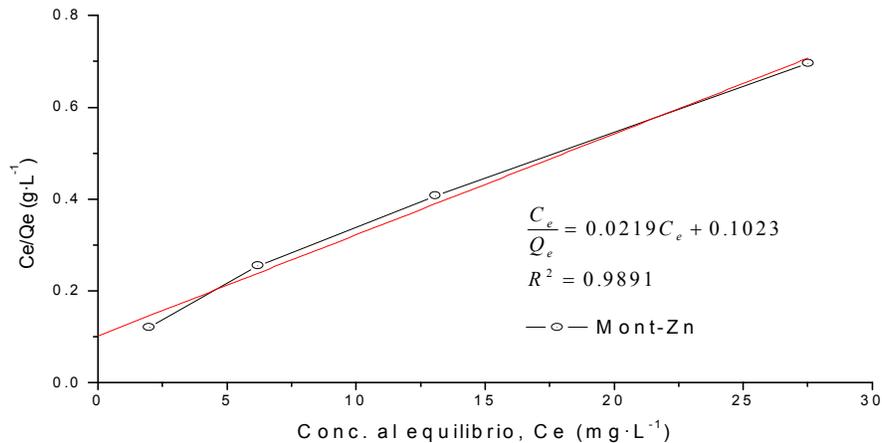


Figura 3.8 Isooterma de Langmuir para la adsorción de Zn^{2+} con Mont-Ca

Sistema	Coeficientes de Langmuir	
	$Q_m \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1})$
Mont-Cd	45.45	0.215

Tabla 3.4 Coeficientes de Langmuir para la interacción de Zn^{2+} con Mont-Ca

Investigaciones similares se desarrollaron con el modelo de Langmuir. En el caso de Carrasquero muestran para la adsorción de Zn^{2+} con montmorillonita sódica a 288, 295, 303 y 310 K, valores de adsorción máxima Q_m de 22.42, 21.01, 26.67 y $32.89 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, y coeficiente b de 0.35, 0.52, 1.05 y $1.13 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$, respectivamente (Carrasquero, 2004). Veli y Alyüz en la adsorción de Zn^{2+} con bentonita presentan una capacidad de adsorción máxima Q_m de $80.64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, y una constante b de $0.67 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ($R^2 = 0.93$) (Veli y Alyüz, 2007). Kubilay y col., obtienen Q_m de $21.97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, y b de $0.069 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ($R^2 = 0.9354$), en la adsorción de Zn^{2+} con bentonita a pH de 5 (Kubilay y col., 2007).

El equilibrio de adsorción de Zn^{2+} con Mont-Ca en el presente estudio se explica con el modelo de isoterma de Langmuir (Tabla 3.4), el desempeño frente a trabajos similares presenta una menor adsorción en un 44% que la bentonita de Veli y Alyüz (Veli y Alyüz, 2007); y de un 28 –



54% mayor que los publicados por Carrasquero (Carrasquero, 2004), y un 54% a los datos de Kubilay y col. (Kubilay y col., 2007).

3.5. Cinética de adsorción para el sistema Clin-Cd

La reacción de Mont-Ca con cadmio se da por el equilibrio:



El subíndice *disol* indica disolución. En el intercambio con cadmio la clinoptilolita, expulsa Ca^{2+} a la disolución.

El proceso de adsorción cinético de Cd^{2+} por Clin-Ca, en la figura 3.9, desarrolla una interacción rápida en los primeros 180 min, con una adsorción del 50% de Cd^{2+} . El proceso continúa de forma lenta conforme se aproxima al equilibrio a los 480 min, con una adsorción del 95% de Cd^{2+} . La cantidad máxima que se adsorbe q_e es de $131.55 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($2.34 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$), a un pH de 6.

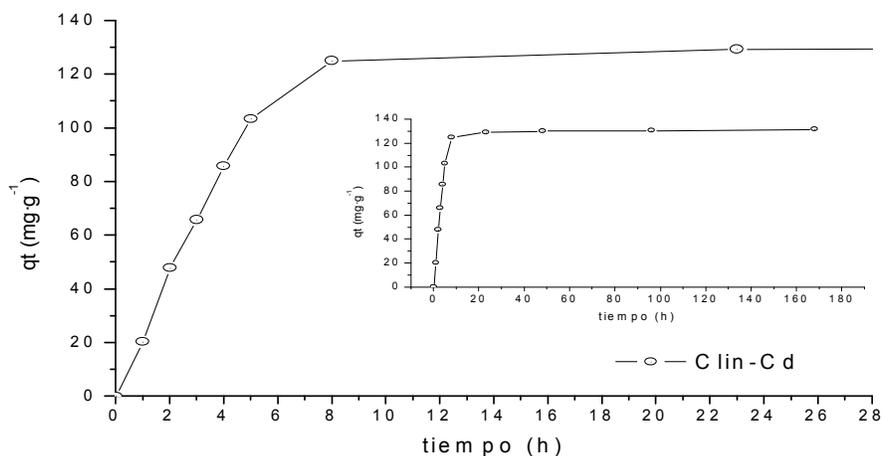


Figura 3.9 Cinética de adsorción de Cd^{2+} con Clin-Ca

De las investigaciones relacionadas con la presente, está la de Cincotti y col., los cuales realizaron la adsorción de Cd^{2+} por el método de columna continua con toba de clinoptilolita natural (20 y 50%) e intercambiada con sodio, obteniendo valores de q_e de $0.06 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($3.37 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), $0.17 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($9.55 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y $0.25 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($14.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), respectivamente (Cincotti y col, 2001). Pavón y col., efectuaron adsorción de Cd^{2+} utilizando clinoptilolita-heulandita en su



forma sódica. A 24 y 48 h de intercambio obtuvieron resultados de q_e de $0.156 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($8.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), la cual aumentó en 93% a 8 días de intercambio a $0.295 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($16.58 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Pavón y col, 2000). Vasylechko y col. estudiaron la interacción de zeolita con toba clinoptilolia pasaron la disolución de Cd^{2+} a través de un reactor con el mineral a flujo controlado. La clinoptilolita se modificó con ácido clorhídrico, nítrico, sulfúrico, amonio y calcinación a 500°C . Las capacidades de adsorción que obtuvieron para cada sistema fueron para clinoptilolita con ácido clorhídrico q_e $7.41 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, ácido nítrico con q_e de $4.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, ácido sulfúrico con q_e de $3.92 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, amonio con q_e de $1.04 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y calcinada a 500°C con q_e de $1.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Vasylechko y col., 2003). Kocaoba y col., en su estudio cinético de adsorción de Cd^{2+} con clinoptilolita sin modificar, variaron la concentración inicial del catión, obtuvieron un valor óptimo (para una concentración inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de q_e de $8.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, a 60 min de agitación y 20°C (Kocaoba y col., 2007). Teutli y col., estudiaron la influencia de Na^+ en la cinética de adsorción de Cd^{2+} por clinoptilolita sódica, consiguieron un valor de adsorción q_e de $0.0891 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($5.007 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) a 48 h y 30°C (Teutli y col., 2009).

Los datos de cinética de remoción del ion cadmio con Clin-Ca se ajustan a la expresión de velocidad de pseudo segundo orden, con un coeficiente de correlación alto ($R^2 = 0.9990$), figura 3.10. La constante de adsorción k_2 con un valor de $3.55 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($5.92 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) y un parámetro cinético q de $133.51 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($2.38 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$). La adsorción experimental q_e es similar a la calculada q (131.55 y $133.51 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), y se corrobora que la ecuación de pseudo segundo orden describe el comportamiento cinético (Tabla 3.5).

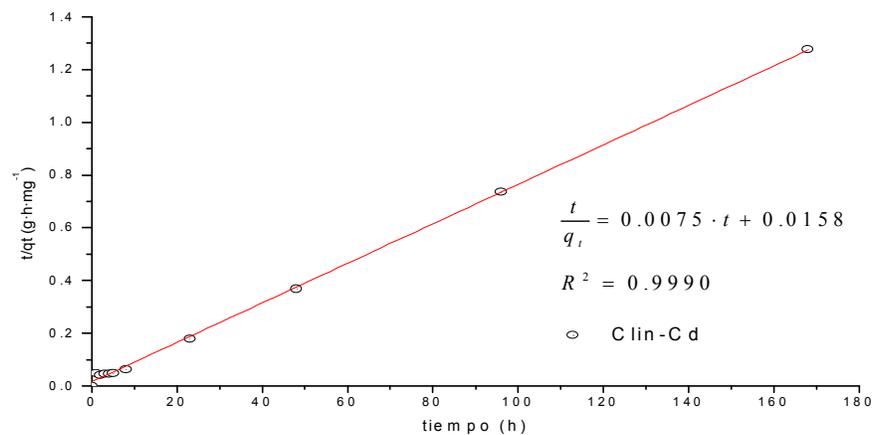


Figura 3.10 Cinética de adsorción de Cd^{2+} con Clin-Ca. Modelo de pseudo segundo orden



Sistema	Ads. experimental q_e ($mg \cdot g^{-1}$)	Coeficientes de pseudo segundo orden		
		q ($mg \cdot g^{-1}$)	k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)	R^2
Clin-Cd	131.55	133.33	5.93×10^{-5}	0.9990

Tabla 3.5 Adsorción experimental q_e , calculada q , constante de pseudo segundo orden k_2 y coeficiente de correlación para mecanismo de pseudo segundo orden del sistema Clin-Cd.

Trabajos similares para la adsorción de cadmio en zeolita, como el de Arámbula y col. en la adsorción de Cd^{2+} con heulandita en su forma sódica a diferentes temperaturas presentaron parámetros cinéticos ajustados al modelo de pseudo segundo orden a 303, 318 y 333 K. Con valor de las constantes k_2 de $5.96 \times 10^{-5} g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$ ($3.58 \times 10^{-3} g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$), $g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$ ($9.387 \times 10^{-3} 1.56 \times 10^{-4} g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) y $5.67 \times 10^{-4} g \cdot mg^{-1} \cdot s^{-1}$ ($3.404 \times 10^{-2} g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) y sus parámetros cinéticos q de 2.768, 2.701 y 2.762 $mg \cdot g^{-1}$ respectivamente (Arámbula y col., 2006). Teutli y col., estudiaron la cinética de adsorción de Cd^{2+} con clinoptilolita en su forma sódica, y mostraron un mecanismo de pseudo segundo orden ($R^2 = 0.993$), constante k_2 de $5.101 g \cdot meq^{-1} \cdot h^{-1}$ ($1.51 \times 10^{-3} g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) y una q de $0.0929 meq \cdot g^{-1}$ ($5.22 mg \cdot g^{-1}$) a $30^\circ C$ (Teutli y col., 2009).

Los resultados en el presente estudio para la adsorción de Cd^{2+} con Clin-Ca muestran valores altos de un 89 a 97% en comparación de Cincotti y col., (Cincotti y col., 2001). De 79 a 93% superior a los datos de Pavón y col., (Pavón y col., 2000). De 94 a 99% mayor a los publicados por Vasylechko y col., (Vasylechko y col., 2003). De 93% más que el de Kocaoba y col., (Kocaoba y col., 2007) y 96% mayor que el trabajo de Teutli y col., (Teutli y col., 2009). El proceso de adsorción cinético se ajusta a un modelo de pseudo segundo orden en todos los casos. Se demuestra que la adsorción de cadmio con Clin-Ca produce una efectividad mayor.

3.6. Isoterma de adsorción para el sistema Clin-Cd

El análisis del equilibrio de adsorción de Cd^{2+} por Clin-Ca se desarrolla de forma regular positiva y cóncava a la concentración del eje, figura 3.11,

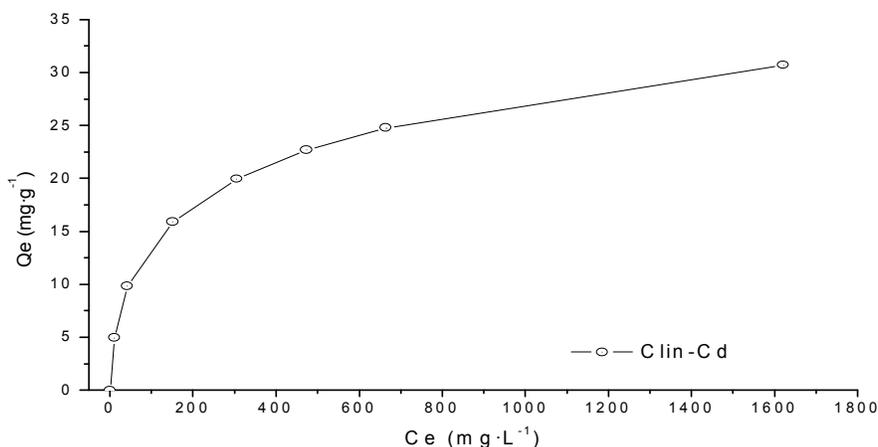


Figura 3.11 Isotherma de adsorción de Cd²⁺ con Clin-Ca

Los datos del equilibrio de adsorción de Cd²⁺ con Clin-Ca se adecúan ($R^2 = 0.9954$) al modelo de la isoterma de Langmuir, figura 3.12. La parte lineal del gráfico permite obtener la capacidad máxima de adsorción Q_m de $34.60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y el coeficiente de equilibrio de adsorción b de $4.49 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$, que determina la dirección del equilibrio adsorbente-adsorbato.

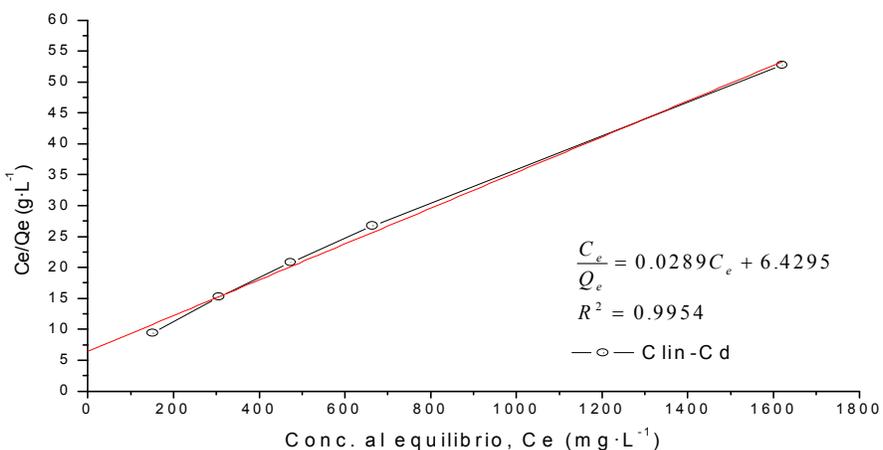


Figura 3.12 Isotherma de Langmuir para la adsorción de Cd²⁺ con Clin-Ca

Sistema	Coeficientes de Langmuir	
	$Q_m \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1})$
Clin-Cd	34.60	4.49×10^{-3}

Tabla 3.6 Coeficientes de Langmuir para la interacción de Cd²⁺ con Clin-Ca



Estudios similares del equilibrio de adsorción de Cd^{2+} como el de Cincotti y *col.*, por el método de columna continua con zeolitas de 20 y 50% de toba clinoptilolita sin modificar y modificada a su forma sódica, muestra que sus datos se ajustaron al modelo de isoterma de Langmuir, con adsorción máxima Q_m de $3.49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y coeficiente de equilibrio b de $0.38 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ($R^2 = 0.9752$) (toba al 20%), Q_m de $9.50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ con b de $0.19 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ($R^2 = 0.9834$) (toba al 50%) y Q_m de $14.30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ con b de $6.68 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ($R^2 = 0.9956$) (toba sódica al 50%) (Cincotti y *col.*, 2001). Castaldi y *col.*, estudiaron la adsorción de Cd^{2+} con toba de clinoptilolita activada a su forma ácida, y obtuvieron valores de adsorción máxima Q_m de $1.16 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($130.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y constante de equilibrio b de $1.89 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ ($1.68 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$) ($R^2 = 0.95$) (Castaldi y *col.*, 2008). Kocaoba y *col.*, realizaron adsorción de Cd^{2+} con clinoptilolita, los datos se acoplaron al modelo de Langmuir, con Q_m de $2.82 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($316.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y b de $4.8 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ($R^2 = 0.99$) (Kocaoba y *col.*, 2007).

En esta investigación los datos del equilibrio de adsorción de Cd^{2+} con Clin-Ca se comportan según el modelo de la isoterma de Langmuir, la cual presenta un buen desempeño (Tabla 3.6). Con valores de adsorción superiores a los presentados por Cincotti y *col.*, entre 59 y 90% (Cincotti y *col.*, 2001); un rendimiento menor comparado en un 43% con los datos de Kocaoba y *col.*, (Kocaoba y *col.*, 2007).

3.7. Cinética de adsorción para el sistema Clin-Zn

La remoción de Zn^{2+} por Clin-Ca, con respecto al tiempo, se muestra en la figura 3.13. En los primeros 180 min el 51% de los cationes se adsorben. A este proceso le sigue uno de adsorción lento, hasta lograr el equilibrio a 480 min, con una extracción del 95% de Zn^{2+} , y un valor de adsorción máximo, q_e , de $56.12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1.72 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$). En esta investigación se establecen 480 min como el tiempo de equilibrio, y un pH de 5.

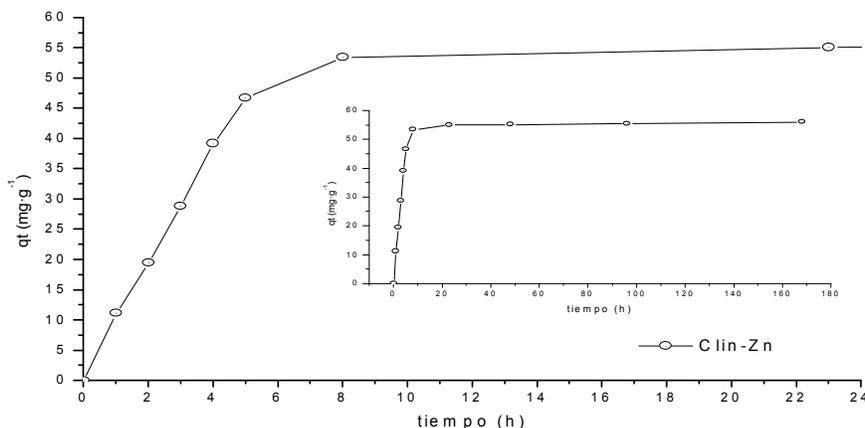


Figura 3.13 Cinética de adsorción de Zn^{2+} con Clin-Ca

Estudios afines de adsorción de Zn^{2+} se desarrollaron, como el de Pavón y *col.* con toba clinoptilolita-heulandita con intercambio de sodio. No realizaron los estudios de cinética. Los valores de adsorción que obtuvieron a 8 y 24 días de 11.67 mg g^{-1} y $15.99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente (Pavón y *col.*, 2000). Oter y Ackay en una toba clinoptilolita-heulandita, lograron una adsorción del 40 % de Zn a 6 h y 25°C , carente del estudio del modelo cinético (Oter y Ackay, 2007). Cincotti y *col.* realizaron trabajos de adsorción de Zn^{2+} por el método de columna continua con zeolitas de 20 y 50% de toba clinoptilolita sin modificar y modificada con Na^+ . Sus resultados muestran una capacidad de de adsorción de $4.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (toba al 20%) y $8.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (toba al 50%, modificada con Na^+) (Cincotti y *col.*, 2001).

En la determinación de la velocidad de adsorción de Zn^{2+} con Clin-Ca, el desarrollo cinético sigue el modelo de pseudo segundo orden. La gráfica en la figura 3.14, muestra una alta linealidad ($R^2 = 0.9993$), y se demuestra un ajuste apropiado de los datos. Los valores de la constante de velocidad k_2 de $9.5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($1.58 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), y los valores experimental y calculado para la adsorción se aprecian en la tabla 3.7.

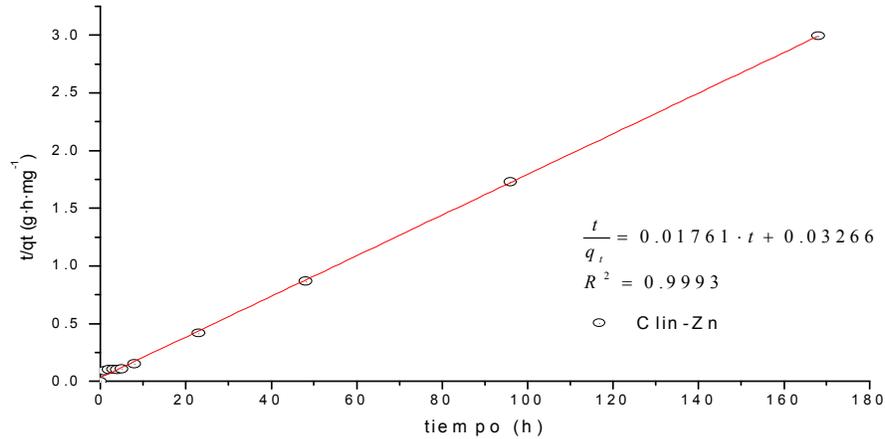


Figura 3.14 Cinética de adsorción de Zn²⁺ con Clin-Ca. Modelo de pseudo segundo orden

Sistema	Ads. experimental q_e (mg·g ⁻¹)	Coeficientes de pseudo segundo orden		
		q (mg·g ⁻¹)	k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R^2
Clin-Zn	56.12	56.79	1.58 x 10 ⁻⁴	0.9993

Tabla 3.7 Adsorción experimental q_e , calculada q , constante de de pseudo segundo orden k_2 y coeficiente de correlación para mecanismo de pseudo segundo orden del sistema Clin-Zn.

El desempeño de adsorción de Zn²⁺ con Clin-Ca se compara con los valores de adsorción publicados. Clin-Ca demuestra una adsorción mayor en un 72 y 79% que los datos de Pavón y col., (Pavón y col., 2000); un 72% más que los de Oter y Ackay (Oter y Ackay, 2007), y de un 85 y 92% superior a los trabajos de Cincotti y col., (Cincotti y col., 2001).

En la presente investigación se da a conocer por primera vez el efecto de adsorción de Zn²⁺ por clinoptilolita modificada con calcio, con el tiempo de contacto. El mecanismo se describe con el modelo de pseudo segundo orden, según sus parámetros en la tabla 3.7. El resultado presenta una buena retención de Zn²⁺ en el adsorbente Clin-Ca. Sin compararlos por la carencia de estudios relacionados con el desarrollo cinético de zinc con clinoptilolita.

3.8. Isoterma de adsorción para el sistema Clin-Zn

El equilibrio que se da entre la concentración de Zn²⁺ con el adsorbente Clin-Ca se observa en la figura 3.15.

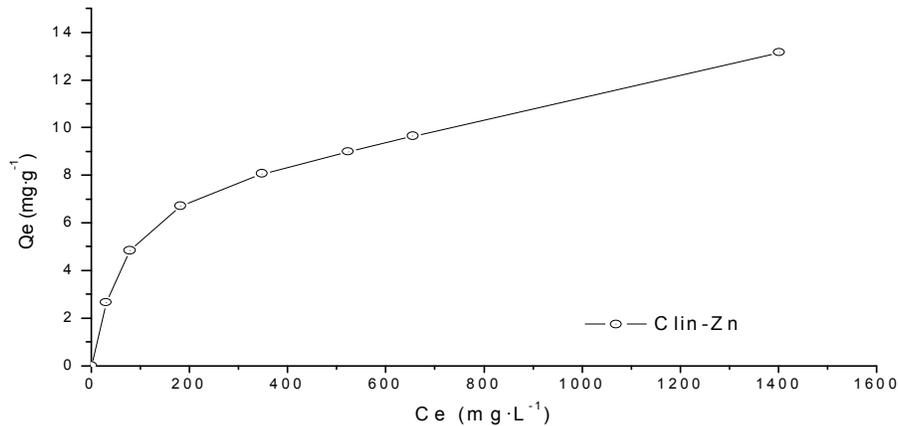


Figura 3.15 Isotermas para la adsorción de Zn²⁺ con Clin-Ca

El equilibrio que se da entre la concentración del ion zinc y el que se intercambia con calcio en Clin-Ca se presenta en la isoterma de adsorción con el modelo de Langmuir, figura 3.16. El comportamiento lineal se define por el parámetro de equilibrio ($R^2 = 0.9959$); el valor de adsorción máxima Q_m de $10.94 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0.335 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$), y el coeficiente de equilibrio b de $9.5 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$, tabla 3.8.

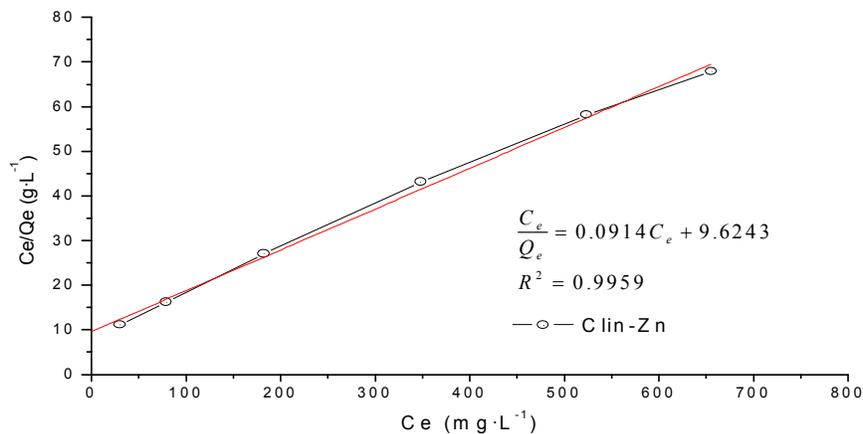


Figura 3.16 Isoterma de Langmuir para la adsorción de Zn²⁺ con Clin-Ca

Sistema	Coeficientes de Langmuir	
	$Q_m \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1})$
Clin-Zn	10.94	9.5×10^{-3}

Tabla 3.8 Coeficientes de Langmuir para la interacción de Zn²⁺ con Clin-Ca



Para demostrar el desarrollo del equilibrio de adsorción se comparan los resultados de esta investigación con publicaciones similares, en todos los casos el equilibrio de adsorción se explica con el modelo de isoterma de Langmuir. Cerjan y *col.*, 2007 utilizaron toba de clinoptilolita, sin modificar y modificada con sodio y calcio a 309 K y pH entre 4 a 5, obtuvieron valores de adsorción en Q_m de $0.707 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($23.12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) para clinoptilolita, $0.783 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($25.60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) para clinoptilolita sódica y $0.659 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($21.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) para Clin-Ca (Cerjan y *col.*, 2007). Cincotti y *col.*, estudiaron el equilibrio de adsorción de Zn^{2+} por el método de columna continua con toba de clinoptilolita al 50% en su forma natural y modificada con sodio. Consiguieron valores de adsorción máxima Q_m de $4.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y coeficiente de equilibrio b de $0.09 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ y Q_m $8.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y b de $0.34 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente (Cincotti y *col.*, 2001). Castaldi y *col.*, investigaron la adsorción de Zn^{2+} con toba de clinoptilolita ácida, y obtuvieron valores de adsorción Q_m de $1.47 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($96.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y constante de equilibrio b de $2.31 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ ($35.34 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$) (Castaldi y *col.*, 2008). Coruh y *col.*, realizaron trabajos de adsorción con una clinoptilolita sin modificar (Clin), modificada con sodio a 20°C , a 70°C y modificada con ácido. Alcanzaron valores de adsorción máxima Q_m para Clin de $21.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y b de $0.01 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ($R^2 = 0.8257$), clinoptilolita sódica a 20°C con Q_m de $20.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y b de $0.04 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ($R^2 = 0.9688$), clinoptilolita sódica a 70°C con Q_m de $22.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y b de $0.15 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ($R^2 = 0.9950$) y clinoptilolita ácida con Q_m de $17.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y b de $0.04 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ($R^2 = 0.9887$) (Coruh y *col.*, 2008). Oter y Ackay estudiaron el equilibrio con clinoptilolita a 20°C para la adsorción de Zn^{2+} , lograron valores de Q_m de $0.252 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($8.24 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y b de $11.283 \text{ L}\cdot\text{meq}^{-1}$ ($0.345 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$) (Oter y Ackay, 2007). Erdem y *col.*, realizaron el equilibrio de adsorción de Zn^{2+} por clinoptilolita a 30°C , y tuvieron valores de adsorción Q_m de $133.85 \text{ mmol}\cdot\text{Kg}^{-1}$ ($8.75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y b de $8.5 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ ($R^2 = 0.9803$) (Erdem y *col.*, 2004).

Los datos de la presente investigación para el equilibrio de adsorción de Zn^{2+} con Clin-Ca según el modelo de isoterma de Langmuir exhibe un buen desempeño (Tabla 3.8), se compara el valor de la concentración de adsorción máxima con los de otras investigaciones, que se encuentra por arriba de un 26 y 59%, de los de Cincotti y *col.*, (Cincotti y *col.*, 2001); mayor en un 20% para el de Erdem y *col.*, (Erdem y *col.*, 2004) y superior en un 25% para el publicado por Oter y Ackay, (Oter y Ackay, 2007). Respecto a los estudios realizados por Cerjan y *col.*, los valores presentados por estos autores son mayores en un 49, 53 y 57% (Cerjan y *col.*, 2007), los de Coruh y *col.*, son superiores en un 39, 47, 48 y 51% que los obtenidos en este



trabajo (Coruh y *col.*, 2008). Castaldi y *col* presentan valores de adsorción mayores en un 89% (Castaldi y *col*, 2008).

3.9. Discusión sobre los procesos de adsorción

El éxito de la adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} con clinoptilolita y montmorillonita modificadas en sus formas cálcicas, incluyen la naturaleza del adsorbente, adsorbato y sus interacciones. El desarrollo de retención en un adsorbente como función del tiempo, muestra un aumento del perfil hasta un valor límite constante. El proceso cinético se desarrolla con experimentos de adsorción a temperatura constante, exhibe dos etapas una rápida remoción seguida por un fase lenta, antes de que el equilibrio se establezca (Gupta y Bhattacharyya, 2006). En esta investigación se observa la rápida adsorción inicial (cantidad de metal adsorbida > 90%) en los primeros 60 min. La superficie limpia inicial permite un área de contacto grande, que se compara con la cantidad de metal, lo que produce una velocidad de adsorción rápida. En la segunda etapa la extensión cubierta aumenta; la fracción del área se reduce, y los iones metálicos compiten entre ellos por los sitios de adsorción. Al disminuir la interacción, la velocidad depende del movimiento de los iones, los cuales se transportan por el bulto en la interface adsorbente-adsorbato. Ésta es lenta, y llega al equilibrio alrededor de 10 h, los iones se adsorben de forma paulatina, en los poros o en el espacio interlaminares de Clin-Ca o Mont-Ca, respectivamente (Gupta y Bhattacharyya, 2006).

La adsorción en montmorillonita se explica a través del principio ácido-base. Los ácidos y bases de Lewis tienden a formar complejos de esfera-externa, su adsorción se da en superficies con exceso de cargas negativas. Estudios con espectroscopía de absorción de rayos-X muestran dos mecanismos responsables de la adsorción, de iones metálicos divalentes por montmorillonita (Dal Bosco y *col* 2006). El primero es el que predomina, se atribuye al intercambio catiónico, el cual se genera por la carga permanente, que resulta de la sustitución isomórfica; localizados en los planos basales (001), los cuales son responsables de la rápida adsorción (Abollino y *col*, 2003). El siguiente paso es lento, se asigna a complejos de superficie interna que se forman en las aristas de la arcilla, por los grupos silanol (Si-OH) y aluminol (Al-OH); producen sitios ácidos de Lewis, que dependen del pH. Figura 3.35 (Dal Bosco y *col*. 2006; Abollino y *col.*, 2003).

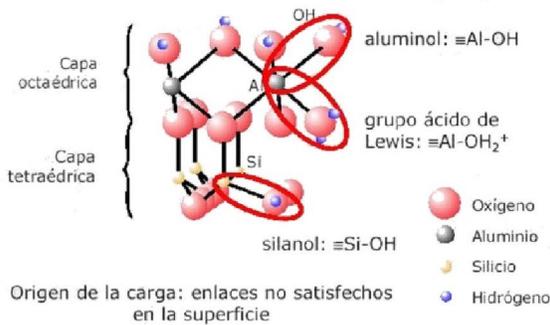


Figura 3.35. Grupos formados en las aristas de la montmorillonita

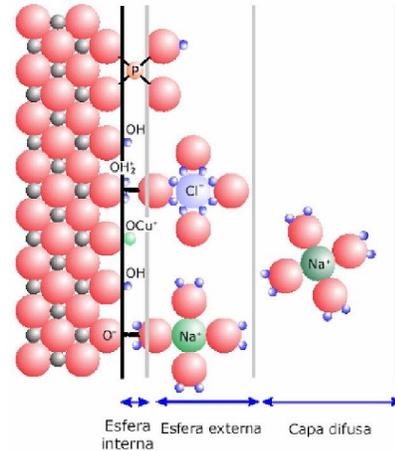


Figura 3.36. Complejos de esfera

3.9.1. Discusión sistema Mont-Cd

La adsorción del ion cadmio en suelos tropicales, se estudió por Appel y *col.* La adsorción de cadmio creció hasta un 36%, con el aumento del pH y del tipo de suelo (Appel y Ma, 2002). El Cd^{2+} es un catión de capa llena ($[Kr] 4d^{10} 5s^2$), favorece las reacciones tipo coulomb, en forma opuesta a las reacciones de superficie interna. La adsorción de Cd^{2+} crece en comparación con otros iones, con el aumento de la CIC. En suelos tropicales ácidos se da una correlación positiva en la remoción de Cd^{2+} y Zn^{2+} (cationes d_{10}). La adsorción de cadmio, también, depende de la densidad de carga superficial, la cual se da en las aristas, y está controlada por la CIC (pH=6.5). Cd^{2+} se adsorbe en sitios de intercambio, sin embargo a pH ~ de 3.7 la cantidad de Cd^{2+} que se adsorbe, excede la CIC, lo que sugiere complejos de esferas interna en superficie. Estos investigadores propusieron que la adsorción de cadmio con respecto al pH se da por mecanismos de adsorción de esferas externas vs internas, figura 3.36 (Appel y Ma, 2002).

El mecanismo en la variación en la cantidad adsorbida con el pH se debe a la competencia entre los iones cadmio y el H_3O^+ por los sitios de adsorción. A un pH bajo, el número de H_3O^+ cubre la superficie; excede a los iones metálicos, y produce una menor adsorción. El oxígeno superficial interactúa con el agua en un medio ácido formando algunos aqua complejos. La superficie se carga; interactúa en forma repulsiva con los iones metálicos; previene que alcancen la superficie, y la adsorción a pH bajo, no es mucha. En un medio alcalino la superficie de la arcilla se carga negativamente, y favorece la adsorción del metal. Cuando el pH



aumenta, más y más H_3O^+ dejan la superficie, se producen sitios disponibles para los iones cadmio y otras especies como $\text{Cd}(\text{OH})^+$ y $\text{Cd}(\text{OH})_2$; los cuales se unen a la superficie de la arcilla por un mecanismo similar a las interacciones de intercambio; complejos de esfera interna, y reacciones de precipitación (Bhattacharyya y Gupta, 2007; Appel y Ma, 2002). Si el pH se vuelve alcalino, la formación de hidróxidos metálicos participan en la adsorción o bien precipitan, lo que produce una remoción alta (aparente) del metal (Gupta y Bhattacharyya, 2008; Kaya y Hakan, 2005). Saha y *col.*, observaron que la adsorción de cadmio en aristas y planos es mayor que en los sitios de intercambio (Saha y *col.*, 2001). Establecieron la posibilidad de formación de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, sin que el sistema esté sobresaturado, y de hydroxycarbonatos complejos en forma de precipitados, por el CO_2 atmosférico a pH alto, dado que el CO_2 no se eliminó del sistema de adsorción (Saha y *col.*, 2001).

Bhattacharyya y Gupta en la adsorción de ion cadmio con montmorillonita saturada con Ca^{2+} y Na^+ , observaron una menor adsorción de cadmio en montmorillonita cálcica que sódica. Establecieron que con el aumento de pH, obtuvieron un valor en la adsorción alto, esto a mecanismos de adsorción/precipitación, con especies Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$ y $\text{Cd}(\text{OH})_2$ como mayores componentes (Bhattacharyya y Gupta, 2008; Álvarez y García, 2003). Dal Bosco y *col.* de forma similar observaron un aumento en la adsorción de iones manganeso y cadmio con montmorillonita. A pH bajo, la concentración de H_3O^+ es alta, esperaban que los sitios interlaminares estuvieran saturados con protones y la superficie de la arcilla con carga positiva. A valores de pH altos, las partículas se vuelven menos positivas (más negativas), la retención sobre los sitios de carga permanente aumenta. Dado que la adsorción sobre los sitios de arista superficial de hidróxidos se favorece en estas condiciones, se forman complejos o precipitados. Lo que explicaron con el aumento que obtuvieron de 2.5 veces para manganeso y 10 veces para cadmio con el aumento del pH. Consideraron que la retención del ion cadmio con un radio iónico mayor que el del manganeso y una menor densidad de carga, estaría afectada por la desprotonación de los grupos superficiales (Dal Bosco y *col.*, 2006).

Los resultados de la presente investigación en el estudio de adsorción de cadmio por Mont-Ca coinciden con varios de estos investigadores (Appel y Ma, 2002; Bhattacharyya y Gupta, 2008; Dal Bosco y *col.*, 2006). El valor máximo para la adsorción es de $1.93 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($108.25 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{g}$), 3 veces mayor (200%) que la CIC de la montmorillonita ($0.64 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$). La figura 3.37, muestra el diagrama para Cd^{2+} en función del pH (simulación realizada con el programa MEDUSA; concentración inicial 0.1N de Cd^{2+}). Se observa la formación de varias especies con el aumento de pH. Por encima de pH 7.3 se encuentran en equilibrio Cd^{2+} y $\text{Cd}(\text{OH})_2$. La



concentración de cadmio iónico disminuye, y da paso a la formación de varias especies como $\text{Cd}(\text{OH})^+$ y $\text{Cd}(\text{OH})_2$, esta última poco soluble. A estos valores de pH se generan sitios con carga negativa en las aristas y planos de los grupos silanol y aluminol, lo que permite una buena adsorción de Cd^{2+} . Estos valores aunados a la adsorción por las sustituciones isomórficas que mantienen al Ca^{2+} en el espacio interlamilar y que se intercambia por Cd^{2+} , dan un aumento en la adsorción. En esta investigación el aumento en el valor de la adsorción de Cd^{2+} en Mont-Ca, se atribuye a la formación de distintas especies, las interacciones de intercambio, los complejos de esfera interna y externa, y a las reacciones de precipitación.

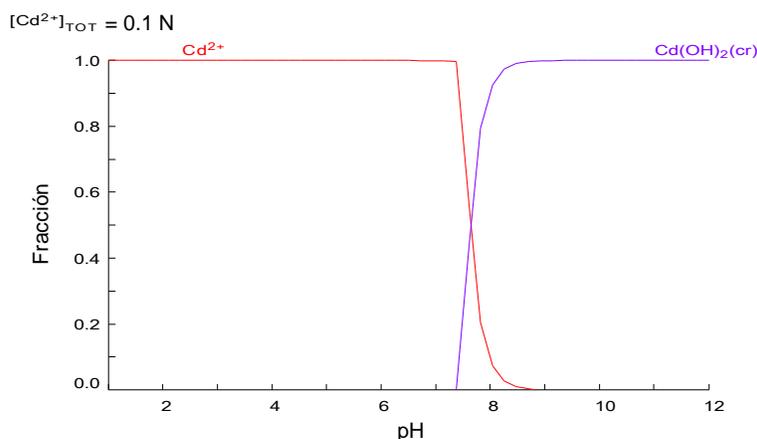


Figura 3.37. Fracción de Cd^{2+} y la especie $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ a diferentes valores de pH concentración 0.1 N

3.9.2. Discusión sistema Mont-Zn

La adsorción de Zn^{2+} con bentonita sódica se ha descrito por un mecanismo en dos etapas. La primera involucra la formación de un complejo de esfera externa (Carrasquero, 2004). En la siguiente se produce un complejo de esfera interna, mediante la liberación de moléculas de agua coordinada. Se observó, también, que el contacto entre el ion sodio y los sitios de adsorción de la bentonita es mayor, debido a que la configuración electrónica del ion zinc es completa ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$) y no presenta energía de estabilización del campo cristalino (Carrasquero, 2004). De la adsorción de Zn^{2+} en bentonita modificada con sodio, se obtuvieron valores 1.5 veces mayores que en bentonita sin modificar, y hasta tres veces mayor que en la adsorción final (Carrasquero, 2004). A valores de pH altos, la arcilla exhibe alta afinidad de adsorción para cationes metálicos como en el caso del zinc, esto porque las superficies con carga negativa atraen cationes metálicos en disolución (Kubilay y *col.*, 2007). La adsorción de



éstos con montmorillonita sódica disminuye a pH bajo (2.5–3.5) (Abollino y *col.*, 2003). El ion hidronio compite con los metales pesados en los sitios de superficie, y los grupos Si-O y Al-O están menos desprotonados, y forman complejos con iones divalentes y trivalentes en solución con dificultad (Abollino y *col.*, 2003; Kubilay y *col.*, 2007). La adsorción en bentonita sódica aumenta rápidamente cuando el pH inicial es 8. Las velocidades más bajas de adsorción de Zn^{2+} se obtienen a pH 3, por el aumento en la competencia por los sitios de adsorción con H_3O^+ y la disolución de Al^{3+} , desde la capa del aluminosilicato (Abollino y *col.*, 2003; Kubilay y *col.*, 2007). Se demostró que el mecanismo básico que gobierna las características de adsorción de bentonitas en un intervalo de pH entre 4 a 7 es: adsorción e intercambio iónico. A estos niveles de pH, los cationes de intercambio se presentan en sitios de compensación (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) que se mudan con Zn^{2+} . Para bentonitas a pH alto, la adsorción tiene un aumento notorio, por la formación de hidróxidos de zinc, del tipo: $Zn(OH)^2-$, $Zn(OH)^3-$ y $Zn(OH)_4^{2-}$. A estos pHs las especies de zinc participan en la adsorción y precipitación sobre la estructura de la bentonita. Desarrollos similares se han observado, como son la adsorción de plomo que crece abruptamente con el aumento de pH entre 5.5 y 7; y cadmio se incrementa rápidamente con el pH entre 7 y 8 (Saha y *col.*, 2001; Kaya y Hakan, 2005; Kubilay y *col.*, 2007; Veli y Alyüz, 2007).

Los resultados de este estudio coinciden con los de algunos investigadores (Pavón y *col.*, 2000; Oter y Ackay, 2007; Cerjan y *col.*, 2007; Coruh y *col.*, 2008). En el presente estudio, la adsorción de zinc con Mont-Ca, desplaza calcio de montmorillonita, esto influye en el aumento de pH, y permite un crecimiento sustancial en el valor de la adsorción de zinc en Mont-Ca. La adsorción de zinc en presencia de calcio interfiere de forma positiva, da un valor de adsorción máximo de $1.30 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($42.64 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{g}$), ~2 veces mayor (103%) que la CIC de la montmorillonita ($0.64 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$). La figura 3.38, muestra el diagrama para Zn^{2+} en función del pH (simulación realizada con el programa MEDUSA, concentración inicial 0.1N de Zn^{2+}). En él se observa la formación de varias especies conforme el pH aumenta. En equilibrio se presentan Zn^{2+} y $ZnOH^+$ y ZnO . En esta investigación el aumento en el valor de la adsorción de Zn^{2+} en Mont-Ca, se atribuye a las interacciones de intercambio, complejos de esfera interna y externa, diversas especies en equilibrio, y reacciones de precipitación.

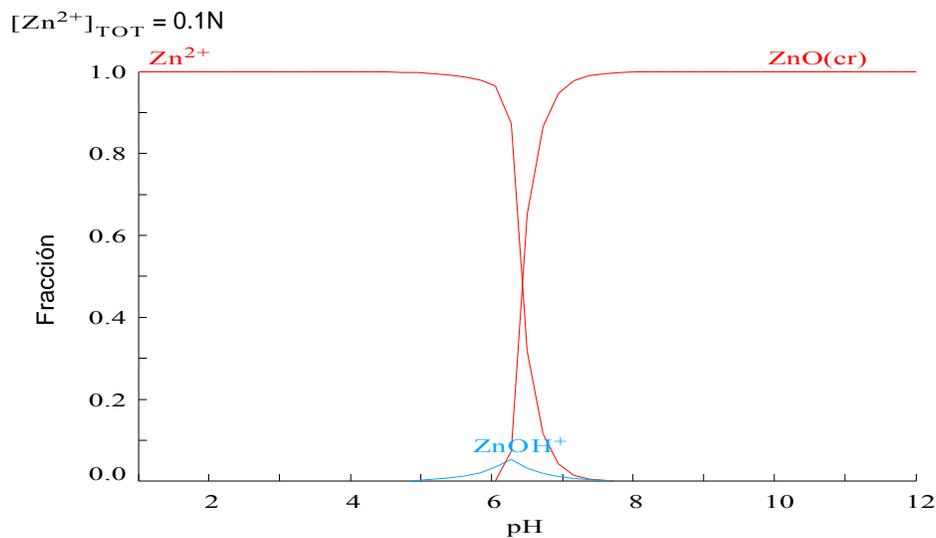


Figura 3.38 Fracción de Cd^{2+} y la especie $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ a diferentes valores de pH concentración 0.1 N

3.9.3. Discusión sistema Clin-Cd

La investigación en el comportamiento de adsorción de ion cadmio con clinoptilolita con respecto al tiempo, muestra una adsorción rápida en la primera etapa, seguida de una lenta y gradual al aproximarse al equilibrio, en donde permanece constante (Kocaoba y *col.*, 2007; Sprynskyy y *col.*, 2006; Arámbula y *col.*, 2006). Se ha observado que la cinética de adsorción está condicionada en primer lugar por la estructura cristalina de clinoptilolita. En la primera etapa la adsorción rápida representa al intercambio iónico en los microporos sobre la superficie microcristalina de los granos de clinoptilolita. Este acceso libre al flujo permite la difusión de los iones de Cd^{2+} a través de los macro y mesoporos, y produce una significativa velocidad. La siguiente etapa, se caracteriza por el intercambio iónico en los microporos dentro de los microcristales separados de clinoptilolita. La desaceleración de intercambio se conecta por un pésimo acceso, así como por una adsorción intensa en comparación con el intercambio en la superficie de los microporos (Sprynskyy y *col.*, 2006). En algunos casos el tratamiento químico en zeolitas duplica y triplica la adsorción de iones metálicos (Gedik y *col.*, 2008; Sprynskyy y *col.*, 2006). La modificación del mineral, se atribuye a la formación de sitios activos internos, externos, y al aumento en la diferencia entre la afinidad de los sitios no participantes, con la de aquellos que están incluidos activamente en la remoción de cadmio (Gedik y *col.*, 2008).



En la adsorción de Cd^{2+} en Mont-Ca se observa la influencia del pH en el proceso, esto sucede de forma similar en Clin-Ca, la adsorción aumenta con el aumento en pH debido a la competencia del ion hidronio. Conforme el pH aumenta la concentración de H_3O^+ disminuye; se permite el crecimiento en la adsorción de cadmio, y se desarrollan formas complejas hidratadas del ion metálico, lo que intensifica la adsorción (Sprynskyy y *col.*, 2006; Vasylechko y *col.*, 2003). De esta forma Sprynskyy y *col.*, implementaron un método de expulsión de metales en función del pH (Sprynskyy y *col.*, 2006). La adsorción de Cd^{2+} muestra una tendencia al aumento rápido cuando el pH se aproxima a 6, lo que limita el proceso. Se observó que la precipitación probable a valores mayores de pH, enmascara los valores efectivos en la adsorción (Kocaoba y *col.*, 2007).

Teutli y *col.*, al adicionar Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ en la adsorción de cadmio con clinoptilolita-Na, obtuvieron una interferencia negativa en la adsorción de cadmio (Teutli y *col.*, 2009). Esto se hizo patente en presencia de calcio, indicaron que la selectividad del ion calcio es mayor que la de otros cationes en esmectita, y se controló por la selectividad de la fase en solución para el catión fuertemente hidratado. La energía de hidratación no fue el único parámetro importante en el proceso de adsorción, de ser así, sodio y amonio lo hubiera resentido más que calcio y magnesio. otras características que consideraron fueron la valencia, el tipo de cationes, y las propiedades de los adsorbentes. Clinoptilolita tiene diferentes preferencias por distintos cationes, debido a su relación Si:Al y densidad de carga estructural altas. Los cationes divalentes con bajas energías de hidratación son particularmente adsorbidos, en comparación con los de alta energía. Concluyeron que calcio interfirió más que magnesio en el proceso de retención de cadmio (Teutli y *col.*, 2009).

Los resultados de la presente investigación para la adsorción de cadmio por clinoptilolita cálcica coinciden con la mayoría de los investigadores (Gedik y *col.*, 2008; Sprynskyy y *col.*, 2006), difiriendo de Teutli y *col.* La adsorción de cadmio en presencia de calcio influye de forma positiva con un valor de adsorción máximo de $2.3 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($131.55 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{g}$), ~2 veces mayor (90%) que la CIC de la clinoptilolita ($1.2 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$). La salida de Ca^{2+} del mineral, influye en el aumento del pH. El diagrama de equilibrio químico de Cd^{2+} (0.1N de Cd^{2+}) en función del pH en la figura 3.37 (simulación realizada con el programa MEDUSA, concentración inicial 0.1N de Cd^{2+}), muestra que a pH mayor a 7.2 las especies en equilibrio podrían ser Cd^{2+} , y $\text{Cd}(\text{OH})_2$; la concentración de cadmio iónico podría disminuir, y la cantidad de formas complejas y de especies poco solubles intensificaría el valor aparente en la adsorción. A estos valores de pH se generan sitios con carga negativa, se forman sitios activos internos y externos, se aumenta la



afinidad de los sitios no participantes, que se adicionan con la de aquellos activos, que permite una buena adsorción de Cd^{2+} .

3.9.4. *Discusión sistema Clin-Zn*

Cerjan y *col.*, estudiaron con toba zeolítica pre tratada con Na^+ y Ca^{2+} , la influencia de la concentración en la adsorción de Zn^{2+} . De sus resultados la forma sódica exhibió la capacidad de intercambio más alta. Estudios de XPS mostraron que los átomos de zinc se localizan en la superficie de los cristales, los cuales se relacionan con el tamaño del radio hidratado del Zn^{2+} , o con el bloqueo de los poros después de los tratamientos químicos, en especial en medio ácido. La acumulación de zinc en la superficie aumentó en la forma modificada con calcio. La recuperación de zeolita con NaCl sugirió que el mecanismo que predominó para zinc es el intercambio iónico. Datos elementales mostraron que un grado sustancial de quimisorción está presente en la adsorción de zinc en zeolita cálcica (Cerjan y *col.*, 2007).

En zeolitas la eficiencia de remoción de iones metálicos en general aumenta cuando el pH de la solución se eleva. La clinoptilolita es altamente selectiva para iones H_3O^+ a altas concentraciones. A pH bajo, los iones H_3O^+ compiten con iones metálicos por los sitios de intercambio. En el caso particular de la remoción de iones zinc por clinoptilolita, se observó que permanece casi sin cambio cuando el pH de la solución aumenta desde 4 a 7. Arriba de pH 7, la eficiencia tiene una tendencia a aumentar, y alcanza el valor más alto a pH 8. Las velocidades de adsorción más bajas para Zn^{2+} se obtuvieron a pH 4 y empiezan a crecer por: la competencia por los sitios de adsorción de H^+ ; la existencia de especies de hidróxidos de zinc, y la disolución de Al^{3+} de las capas de aluminosilicatos. De forma similar que en la adsorción de zinc por montmorillonita se concluyó que el mecanismo que gobierna las características de adsorción de clinoptilolita en intervalos de pH de 6 y 8 es: la adsorción y el intercambio iónico. Estos crecen rápidamente a pH 8, lo cual se atribuye al reemplazo de cationes en los sitios de intercambio (Coruh, 2008).

Los resultados de la presente investigación para la adsorción de zinc por clinoptilolita cálcica muestran que el valor de adsorción de zinc es $1.72 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($56.12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), ~1.4 veces mayor (30%) que la CIC de la clinoptilolita ($1.2 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$). Éste es mayor que los valores obtenidos de estudios de cinéticas de adsorción de otros autores: Pavón y *col.*, con 0.36 y $0.49 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ (11.67 y $15.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Pavón y *col.*, 2000); Oter y Ackay con $0.28 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ($9.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Oter y Ackay, 2007); Cincotti y *col.*, 2001 con 0.14 y $0.25 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ (4.58 y $8.18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Cincotti y *col.*,



2001). El diagrama de equilibrio químico de Zn^{2+} (0.1N de Zn^{2+}) en función del pH en la figura 3.38 (simulación realizada con el programa MEDUSA, concentración inicial 0.1N de Zn^{2+}), muestra que a pH mayor a 7.2 las especies en equilibrio podrían ser Zn^{2+} y $ZnOH^+$ y ZnO . Las cuales se adicionan a otras especies complejas y poco solubles, que intensifican el valor aparente en la adsorción zinc. En esta investigación la buena adsorción de zinc en Clin-Ca se atribuye a las diversas especies en equilibrio, las interacciones de intercambio, reacciones de precipitación y complejos de esfera interna y externa.

3.10. Análisis con técnicas de caracterización para montmorillonita

3.10.1. Identificación de componentes por DRX para montmorillonita natural

El mineral arcilloso (Mont), por difracción de rayos-X, muestra a la montmorillonita (m) como principal componente (>85%) (JCPDS 13-135). En menor proporción cuarzo (q) (JCPDS 11-695), cristobalita (c) (JCPDS 11-695), feldespato (f) e ilita (l) (JCPDS 9-343). La señal d_{001} con valor de 14.71 Å es característica de montmorillonita, la cual indica la transición a dos etapas de hidratación (Hensen y Smit, 2002). La Figura 3.17 despliega el difractograma en un intervalo de 2° a $60^\circ 2\theta$.

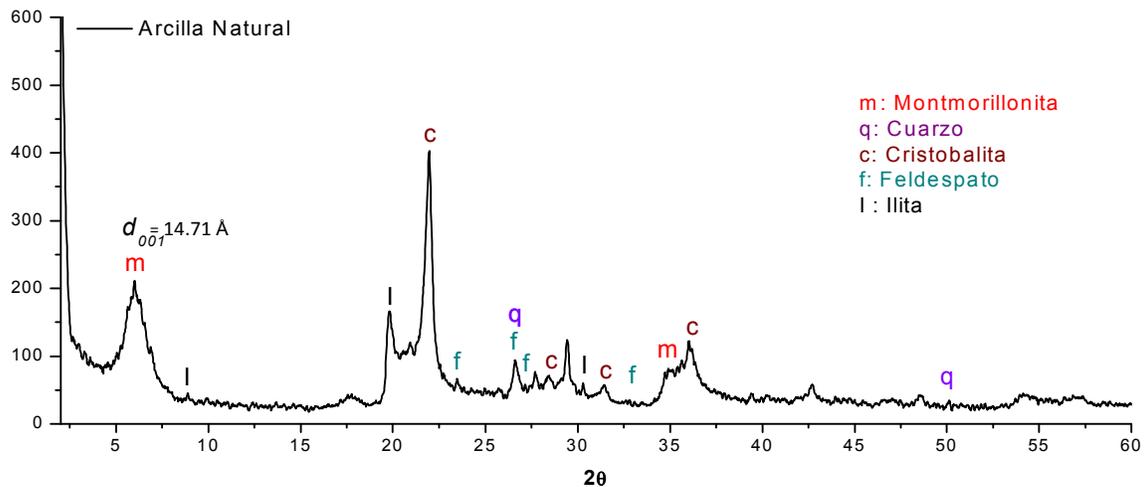


Figura 3.17 Difractograma para arcilla de montmorillonita



3.10.2. DRX para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd

En la figura 3.18 se muestra el difractograma en el intervalo de 5° a 12° de 2θ , con la posición característica d_{001} para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd. Éstas muestran ligeras diferencias en las intensidades y las posiciones de las distancias interplanares. En el caso de Mont la señal, en 14.71 \AA , representa la transición de una a dos etapas de hidratación asociadas a los cationes de compensación (Bérend y col., 1995). La homoionización con calcio, produce una montmorillonita, Mont-Ca, con una señal mejor definida y de mayor intensidad a 15.10 \AA , por el reemplazo de los cationes de intercambio con calcio con dos etapas de hidratación (Chávez y col. 2006; Hensen y Smit, 2002). Mont-Cd sufre una ligera variación a 15.15 \AA y una mayor intensidad asociada a la adsorción de los iones cadmio en Mont-Ca.

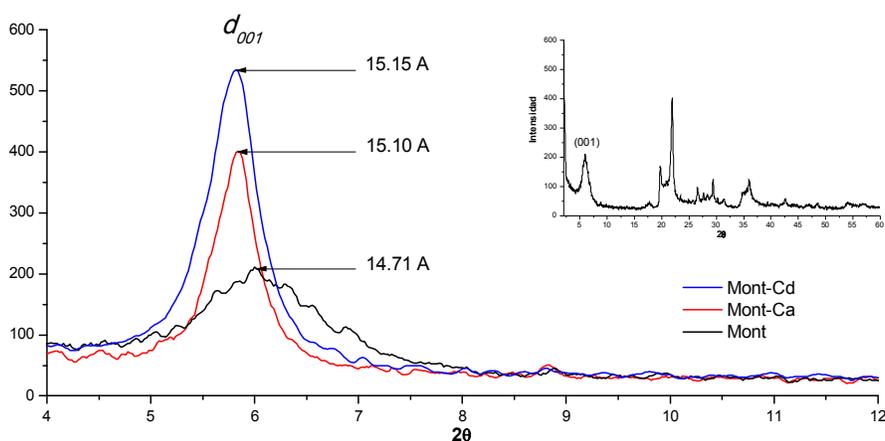


Figura 3.18 Difractograma para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd.

3.10.3. IR para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd

Los espectros de absorción infrarroja se muestran para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd en la figura 3.19. La vibración de flexión del tetraedro Si-O se muestra en la bandas 470 cm^{-1} para Mont y Mont-Cd; de 477 cm^{-1} para Mont-Ca (Bhattacharyya y Gupta., 2007). La vibración de flexión de Si-O-Al se observa para todas las muestras en 520 cm^{-1} (Janik y col., 2007). La vibración de flexión de los grupos OH coordinados en Al-OH se presenta en 918 cm^{-1} para Mont, 920 cm^{-1} para Mont-Ca, y 916 cm^{-1} para Mont-Cd (Dontsova y col., 2004). La banda intensa y ancha se atribuye a las vibraciones de alargamiento de las uniones Si-O, 1038 cm^{-1} (Mont) , 1043 cm^{-1} (Mont-Ca) y 1040 cm^{-1} (Mont-Cd) (Janik y col., 2007; Dontsova y col., 2004). Las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H estructurales se presentan en las bandas 3628 cm^{-1} para Mont



y Mont-Cd, y 3619 cm^{-1} para Mont-Ca (Janik y *col.*, 2007; Dontsova y *col.*, 2004) y la vibración de flexión a 1638 (Mont) , 1635 cm^{-1} (Mont-Ca) y 1638 cm^{-1} (Mont-Cd), para el mismo enlace (Dontsova y *col.*, 2004; Carrera y *col.*, 2003). A 796 cm^{-1} la vibración Si–O se asocia a cuarzo. El grupo C–O indica el contenido de carbonatos, presente en la banda 1428 cm^{-1} para Mont, 1441 cm^{-1} para Mont-Ca y 1430 cm^{-1} Mont-Cd (Dontsova y *col.*, 2004).

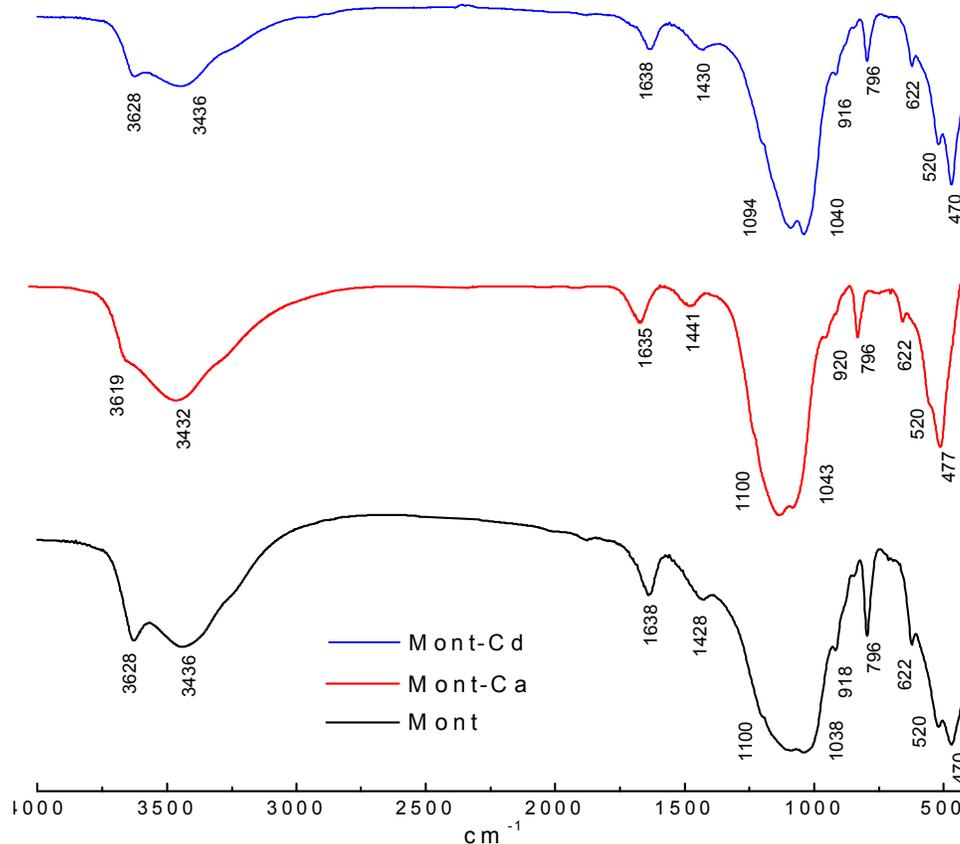


Figura 3.19 Espectros de absorción IR para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd

3.10.4. TG y DTG para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd

Las curvas de TG y DTG, figura 3.20, se presentan para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd en el intervalo de 20 a 800 °C. Para Mont, estas gráficas, muestran dos señales, la primera corresponde al agua adsorbida en la superficie con una disminución en la masa del mineral de 1.87% a una temperatura de 95°C (Dal Bosco, 2006; Carrera y *col.*, 2003); la segunda asociada al agua coordinada a los cationes de intercambio con una pérdida de 0.33% a 170°C de (Dal Bosco, 2006; Carrera y *col.*, 2003). Mont-Ca presenta tres señales, la primera se relaciona con el agua superficial con una disminución de masa de 3.59% a 85°C (Dal Bosco,



2006; Carrera y *col.*, 2003); la segunda se asocia al agua adsorbida en función del calcio y una disminución de 1.96% a 149°C (Carrera y *col.*, 2003). La tercera corresponde a la pérdida de hidroxilos estructurales, a 669°C con una disminución de 4.17%, (Dal Bosco, 2006; Chávez y *col.*, 2006). Mont-Cd exhibe tres señales, la primera presenta la deshidratación de la arcilla con una pérdida de 6.23% a 43°C; la segunda se relaciona al agua asociada a los cationes de intercambio, con una pérdida de 1.9% a 149°C (Dal Bosco, 2006; Carrera y *col.*, 2003), y la tercera corresponde a la pérdida de hidroxilos estructurales a 627°C y una disminución de 3.79% (Dal Bosco, 2006).

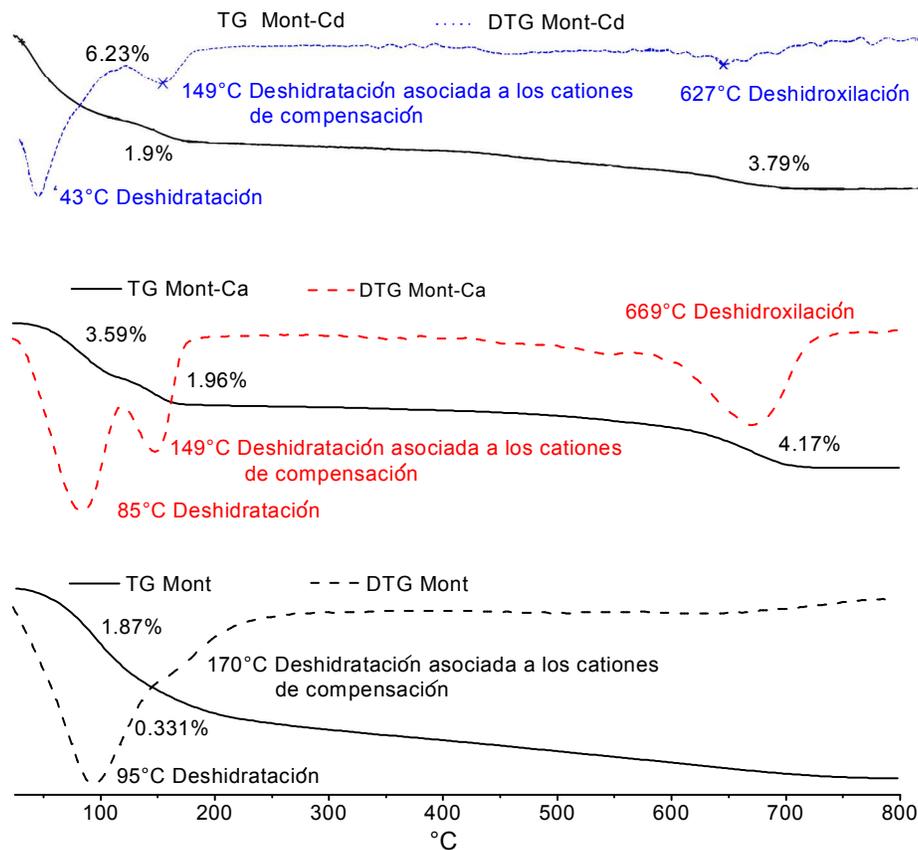


Figura 3.20 TG y DTG para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd

3.10.5. DTA para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd

Las curvas del análisis térmico diferencial (DTA), para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd, en el intervalo de 40 a 800 °C, muestran señales endotérmicas, figura 3.21. La primera, para Mont a 96 °C; para Mont-Ca 90 °C, y para Mont-Cd 41 °C, se asocia al agua adsorbida entre las láminas. La segunda señal para Mont-Ca y Mont-Cd a 154 °C y 151 °C se relacionan con el



desprendimiento de agua de coordinación en el espacio interlaminar. La tercera para Mont en 676 °C; Mont-Ca en 656 °C, y Mont-Cd en 630 °C, muestra la energía requerida para la deshidroxilación de la estructura.

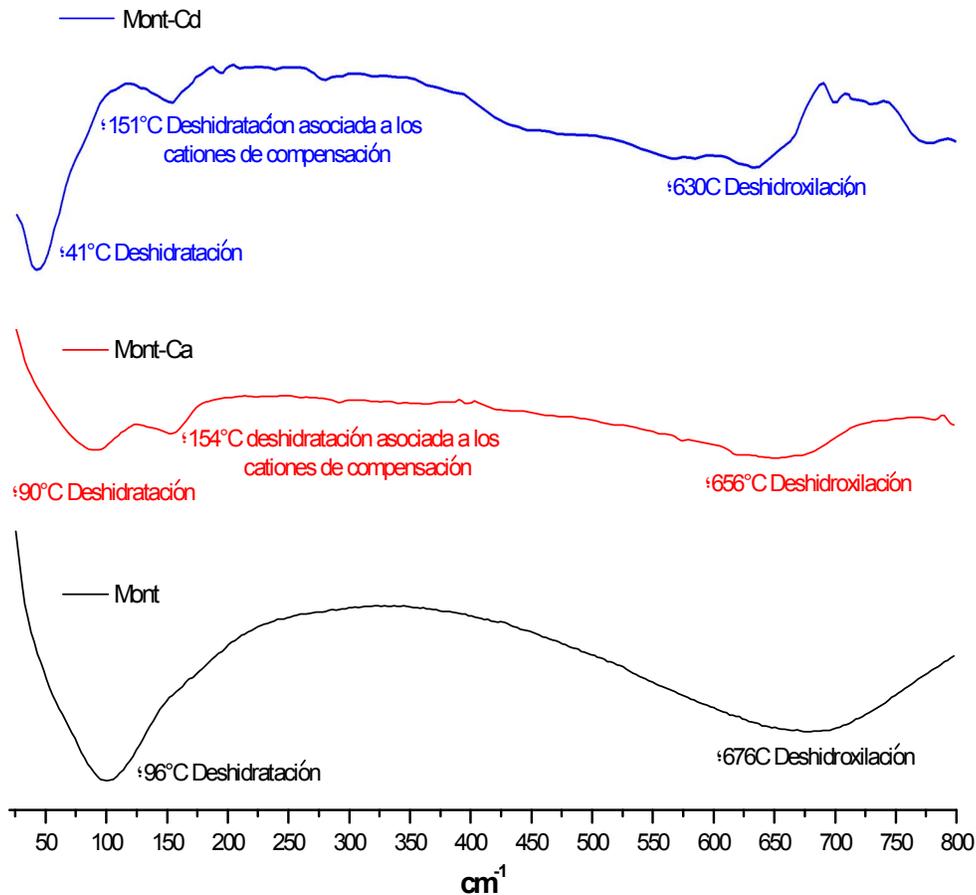


Figura 3.21 Análisis térmico diferencial para Mont, Mont-Ca y Mont-Cd

3.10.6. DRX para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn

En la figura 3.22 el difractograma para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn, en el intervalo de 5° a 12° de 2θ, muestra algunas diferencias en la distancia característica del plano (001) y en sus intensidades. Para Mont la señal es ancha, y representa la transición de una a dos etapas de hidratación asociada a los cationes de compensación con d_{001} en 14.71 Å (Bérend y col., 1995). La homoionización de montmorillonita con calcio, Mont-Ca, define una señal con mejor intensidad que representa el intercambio del ion calcio por los de compensación y dos etapas de hidratación, con d_{001} a 15.10 Å. El intercambio con Zn^{2+} , Mont-Zn, muestra una señal con menor intensidad y un pequeño desplazamiento con d_{001} en 14.98 Å y una menor intensidad,



producto del intercambio de calcio por zinc con dos etapas de hidratación (Chávez y col. 2006; Hensen y Smit, 2002).

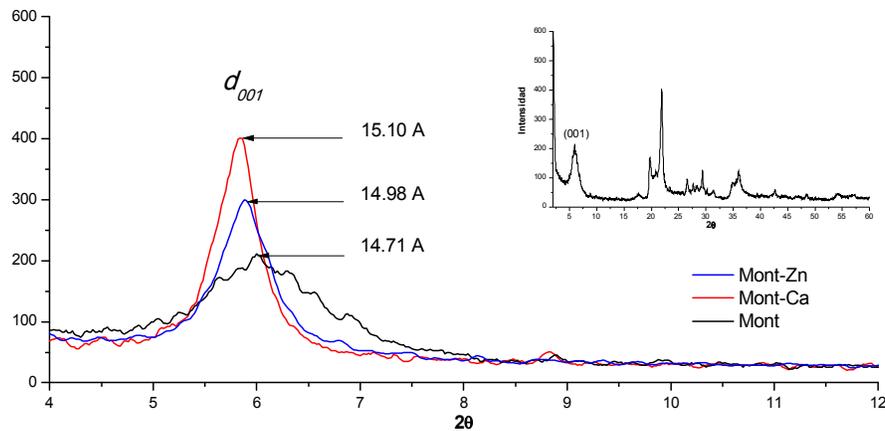


Figura 3.22 Difractograma para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn

3.10.7. IR para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn

En la figura 3.23 se muestran las curvas del IR, para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn. La vibración de flexión Si-O del tetraedro se representa para Mont y Mont-Zn en la banda a 470 cm^{-1} , y para Mont-Ca en 477 cm^{-1} (Bhattacharyya y Gupta., 2007). Para todas las muestras la señal de flexión de Si-O-Al está en 520 cm^{-1} (Janik y col., 2007). La vibración de flexión de los grupos OH coordinados en $\text{Al}_2\text{-OH}$ para Mont se muestra en 918 cm^{-1} ; para Mont-Ca en 922 cm^{-1} , y para Mont-Zn en 916 cm^{-1} (Dontsova y col., 2004). La banda intensa y ancha se atribuye a las vibraciones de alargamiento de las uniones Si-O a 1038 cm^{-1} (Mont), a 1043 cm^{-1} (Mont-Ca) y a 1040 cm^{-1} (Mont-Zn) (Janik y col., 2007; Dontsova y col., 2004). Las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H estructurales para Mont y Mont-Zn se presentan en 3628 cm^{-1} , y para Mont-Ca en 3619 cm^{-1} (Janik y col., 2007; Dontsova y col., 2004). Para el mismo grupo, las vibraciones de flexión son apreciables a 1638 cm^{-1} (Mont), 1635 cm^{-1} (Mont-Ca), y en 1638 cm^{-1} (Mont-Zn) (Dontsova y col., 2004; Carrera y col., 2003). Cuarzo se asocia a la señal en 796 cm^{-1} . El grupo C-O se relaciona al contenido de carbonatos para Mont en 1428 cm^{-1} , y para Mont-Ca en 1441 cm^{-1} ; Mont-Zn está excenta de esta banda (Dontsova y col., 2004).

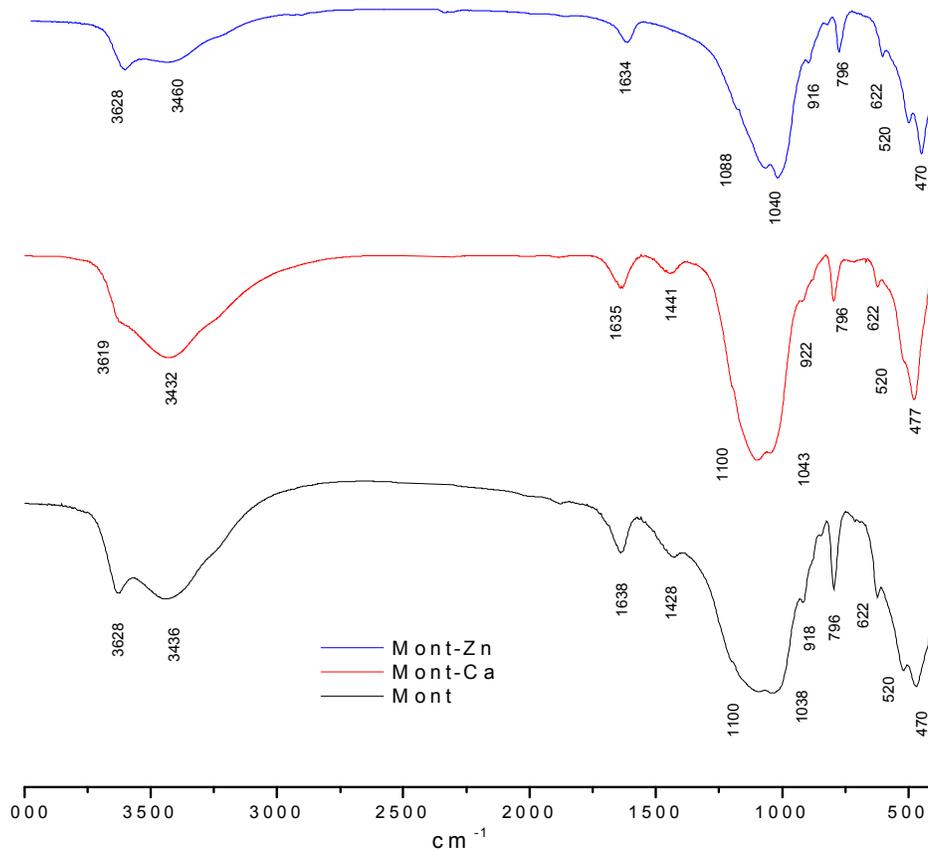


Figura 3.23 Espectro IR para Mont, Mont-Ca e intercambiada con Zn^{2+} (Mont-Zn).

3.10.8. TG y DTG para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn

Los termogramas de TG y DTG, en el intervalo de 20 a 800 °C, se muestran para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn en la figura 3.24. Las curvas para Mont tienen dos señales: la primera se relaciona con el agua adsorbida en la superficie, presenta una disminución en la masa del mineral de 1.87% a 95 °C (Dal Bosco, 2006; Carrera y *col.*, 2003). La segunda se asocia con el agua coordinada a los cationes de intercambio, con una disminución del peso del mineral de 0.33% a 170°C (Dal Bosco, 2006; Carrera y *col.*, 2003). Mont-Ca presenta tres señales, la primera se relaciona al agua superficial con una la disminución de la masa en 3.59% a 85 °C (Dal Bosco, 2006; Carrera y *col.*, 2003); la segunda se asocia con el agua adsorbida en función del calcio intercambiado, la cual exhibe una disminución en peso de 1.96% a 149°C (Carrera y *col.*, 2003). Una tercera señal corresponde a la la pérdida de hidroxilos estructurales con una disminución en la masa de 4.17% a 669 °C (Dal Bosco, 2006; Chávez y *col.*, 2006). Mont-Zn exhibe dos señales, la primera asociada al agua en la superficie de la estructura y al agua asociada al zinc presenta una pérdida en peso de 6.81% a 45 °C (Dal Bosco, 2006; Carrera y



col., 2003). La segunda se relaciona a la pérdida de hidroxilos estructurales con una disminución de 2.61% a 647°C (Dal Bosco, 2006).

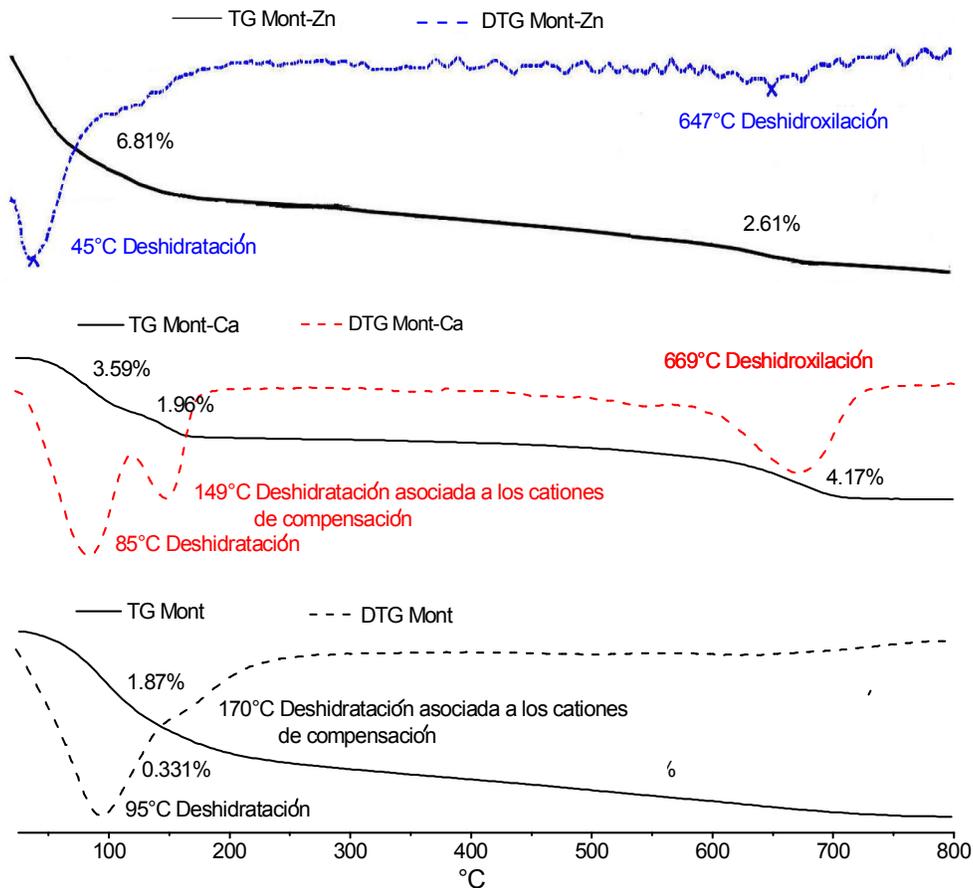


Figura 3.24 Termogramas TG y DTG para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn

3.10.9. DTA para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn

Las curvas del DTA de Mont, Mont-Ca y Mont-Zn, en el intervalo de 40 a 800 °C, están en la figura 3.25. La energía necesaria para el desprendimiento de las moléculas de agua en la superficie muestra la endoterma para Mont a 96 °C y 90 °C. Una segunda endoterma para Mont-Ca presenta la energía requerida para la deshidratación de los cationes de calcio localizados en el espacio interlamilar. La reacción endotérmica de deshidroxilación de la capa se presenta a 676°C para Mont y 656°C para Mont-Ca, y para Mont-Zn a 610°C.

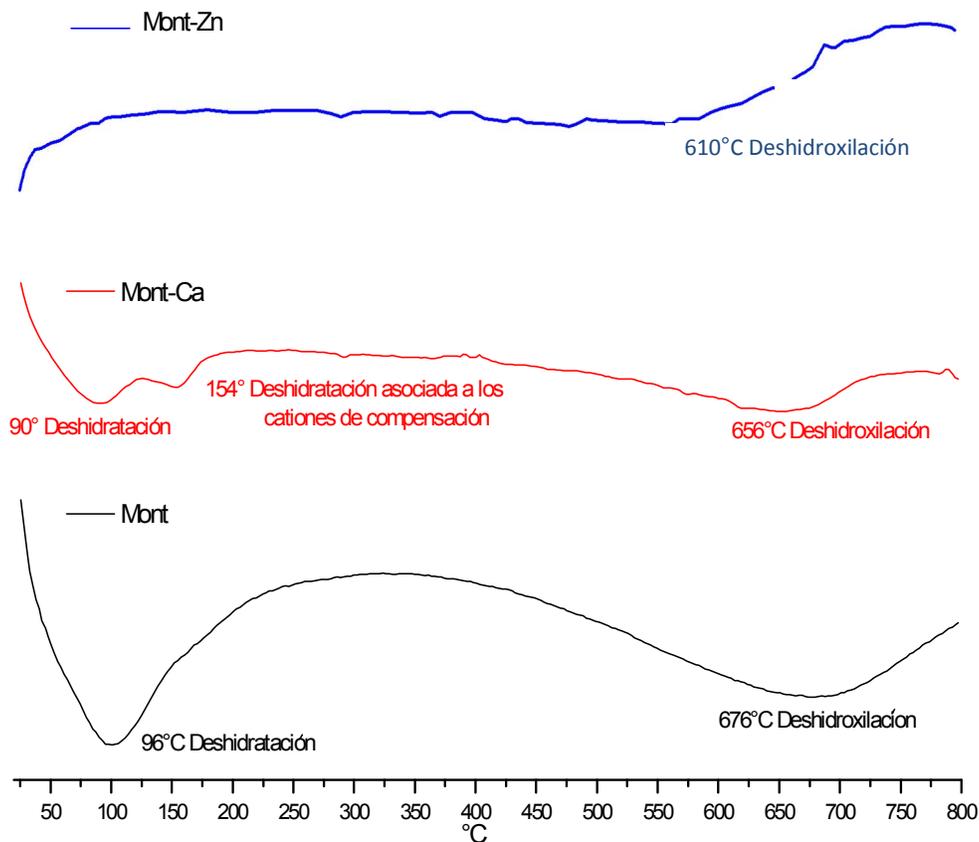


Figura 3.25 Análisis térmico diferencial para Mont, Mont-Ca y Mont-Zn

3.11. Análisis con técnicas de caracterización para clinoptilolita

3.11.1. Identificación de componentes por DRX

El análisis de difracción de rayos X para la toba zeolítica (Clin) se caracteriza por contener clinoptilolita (c) como mayor componente (>55% en contenido) (Ficha JCPDS 25-1345), y las zeolitas heulandita (h) (JCPDS 41-1357) y mordenita (m) (JCPDS 29-1257) en menor proporción; junto con albita (a) (JCPDS 20-0554) y cuarzo (q) (JCPDS 33-1161) (Figura 3.26).

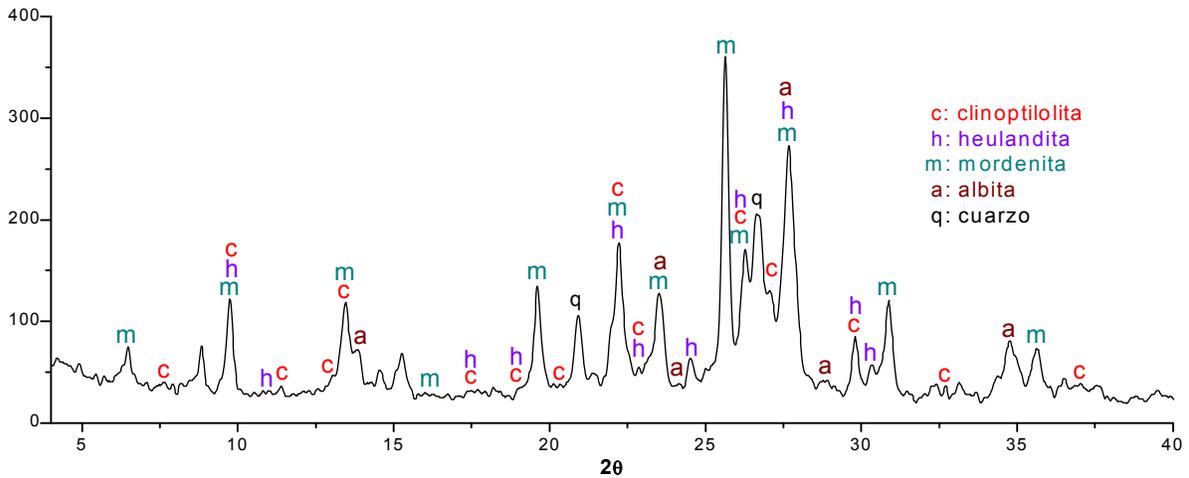


Figura 3.26 Difractograma para toba de clinoptilolita

3.11.2. DRX para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd

Las curvas de difracción de polvos de la toba de clinoptilolita (Clin) y después de los procesos de adsorción (Clin-Ca y Clin-Cd) se muestran en la figura 3.27. Las señales de difracción no presentan cambios en sus posiciones, lo cual representa la estabilidad estructural de la zeolita en los procesos de adsorción. Sólo las señales características de la clinoptilolita d_{020} y d_{200} presentan cambio en su intensidad, con relación a la remoción de los cationes de intercambio por los iones calcio (Vasylechko y col., 2003). La señal d_{020} crece con una mejor definición, lo que indica un mejor acomodo en los canales de Clin-Ca. El intercambio del ion calcio por cadmio se refleja por la disminución de la señal d_{020} , lo cual indica la expulsión de Ca^{2+} (Akdeniz y Ülkü, 2008; Concepción y col., 2005).

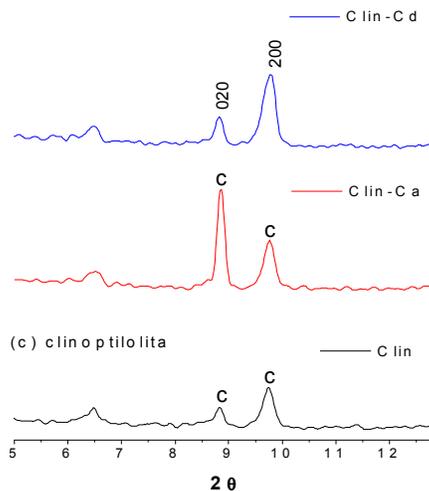


Figura 3.27 Difractogramas de rayos-X para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd.



3.11.3. IR para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd

Los espectros de absorción de IR muestran para Clin y Clin-Ca las bandas de vibración de estiramiento asimétrico interno T-O en 438 y 796 cm^{-1} , y para Clin-Cd en 444 y 794 cm^{-1} (Sprynskyy y col., 2008), figura 3.28. Una vibración débil se asigna al estiramiento asimétrico externo T-O para Clin y Clin-Ca en 590 y 724 cm^{-1} , para Clin-Cd 590 y 732 cm^{-1} (Sprynskyy y col., 2008). Todas las muestras presentan la banda de vibración asimétrica de las uniones de los tetraedros Si-O-Si y Si-O-Al en 1050 y 1052 cm^{-1} , (Sprynskyy y col., 2008; Korkuna y col., 2005). La señal para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd de estiramiento y de deformación de las uniones O-H de las moléculas de agua están en 3622 y 1640 cm^{-1} , respectivamente (Sprynskyy y col., 2008; Korkuna y col., 2005). Y para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd en 3440 , 3438 y 3434 cm^{-1} , representan los grupos hidroxilos coordinados al ion o iones intercambio (Akdeniz y Ülku, 2008).

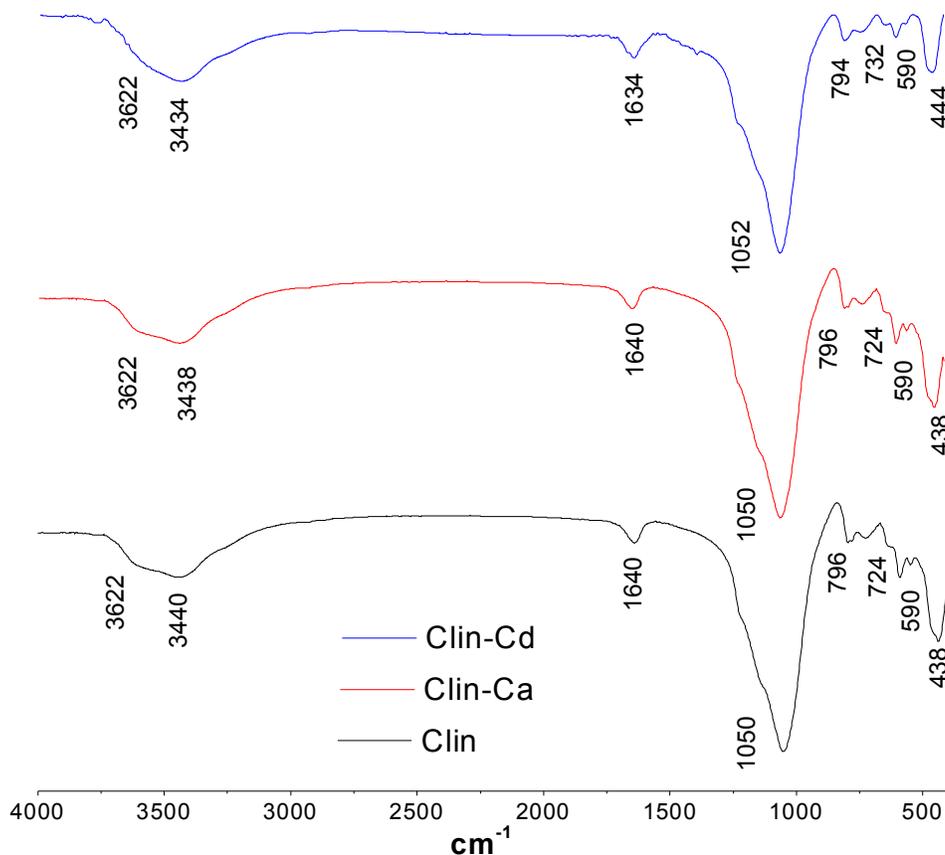


Figura 3.28 Espectro IR para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd.



3.11.4. TG y DTG para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd

Las curvas de TG y DTG, para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd en el intervalo de 20 a 800 °C, se muestran en la figura 3.29. Éstas para Clin exponen tres señales, la primera se relaciona al agua que se adsorbe en la superficie con una disminución de masa del mineral de 0.65% a 47°C (Akdeniz y Ülkü, 2008). La segunda se asocia al agua coordinada a los cationes de intercambio, que sufre una disminución en la masa del mineral de 4.19% a 105°C (Vasylechko y col., 2003; Korkuna y col., 2005). La tercera pertenece a la deshidroxilación con una disminución del 0.13% y 465°C (Korkuna y col., 2005). Mont-Ca presenta tres señales que se asocian con el agua superficial y una disminución de 1.71% a 46°C (Akdeniz y Ülkü, 2008); la segunda se relaciona al agua adsorbida en función del calcio con una pérdida de peso de 4.41% a 113°C (Vasylechko y col., 2003; Korkuna y col., 2005); y una tercera señal corresponde a la pérdida de hidroxilos estructurales con una disminución de 1.83% a 479°C (Korkuna y col., 2005). Clin-Cd exhibe tres señales, la primera con relación al agua en la superficie de la zeolita, presenta una pérdida en peso de 1.22% a 41 °C (Akdeniz y Ülkü, 2008); la segunda corresponde al cadmio intercambiado con una pérdida de 5.43% a 114°C (Vasylechko y col., 2003; Korkuna y col., 2005). Y la tercera señal pertenece a los hidroxilos estructurales con 3.85% de pérdida de masa, a 519°C (Korkuna y col., 2005).

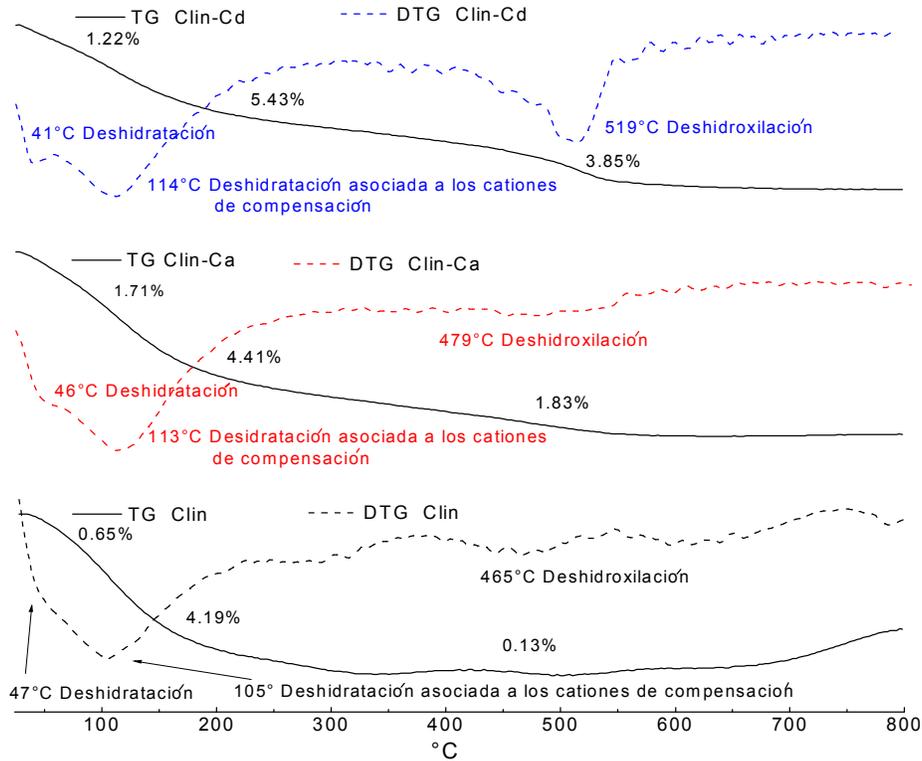


Figura 3.29 Termogramas TG y DTG para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd

3.11.5. DTA para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd

El DTA de Clin, Clin-Ca y Clin-Cd, en el intervalo de 90 a 800 °C, está en la figura 3.30. Clin presenta dos señales endotérmicas, la primera es amplia, se le atribuye la pérdida del agua adsorbida a 109 °C (Akdeniz y Ülkü, 2008). La siguiente corresponde a la desorción de los grupos hidroxilos a 362°C (Korkuna y col., 2005). Clin-Ca presenta dos señales endotérmicas la deshidratación de la muestra a 115°C (Akdeniz y Ülkü, 2008), y la deshidroxilación del sistema a 621°C (Korkuna y col., 2005). Clin-Cd presenta dos cambios endotérmicos la deshidratación a 264°C (Akdeniz y Ülkü, 2008), y la deshidroxilación a 617°C (Korkuna y col., 2005).

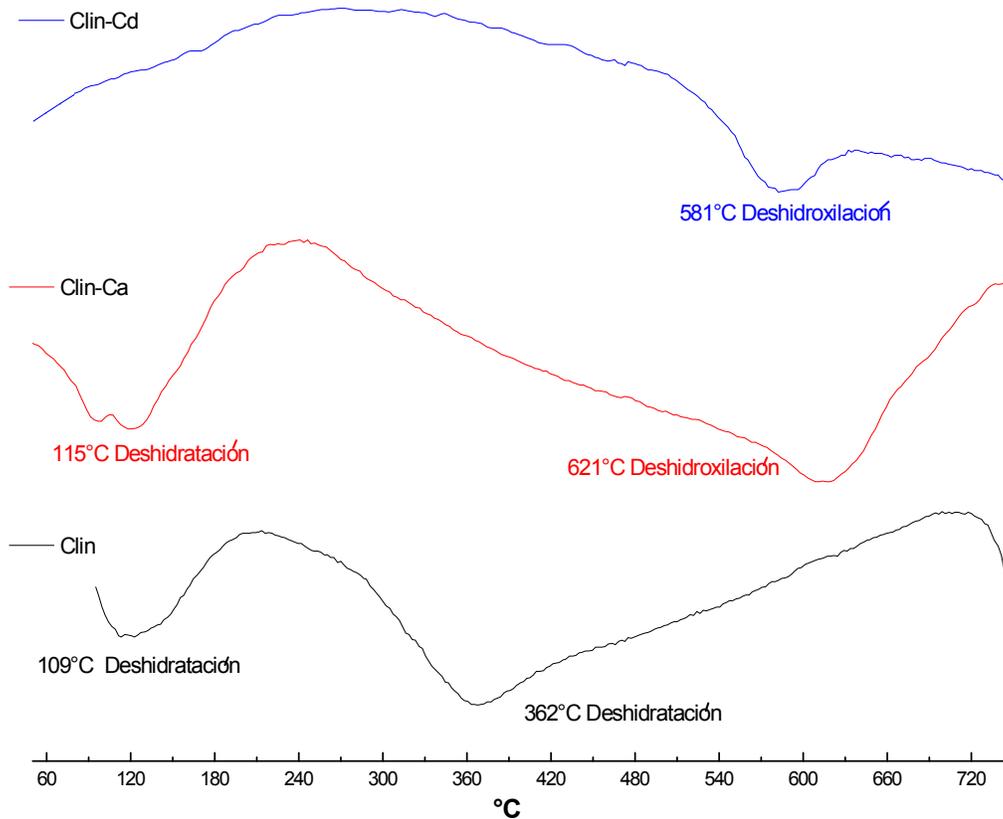


Figura 3.30 Termograma análisis térmico diferencial para Clin, Clin-Ca y Clin-Cd.

3.11.6. DRX para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn

Las curvas de difracción de polvos de la clinoptilolita (Clin) y después de los procesos de adsorción (Clin-Ca y Clin-Zn) están en la figura 3.31. No se observan cambios en la posición característica de las señales de la clinoptilolita. Su estructura al ser un armazón rígido no se altera por el intercambio de los iones en sus canales (Vasylechko y col., 2003). El cambio se presenta en la intensidad de las distancias d_{020} y d_{002} . La señal d_{020} de Clin se ve alterada con la expulsión de los cationes de intercambio por los iones calcio. La señal en Clin-Ca crece y se define. La remoción de Ca^{2+} por el intercambio con Zn^{2+} muestra una disminución de la distancia d_{020} . (Akdeniz y Ülku, 2008; Concepción y col., 2005).

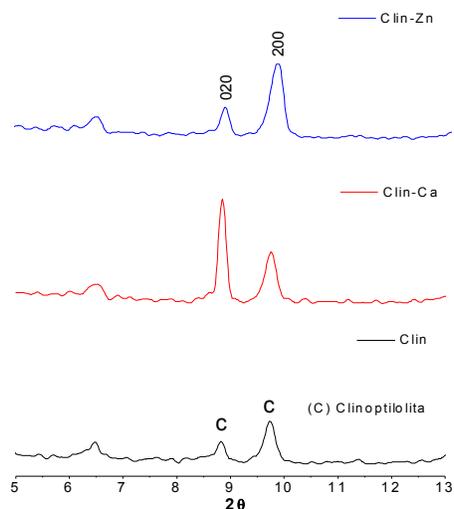


Figura 3.31 Difractogramas de polvos para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn

3.11.7. IR para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn

Las gráficas de IR presentan bandas de vibración de estiramiento asimétrico interno T-O en 438 y 796 cm^{-1} (Clin), 438 y 796 cm^{-1} (Clin-Ca), 466 y 796 cm^{-1} (Clin-Zn) (Sprynskyy y *col.*, 2008), figura 3.32. Una vibración débil se asigna al estiramiento asimétrico externo T-O para Clin y Clin-Ca en 590 y 724 cm^{-1} , y para Clin-Zn 590 y 732 cm^{-1} (Sprynskyy y *col.*, 2008). La vibración asimétrica en las uniones de los tetraedros Si-O-Si y Si-O-Al corresponden a las bandas 1048 cm^{-1} (Clin-Zn) y 1050 cm^{-1} (Clin y Clin-Zn) (Sprynskyy y *col.*, 2008; Korkuna y *col.*, 2005). La banda 3622 cm^{-1} se encuentra en el intervalo de 3400 y 3800 cm^{-1} por la señal de estiramiento para las uniones O-H de las moléculas de agua, para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn (Sprynskyy y *col.*, 2008; Korkuna y *col.*, 2005), y para las señales a 3440 , 3438 y 3440 cm^{-1} para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn, respectivamente (Akdeniz y Ülku, 2008).

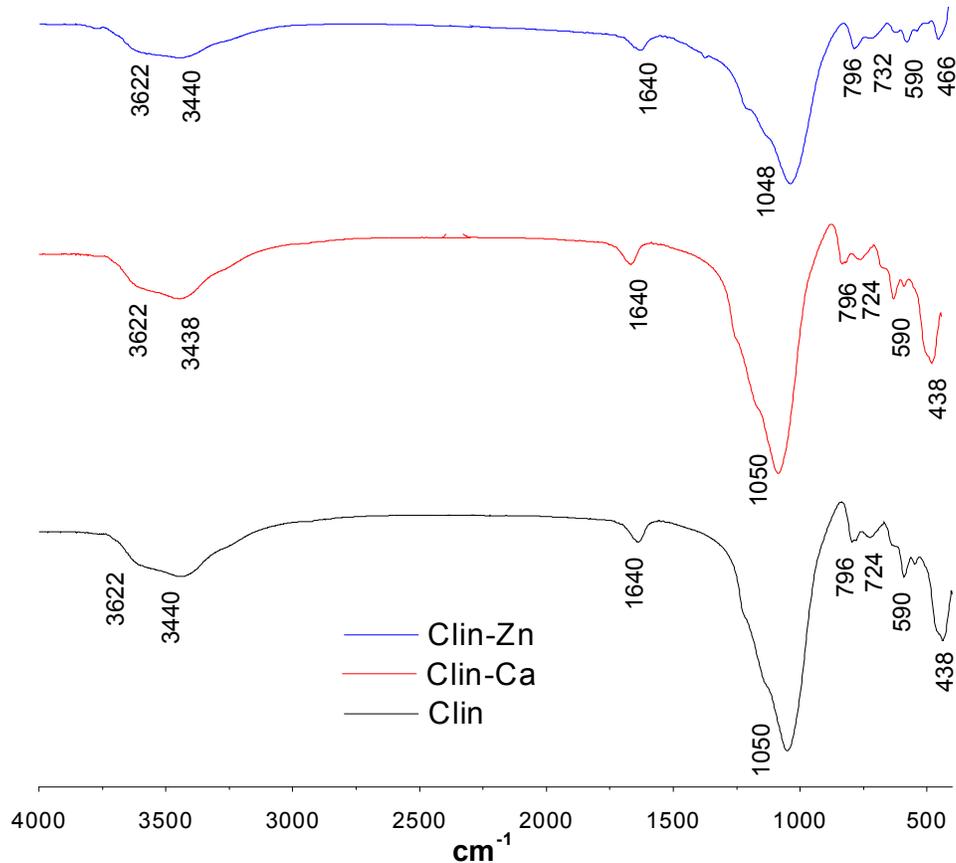


Figura 3.32 Espectro de IR para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn

3.11.8. TG y DTG para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn

Las curvas para el análisis termogravimétrico TG y DTG, en el intervalo de 20 a 800 °C para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn, se muestran en la figura 3.33. Clin presenta tres señales características. La primera exhibe una disminución en la masa del mineral de 0.65% a 47°C relacionada al agua adsorbida en la superficie (Akdeniz y Ülkü, 2008); la segunda presenta una pérdida de peso del mineral a 105°C de 4.19% asociada al agua coordinada a los cationes de intercambio (Vasylechko y col., 2003; Korkuna y col., 2005), y la tercera a 465°C una disminución del peso de 0.13%, que corresponde a la deshidroxilación de la estructura (Korkuna y col., 2005). Mont-Ca presenta tres señales, la primera muestra una disminución de la masa en 1.71% a 46°C asociada al agua superficial (Akdeniz y Ülkü, 2008); la segunda exhibe una disminución en peso de 4.41% a 113°C relacionada al agua adsorbida en función del calcio en el espacio interlamilar (Vasylechko y col., 2003; Korkuna y col., 2005), y una tercera a 479°C con una



disminución en la masa de 1.83% para la pérdida de hidroxilos estructurales (Korkuna y col., 2005). Clin-Zn exhibe tres señales, la primera representa una pérdida en peso de 1.31% a 45°C, relacionada al agua en la superficie de la zeolita (Akdeniz y Ülkü, 2008); la segunda, a 115°C con una pérdida de masa de 4.58%, se asocia a los iones de Zn^{2+} intercambiados (Vasylechko y col., 2003; Korkuna y col., 2005), y la última señal en 525°C señala una pérdida en masa de 6.55%, relacionada a la pérdida de hidroxilos estructurales (Korkuna y col., 2005).

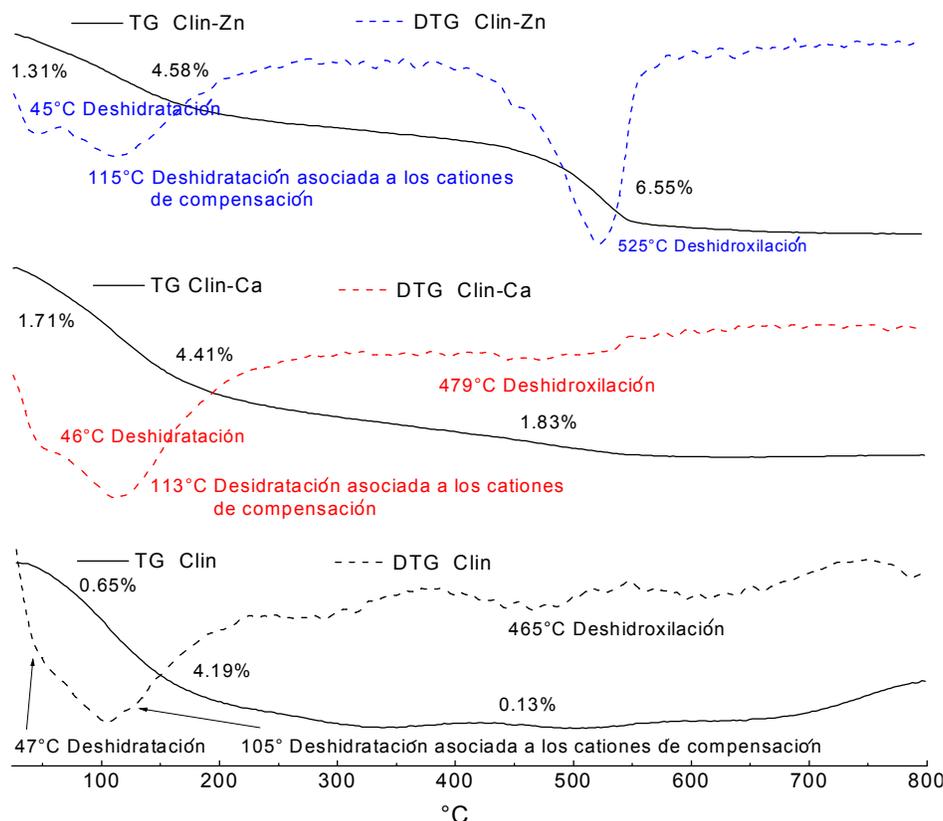


Figura 3.33 Termogramas TG y DTG para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn

3.11.9. DTA para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn

El análisis térmico diferencial (DTA) de Clin, Clin-Ca y Clin-Zn, en el intervalo de 40 a 800 °C se presenta en la figura 3.34. Clin muestra una primera endoterma a 109 °C relacionada a la pérdida del agua adsorbida (Akdeniz y Ülkü, 2008), y a 362°C una segunda endoterma debido a la desorción de los grupos hidroxilos (Korkuna y col., 2005). Clin-Ca presenta una endoterma a 115°C, la cual se relaciona a la deshidratación (Akdeniz y Ülkü, 2008). A 621°C la endoterma pertenece a la deshidroxilación (Korkuna y col., 2005). El sistema Clin-Zn a 43°C muestra una



endoterma debida a la deshidratación y a 619°C exhibe otra relacionada a la deshidroxilación (Korkuna y col., 2005).

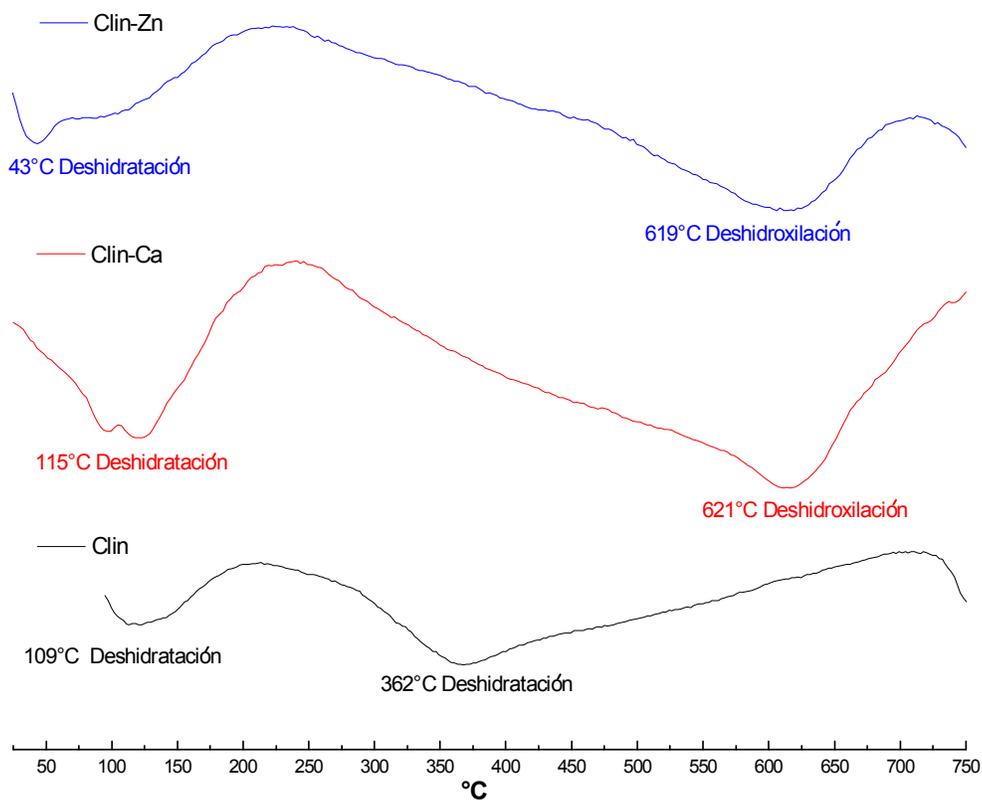


Figura 3.34 Termograma análisis térmico diferencial para Clin, Clin-Ca y Clin-Zn



Conclusiones

“Si tu intención es describir la verdad, hazlo con sencillez
y la elegancia déjasela al sastre”.

Albert Einstein (1879-1955) Científico alemán nacionalizado estadounidense



El presente trabajo investiga los procesos de adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} en toba de clinoptilolita y en arcilla tipo montmorillonita en sus formas ricas en calcio (Clin-Ca y Mont-Ca). Las condiciones de estudio son a temperatura ambiente, para el ion cadmio el pH de 6 y para el ion zinc de 5.

1- El comportamiento cinético de adsorción, para Cd^{2+} y Zn^{2+} por Mont-Ca, es similar. Se desarrolla por medio de dos etapas de adsorción, la primera inicia de forma rápida debido a la disponibilidad de los sitios de adsorción. En la segunda con la saturación de los sitios, la adsorción se vuelve lenta hasta el equilibrio. El proceso cinético, en ambos casos, se describe con un modelo de segundo orden, el cual reproduce de manera apropiada los datos, tabla 4.1.

<i>Sistema</i>	<i>Adsorción experimental</i>	<i>Adsorción calculada</i>	<i>Ecuación 2do orden</i>
	$q_e (mg \cdot g^{-1})$	$q (mg \cdot g^{-1})$	
Mont-Cd	108.25	108.70	$\frac{t}{q_t} = 0.0092t + 0.0025$
Mont-Zn	42.64	42.74	$\frac{t}{q_t} = 0.0234t + 0.0285$
Clin-Cd	131.55	133.33	$\frac{t}{q_t} = 0.0075t + 0.0158$
Clin-Zn	56.12	56.79	$\frac{t}{q_t} = 0.0176t + 0.0327$

Tabla 4.1 Cinética de adsorción para los sistemas Mont-Cd, Mont-Zn, Clin-Cd, Clin-Zn

2- El proceso de intercambio de iones por Mont-Ca de disoluciones de Cd^{2+} y Zn^{2+} se describe con el modelo de la isoterma de Langmuir. El cual sugiere que Mont-Ca es eficiente en la retención de estos iones, tabla 4.2.

<i>Sistema</i>	<i>Adsorción máxima</i>	<i>Ec. Langmuir</i>
	$Q_e (mg \cdot g^{-1})$	
Mont-Cd	54.35	$\frac{C_e}{Q_e} = 0.0184 \cdot C_e + 13.049$
Mont-Zn	45.45	$\frac{C_e}{Q_e} = 0.0220 \cdot C_e + 0.1024$
Clin-Cd	34.60	$\frac{C_e}{Q_e} = 0.0289 \cdot C_e + 6.4296$
Clin-Zn	10.94	$\frac{C_e}{Q_e} = 0.0914 \cdot C_e + 9.6243$

Tabla 4.2 Isoterma de adsorción de Langmuir para Mont-Cd, Mont-Zn, Clin-Cd, Clin-Zn



3- El estudio cinético de adsorción de Cd^{2+} y Zn^{2+} por Clin-Ca, presenta dos estados de remoción. El primero es rápido en un inicio; el segundo se caracteriza por una lenta adsorción hasta la saturación del adsorbente. El modelo de pseudo segundo orden ajusta adecuadamente los datos, tabla 4.1.

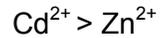
4- El modelo de la isoterma de Langmuir describe la adsorción con Clin-Ca de disoluciones de Cd^{2+} y Zn^{2+} , tabla 4.2.

5- Montmorillonita es estable a través de los procesos de adsorción con Ca^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} . Los estudios de DRX corroboran la estabilidad de la estructura y el intercambio de los iones. El intercambio de los cationes de compensación por calcio se verifica con el desplazamiento de la distancia interplanar d_{001} de 14.71 a 15.10 Å, y de calcio por cadmio a 15.15 Å y por zinc a 14.98 Å. Espectroscopía IR indica que la estructura de la montmorillonita mantuvo su forma durante todos los procesos. Las bandas características para los grupos principales de la estructura de la montmorillonita (Si-O, Si-O-Al, Al-OH), se mantiene en los espectros realizados para cada uno de los sistemas (Mont, Mont-Ca, Mont-Cd y Mont-Zn). El comportamiento de montmorillonita durante los tratamientos térmicos comprueba su estabilidad cristalina, y de sus propiedades de adsorción, hasta su descomposición a temperaturas elevadas (>600 °C). Los análisis de TG y DTG muestran la pérdida de peso debido a la deshidratación y deshidroxilación. Y estas mismas reacciones por señales endotérmicas en los análisis de DTA para Mont, Mont-Ca, Mont-Cd y Mont-Zn, antes y después de los procesos de adsorción.

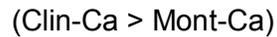
6- Clinoptilolita presenta estabilidad estructural durante los procesos de adsorción de Ca^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} . Los estudios de DRX confirman como el armazón rígido impide la deformación cristalina. La estructura sólo exhibe una pequeña variación en la intensidad de las señales d_{020} y d_{200} , cuando los cationes de compensación de la clinoptilolita original se intercambian por los iones calcio durante la homoionización, y los iones cadmio y zinc durante los procesos de adsorción. El espectro de IR muestra como clinoptilolita mantiene su forma rígida durante todos los procesos de intercambio iónico. Las bandas características de clinoptilolita (T-O interno, T-O externo (T=Si, Al), Si-O-Al y Si-O-Si) están presentes en todos los sistemas (Clin, Clin-Ca, Clin-Cd y Clin-Zn). El comportamiento térmico de clinoptilolita comprueba cómo se mantiene su estabilidad cristalina y sus propiedades de adsorción. Los análisis de TG, DTG y DTA muestran constancia en las señales características de la clinoptilolita y sus formas modificadas, en sus etapas de deshidratación y en la pérdida de hidroxilos estructurales.



7- Mont-Ca y Clin-Ca remueven de forma eficaz a Cd^{2+} y Zn^{2+} de disoluciones acuosas, sin alteración estructural. El calcio le imparte a los minerales una mayor capacidad de remoción. El orden de adsorción para ambos adsorbentes es:



Con una capacidad de adsorción ligeramente mayor para clinoptilolita, que para montmorillonita:



Por lo que Mont-Ca y Clin-Ca se consideran eficientes adsorbentes en la remoción de Cd^{2+} y Zn^{2+} , de bajo costo y abundantes.



Glosario de abreviaturas

ADN: Ácido desoxirribonucleico.

ASTM: Sociedad Americana para Pruebas y Materiales

AT: Análisis Térmicos

ATSDR: Agencia para las Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades.

CDC: Centro para el Control de Enfermedades y Prevención.

CIC: Capacidad de intercambio catiónico

Clin: Clinoptilolita en su forma natural.

Clin-Cd: Clinoptilolita en su forma cálcica utilizada en adsorción de cadmio.

Clin-Zn: Clinoptilolita en su forma cálcica utilizada en adsorción de zinc.

Clin-Zn: Clinoptilolita enriquecida a su forma cálcica.

DRX: Difracción de rayos X.

DRXP: Difracción de Rayos X de Polvos.

DTA: Análisis térmico diferencial.

DTG: Termogravimetría diferencial.

EAA: Espectroscopía de absorción atómica

FAO: Organización de la Agricultura y Alimentos.

INE: Instituto Nacional de Estadística.

INEGI: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.

IR: Infrarrojo.

JCPDS: Comité de Estándares de Difracción de Polvos

Mont: Montmorillonita en su forma natural.

Mont-Ca: Montmorillonita enriquecida a su forma cálcica.

Mont-Cd: Montmorillonita en su forma cálcica utilizada en adsorción de cadmio.

Mont-Zn: Montmorillonita en su forma cálcica utilizada en adsorción de zinc.

NOM-001-ECOL-1996: Norma Oficial Mexicana-001-Ecológica-1996.

NOM-052-SEMANAT-2005: Norma Oficial Mexicana-052-Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales-2005.

NOM-127-SSA1-2005: Norma Oficial Mexicana-127-Secretaría de Salud-2005.

NOM-147-SEMANAT-SSA1-2004: Norma Oficial Mexicana-147-SEMARNAT-SSA1-2004.

OSHA: Administración de salud y seguridad laboral.

P.M.: Peso molecular.

PDF: Archivo de Difracción de Polvos.

PRC Envir Manag, Inc.: República Popular China de Gestión Ambiental.

TG: Termogravimetría.

USEPA: Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.

UTS: Normas de Tratamiento Universal.

WHO: Organización Mundial de la Salud.



Bibliografía

“Para las personas creyentes, Dios está al principio.
Para los científicos está el final de todas sus reflexiones”.

Max Planck (1858-1947) Físico alemán



- Abollino O.**, Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E., (2003), *Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances*, Water Research, 37, 1619-1627.
- Abou-Mesalam M.M.**, (2003), *Sorption kinetics of copper, zinc, cadmium and nickel ions on synthesized silico-antimonate ion exchanger*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 225, 85-94.
- Akdeniz Y.** y **Ülkü S.**, (2008), *Thermal stability of ag-exchanged clinoptilolite rich mineral*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 94, 703–710.
- Aluwé M.**, Millet S., Nijs G., Tuytens F.A.M., Verheyden K., De Brabander H.F., De Brabander D.L. y Van Oecke M.J., (2009), *Absence of an effect of dietary fibre or clinoptilolite on boar taint in entire male pigs fed practical diets*, Meat Science, 82, 346–352
- Álvarez E.** y **García A.**, (2003), *Removal of heavy metals from waste water by natural and Na-exchanged bentonites*, Clays and Clays minerals, 51, 475-480.
- Antoniadis V.**, McKinley J., Zuhairi W., (2007), *Single-Element and Competitive Metal Mobility Measured with Column Infiltration and Batch Tests*, J. Environ. Qual., 36, 56-60.
- Appel C.** and **Ma L.**, (2002), *Concentration, pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils*, J. Environ. Qual, 31, 581-589.
- Arámbula V.**, Solache M., Olguín M. (2006), *Sorption of cadmium from aqueous solutions at different temperatures by mexican HEU type zeolite*, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 55, 229-236
- ATSDR** (Agency for toxic substances & Disease Registry), (2008) División de Toxicología y Medicina Ambiental, 4770 Buford Hwy NE, Atlanta, GA 30341. http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts5.html
- ATSDR** (Agency for toxic substances and disease registry), (1999), *Cadmio*, ToxFAQs,1-2.
- ATSDR**, (2005), *Zinc*, Division of Toxicology ToxFAQs, 1-2
- Babel S.** and **Agustiono T.**, (2003), *Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review*, Journal of Hazardous Materials, B97, 219-243
- Babitch H.** and **G. Stotzky**, (1978), *Toxicity of Zinc to Fungi, Bacteria, and Coliphages: Influence of Chloride Ions*, Applied and Environmental Microbiology, 36, 906-914
- Barrett K.A.** and **McBride M.**, (2007), *Dissolution of Zinc-Cadmium Sulfide Solid Solutions in Aerated Aqueous Suspension*, Soils Science Society of America J., 71, 322-328
- Beermann T.** and **Brockamp O.**, (2005), *Structure analysis montmorillonite crystallites by convergent-beam electron diffraction*, Clay Minerals, 40, 1-13



- Benoff S.**, Millan C., Hurley I., Napolitano B. y Marmar J., (2004), *Bilateral increased apoptosis and bilateral accumulation of cadmium in infertile men with left varicocele*, Human reproduction, 19, 616–627.
- Bernal M.P.** (2004), *Fertilidad y contaminación de suelos agrícolas: aplicación al cultivo de la vid*, Aire, agua y suelo en la producción de uva para vino de calidad, 23-46
- Bhandari N.**, Mazumder S., Taneja S., Dube B., Agarwal R, Mahalanabis D., Fontaine O., Black R. and Bhan M., (2008), *Primary Care Setting: A Cluster Randomized Trial With Oral Rehydration Salts Alone as a Treatment for Acute Diarrhea in a Effectiveness of Zinc Supplementation Plus Oral Rehydration Salts Compared*, Pediatrics, 121, 1279-1285.
- Bhattacharyya K.** and Gupta S., (2007), *Adsorptive of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) from water on montmorillonite: influence of acid activation*, Journal of Colloid and Interface Science, 310, 411-424
- Bhattacharyya K.** y Gupta S., (2008), *Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review*, Advances in Colloid and Interfaces Science, 1-18
- Biasioli M.**, Grěman H., Kralj T., Madrid F, Díaz-Barrientos E., and Ajmone-Marsan F., (2007), *Potentially Toxic Elements Contamination in Urban Soils: A Comparison of Three European Cities*, J. Environ. Qual., 36, 70-79.
- Bisbal L.**, (1997), *1997, un año de conmemración del descubrimiento de arcillas de aplicación tecnológica: Montmorillonita (150 aniversario), Bentonita (1 centenario)*, Revista de Obras Públicas, No. 3.366, 61-64.
- Bish D.** y Ming "Reviews in mineralogy and geochemistry", Series Editor for MSA: Paul H. Ribbe,
- Blázquez G.**, Hernáinz F., Calero M., (2005), *Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters*, Process Biochemistry, 40, 2649-2654.
- Bose S.**, Jain A., Rai V., Ramanathan A.L., (2008), *Chemical fractionation and translocation of heavy metals in Canna indica L. grown on industrial waste amended soil*, Journal of Hazardous Materials, 160, 187–193
- Bouchenafa N.**, Khouli K., Mohammedi O., (2007), *Preparation and characterization of pillared montmorillonite: application in adsorption of cadmium*, Desalination, 217, 282-290.
- Brown S.**, Chaney R., Hallfrisch J., Ryan J., and Berti W., (2004), *In situ soil treatments to reduce the Phyto- and bioavailability of lead, zinc, and cadmium*, J. Environ. Qual., 33,522-531.



- Calvo B.**, Canoira L., Morante F., Martínez-Bedia J.M., Vinagre C., García-González J.E., Elsen J y Alcantara R., (2009) *Continuous elimination of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, H⁺ and NH⁴⁺ from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites*, Journal of Hazardous Materials 166, 619–627
- Carrasquero D.**, (2004), *Efecto de la temperatura en la adsorción de Zn²⁺ sobre la montmorillonita sódica*, Rev. Fac. Agron., 30, 39-47
- Carrera M.**, Méndes C. y Varajao, (2003), *La bentonita del grupo ancón y nuevas perspectivas de su aplicación industrial.*, Revista Tecnológica, 16, 10–18.
- Castaldi L.**, Santona L., Enzo S. y Melis P., (2008), *Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations*, Journal of Hazardous Materials, 156, 428-434.
- CDC** (Centers for Disease Control and Prevention), (2005), *Third National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, Spotlight on Cadmium*, Pub-05-0664.
- Cerjan S.**, Zabukovec N., Margeta K., Novak N., Arčon I., Maver K., Kovač J. y Kaučič V., (2007), *Structural investigation of Zn²⁺ sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia*, Microporous and Mesoporous Materials, xx, pp.xx
- Chan D.** y Hale B., (2004), *Differential accumulation of Cd in durum wheat cultivars: uptake and retranslocation as sources of variation*, Journal of Experimental Botany, 55, 2571-2579.
- Chandra G.**, Satyaveni S., Ramesh A., Seshaiyah K., Murthy K. y Choudary N., (2006), *Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite*, Journal of Environmental Management, 81, 265-272
- Chávez M de L.**, De Pablo L. y Saucedo M. (2006), *Synthesis of intercalated Al-Hydroxy-montmorillonite*, Journal of the Mexican Chemical Society, 50, 36-41.
- Chen M.**, Glaz B., Gilbert R., Daroub S., Barton F. y Wan Y., (2002), *Near-Infrared Reflectance Spectroscopy Analysis of Phosphorus in Sugarcane Leaves*, Agron. J., 34, 1324-1331.
- Chun L.** y Shin R., (2007), *Ion-exchange kinetics of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with two chelating resins*, Chemical Engineering Journal, 132, 205-213.
- Cincotti A.**, Lai N., Orrú R. y Cao G., (2001), *Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling*, Chemical Engineering Journal, 84, 275-282.
- Collins R.**, Merrington G., McLaughlin M., Morel J.L., (2003), *Organic Ligand and pH Effects on Isotopically Exchangeable Cadmium in Polluted Soils*, Soil Sci. Soc. Am. J., 67, 112-121.



- Concepción B.**, Rodríguez C., Bogdanchikova N., Bosch P., Ávalos M. y Lara V. H. (2005), *Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86, 249–255
- Coruh S.**, (2008), *The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites*, *Desalination*, 225, 41-57.
- Cruz M.**, Celis R., Hermosín M., Koskinen W., Nater E., and Cornejo J., (2006), *Heavy metal adsorption by montmorillonites modified with natural organic cations*, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70, 215–221
- Da Fonseca M.**, Oliveira M., Arakaki L., Espínola J. y Airoldi C., (2005), *Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 50-55.
- Dal Bosco S.**, Jimenez R., Vignado C., Fontana J., Geraldo B., Figueredo F., Mandelli D. and Carvalho W., (2006), *Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays*, *Adsorption*, 12, 133-146.
- De Barros**, Machado, Alves y Sousa-Aguilar, (1997), *Ion exchange mechanism of Cr³⁺ on naturally occurring clinoptilolite*, *Braz. J. Chem. Eng.*, 14.
- De Pablo L.**, Chávez M.L. y Monsalvo R., (2007), *The state of hydration of Ca-exchanged montmorillonite at a depth of 2–2.7 kilometers*, *The Canadian Mineralogist*, 45, 281-292.
- Dermatas D.**, Chrysochoou M., Pardali S., y Grubb D., (2007), *Influence of X-Ray Diffraction Sample Preparation on Quantitative Mineralogy: Implications for Chromate Waste Treatment*, *J Envir Qual*, 36, 487-497.
- Dodd J.** y Tonge K., (1987) “*Thermal Methods*”, John Wiley & Sons, Londres (UK).
- Dong X.**, Chaolin Li, Ji Li, Wang J., Liu S. y Ye B., (2010), *A novel approach for soil contamination assessment from heavy metal pollution: A linkage between discharge and adsorption*, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1022–1030.
- Dontsova K.**, Darrel L., Johnston C. and Bigham J., (2004), *Influence of exchangeable cations on water adsorption by soil clays*, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68, 1218-1227.
- Durand V.** y Durand L. (2004), *Valores y actitudes sobre la contaminación ambiental en México. Reflexiones en torno al posmaterialismo*, *Revista Mexicana de Sociología*, núm. 3, julio-septiembre, México DF, 511-535
- Elberling B.**, Breuning-madsen H., Hinge H. y Asmund G., (2010), *Heavy metals in 3300-year-old agricultural soils used to assess present soil contamination*, *European Journal of Soil Science*, 61, 74–83



- Erdem E.**, Krapinar N. y Donat R. (2004), The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 309-314.
- Estévez J.**, Andrade L., Marcet P. y Montero M., (2000), *Fijación y movilidad de cadmio y zinc en tres tipos de suelos ácidos de Galicia, España*, *Ciencia del Suelo*, 8, 28-35.
- Faghihian H.**, Ghannadi M., Kazemian H., (1999), *The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater*, *Applied Radiation and Isotopes*, 50, 655-660
- Flores A.**, Galvis A., Hernández T., De León F. y Payán Fidel (2007), Efecto de la adición de zeolita (clinoptilolita y mordenita) en un andosol sobre el ambiente químico edáfico y el crecimiento de avena, *Interciencia*, 32, 692-696.
- García A.**, Alastuey A., Querol X., (1999). *Heavy metal adsorption by different minerals: application to remediation of polluted soils*. *The Science of the Total Environment*, 242, 179-188
- García J.**, Pérez J., (2003), “*Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*”, Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1ª Edición, 82-83.
- García R.** Cid R., Arriagada R. (1999), *Retención de Cr(III), y Hg(II) en zeolitas. Influencia de la naturaleza de la zeolita y de variables de proceso*, *Boletín Sociedad Chilena Química*, 44,
- Garza V.**, Fernández I, Badii M, Flores A., Haua L. y Villarreal L., (2001), *Evaluación de riesgo a la salud en la comunidad de Loma Blanca (Distrito de riego 009) Valle de Juárez (México), por exposición a aguas residuales no tratadas*, *Revista Salud Pública y Nutrición*, 2, Julio-Septiembre.
- Gedik K.** e Imamoglu I., (2008), *Affinity of clinoptilolite-based zeolites towards removal of Cd from aqueous solutions*, *Separation Science and Technology*, 43, 1191—1207
- Giller K.**, Witter E., McGrath S., (2009), *Heavy metals and soil microbes*, *Soil Biology & Biochemistry*, 41, 2031–2037
- Goldberg S.**, Criscenti L., Turner D., Davis J. y Cantrell K., (2007), *Adsorption-desorption processes in subsurface reactive transport modeling*, *Vadose Zone J.*, 6, 407-435.
- González A.** y De la Isla M., (2001), *Cadmio, níquel y plomo en agua residual, suelo y cultivos en el valle del mezquital, Hidalgo, México*, *Agrociencia*, mayo-junio, 35, 267-274.
- González A.**, Cuevas G., Vélez C., (2005). *Caracterización de suelos y evaluación del contenido de metales pesados en zonas urbanas del estado de Chihuahua*. Facultad de Zootecnia, Universidad Autónoma de Chihuahua



- Gray C.W.**, MacLaren R.G., Günther D., Sinaj J., (2004), *An Assessment of Cadmium Availability in Cadmium-Contaminated Soils using Isotope Exchange Kinetics*, Soil Sci. Soc. Am J., 68, 1210-1217.
- Guallar E.**, Silbergeld E., Navas A., Malhotra S., Astor B., Sharrett R., Schwartz B., (2006) *Confounding of the relation between homocysteine and peripheral arterial disease by Lead, cadmium, and renal function*, American Journal of Epidemiology, 163, 700-708.
- Guerrero C.**, Mataix-Solera J., Arcenegui V., Mataix-Beneyto J. y Gómez I., (2007), *Near-Infrared Spectroscopy to Estimate the Maximum Temperatures Reached on Burned Soils*, Soil Sci. Soc. Am. J., 71, 1029-1037.
- Gupta S.** and Bhattacharyya K., (2008), *immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium*. Journal of Environmental Management 87, 46-58
- Gupta S.** y Bhattacharyya K., (2006), *Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives*, Journal of Hazardous Materials, B128, 247-257
- Gupta S.** y Bhattacharyya K., (2008), *Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium*, Journal of Environmental Management, 87, 46–58
- Haines P.**, (1995), *“Thermal Methods of analysis. Principles, applications and problems”*, Blackie Academic & Professional, Glasgow (UK), 1ª Edición.
- Harter R.** and Naidu R., (2001), *An Assessment of Environmental and Solution Parameter Impact on Trace-Metal Sorption by Soils*, Soil Sci. Soc. Am. J., 65, 597–612.
- He Z.**, Zhang M., Yang X., and Stoffella P., (2006), *Release behavior of copper and zinc from sandy soils*, Soil Sci. Soc. Am. J., 70, 1699-1707.
- Hensen E.** y Smit B., (2002), *Why clays swell*, J. Phys. Chem. B, 106, 12664-12667
- Hilber I.**, Voegelin A., Barmettler K., and Kretzschmar R. (2007), *Plant availability of zinc and copper in soil after contamination with brass foundry filter dust: effect of four years of aging*, J. Environ. Qual., 36, 44-52.
- Ho Y.** y McKay G, (1998), *A comparison of chemisorptions of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents*, Trans IChemE, 76, 332-340
- Hudson R.**, Arriola A., Martínez M., Distel H., (2006), *Effect of Air Pollution on Olfactory Function in Residents of Mexico City*, Chem. Senses, 31, 79-85.
- INE** (Instituto Nacional de Ecología 2005). *Fuentes de contaminación en México*. (<http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/372/fuentes.html>)



- INEGI** (2007), *La minería en México*. (www.inegi.gob.mx).
- Innova Cad Vision SRL** (2009), www.innovanet.com.ar/TELEDETE/TELEDETE/teledete.htm
- Ingwersen J.** and **Streck T.**, (2005), *A regional-scale study on the crop uptake of cadmium from sandy soils: Measurement and modeling*. *J. Environ Qual*, 34, 1026-1035
- Janik L.**, **Merry R.**, **Forrester R.**, **Lanyon D.** and **Rawson A.**, (2007), *Rapid prediction of soil water retention using Mid Infrared Spectroscopy*, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71, 507-514.
- Janssen R.**, **Bruggenwert M.** y **Van Riemsdijk W.**, (2003), *Zinc ion adsorption on montmorillonite-Al hydroxide polymer systems*, *European Journal of Soil Science*, 54, 347-355.
- Järup L.** (2002), *Cadmium overload and toxicity*, *Nephrology dialysis transplantation*, 17 (suppl2), 35-39
- Järup L.**^s (2003), *Hazards of heavy metals contamination*, *British Medical Bulletin*, 68, 167-182.
- Justin L.**, **Vázquez A.**, **Siebe C.**, (2001). *Cadmio, níquel y plomo en agua residual, suelo y cultivos en el valle del mezquital, Hidalgo, Méx.* *Agrociencia* mayo-junio. Año/Vol. 35 núm. 003, pp 267-274
- Kan J.**, **Tie-heng S.**, **Lin-na S.** y **Hi-bo L.**, (2006), *Adsorption characteristics of copper, lead, zinc and cadmium ions by tourmaline*, *Journal Environmental Sciences*, 18, 1221-1225.
- Karamanis D.** and **Assimakopoulos P.**, (2007), *Efficiency of aluminum-pillared montmorillonite on the removal of cesium and copper from aqueous solutions*, *Water Research*, 41, 1897-1906
- Katlett K.**, **Heil D.**, **Lindsay W.**, (2002), *Soil Chemical Properties Controlling Zn²⁺ Activity in 18 Colorado Soils*, *Soil Science Society*, 66, 1182-1189
- Kaya A.** y **Hakan A.**, (2005), *Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite*, *Journal of Hazardous Materials*, B125, 183-189.
- Kellner R.**, **Mermet J.M.**, **Otto M.**, **Valcárcel M.** y **Widmer H.**, (2004), *"Analytical chemistry: a modern approach to analytical science"*, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, second edition, 374-377, 964
- Khoshgoftarmansh A.**, **Shariatmadari H.**, **Karimian N.**, (2006), *Cadmium and Zinc in Saline Soil Solutions and their Concentrations in Wheat*, *Soil Science Society*, 70, 582-589
- Kiedaisch V.**, **Akel A.**, **Niemoeller O.**, **Wieder T.**, and **Lang F.**, (2008), *Zinc-induced suicidal erythrocyte death*, *Am. J. Clin. Nutr.*, 87, 1530-1534.
- Kocaoba S.**, **Orhan Y.** y **Akyüz T.**, (2007), *Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite*, *Desalination*, 214, 1-10.



- Korkuna O.**, Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevs'ka T., Gun'ko V.M., Ryczkowski J., (2005), *Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 243–254.
- Kubilay S.**, Gürkan R., Savran A. y Sahan T., (2007) *Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite*, *Adsorption*, 13, 41-51
- Kwolek T.**, Hodorowicz M., Stadnicka K., (2003), *Adsorption isotherms of homologous alkyl dimethylbenzylammonium bromides on sodium montmorillonite*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 14-19
- Lauwerys R.**, Bernard A., Roels H., (1994), *Cadmium: exposure markers as predictor of nephrotoxic effects*. *Clinical Chemistry*, vol 40, núm. 7, 1391-1394
- Lenntech**: Water purification and air treatment (2008) (www.lenntech.com/español/tabla-periodica.htm), Netherland
- Leyva R.**, Díaz P., Guerrero R., Mendoza J., Aragón A., (2004), *Adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado*, *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2004, 48, 196-202.
- Leyva R.**, Medellín N., Guerrero R., Berber M., Aragón A. y Jacobo A., (2005), *Intercambio iónico de plata (I) en solución acuosa sobre clinoptilolita*, *Rev. Int. De Contam. Ambient.*, 4, 193-200.
- Li H.**, Sheng G., Teppen B., Johnston C. y Boyd S., (2003), *Sorption and Desorption of Pesticides by Clay Minerals and Humic Acid-Clay Complexes*, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67, 122-131.
- Logan S. R.** (2000), *Fundamentos de cinética química*, Addison-Wesley Iberoamérica, Madrid, 141-144
- Lothenbach B.**, Furrer G., Schärly H. y Schulin R., (1999), *Immobilization of Zinc and Cadmium by Montmorillonite Compounds: Effects of Aging and Subsequent Acidification*, *Envir. Sci. Technol*, 33, 2945-2952.
- Mah F.**, Sit V. y Blok H., (2007), *The effect of cadmium ions on the growth rate of the freshwater macrophyte duckweed Lemna Minor*, *Ekoloji*, 62, 9-15.
- Malekzadeh P.**, Khara J., Farshian S., Khalighi A., Abad J. y Rahmatzadeh S., (2007), *Cadmium toxicity in maize seedlings: changes in antioxidant enzyme activities and root growth*, *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 10, 127-131.
- Malley D.**, Yesmin L. y Eilers R., (2002), *Rapid Analysis of Hog Manure and Manure-amended Soils Using Near-infrared Spectroscopy*, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, 1677-1686.



- Marques A**, Rangel A., and Castro P., (2007), Zinc Accumulation in Plant Species Indigenous to a Portuguese Polluted Site: Relation with Soil Contamination, *J. Environ. Qual.* 36, 646–653.
Mid-Infrared Spectroscopy, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71, 507-514.
- Milner M.**, and Kochian L., (2008), *Investigating heavy-metal hyperaccumulation using *Thlaspi caerulescens* as a model system*, *Annals of Botany*, 102, 3–13.
- Morton O.** (2006). *Contenido de metales pesados en suelos superficiales de la ciudad de México*. Revista especializada en ciencias químico-biológicas. UNAM., 9, 45-47
- Mustafa G.**, Kookana R., Singh B., (2006), *Desorption of cadmium from goethite: Effects of pH, temperature and aging*, *Chemosphere*, 64, 856-865.
- Navar J.** y Treviño E., (1998), *Estimación del tonelaje de partículas de suelo que potencialmente contribuyen a la contaminación en el área metropolitana de Monterrey, México*, *TERRA Latinoamericana*, enero-marzo, 16, 21-31
- Navas A.**, Selvin E., Richey A., Calderón E., Silbergeld E., Guallar E., (2004), *Lead, Cadmium, Smoking, and Increased Risk of Peripheral Arterial Disease*, *American Heart Association, circulation* 2004, 109, 3196-3201.
- Ng E-P.** y Mintova S., (2008), *Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 1–26
- Nolan A.**, Zhang H, and McLaughlin M., (2005), *Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques*, *J. Environ. Qual.*, 34, 496-507.
- NOM-001-ECOL-1996**, *Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*, *Diario Oficial de la Federación*, Diciembre de 1996.
- NOM-052-SEMARNAT-2005**, *Establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y listado de los residuos peligrosos*, 4-8
- NOM-147-SEMARNAT-SSA1-2004**, *Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio*, *Diario Oficial* 2^o Edición
- NOM-CRP-001-ECOL-1993**, *Establece características de residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente*



- Ockwig N.**, Cygan R., Criscenti L. y Nenoff T., (2007), *Molecular dynamics studies of nanoconfined water in clinoptilolite and heulandite zeolites*, Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 800–807.
- Önal M.**, y Sarikaya Y., (2007), *Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders*, Powder Technology, 172, 14–18
- OSHA** (Administración de seguridad Ocupacional y de la salud), (2008), Cadmium, <http://www.osha.gov/SLTC/cadmium/index.html>, última actualización de la página: 09/02/2008
- Oter O.** y Ackay H., (2007), *Use of natural clinoptilolite to improve water quality: sorption and selectivity studies of lead (II), copper (II), zinc (II), and nickel (II)*, Water Environment Research, 79, 329-335.
- Özverdi A.** y Erdem M., (2006), *Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide*, Journal of Hazardous Materials, B137, 626-632.
- Palazzo A.**, Cary T., Hardy S., and Lee R., (2003), *Root Growth and Metal Uptake in Four Grasses Grown on Zinc-Contaminated Soils*, J. Environ. Qual., 32, 834-840.
- Pavón T.**, Campos E., Olguín M., (2000). *Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita*. Revista Multidisciplinaria de la UAEM, Ciencia Ergo Sum, Noviembre, vol. 7, núm. 3, Toluca, Méx. 251-258
- Peckenham J.**, Nadeau J., Amirbahman A. and Behr R., (2008), *Release of nitrogen and trace metal species from field stacked biosolids*, 26, 163-172
- Petrus R.** y Warchol J., (), *Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of Na⁺/Cu²⁺, Na⁺/Cd²⁺ and Na⁺/Pb²⁺*, Microporous and Mesoporous Materials, 61, 137–146.
- Phillips C.**, Chiy C. and Omed H., (2004), *The effects of cadmium in feed, and its amelioration with zinc, on element balances in sheep*. Journal Animal Sciece, 82, 2489-2502.
- Plachy J.**, (2003), *Cadmium*, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 15.1-15.7.
- PRC Envir. Manag.** Inc., (1997), Environmental Protection Agency), Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, *Recent developments for in situ treatment of metal contaminated solid*, Document for PRC Environment Management, Inc., Washington D.C. 20460, 4
- Pueyo M.**, Sastre J., Hernández E., Vidal M., López J.,* and Rauret G., (2003), *Prediction of Trace Element Mobility in Contaminated Soils by Sequential Extraction*, J. Environ. Qual., 32, 2054-2066.



- Puga S.**, Sosa M., Lebgue T. (2006). *Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera*. *Ecología aplicada*, 5(1,2), 149-155
- Ramlau C.**, Thulstrup A., Aggerholm A., Jensen M., Toft G. And Bonde J., (2007), *Is smoking a risk factor for decreased semen quality? A cross-sectional analysis*, *Human Reproduction*, 22, 188-196.
- Rodu B.** (2004), *Smokeless tobacco and oral cancer: A review of the risk and determinants*, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.*, 5, 252-263.
- Roy S.**, Hossain M., Khatun W., Chakraborty B., Khanam M., Chowdhury R., Begum A., Mah-e-Muneer S., and Shafique S., (2008), *Zinc supplementation in children with cholera in Bangladesh: randomised controlled trial*, *BMJ*, 336, 266-268.
- Saha U.**, Taniguchi S. y Sakurai K., (2001), *Adsorption Behavior of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum–andHydroxyaluminosilicate–Montmorillonite Complexes*, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 694-703.
- Sarret G.**, Harada E., Choi Y., Pierre M., Geoffroy N., Fakra S., Marcus M., Birschwilks M., Clemens S., and Manceau A., (2006), *Trichomes of tobacco excrete zinc as zinc-substituted calcium carbonate and other zinc-Containing compounds*, *Plant Physiology*, 141, 1021-1034.
- SCAI**, 2011, Unidad de Difracción de Rx, Universidad de Malaga, <http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/drx/drx.html>
- Scandinavian Mineral Gallery**, (2004), <http://www.geology.neab.net/>.
- Schuwirth N.**, Voegelin A., Kretschmar R., and Hofmann T., (2007), *Vertical distribution and speciation of trace metals in weathering flotation residues of a zinc/lead sulfide mine*, *J. Environ. Qual.*, 36, 61-69.
- Sik Y.**, Yang J., Zhang Y., Kim S. y Chung D., (2007), *Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture*, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 91-96
- Sinaj S.**, Mächler F., Frossard E., (1999) *Assessment of Isotopically Exchangeable Zinc in polluted and non polluted soils*. *Soils Sci. Soc. Am.*, 63, 1618-1625
- Singh D.**, McLaren R., Cameron K., (2006), *Zinc sorption–desorption by soils: Effect of concentration and length of contact period*, *Geoderma*, 137, 117-125.
- Smith**, (2009) *A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge*, *Environment International*, 35, 142–156
- sorption processes from water solution*, *J. of Hazardous Materials*, 151, 570-577.



- Sprynskyy M.**, (2009), *Solid–liquid–solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite–sewage sludge*, Journal of Hazardous Materials, 161, 1377–1383
- Sprynskyy M.**, Ligor T. y Buszewski B., (2008), *Clinoptilolite in study of lindane and aldrin sorption processes from water solution*, Journal of Hazardous Materials, 151, 570–577
- Su-Hsia L.** y Ruey-Shin J. (2002), *Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite*, Journal of Hazardous Materials, B92, 315-326
- Szyczewski P.**, Siepak J., Niedzielski P. y Sobczyński T., (2009), *Research on Heavy Metals in Poland*, Polish J. of Environ. Stud., 18, 755-768
- Teutli A.**, Solache M. y Olguín M., (2009), Influence of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ on the sorption behavior of Cd^{2+} from aqueous solutions by a Mexican zeolitic material, Hydrometallurgy, 97, 46-52.
- The Merck index** (2001), Merck & CO., Inc., White House Station, NJ, 13^a edition, 272, 1809-1810,
- Tremayne M.**, (2004), *The impact of powder diffraction on the structural characterization of organic crystalline materials*, Phil. Trans. R. Soc. Lond., 362, 2691-2707.
- Tuesta E.**, Vivas M., Sun R., (2005), *Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes*, Rev. Soc. Quím. Perú, 71, 26-36
- Uraguchi S.**, Watanabe I., Yoshitomy A., Kiyono M., Kuno K, (2006), *Characteristics of cadmium accumulation and tolerance in novel Cd-accumulating crops, Avena strigosa and Crotalaria juncea*, Journal of Experimental Botany, 57, 2955-2965.
- Urbina E.**, Baca G., Núñez R., (2006), *Cultivo Hidropónico de plántulas de jitomate en zeolitas cargadas con K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} y diferente granulometría*, agrociencia, julio-agosto, 40, núm. 004, pp. 419-429
- USEPA** (2011), (U. S. Environmental Protection Agency), *Priority Pollutants*, última actualización, jueves 10 de marzo del 2011.
(<http://www.epa.gov/waterscience/methods/pollutants.htm>)
- USEPA**, (2000), *Technical fact sheet for cadmium*, United States Environmental Protection Agency, Region 5, Waste, Pesticides, and toxics-WMB-DW-8j.
- USEPA**, (2011), *Zinc and Compounds* (CASRN 7440-66-6), Última actualización, lunes 7 de marzo del 2011, (<http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/0426.htm>)
- Vandecasteele B.**, Quataert P. and Tack F., (2007), *Uptake of Cd, Zn and Mn by willow increases during terrestrialisation of initially ponded polluted sediments*, Science of the Total Environment, 380, 133-143.



- Vasylechko V.**, Gryshchouk G., Kuz'ma Y., Zakordonskiy, V., Vasylechko L., Lebedynets L. y Kalytovs'ka M., (2003), *Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite, Microporous and Mesoporous Materials*, 60, 183-196.
- Velasco J.**, De la rosa D., Solórzano G. (2004), *Evaluación de técnicas de remediación para suelos contaminados con metales*, 1er informe de proyecto de la dirección de investigación en residuos y proyectos regionales, INE, 2-3
- Veli S.** y Alyüz B., (2007), *Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clays*, Journal of Hazardous Materials, 149, 226-233.
- Volke T.** y Velazco J., (2002), "Tecnologías de remediación para suelos contaminados". Instituto Nacional de Ecología, México INE-SEMARNAT, 20-28
- Wei B.** y Yang L., (2010) *A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China*, Microchemical Journal, 94, 99–107
- Wong M. H.**, (2003), *Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils*, Chemosphere, 50, 775-780.
- Wu D.**, Feng S. y He Y., (2007), *Infrared Spectroscopy Technique for the Nondestructive Measurement of Fat Content in Milk Powder*, J. Dairy Sci., 90, 3613-3619.
- Young S.**, Eskenazi B., Marchetti F., Block G. and Wyrobek A., (2008), *The association of folate, zinc and antioxidant intake with sperm aneuploidy in healthy non-smoking men*, Human Reproduction, 23, 1014-1022.
- Zhou Z.**, Liu J., Song Z., McClain C. AND Kang Y., (2008), *Zinc Supplementation Inhibits Hepatic Apoptosis in Mice Subjected to a Long-Term Ethanol Exposure*, Exp. Biol. Med., 233, 540–548.