



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA

PROPUESTA DE QUELANTE PARA EL
TRATAMIENTO DE AGUA DE PROCESO MINERO

T E S I S I N A

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:

EMILIANO DOMÍNGUEZ GUTIÉRREZ

TUTOR:

DR. FAUSTINO JÁREZ SÁNCHEZ

Ciudad Universitaria, CD.MX. 2022





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice general

Índice de figuras	VI
Índice de tablas	VIII
Resumen	1
Introducción	3
1. Fenómenos superficiales	7
1.1. Energía superficial y tensión superficial	7
1.2. Interfaces líquido-líquido y sólido-líquido	8
1.3. Adsorción en sólidos	9
1.3.1. Adsorción física	9
1.3.2. Adsorción química	10
2. Fenómenos eléctricos en las interfaces	11
2.1. Doble Capa	11
2.2. Fenómenos electrocinéticos	14
3. Equilibrio químico	17
3.1. Constante de equilibrio	17
3.2. Equilibrios de precipitación	18

3.3. Principio de Le Châtelier	19
3.4. Actividad y coeficientes de actividad	20
3.4.1. Actividad	20
3.4.2. Fuerza iónica	21
4. Reacciones electroquímicas	23
4.1. Reacciones óxido-reducción	23
4.2. Celdas electroquímicas	24
4.3. Ecuación de Nerst y mecanismos de transporte	25
5. Complejos	27
5.1. Número de coordinación	27
5.2. Ligantes	28
5.3. Rapideces de sustitución de ligantes	28
5.4. Otros usos de los complejos	29
5.4.1. Precipitados orgánicos	29
6. Minería en México	31
6.1. Procesos de la metalurgia extractiva	32
6.1.1. Conminución	32
6.1.2. Gravimetría	33
6.1.3. Flotación	34
6.1.4. Hidrometalurgia	36
6.1.5. Electrometalurgia	37
7. Coloides	39
7.1. Propiedades de los coloides	40
7.2. Clasificación de los sistemas coloidales	43
7.2.1. Coloides liofílicos	43

ÍNDICE GENERAL	V
7.2.2. Coloides liofóbicos	43
7.3. Doble capa y la estabilidad de coloides liofóbicos	44
8. Zeolita	45
8.1. Propiedades generales	45
8.2. Zeolita modificada con plata y su efecto microbicida	46
8.3. Zeolita como adsorbente de metales pesados en solución ácida	47
8.3.1. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la zeolita	48
9. Bioadsorción: Una alternativa de solución	49
9.1. Fundamentos fisicoquímicos	50
9.1.1. Efecto de la temperatura	51
9.1.2. Efecto del pH	51
9.1.3. Efecto del tamaño de partícula	51
9.1.4. Efecto de otros iones	51
10. Matriz orgánica	53
10.1. Matriz orgánica	53
10.1.1. Olote de maíz	53
11. Lignina	57
11.0.1. Estructura química de la lignina	58
11.0.2. Características de adsorción de metales	62
11.0.3. Sitios concentración y acidez superficial de grupos funcionales	64
11.0.4. Complejación de iones metálicos	64
12. Conclusiones	67
A. Especificaciones sanitarias del agua	71

B. Metales pesados y sus efectos sobre la salud	73
--	-----------

Bibliografía	83
---------------------	-----------

Índice de figuras

1.1. Ejemplificación del ángulo de contacto sólido-líquido (15)	9
2.1. Tipos de doble capa eléctrica	14
4.1. Diagrama esquemático de los tipos de celdas electroquímicas	25
7.1. Tipos de iones en soluciones coloidales. Tomado de (15)	41
7.2. Algunas de las formas más comunes de los coloides	42
7.3. Doble capa en la superficie de coloides. Tomado de (15)	44
8.1. Mecanismo de desinfección de la zeolita modificada con plata	47
11.1. (a) Representación esquemática de la estructura de la celulosa (b) Modelo estructural de la lignina propuesto por Dereca Watkins (c) Unidades estructurales de la lignina. Tomado de (70)	60
11.2. Modelo estructural de la lignina de madera aserrada propuesto por Chávez Sifuentes. Tomado de (62)	61
11.3. Principales grupos funcionales encontrados en la lignina	62
11.4. Tasa de adsorción de diferentes iones metálicos	62
11.5. Capacidad máxima de adsorción al equilibrio de la lignina	63
11.6. Fuerza de unión entre sitios de tipo carboxil y metales	65
11.7. Fuerza de unión entre sitios de tipo fenol y metales	65

- 11.8. Especiación calculada de iones metálicos Cu (II) y Zn (II) en función del pH con iones metálicos 0,2 mM expuestos a 2,5 g / L de lignina. Tomado de (65) . 65

Índice de tablas

5.1. Algunos agentes precipitantes orgánicos. Tomado de (21)	30
10.1. Comparación de la composición química (%) del olote reportada por distintos autores	54
10.2. Afinidad de grupos funcionales a ciertos iones metálicos. Fuente(64)	55
11.1. Capacidad máxima de adsorción al equilibrio de la lignina	63
A.1. Especificaciones sanitarias físicas	71
A.2. Especificaciones sanitarias de metales y metaloides	72
A.3. Especificaciones sanitarias microbiológicas	72
A.4. Especificaciones sanitarias de residuos de desinfección	72
B.1. Principales metales pesados, fuentes de contaminación y efectos sobre la salud	74

Resumen

En la presente tesina se hace una investigación acerca de las nuevas alternativas de tratamiento y purificación de aguas residuales de procesos mineros mediante el uso de materiales de origen mineral y vegetal.

La zeolita, al ser un mineral con una gran área superficial y bajo costo, hace muy atractivo su uso como adsorbente de metales pesados e impurezas en el agua. Además, la estructura cristalina de este mineral la hace un gran tamiz molecular, ya que atrapa moléculas de manera selectiva de acuerdo con su tamaño, permitiendo el intercambio iónico entre cationes. Diversos autores, han aprovechado esta cualidad de la zeolita para modificarla mediante el intercambio de iones de calcio y magnesio (cationes que se encuentran en la zeolita de forma natural) por iones de plata, logrado la eliminación de diversos microorganismos contaminantes del agua y nocivos para la salud.

Por otra parte, recientes estudios han encontrado resultados positivos sobre el uso de biomásas residuales con alto contenido lignocelulósico como potenciales adsorbentes de metales pesados en solución acuosa. Existe una gran cantidad de residuos orgánicos o subproductos agrícolas de carácter no maderable que pueden ser utilizados con este fin. La lignina presente en la materia orgánica de origen vegetal se encuentra en la pared celular de los vegetales y se encarga de dar cohesión a las fibras de celulosa y hemicelulosa. A las plantas que contienen gran cantidad de lignina se las denomina leñosas. Sin embargo, se ha visto que este no es el único uso que se le puede atribuir a la lignina. Se ha demostrado que ésta posee sitios activos dentro de su estructura los cuales están compuestos por grupos funcionales afines a ciertos iones metálicos.

Dicho esto, la lignina se ha convertido en un material de interés en procesos de adsorción por su bajo costo y alta capacidad de carga. La implementación de estos materiales en un proceso de tratamiento de aguas residuales puede ser una solución alterna a los métodos tradicionales, amable con el medio ambiente y de bajo costo.

Introducción

El acceso al agua potable es fundamental para la salud, uno de los derechos humanos básicos y un componente de las políticas eficaces de protección de la salud (OMS (1)).

La gestión inadecuada de las aguas residuales urbanas, industriales y agrícolas conlleva que el agua que beben cientos de millones de personas se vea peligrosamente contaminada químicamente (OMS (2)).

Se calcula que unas 842 000 personas mueren cada año de diarrea como consecuencia de la insalubridad del agua, de un saneamiento insuficiente o de una mala higiene de las manos. Sin embargo, la diarrea es ampliamente prevenible y la muerte de unos 361 000 niños menores de cinco años se podría prevenir cada año si se abordaran estos factores de riesgo (OMS (2)).

La contaminación por metales pesados es un problema que ha ido en aumento en México debido principalmente a actividades antrópicas.¹ Entre las principales fuentes de contaminación se encuentran la minería, la metalúrgica, la agricultura y vehículos automotores (3).

Actualmente, el término *metal pesado* es utilizado para referirse de una manera amplia a aquellos metales o metaloides con potencial de causar problemas de toxicidad (4). Además, su característica de ser bioacumulativos² provoca que las concentraciones permitidas en el agua de consumo humano por la legislación sean muy pequeñas (5). En apéndice B cuadro B.1 se muestran los principales metales pesados y sus efectos sobre la salud.

La minería es una de las principales causas de la contaminación ambiental por metales pesados, debido principalmente al manejo inadecuado de sus residuos denominados “jales mineros”, lo que ocasiona problemas de contaminación en estados como Zacatecas, San Luis Potosí, Guerrero, Sonora, etc (6-8). Reportes indican que en México podrían existir millones de toneladas de jales dispersos en el territorio nacional, de los que todavía se desconocen sus condiciones y su potencial de afectación al ambiente(9). Dicho esto, es de vital importancia la incorporación de nuevos métodos de purificación de agua que permitan reducir el impacto ambiental de dichas actividades. Actualmente, la investigación de Nuevos métodos de purificación de agua utilizando materias orgánicas han mostrado una gran eficiencia en la remoción de metales pesados siendo comparables con otros métodos de purificación tradicionales.

Al igual que la contaminación de agua por metales pesados, la contaminación microbiana es un factor importante a tener en consideración en el tratamiento de agua debido al peligro para la salud que representa. En términos generales, los mayores riesgos microbianos son los derivados del consumo de agua contaminada con excrementos humanos o animales (incluidos los de las aves) (1) debido a que pueden contener microorganismos patógenos como lo son los causantes de la tifoidea (*Salmonella typhi*), la disentería (*Shigella dysenteriae*) o el cólera (*Vibrio cholerae*) entre otros (10).

¹Adjetivo utilizado para calificar a aquello generado o transformado por una actividad desarrollada por el hombre

²Sustancia que no pueden ser eliminados por el cuerpo de forma natural

Sin embargo, la detección de todos los posibles microorganismos presentes en el agua es prácticamente imposible debido a la gran variedad y cantidad de estos. Por lo que el análisis microbiológico del agua se ha limitado a detectar la presencia de ciertas especies como indicadores de contaminación que pueden indicar un peligro potencial (10-12). Estos indicadores son bacterias coliformes que se encuentran en el tracto intestinal del hombre y de los mamíferos y por lo tanto en sus heces (10, 12, 13). Lo que hace fácil diferenciar las especies coliformes de origen fecal de las que no lo son. La bacteria *E. coli* es un ejemplo de coliforme fecal y fuerte indicador de contaminación fecal debido a su rápida multiplicación y supervivencia en el agua, mayor que la de cualquier bacteria enteropatógena (10, 11, 13).

Estudios recientes han demostrado la efectividad de iones de plata y cobre en solución como agentes microbicidas de coliformes y bacterias resistentes a desinfectantes de agua comunes³. En los siguientes capítulos se hablará sobre los fundamentos teóricos de los principales fenómenos y mecanismos a tomar en consideración para la purificación de agua contaminada. De igual manera, se hablará brevemente sobre algunos de los principales procesos utilizados en la industria de la metalurgia extractiva y como se relaciona con la contaminación de agua con metales pesados. Todo con el fin de tener un panorama lo más completo posible de las variables que podrían influir en el tratamiento de agua proveniente de procesos mineros, propósito del presente trabajo.

³En el apéndice A se muestran algunas de las especificaciones sanitarias que debe cumplir el agua para uso y consumo humano

Capítulo 1

Fenómenos superficiales

La fisicoquímica de superficies es la ciencia que estudia los fenómenos físicos y químicos que ocurren en las interfases, es decir, en la superficie que delimita dos fases. Geométricamente podemos decir que la superficie es el conjunto de puntos que delimitan un cuerpo. Desde el punto de vista físico estos puntos constituyen los átomos que delimitan el cuerpo. Estos átomos interactúan con los que conforman la superficie de la otra fase adyacente. Así por ejemplo, tenemos la interfase entre el aire y el trozo de metal, donde la corrosión se realiza entre los átomos de la superficie del metal con la capa de moléculas de oxígeno adsorbidas al metal; las reacciones químicas y los fenómenos físicos que tienen lugar en el fondo de un río, por la interacción entre la capa de agua más próxima al lecho y el lecho mismo; o entre la piel y una crema dérmica (14).

1.1. Energía superficial y tensión superficial

Una molécula superficial está unida con solo un 75 % de la energía de unión de una molécula del interior. Por lo tanto, la energía de una molécula de la superficie del sólido o líquido es mayor que la de una molécula del interior. La *Tensión superficial* γ actúa como una fuerza que se opone al aumento en área del líquido y su unidad en el SI es el newton por metro, que

es numéricamente igual a la razón del aumento de la energía de Gibbs superficial con el área, en joules por metro cuadrado. En la práctica, los efectos superficiales son significativos para partículas que tienen un diámetro menor de $0,5\mu m$. Si la partícula es lo suficientemente pequeña, la energía superficial produce efectos mensurables sobre las propiedades observables de una sustancia como el aumento de la presión de vapor de gotas pequeñas y la mayor solubilidad de partículas finas (15).

1.2. Interfaces líquido-líquido y sólido-líquido

La tensión interfacial entre dos fases líquidas, α y β se designa por $\gamma^{\alpha\beta}$ siendo el aumento en la energía de Gibbs en esta transformación

$$\Delta G = w_A^{\alpha\beta} = \gamma^{\alpha v} + \gamma^{\beta v} - \gamma^{\alpha\beta} \quad (1.1)$$

Este aumento en la energía de Gibbs se llama trabajo de adhesión, $w_A^{\alpha\beta}$, entre las fases α y β . Conforme la energía de Gibbs de adhesión entre las fases α y β aumenta, $\gamma^{\alpha\beta}$. Cuando $\gamma^{\alpha\beta} = 0$, no hay resistencia a la extensión de la interfaz entre las fases α y β y la mezcla de los dos líquidos es espontánea.

El mismo razonamiento para la tensión interfacial de un sistema sólido-líquido puede aplicarse

$$w_A^{sl} = \gamma^{sv} + \gamma^{lv} - \gamma^{sl} \quad (1.2)$$

Como γ^{sv} y γ^{sl} no son mensurables se toma en consideración el ángulo θ de contacto entre el sólido y el líquido. De acuerdo con W. Castellan (15), para un líquido estable respecto a variaciones en su área:

- Si $\theta = 0$, el trabajo de adhesión entre el sólido y el líquido es igual al trabajo de cohesión del líquido. Osea que el líquido se extenderá en el sólido sin ningún problema.

- Si $\theta = 180$, no habrá trabajo de adhesión entre el sólido y el líquido por lo que no se requiere gastar energía de Gibbs para separar el sólido y el líquido. Esto quiere decir que el líquido no se extenderá sobre la otra fase, como cuando se vierte agua en plastilina, esta no se "moja".

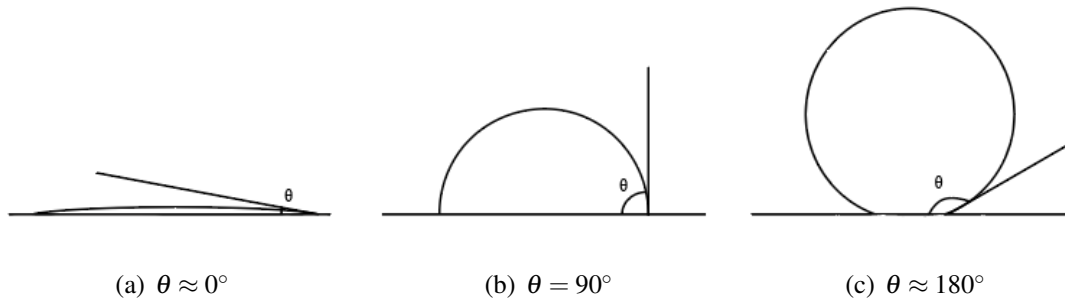


Figura 1.1: Ejemplificación del ángulo de contacto sólido-líquido (15)

1.3. Adsorción en sólidos

Si agitamos un sólido dividido finalmente en una solución diluida de un colorante, observamos que disminuye la profundidad del color en la solución. Si exponemos un sólido dividido finalmente a un gas a baja presión, la presión disminuye de forma considerable. En ambos casos, el gas o el colorante son absorbidos en la superficie del sólido. La magnitud del efecto depende de la temperatura, la naturaleza de la sustancia adsorbida (*adsorbato*), la naturaleza y estado de subdivisión del sólido dividido finalmente (*adsorbente*) y la concentración del colorante o la presión del gas (15, 16).

1.3.1. Adsorción física

Si la interacción entre el adsorbato y la superficie adsorbente se debe sólo a fuerzas de van der Waals, se trata de *adsorción física* o de van der Waals. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores de adsorción son bajos (unos cuantos kilojoules) y

comparables al calor de vaporización del adsorbato. El aumento de temperatura disminuye considerablemente la adsorción. Como a las fuerzas de van der Waals son las mismas que producen la licuefacción, no se produce adsorción a temperaturas muy superiores a la temperatura crítica del adsorbato gaseoso.

1.3.2. Adsorción química

Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, el fenómeno se denomina *adsorción química*. Como en este caso se rompen y forman enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química, desde unos pocos hasta 400 kJ. La adsorción química no va más allá de la formación de una monocapa en la superficie.

En los capítulos 8 sección 8.3, 9 y 11 se hablará más afondo sobre la adsorción en sólidos y su aplicación.

Capítulo 2

Fenómenos eléctricos en las interfaces

Si dos fases de diferente composición química están en contacto, entre ellas se establece una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial va acompañada de una separación de carga, un lado de la interfaz se carga positivamente y la otra negativamente.

2.1. Doble Capa

Supongamos que tenemos un sistema conformado por dos fases de composición químicamente diferente que al entrar en contacto se establece una diferencia de potencial acompañado de una separación de carga. Una fase será sólida y de algún metal cargado positivamente (también puede ser un sistema coloidal), mientras que la otra fase será una solución electrolítica cargada negativamente. Dependiendo la interacción de las cargas es posible tener diferentes distribuciones de carga que corresponden a diferentes valores de potencial. Existen tres teorías que explican las posibles distribuciones de carga(15).

1. Doble capa Helmholtz

La carga negativa equivalente está localizada en un plano a corta distancia δ de la superficie del metal. Esto quiere decir que se forma una capa de espesor definido e inmóvil de iones de carga contraria sobre la superficie del metal donde la diferencia de potencial

disminuya conforme la distancia entre la interfase y la capa aumenta(Fig. 2.1 (a)).

2. Doble capa de Gouy y Chapman

La carga negativa equivalente se distribuye de forma difusa por toda la solución de modo que δ no es un parámetro a considerar (Fig. 2.1 (b)).

3. Doble capa de Stern

Stern propuso una combinación entre la doble capa fija y difusa. A la distancia δ existe una capa fija de carga negativa insuficiente para equilibrar la carga positiva sobre el metal. Más allá de la distancia δ , una capa difusa contiene el resto de la carga negativa. Cabe mencionar que la capa fija puede contener carga suficiente para equilibrar la carga positiva sobre el metal, en dado caso la capa difusa tendrá carga positiva (Fig. 2.1 (c) y (d)).

En el capítulo 7 se hablara sobre la relación entre la doble capa y la estabilidad de los coloides.

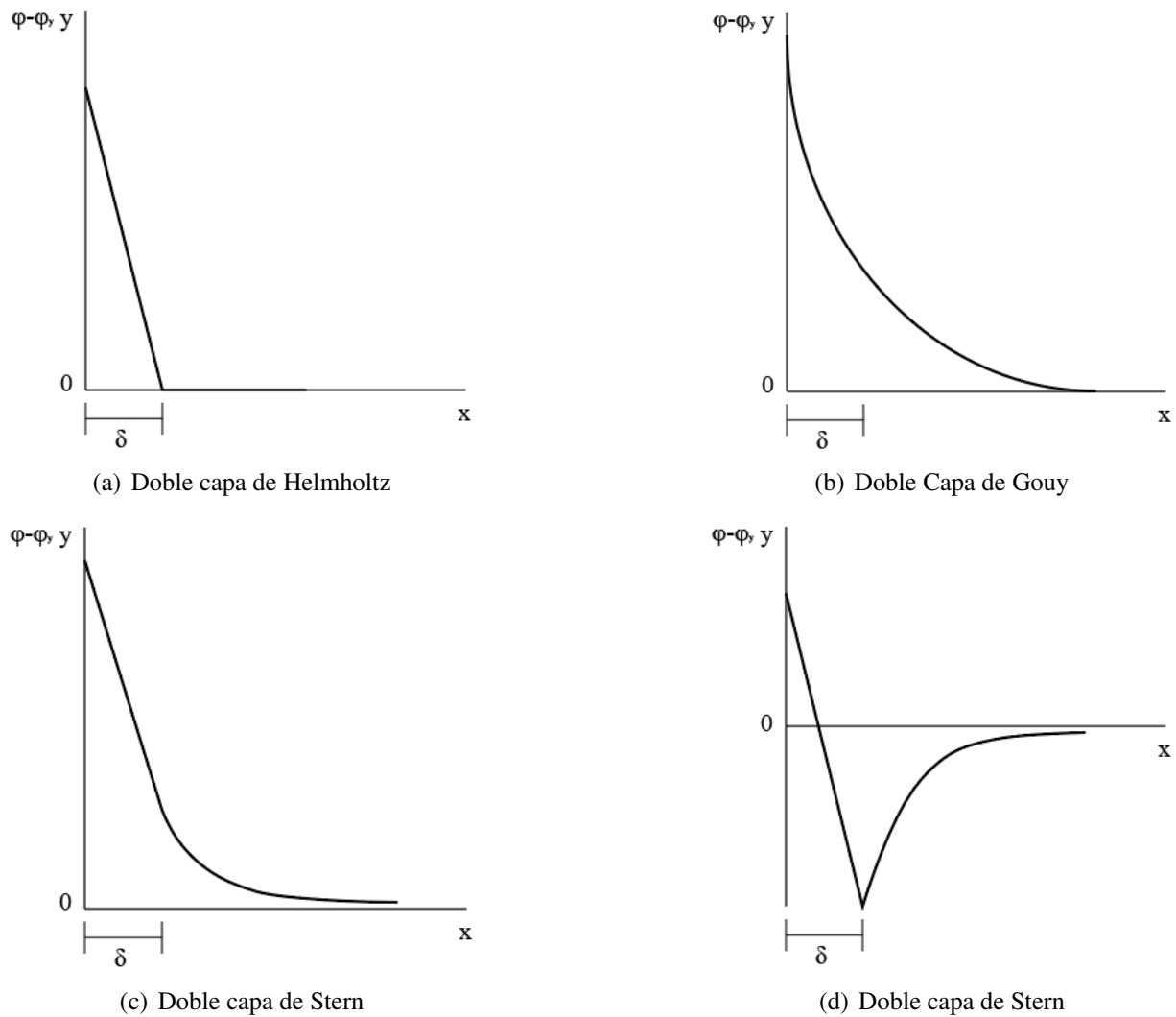


Figura 2.1: Tipos de doble capa eléctrica

2.2. Fenómenos electrocinéticos

La electrocinética es la ciencia que estudia la generación de una corriente eléctrica al mover un no conductor y el movimiento de los no conductores causados por un campo eléctrico(17). Los fenómenos electrocinéticos son observables en la interfase de dos fases en interacción. Para que dichos fenómenos ocurran es indispensable la formación de una doble capa como las mencionadas en la sección anterior y materiales con una gran área superficial como coloides (ver capítulo 7) o sólidos porosos (como la zeolita y lignina de las cuales se hablará en los capítulos

8 y 11) son los preferidos para estudiar fenómenos electrocinéticos(15, 18, 19).

1. Electroforesis

Movimiento pequeñas partículas (sólidas, líquidas o gaseosas) cargadas eléctricamente en un campo eléctrico y suspendidas en un líquido como segunda fase.

2. Potencial de sedimentación

Si las partículas de una suspensión son sedimentadas, estas arrastran su carga hacia el fondo y dejando la carga de la capa difusa en la superficie creando una diferencia de potencial entre el fondo y la parte superior.

3. Electroósmosis

Movimiento o arrastre de un líquido a causa del movimiento de cargas a través de un campo eléctrico.

4. Potencial de flujo y corriente de flujo

También conocida como electroósmosis inversa. Consiste en la generación de un potencial eléctrico y una corriente mediante el movimiento de un líquido a lo largo de una superficie líquida o sólida.

Capítulo 3

Equilibrio químico

Equilibrio químico es la denominación que se hace a cualquier reacción reversible cuando se observa que las cantidades relativas de dos o más sustancias permanecen constantes, es decir, el equilibrio químico se da cuando la concentración de las especies participantes no cambia, de igual manera, en estado de equilibrio no se observan cambios físicos a medida que transcurre el tiempo; siempre es necesario que exista una reacción química para que exista un equilibrio químico, sin reacción no sería posible(20).

3.1. Constante de equilibrio

La "ley de acción de masas" descrita por Guldberg y Waage establece que la rapidez de una reacción química es proporcional a las "masas activas" de las sustancias reaccionantes presentes en cualquier momento. Las masas activas pueden ser concentraciones o presiones. Guldberg y Waage derivaron una constante de equilibrio al definir el equilibrio como la condición cuando la rapidez de las reacciones hacia adelante y en sentido inverso es el mismo (18, 21).



La rapidez de reacción hacia adelante es igual a la concentración de los reactivos cada especie elevada a su coeficiente estequiométrico multiplicado por una constante. Mientras que la rapidez de la reacción en sentido inverso se hace con los productos como se muestra a continuación.

$$\text{Rapidez} = K_a[A]^a[B]^b$$

$$\text{Rapidez}_{\text{inversa}} = K_b[C]^c[D]^d$$

Igualando ambas ecuaciones y ordenando obtenemos la **constante molar de equilibrio** K (que es válida para soluciones diluidas):

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_a}{k_b} = K \quad (3.1)$$

Esta expresión corresponde a la constante de equilibrio. Cabe mencionar que mientras mayor sea la constante de equilibrio, más favorecido se verá la formación de productos de reacción. Asimismo, la constante de equilibrio no dice nada acerca de la rapidez con la que procederá una reacción hacia el equilibrio. Simplemente nos dice la tendencia de que ocurra una reacción y en que dirección.

3.2. Equilibrios de precipitación

Cuando las sustancias tienen una solubilidad limitada y esta es excedida los iones en disolución y el material sólido existen en equilibrio. Cuando se dice que una sustancia o compuesto es insoluble, lo que ocurre realmente es que solo una pequeña fracción es soluble mientras que el resto del material permanece en estado sólido. Como se trata de un equilibrio es posible establecer una constante de equilibrio, también llamado producto de solubilidad K_{ps} en $\frac{g}{L}$ o $\frac{mol}{L}$ (18, 21). Por ejemplo AgCl en agua



El precipitado tendrá una solubilidad definida en $\frac{g}{L}$ o $\frac{mol}{L}$ a cierta temperatura.

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \quad (3.3)$$

Como la actividad de un sólido es igual a la unidad y se considera como que tiene una concentración constante por lo que se omite en el cálculo. Cabe mencionar que la cantidad que se pueda disolver de alguna sal poco soluble no dependerá de la cantidad de la misma si no del volumen de disolvente.

3.3. Principio de Le Châtelier

El principio de Le Châtelier establece que cuando se aplica tensión a un sistema en equilibrio químico, el equilibrio se desplazará en el sentido que permita aliviar o contrarrestar la tensión. Por tensión se entiende cambios en la temperatura, presión o concentración(21). Los efectos de estas variables sobre el equilibrio químico se muestran a continuación

- **Temperatura:** Un aumento en la temperatura desplazará el equilibrio de una reacción en la dirección que de por resultado la absorción de calor.
- **Presión:** Un aumento de presión en el sistema desplazará la reacción en el sentido que dé por resultado la reducción del volumen del sistema.
- **Concentraciones:** Un aumento en la concentración de reactivos o productos de un sistema en equilibrio ocasionará el desplazamiento de la reacción en sentido contrario para aliviar la tensión.

3.4. Actividad y coeficientes de actividad

3.4.1. Actividad

La actividad se puede usar para describir cuantitativamente el efecto de las sales en las constantes de equilibrio para aquellos casos que el principio de Le Châtelier no pueda predecir, como el efecto de agregar una sal que no comparta un ion común con un sistema al equilibrio, la cual puede aumentar la disociación de un electrolito débil o la solubilidad de un precipitado. En otras palabras, a la “concentración efectiva” de un ion en presencia de un electrolito se le llama **actividad**(21).

La actividad de un ion a_i se define por

$$a_i = C_i f_i \quad (3.4)$$

El coeficiente de actividad f_i es dimensional y la concentración se representa generalmente en molaridad por lo que la actividad tiene las unidades de la concentración. En soluciones diluidas menores de 10^{-4} , el coeficiente de actividad de un solo electrolito es cercano a la unidad, y la actividad es prácticamente a la concentración mientras que aumentar la concentración de un electrolito o agregar una sal diversa, el coeficiente de actividad generalmente disminuye(21). Cabe mencionar que la actividad se puede ver afectada por cambios en la temperatura y presión.

En 1923, Debye y Hückel formularon una expresión para calcular los coeficientes de actividad. A continuación se muestra la **ecuación de Debye-Hückel**(21)

$$-\log f_i = \frac{0,51Z_i^2\sqrt{\mu}}{1 + 0,33\alpha_i\sqrt{\mu}} \quad (3.5)$$

Donde 0.55 y 0.33 son constantes para agua a 25° mientras que α_i es el parámetro del tamaño de ion, que es el diámetro efectivo del ion hidratado en ángstroms Å y para muchos iones de una carga, α_i por lo general es alrededor de 3Å.

3.4.2. Fuerza iónica

Como se vio anteriormente, el coeficiente de actividad está en función de la concentración de electrolitos en solución. Ahora bien, la *fuerza iónica* es una medida de la concentración total de electrolitos(21).

$$\mu = \frac{1}{2} \sum [C_i Z_i^2] \quad (3.6)$$

Tanto la actividad de un ion como la fuerza iónica de una disolución permiten describir las desviaciones con respecto a la idealidad típicamente encontradas en las disoluciones iónicas. Mientras que la actividad depende de la concentración de los iones en el electrolito, la fuerza iónica toma en cuenta influencia de la magnitud de sus cargas sobre todos los demás iones del electrolito en solución.

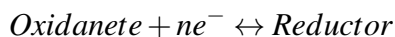
El agua de minas contener una gran variedad de iones disueltos por lo que al momento de tratar con reacciones y por lo tanto equilibrios químicos es importante tomar en consideración las distintas interacciones que pueden tener lugar.

Capítulo 4

Reacciones electroquímicas

La electroquímica es la rama de la química que se encarga del estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor–disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa, con el objetivo de resolver un problema de tipo químico (22). En otras palabras, la electroquímica estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química.

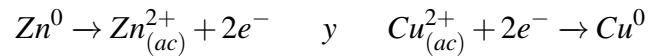
4.1. Reacciones óxido-reducción



En una reacción de oxidación siempre hay un intercambio de electrones. Una reacción de óxido-reducción se puede dividir en dos partes o semirreacciones: una en la cual la especie reactiva se oxida, y otra en la cual la especie reactiva se reduce (18, 19, 22). Se tiene el siguiente caso:



Donde Zn^0 se oxida y Cu^{2+} se reduce de acuerdo con las siguientes semirreacciones:



En la ecuación 4.1 el Cu_{ac}^{2+} actúa como el agente oxidante (se reduce y *gana* electrones) mientras que el Zn^0 es el agente reductor (se oxida y *pierde* electrones)

El poder oxidante o reductor se puede definir mediante el *potencial de reducción estándar*. Dichos potenciales vienen dados en relación a un electrodo estándar de hidrógeno. Mientras más positivo sea el valor del potencial mayor será la fuerza oxidante. Por el contrario, entre menor sea el valor, mayor será la fuerza reductora.

4.2. Celdas electroquímicas

Una celda electroquímica se define como dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica(18, 19, 22). De modo que la reacción de la ecuación 4.1 se puede representar de la siguiente manera:



En la ecuación 4.2, las líneas verticales indican una interfase sea líquido líquido, sólido-sólido o sólido-líquido. La doble línea indica una barrera que cierre el circuito como puede ser un puente salino o membrana. Mientras que una coma indica que uno o más componentes se encuentran en la misma fase.

Las celdas electroquímicas redox pueden clasificarse como celdas *electrolíticas* o *galvánicas*

Celda electrolítica

En una *celda electrolítica* (Fig. 4.1 (a)), la reacción electroquímica se lleva a cabo mediante la impresión externa de voltaje mayor a la del potencial de celda por lo que las reacciones electroquímicas pueden no ser espontáneas(22).

Celda galvánica

En una *celda galvánica* (Fig. 4.1 (b)), la reacción electroquímica se da de manera espontánea y la energía química se transforma en energía eléctrica debido a que uno de los reactivos es un agente oxidante ("gana electrones") y el otro es un agente reductor ("pierde electrones"). Actualmente a este sistema se le conoce comúnmente como pila o batería(22).

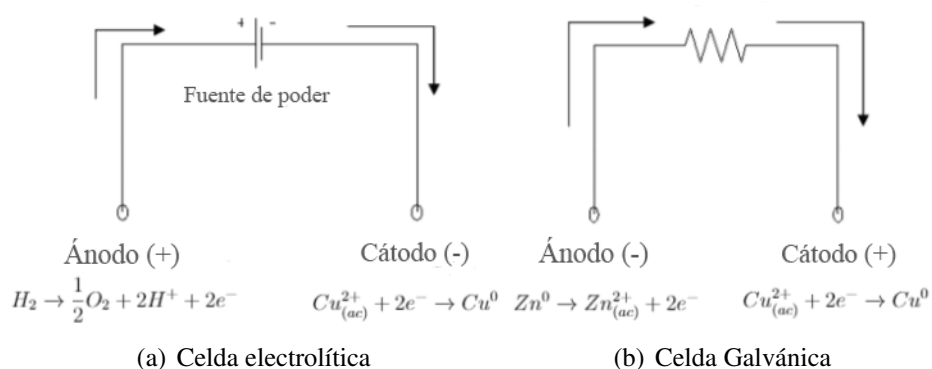


Figura 4.1: Diagrama esquemático de los tipos de celdas electroquímicas

4.3. Ecuación de Nerst y mecanismos de transporte

Suponiendo que las reacciones electroquímicas y el transporte de materia (iones y moléculas) se dan a una rapidez infinitamente grande (19).

En un sistema donde se están dando reacciones redox, el momento en el que las rapidez de la reacción de reducción y oxidación es igual, se establece un potencial de equilibrio que puede ser representado por la ecuación de Nerst [4.3]

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{|Ox|}{|Red|} \quad (4.3)$$

En disolución, el paso de la corriente naturalmente corresponde a un movimiento de las cargas llevadas por los iones (migración) aunque existen otras formas de transporte de carga como se explica a continuación(19, 22):

1. Migración

Los electrones del sistema son transportados por los iones que están en movimiento en la disolución que están siendo transportadas a través de un campo eléctrico, el cual se forma al imponer una diferencia de potencial

2. Difusión

Las reacciones electroquímicas producen una variación de concentración de especies en disolución. Lo que induce el movimiento de especies desde zonas de mayor a menor concentración

3. Convección

Movimiento de la disolución por densidades, temperatura, agitación mecánica etc

En estado estacionario, la velocidad de las reacciones dependerá de la velocidad del transporte de las especies electrolizadas. En general, las reacciones electroquímicas están limitadas por la corriente de difusión ya que es el fenómeno de transporte de masa más lento(19).

Al trabajar con agua contaminada con iones metálicos en solución acuosa es común tratar con reacciones de tipo óxido-reducción donde se intercambien electrones y cambien los estados de oxidación de los reactivos. En el capítulo 4 sección 11.0.4 se muestran las principales reacciones de complejación de metales con lignina donde se ven involucradas reacciones de tipo óxido-reducción.

Capítulo 5

Complejos

Los complejos pueden ser usados para enmascarar reacciones no deseadas y en titulaciones selectivas para determinar un gran número de metales en disolución.

Un complejo implica un átomo o ion metálico central que actúa como ácido de Lewis (aceptor de pares electrónicos) rodeado por uno o más ligantes que actúan como base de Lewis (aceptor de pares electrónicos). Un ligante es un ion o molécula que se puede encontrar de forma independiente(21, 23). Todos los metales de todos los bloques de la tabla periódica forman complejos(23). En un complejo los ligantes pueden ocupar espacios del interior de la estructura sin que existan enlaces directos con el ion metálico por lo que un complejo puede permanecer en forma iónica y por lo tanto en disolución o como coloide.

5.1. Número de coordinación

Cuando uno o más ligantes se unen a un ion metálico se forma un complejo o con mayor precisión un complejo de esfera interna. Al número de ligantes que acepta el átomo metálico para formar la *esfera de coordinación primaria* se le denomina *número de coordinación*(23).

Tres factores determinan el número de coordinación de un complejo:

- Tamaño del ion o átomo central (Entre más grande mayor número de coordinación)

- Interacciones estéricas entre los ligantes¹
- Interacciones electrónica entre el ion o el átomo central y los ligantes

5.2. Ligantes

Existe una gran cantidad de moléculas y iones que pueden comportarse como ligantes. Cuando alguno de estos ligantes solo tiene un único par de electrones donador y un único punto de enlace con el metal se le llama ligante *monodentado*. Mientras que los ligantes que tienen más de un punto de enlace se clasifican como *polidentados*.

Los ligantes polidentados pueden formar un *quelato*, que es un complejo en el cual un ligante con dos o más grupos capaces de complejamiento forma un anillo que incluye al átomo metálico (21, 23). Por ejemplo el etilendiamino ($NH_2CH_2CH_2NH_2$) forma un anillo de cinco miembros cuando los dos átomos de N se enlazan al mismo átomo metálico. Cabe mencionar que los quelatos de cinco miembros suelen ser muy estables ya que sus ángulos son ideales ya que no hay deformación del anillo. Mientras que quelatos con un mayor o menor número de miembros no son tan comunes de encontrar.

5.3. Rapideces de sustitución de ligantes

A la rapidez a la cual un complejo se convierte en otro se le llama rapidez de sustitución y depende de la barrera energética de activación entre ellos. A los complejos termodinámicamente inestables que sobreviven por largos periodos se les denomina *no lábiles*. Mientras que los complejos que experimentan un equilibrio más rápido se llaman *lábiles*(23).

Algunas generalizaciones sobre la labilidad de los complejos son las siguientes:

- Los complejos de los iones del bloque s excepto los más pequeños (Be^{2+} y Mg^{2+})

¹Influencia del volumen de un grupo funcional de una molécula en el curso de una reacción química

- Los complejos M(III) Del bloque f son muy lábiles
- Los complejos de los iones d^{10} (Zn^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+})
- Los complejos de los iones M(II) son claramente menos lábiles que los M(III)

5.4. Otros usos de los complejos

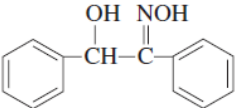
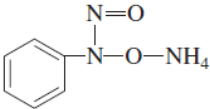
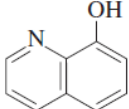
La formación de complejos se puede aprovechar de otras formas. por ejemplo, se pueden formar quelatos en un disolvente inmiscible con el agua para separarlos por extracción con disolventes, incluso se pueden formar precipitados de quelatos metálicos.

5.4.1. Precipitados orgánicos

Existen un gran número de compuestos orgánicos que son *agentes precipitantes* (Cuadro 5.1) muy útiles para los metales. Algunos muy selectivos y otros muy amplios en el número de metales que pueden precipitar. Los agentes precipitantes orgánicos que tienen la capacidad de precipitar metales y poseen la gran ventaja de que dichos precipitados poseen una solubilidad en agua muy baja. La mayoría de estos agentes complejantes tienden a formar quelatos ligeramente solubles, sin carga eléctrica, con los iones metálicos (21).

Como los agentes quelantes son bases de Lewis fuertes o ácidos de Lewis débiles el numero de elementos precipitados y por lo tanto la selectividad se puede regular ajustando el pH. Generalmente, cuanto menor sea el pH más difícil será conseguir la precipitación ya que el ion H^+ al ser un ácido de lewis competirá contra el ion metálico (también ácido de Lewis) por los ligantes.

Tabla 5.1: Algunos agentes precipitantes orgánicos. Tomado de (21)

Reactivo	Estructura	Metales precipitados
Dimetilglioxima	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \end{array}$	Ni(II) en NH_3 o HOAc amortiguado; Pd(II) en HCl $(\text{M}^{2+} + 2\text{HR} \rightarrow \underline{\text{MR}_2} + 2\text{H}^+)$
α -benzoinozima (cuprón)		Cu(II) en NH_3 y tartrato; Mo(VI) y W(VI) en H^+ $(\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{R} \rightarrow \underline{\text{MR}} + 2\text{H}^+; \text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{MoO}_2^{2+}, \text{WO}_2^{2+})$ se pesa el óxido metálico
Nitrosifenilhidroxilamina de amonio (cupferrón)		Fe(III), V(V), Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), U(IV) $(\text{M}^{n+} + n\text{NH}_4\text{R} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{NH}_4^+)$ se pesa el óxido metálico
8-hidroxiquinolina (oxina)		Muchos metales. Útil para Al(III) y Mg(II) $(\text{M}^{n+} + n\text{HR} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{H}^+)$
Dietilditiocarbamato de sodio	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} - \text{C} - \text{S}^- \text{Na}^+ \end{array}$	Muchos metales a partir de una solución ácida $(\text{M}^{n+} + n\text{NaR} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{Na}^+)$
Tetrafenilborato de sodio	$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{Hg}(\text{I}), \text{Cu}(\text{I}), \text{NH}_4^+, \text{RNH}_3^+, \text{R}_2\text{NH}_2^+, \text{R}_3\text{NH}^+, \text{R}_4\text{N}^+$. Solución ácida $(\text{M}^+ + \text{NaR} \rightarrow \underline{\text{MR}} + \text{Na}^+)$
Cloruro de tetrafenilarsonio	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{MnO}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{I}_3^-$. Solución ácida $(\text{A}^{n-} + n\text{RCl} \rightarrow \text{R}_n\text{A} + n\text{Cl}^-)$

Capítulo 6

Minería en México

La industria minera es una de las industrias más importantes en México ya que el sector minero-metalúrgico contribuye con el 2.4 % del PIB. De acuerdo con cifras del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), en 2018. Además, al mes de enero de 2020, generó 381 mil 456 empleos directos y generó más de 2.3 millones de empleos indirectos, de acuerdo con el reporte del Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS)(24).

Desafortunadamente, no todo es miel sobre ojuelas. En México las concesiones para la explotación, uso o aprovechamiento de aguas nacionales a empresas mineras representan un gran impacto al medio ambiente.

De acuerdo con la investigación *Concesiones de agua para las mineras* (25) elaborada por CartoCrítica, basado en información gubernamental (Conagua) y en conjunto con la Fundación Heinrich Böll, existen 417 empresas mineras dentro del Registro Público de Derechos de Agua (Repda) que, a su vez se agruparon en 230 grupos empresariales mineros. Un total de 1,036 títulos de aprovechamiento de agua, amparando un volumen de 436 millones 643 mil 287.92 metros cúbicos anuales de agua es lo que se encontró concesionado a empresas mineras. Según CartoCrítica, esto es equivalente al volumen de agua necesario para satisfacer el derecho humano al agua por un año, es decir, de 11 millones 962 mil 830 personas. Durante 2014 se extrajeron casi 3 millones de litros de agua por segundo en todo el país, según los datos del Registro Público

de Derechos de Agua (Repda), de la Comisión Nacional del Agua (Conagua)(25, 26).

Por si sola la actividad minera representa un impacto socio-ambiental enorme: "Elimina bosques, remueve y destruye suelos, agota y contamina el agua, despoja a ejidos y comunidades de sus tierras, en otras palabras, depreda al medio ambiente, y vulnera los derechos de las comunidades y pueblos"(27).

Sin embargo, el problema concerniente a este trabajo se encuentra en los procesos posteriores a la obtención de los minerales como lo es el beneficio de minerales y la metalurgia extractiva, los cuales pueden consumir grandes cantidades de agua la cual es contaminada y desechada. En el mejor de los casos se le da algún tratamiento previo a su almacenamiento en una presa de jales donde podrá ser reutilizada o terminará por filtrarse al subsuelo o evaporada por el calor que emite el sol.

6.1. Procesos de la metalurgia extractiva

En la naturaleza son muy escasos los metales que se encuentran puros o nativos, la mayoría de los metales se encuentran asociados químicamente con otros elementos, formando compuestos conocidos como minerales. La metalurgia extractiva es la rama de la metalurgia que involucra operaciones asociadas al beneficio, concentración y extracción de metales y/o compuestos mediante operaciones de reducción de tamaño, separación sólido/sólido y sólido/líquido utilizando métodos tanto físicos como químicos. En otras palabras, la metalurgia extractiva corresponde al conjunto de procesos que se llevan a cabo para separar selectivamente las especies de interés de aquellas sin valor(28). Existen distintos métodos para este cometido, los cuales se mencionan brevemente a continuación.

6.1.1. Conminución

La conminución de los minerales inicia el proceso de separación. Durante este proceso se liberan los valores de la ganga mediante el uso de trituradoras que cómo su nombre lo indica,

trituran el mineral procedente de la mina. Posteriormente, es cribado y el material que posea el tamaño adecuado es transportado a un un molino donde continuará el proceso de separación. Dicho proceso puede ser discontinuo si el molino se carga y se cierra para hacerlo girar y se abre para descargar el material o continuo si el molino se alimenta de forma continua por un extremo y simultáneamente se va descargando el mineral molido por el otro extremo. La molienda también se puede llevar a cabo en húmedo o en seco dependiendo el tipo de etapa siguiente (húmedo o seco), disponibilidad de agua o reactividad del mineral con el agua (29). La molienda en húmedo representa considerables ventajas sobre la molienda en seco tales como(30):

- Precisa menos energía por tonelada de mineral tratado
- Exige menos espacio que la clasificación en seco
- No necesita captosres de polvo y existe menos calentamiento de los equipos

6.1.2. Gravimetría

La concentración gravimétrica o por gravedad, fue el método de concentración más importante hasta la década de 1920 con el advenimiento de la flotación. Sin embargo, aunque los concentradores por gravedad pueden no dar la precisión de separación que puede lograrse con la flotación, generalmente tiene menores costos y por lo tanto permanece como uno de los principales métodos de concentración(31).

Este proceso se basa en la diferencia de densidad de un mineral respecto a otro en una mezcla heterogénea donde las partículas a ser separadas se encuentran libres. Dicho proceso es especialmente efectivo para la concentración de metales preciosos debido su alta densidad. Existen diferentes métodos de concentración gravimétrica, empero, todas se basan en el mismo principio que es aprovechar el peso de los elementos de interés que resistirán en mayor medida el arrastre de la corriente de agua que se hace pasar mientras que las demás partículas menos importantes y a su vez menos pesadas serán arrastradas con la corriente(31).

6.1.3. Flotación

La flotación de minerales es el principal proceso de concentración físico-químico de partículas de mineral en suspensión acuosa. La flotación es el método de concentración mineral dominante usado para minerales sulfurados, minerales no sulfurados y no metálicos(32). El proceso de flotación implica triturar el mineral para liberar granos separados de varios minerales valiosos y componentes de ganga, pulir las partículas de mineral con agua y luego hacer selectivamente hidrófoba la superficie del mineral de interés. A continuación, se hace pasar una corriente de burbujas de aire a través de la pulpa; las burbujas se adhieren y levitan las partículas hidrófobas, que se acumulan en una capa de espuma que fluye sobre el vertedero de la celda de flotación(33, 34). El proceso de flotación es particularmente importante para el tratamiento de minerales de metales como Pb, Zn, Cu, Ni, Mo, Sn y W; la recuperación de minerales como azufre, grafito y carbón; y en la concentración o purificación de minerales como fosfatos y arena de cuarzo(32, 33, 35).

Cabe mencionar que la mayoría de las veces se requiere del uso de algunos reactivos para flotar distintos tipos de minerales, existen tres tipos de reactivos de acuerdo con el papel que desarrollan en el proceso(34):

1. **Colectores:** Proporcionan características hidrofóbicas o hidrofílicas a los minerales de interés de acuerdo el proceso generalmente son cadenas hidrocarbonadas que contienen un grupo inorgánico acoplado que es el que se adsorbe a la superficie del mineral mientras que la cadena orgánica se adsorbe a la burbuja.
2. **Modificadores:** Regulan las condiciones de funcionamiento de los colectores mediante la modificación del pH, generalmente son ácidos o bases como cal, hidróxido de sodio, carbonato de sodio y ácido sulfúrico.
3. **Espumantes:** Permiten la formación de una espuma estable los más utilizados son el aceite de pino, ácido cresílico y aceite de eucalipto.

De acuerdo con Ferihan (36) el control del pH de la celda de flotación es de suma importancia en la recuperación y concentración de los minerales de interés ya que está íntimamente relacionado con el potencial eléctrico de la celda. La modificación del pH puede afectar el proceso de flotación de diferentes formas, algunas de ellas se mencionan a continuación:

- El incremento en el pH puede ocasionar la precipitación de hidróxidos de los metales de interés que por ser hidrofílicos impide su flotación.
- El incremento en el pH también puede producir la modificación de los colectores afectando de este modo la eficiencia del proceso.
- Finalmente, y debido a que el potencial eléctrico de la celda de flotación depende del pH de esta, es de vital importancia el control del mismo, ya que se puede modificar la interacción interfacial de las partículas con las burbujas (interfase sólido-vapor) incrementando el ángulo de contacto entre estas que a su vez impedirán la adsorción y flotación del mineral(33). Cada mineral tiene un punto isoeléctrico o potencial zero ¹ (35). De modo que cuando la celda de flotación llega a cierto pH se alcanza el potencial zero y deja de haber interacción partícula-burbuja y la flotación decae dramáticamente.

Como se mencionó anteriormente, cada mineral requiere de ciertas condiciones de trabajo para poder ser flotado o en su defecto deprimido según lo requiera el proceso. En el artículo *Efect of pH on Pulp Potential and Sulphide Mineral Flotation*(36), se estudian los rangos de pH y potencial eléctrico óptimos para la flotación de algunos de los minerales flotados más comunes en la actualidad como:

- Pirita (FeS_2), la recuperación de pirita aumenta gradualmente hasta un pH de 5 y potencial de 60mV medido con electrodo de platino y se mantiene estable hasta un pH de 9 después del cual la recuperación decae drásticamente debido a la formación de $Fe(OH)_2$

¹El punto isoeléctrico es el pH al cual una molécula o superficie posee una carga eléctrica neta de 0

- Calcopirita ($CuFeS_2$), la recuperación de calcopirita fue independiente del pH ya que se mantuvo constante en un rango de pH de 2 a 13 y potencial de 600 a 180 mV medido con electrodo de platino
- Esfalerita (ZnS), se encontró la mayor recuperación del 67 % de esfalerita a un pH de 6 a partir del cual decae hasta un 10 % a un pH de 8, mientras que el potencial varió de 100 mV a -200 mV. Cuando el potencial de la pulpa es zero alrededor de pH 6.5 a 7 la recuperación cae dramáticamente
- Galena (PbS), en el caso de a galena se encontró que la flotación de galena es posible por debajo de pH 7 obteniendo la mayor recuperación a pH de 5.5. El potencia varió únicamente de 35 mV a -25 mV en un rango de pH de 2 11 y al igual que con la esfalerita la recuperación de galena cae rápidamente cuando el potencial es zero a un pH de 7

6.1.4. Hidrometalurgia

Corresponde a aquellos métodos de extracción selectiva de los metales desde los minerales o materiales que los contienen mediante procesos fisico-químicos en medio acuoso. Este proceso se basa en tres etapas fundamentales. La primer etapa es la *lixiviación* durante la cual se disuelven selectivamente los metales contenidos en el mineral hacia el medio acuoso utilizando un agente lixivante que generalmente es un ácido. Después, durante la etapa de *separación sólido-líquido* se separa la solución cargada con iones metálicos del sólido agotado que es neutralizado y desechado al medio ambiente. Finalmente, durante la etapa de *recuperación* se pueden precipitar selectivamente los metales de interés de la solución cargada o bien, puede ser enviada a otro proceso metalúrgico(37). La solución estéril puede ser regenerada y enviada a lixiviación nuevamente o si su capacidad lixivante se ha agotado es desechada del sistema, neutralizada y desechada.

6.1.5. Electrometalurgia

La electrometalurgia es una rama de la metalurgia encargada de la obtención y refinación de metales a partir de reacciones físico-químicas las cuales se pueden llevar a cabo en medio acuoso o por sales fundidas(38). En ambos casos se hace pasar una corriente eléctrica a través de una solución generalmente ácida o complejante (puede ser la solución lixivante cargada proveniente de hidrometlurgia) cargada de iones metálicos. La corriente eléctrica induce un campo eléctrico que a su vez provoca la migración de los iones metálicos hacia el cátodo donde son reducidos y depositados en su forma metálica(19, 22, 38). La solución restante del proceso puede ser utilizada nuevamente en la disolución de los metales de interés sin embargo, llega el momento en el que la solución se llene de otros iones tanto metálicos como no metálicos que pueden llegar a afectar la eficiencia del proceso mediante las llamadas reacciones parásitas por lo que se opta por desechar la solución llena de distintos iones y utilizar una nueva.

A partir de los datos presentados, es evidente la importancia del desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas residuales provenientes de procesos extractivos que permitan recuperar iones metálicos remanentes y purificar el agua de ser posible para su consumo o en su defecto para un tratamiento posterior. Para esto, es fundamental conocer los diferentes procesos utilizados en la industria para la obtención de metales y sus parámetros de operación con el fin de identificar de que forma se utiliza el agua y como se contamina. En el caso de la molienda en húmedo y gravimetría el agua será contaminada principalmente por coloides y materia que se logre disolver en el agua. Como ya se vio anteriormente, en la flotación se utiliza una gran cantidad de agua, la cual es contaminada con diferentes reactivos como colectores, espumantes y modificadores; además se trabaja con partículas de mineral muy pequeñas y generalmente a pH ácido por lo que el agua será acidificada y contaminada por coloides y seguramente materia que se logre disolver a dicho pH. Finalmente, en la hidro y electrometalúrgica se trabaja con soluciones ácidas y llenas de iones metálicos.

En el siguiente capítulo se hablará más acerca de los coloides y más adelante (capítulos 8, 9

y 11) sobre el efecto del pH sobre los mecanismos de adsorción de iones metálicos en solución.

Capítulo 7

Coloides

La presencia de partículas coloidales en el agua es uno de los problemas más difíciles de resolver en el campo del tratamiento de aguas. Las partículas coloidales generalmente interfieren con el uso al que se desea destinar el agua o interfieren los procesos naturales de aguas superficiales tales como la fotosíntesis y bioabsorción. Por lo que es importante entender su funcionamiento para su posterior tratamiento.

En química, una suspensión coloidal es un sistema acuoso formado por dos o más fases, donde una de las fases está conformada por moléculas pequeñas y dispersas en un medio continuo, generalmente líquido o más fluido.

La principal diferencia con una suspensión química, es que una suspensión coloidal no es filtrable debido al tamaño de las partículas que se encuentran en el intervalo de entre $1\mu m - 1nm$. La proporción superficie/volumen da muy buenas características de adsorción de los coloides para los iones libres. Este fenómeno de adsorción del ion implica la presencia de la carga electrónica en su superficie que da lugar a algunas fuerzas de repulsión entre ellos (39). Motivo por el cual los coloides son tan estables y difíciles de tratar. Los coloides pueden tener diversos orígenes:

- Disolución mineral
- Erosión

- Descomposición de materia orgánica
- Residuos de granja
- Aguas residuales

7.1. Propiedades de los coloides

Los coloides presentan algunas características generales como se ve a continuación(40):

Cinéticas

1. Movimiento Browniano: Movimiento constante e irregular de los coloides.
2. Difusión: Dispersión por alta energía cinética. Responde a la ley de Fick.

Ópticas

1. Dispersión de la luz (efecto de Tyndall–Faraday): La dispersión de la luz es proporcional al tamaño de las partículas.
2. Opalescencia: Coloración de algunas suspensiones coloidales debido a la disseminación de la luz y a la adsorción selectiva bajo cierta longitud de onda.

Regularmente, el color del agua se debe principalmente a materia orgánica o minerales en suspensión o en estado coloidal. En general las sustancias liofílicas son responsables de la coloración del agua(15, 39).

Superficiales

Como se mencionó en el capítulo 1, debido al tamaño de las partículas, los coloides presentan una gran área superficial activa lo que permite que tengan una gran capacidad de adsorción de

otras sustancias en su superficie.

Estabilidad

Las partículas coloidales, tienden a cargarse al ser suspendidas en un medio polar como lo es el agua. Sin embargo, una suspensión coloidal debe cumplir con el principio de electro-neutralidad de Pauling. El ión coloidal, al tener una carga neta muchas veces mayor que la de iones pequeños (contra-iones) que se encuentren en solución, requerirá de muchos más de estos para alcanzar la electro-neutralidad(15). Esto ocasionará la formación de una doble capa que a su vez le confiere a los coloides su característica estabilidad. En la sección 7.3 se profundizará en el tema.

Contra – iones → Iones de signo contrario al coloide

Co – iones → Iones de signo igual al coloide

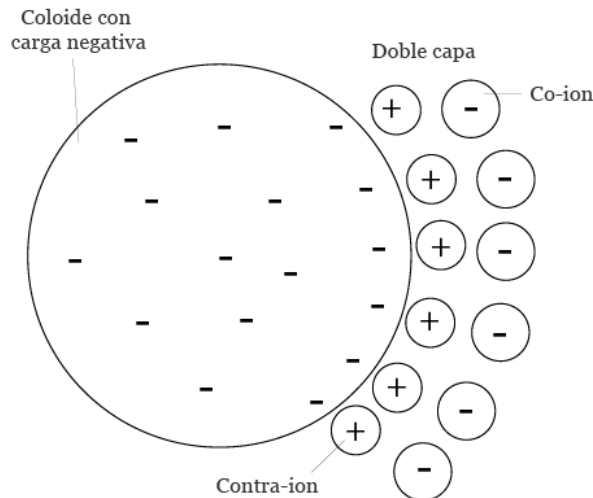


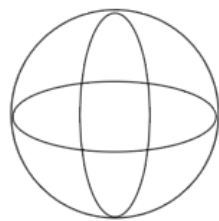
Figura 7.1: Tipos de iones en soluciones coloidales. Tomado de (15)

Electrocinéticas

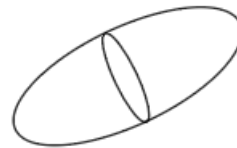
La existencia de la doble capa tiene como consecuencia cuatro efectos electrocinéticos(15): electroforesis, potencial de sedimentación, electroósmosis y potencial y corriente de flujo; de los cuales ya se habló anteriormente (ver capítulo 2 sección 2.2).

Forma

Existen coloides de todas formas(41): *Esféricos* (Fig. 7.2 (a)), *eclipsoides* (Fig. 7.2 (b)) y sus variantes, *cadenados simples* (Fig. 7.2 (c)) que por su gran movilidad terminan formando ovillos apretados que tienden a precipitar y por último están los *cadenados ramificados* (Fig. 7.2 (d)) con una menor movilidad, lo que dificulta la formación de ovillos que a su vez entorpece la precipitación de estos.



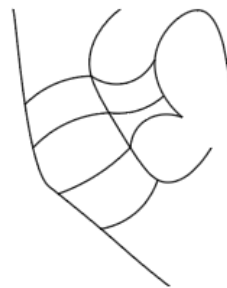
(a) Coloide esférico



(b) Coloide elipsoide



(c) Coloide cadenado simple



(d) coloide cadenado ramificado

Figura 7.2: Algunas de las formas más comunes de los coloides

7.2. Clasificación de los sistemas coloidales

De acuerdo con Gilbert W. Castellan (15), hay dos subdivisiones *clásicas* de los sistemas coloidales: 1. *liofílicos*, coloides atraídos por el disolvente (también llamados *geles*), y 2. *liofóbicos*, coloides repelidos por el disolvente (llamados *soles*).

7.2.1. Coloides liofílicos

Son siempre moléculas poliméricas, la estabilidad de este tipo de coloide es consecuencia de las interacciones favorables disolvente-soluto. Algunos sistemas típicos serían proteínas (como gelatina) o almidón en agua. La hidratación de las proteínas hace que estas se hinchen (*ambición*) y una agitación posterior distribuye al disolvente y al soluto de manera uniforme. En ciertos casos como lo es la gelatina, el calentamiento favorece la disolución del soluto y durante el enfriamiento las moléculas largas de proteínas se acomodan en forma de una especie de red con grandes espacios entre moléculas que inducen cierta estructura entre el agua que se encuentra atrapada en los intersticios de la red. El resultado es un *gel*.

La adición de grandes cantidades de sal a un gel liofílico termina con la precipitación de las proteínas consecuencia de la competencia de la sal y la proteína por disolverse en el agua.

7.2.2. Coloides liofóbicos

Son siempre sustancias de alta insolubilidad en el medio dispersante. Un coloide liofóbico (*soles*) puede producirse moliendo un sólido o por precipitación produciendo un gran número de núcleos y controlando su crecimiento. Durante la producción de soles se debe tener mucho cuidado en caso de que se esté formando un electrolito ya que los soles son muy sensibles a su presencia. Una alta concentración de electrolitos causará la precipitación del sol y una concentración muy baja no permitirá la formación de la *doble capa* en la superficie de los coloides, propiedad que le otorga su característica estabilidad.

7.3. Doble capa y la estabilidad de coloides liofóbicos

Como ya se ha mencionado, la estabilidad de un coloide liofóbico es una consecuencia de la formación de una doble capa eléctrica en la superficie de las partículas coloidales como se muestra en la figura 7.3.

Por ejemplo si dos partículas coloidales no poseen una doble capa, pueden acercarse tanto que pueden unirse por efecto de fuerzas de van der Waals. Caso contrario sería la presencia de una doble capa sobre las partículas coloidales, las cargas de mismo signo de la doble capa impiden que los coloides se acerquen entre sí evitando la formación de coágulos. Como la fuerza de repulsión entre cargas del mismo signo es mayor que las fuerzas de van der Waals este tipo de coloides presentan una gran estabilidad. La adición de electrolitos evita la doble capa y reduce el potencial zeta. Esto disminuye drásticamente la repulsión electrostática entre las partículas y precipita al coloide. De acuerdo con Gilbert Castellan (15) la concentración mínima de electrolito requerida para producir una rápida coagulación del coloide se encuentra en la relación aproximada de 1 : 10 : 500 para iones de triple, doble y una capa.

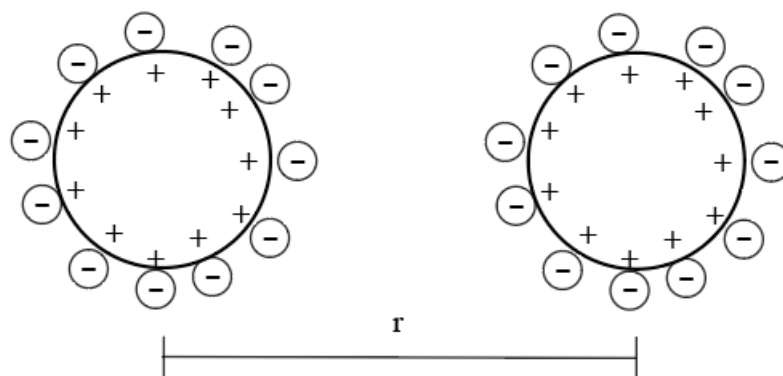


Figura 7.3: Doble capa en la superficie de coloides. Tomado de (15)

Capítulo 8

Zeolita

La zeolita es una roca ígnea rica en aluminosilicatos, formada por reacciones hidrotérmicas o choque térmico. Principalmente compuesta por aluminio, silicio, sodio, hidrógeno y oxígeno. Su estructura cristalina tetraédrica forma cavidades al deshidratarse con diámetros de poro de $2 - 7,5 \text{ \AA}$ orientados en las direcciones de la red cristalina son SiO_4 lo que hace de este mineral un gran tamiz molecular, atrapando moléculas de manera selectiva de acuerdo con su tamaño y permitiendo el intercambio iónico. La estructura cristalina tetraédrica de la zeolita está formada por cuatro átomos de oxígeno unidos a un átomo central generalmente de Si^{+4} o Al^{+3} . Como el aluminio es trivalente, los tetraedros de $(AlO_4)^{+5}$ inducen cargas negativas a la estructura general que son neutralizadas por otros iones o moléculas de agua, es por eso que la zeolita deshidratada aumenta sus propiedades(42).

8.1. Propiedades generales

Las zeolitas presentan las siguientes propiedades(42, 43):

- Alto grado de hidratación
- Baja densidad y gran volumen cuando se deshidrata

- Canales moleculares uniformes
- Gran capacidad adsorbente: hasta $0.35 \frac{cm^3}{g}$
- Gran superficie activa (varios cientos de $\frac{m^2}{g}$)
- Diámetro de poro: $2 a 12 \text{Å}$
- Diámetro de cavidades: $6 a 12 \text{Å}$
- Capacidad de intercambio catiónico: hasta $650 \frac{meq}{100g}$

Esta última propiedad le da a la zeolita la posibilidad de ser utilizada como un agente microbicida mediante su activación con ciertos iones de metales pesados con propiedades oligometálicas ¹ tales como plata, cobre, zinc, cobalto, mercurio, estaño, bismuto, cromo y talio(44).

8.2. Zeolita modificada con plata y su efecto microbicida

La resistencia de microorganismos presentes en aguas contaminadas a desinfectantes comunes como el cloruro(45) hizo necesaria la investigación y desarrollo de nuevos métodos de desinfección que no solo tengan un amplio efecto microbicida sino que también reduzcan al mínimo la generación de subproductos de la desinfección (11, 46).

Recientes estudios han demostrado la efectividad de la zeolita modificada con iones metálicos con propiedades oligometálicas como microbicidas de coliformes totales y fecales tales como E. coli (diarrea) y Vibrio cholerae (cólera) entre otros (11, 46). La zeolita modificada también se ha encontrado efectiva como microbicida de microorganismos mucho más complejos como hongos, comúnmente presentes en aguas contaminadas por desechos de origen humano y animal tal como la Candida albicans(11) que es un hongo unicelular de 3 a $7 \mu m$ que se encuentra en la cavidad oral y tracto intestinal puede causar candidiasis en diferentes partes del cuerpo.

¹Efecto mediante el cual determinados iones metálicos despliegan su efecto nocivo o inhibitorio sobre los microorganismos

8.3. ZEOLITA COMO ADSORBENTE DE METALES PESADOS EN SOLUCIÓN ÁCIDA 47

Como bien sabemos la plata en estado puro es considerada un metal noble químicamente muy estable y por lo tanto poco reactivo. Por el contrario, en su estado iónico es muy reactivo lo que representa un problema para diversos microorganismos. El efecto microbicida de la plata en estado iónico reside en su capacidad para reaccionar y unirse a las proteínas de los tejidos, las membranas nucleares y las paredes de las células bacterianas, lo que altera la producción de ATP, replicación del ADN y procesos enzimáticos tanto de bacterias como de hongos, lo que a su vez afecta la reproducción de los mismos y posteriormente la muerte (11, 46) .

Rossainz-Castro (11) propone el siguiente mecanismo de desinfección de la zeolita modificada con plata. Para fines prácticos llamaremos a la zeolita modificada con plata como ZAg

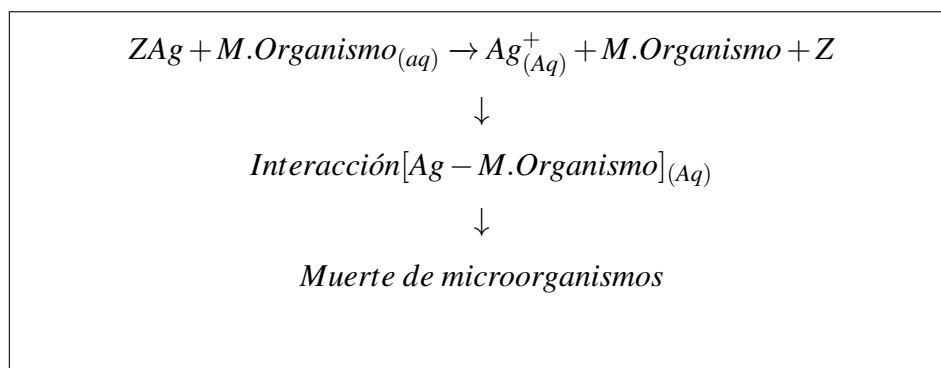


Figura 8.1: Mecanismo de desinfección de la zeolita modificada con plata

8.3. Zeolita como adsorbente de metales pesados en solución ácida

Como ya se ha mencionado anteriormente, la zeolita es un gran intercambiador iónico lo que ha permitido su uso como microbicida de aguas contaminadas por desechos orgánicos y fecales perjudiciales a la salud mediante su modificación intercambiando iones de calcio y magnesio (presentes en la zeolita de forma natural) por iones de plata, que al momento de entrar en contacto con el agua contaminada son liberados.

Ahora bien, si se utiliza zeolita para *liberar* ciertos iones a partir de una modificación artificial, se puede utilizar para *absorber* iones de metales pesados en solución.

Se ha demostrado que el uso de zeolitas naturales, es una gran opción para el tratamiento de agua ácida contaminada con iones metálicos tales como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} provenientes de procesos extractivos de minas y metalurgia (47, 48).

8.3.1. Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de la zeolita

La zeolita tiene la capacidad de absorber o liberar los iones en su interior dependiendo el pH de la solución. La cantidad de metales pesados absorbidos aumentará con el incremento del pH debido a que la zeolita natural es más afín a los iones H^+ que a los iones metálicos, lo que ocasiona una competencia entre los mismos. Por lo tanto, valores de pH más altos, la concentración de iones H^+ es menor, dando paso a que se absorban más iones de metales pesados de la solución(47).

Cabe mencionar que el hecho de que la zeolita absorba iones H^+ puede ocasionar el incremento del pH de la solución lo que a su vez puede producir la precipitación de algún hidróxido metálico.

En el artículo *Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite*(47), T. Motsi utiliza zeolita clinoptilolita natural sin ninguna modificación para la recolección de iones metálicos en solución obteniendo resultados satisfactorios. Sin embargo, la modificación de la zeolita previo a su uso podría mejorar su eficiencia de absorción. Rossainz-Castro(11) modifica la zeolita clinoptilolita natural despojándola de los iones metálicos contenidos en esta de forma natural, de manera que la zeolita modificada pueda absorber más de los iones metálicos de interés posteriormente.

Capítulo 9

Bioadsorción: Una alternativa de solución

La bioadsorción es un proceso fisico-químico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de iones y moléculas. El proceso de bioadsorción involucra una fase sólida (biomasa) y una fase líquida (agua) que contiene disueltos la sustancia de interés que será adsorbida (en este caso, los iones de los metales pesados). Para que el proceso de bioadsorción se pueda realizar con éxito, debe existir una gran afinidad entre los grupos funcionales de la biomasa y el contaminante, ya que este último debe ser atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos(16).

El fenómeno de bioadsorción de iones metálicos, usando materiales biológicos como adsorbentes, se puede realizar mediante diversos mecanismos fisicoquímicos y metabólicos en los cuales, el proceso de captación de los metales pesados puede diferir(49, 50).

Bioacumulación: Adsorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas.

Bioadsorción: Adsorción de los iones en la superficie de las células de biomasa sin vida. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática

Debido a que este trabajo de basa en el uso de una matriz orgánica de biomasa sin vida, en-

traremos en detalle con el proceso de *bioadsorción*. El proceso de bioadsorción presenta algunas ventajas sobre el proceso de bioacumulación tales como:

- Proceso reversible
- No requiere nutrientes
- Rápido
- No se ve afectado por el efecto tóxico de los contaminantes
- Posibilidad de recuperación de los contaminantes mediante un proceso de desorción
- La biomasa puede regenerarse y emplearse en varios ciclos de adsorción

9.1. Fundamentos fisicoquímicos

En general, la extracción de metales mediante biomasa residual se atribuye a los grupos funcionales presentes dentro de su estructura (de los cuales se hablará en la siguiente sección), los cuales presentan gran afinidad por los iones metálicos, facilitando su captación. Como se mencionó en la sección 1.1 subsección 1.3 cabe distinguir dos clases de adsorción según el tipo de atracción que se dé entre el soluto y el adsorbente (15, 16).

Física : Si la molécula adsorbida no está fija en algún lugar específico de la superficie, si no que mas bien está libre en la interfase, se dice que la adsorción es debida a las fuerzas de Van der Waals

Química: Si el adsorbato forma enlaces químicos en los centros activos de adsorbente

El fenómeno de adsorción se puede ver afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables como la temperatura, pH, tamaño de partículas o simplemente por la presencia de otros iones. Estos parámetros pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos (16, 51, 52).

9.1.1. Efecto de la temperatura

Un aumento elevado de la temperatura puede causar un cambio en la textura del sorbente y un deterioro del material que desembocan en una pérdida de capacidad de sorción.

9.1.2. Efecto del pH

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4 ([47](#), [53](#))

9.1.3. Efecto del tamaño de partícula

Como se mencionó en la sección [1.1](#) *Energía superficial y tensión superficial*, la disminución del tamaño de las partículas incrementa el área superficial de las mismas lo que induce la aparición de fenómenos de superficie de adsorción mensurables lo cual puede incrementar la eficiencia del proceso de bioadsorción de metales pesados.

9.1.4. Efecto de otros iones

La presencia de iones en la disolución hace que estos puedan competir con el metal de el interés de las zonas de sorción.

Capítulo 10

Matriz orgánica

10.1. Matriz orgánica

Investigaciones recientes sobre la adsorción de iones de metales pesados en aguas residuales revelan la capacidad de adsorción de diferentes biomásas residuales como la corteza de árbol pirul, la cáscara de tamarindo, cáscara de plátano, cáscara de limón, cáscara de naranja, hoja de maíz, cáscara de maní, quitosano, desechos de tallo de uva, olote de maíz, cáscara de coco, cáscara de yuca, cáscara y semilla de manzana, cebada entre otras(16, 52).

10.1.1. Olote de maíz

El olote es un residuo o subproducto agrícola que se genera en grandes cantidades en el proceso de separación del grano de la mazorca. Se estima que por cada tonelada de maíz se obtienen 170kg de olote(54).

A partir de datos recientes sobre la producción de maíz, durante el año 2019 se estimó una producción de 28.2 millones de toneladas de maíz en México(55) lo que equivale aproximadamente a 4.8 toneladas de residuos de olote.

El uso o aplicación química del olote ha estado muy restringido debido a la dificultad que existe para caracterizar y acceder a sus componentes. Estos aspectos han limitado su utilización

y conducido a la quema del olote como combustible o al esparcimiento de sus residuos a la intemperie, generando un problema de contaminación ambiental(51). Otros usos del olote que han sido reportados en la literatura se encuentran la aplicación como forraje para rumiantes, soporte para disminuir la erosión en la tierra y también como sustratos para la producción de la enzima xilanasa. (56).

El olote del maíz se encuentra entre las fuentes de recursos no maderables con un alto contenido de *celulosa*, *hemicelulosa* y *lignina*, por lo que ha sido considerado de interés como fuente alternativa de diferentes compuestos químicos de interés comercial o industrial, entre otras fuentes de biomasa(57, 58).

En el artículo *Caracterización y valoración química del olote de maíz: Degradación hidrotérmica bajo condiciones subcríticas*(51) se caracteriza químicamente el olote de maíz y se hace una comparación de la composición química del olote encontrada por diferentes autores. El cuadro comparativo se muestra a continuación.

Tabla 10.1: Comparación de la composición química (%) del olote reportada por distintos autores

Componentes (%)	Referencias			
	Córdoba, 2013 ⁽⁵¹⁾	Garrote, 2007 ⁽⁵⁹⁾	Rivas, 2004 ⁽⁶⁰⁾	Thompson, 1995 ⁽⁶¹⁾
Hemicelulosa	33.6	31.1	39.0	33.7-41.2
Celulosa	50.0	34.3	34.3	30.0-41.7
Lignina Klason	15.8	18.8	14.4	4.5-15.9
Cenizas	2.0	No reporta	No reporta	No reporta

En este sentido, el olote de maíz forma parte de un *selecto grupo de desechos agrícolas* que por su composición química pueden ser procesados para su conversión en materias primas y secundarias aprovechables tales como: papel, fertilizantes, azúcares, etc(51).

Por sí solos, los materiales lignocelulósicos como lo son las biomásas residuales mencionadas anteriormente, son biomateriales naturales que por sí solos son capaces de adsorber metales

pesados en solución sin ningún tratamiento previo mas que el de la eliminación de agua de su interior. Dichos biomateriales, en su mayoría están conformados principalmente por celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina. Estos polímeros de cadena larga ramificadas o lineales se encuentran presentes en las paredes celulares de las plantas y son los principales responsables de la adsorción de los iones metálicos debido a los grupos funcionales contenidos en estas(16).

Si bien es cierto, que las biomazas lignocelulósicas son buenas biosorbentes, es necesario conocer los grupos funcionales que estas poseen y su afinidad por los iones metálicos, pues la eficiencia del proceso dependerá de ello(16, 62, 63).

En cuadro 10.2 se registran los principales grupos funcionales y su afinidad por los iones metálicos.

Tabla 10.2: Afinidad de grupos funcionales a ciertos iones metálicos. Fuente(64)

Tipo de ligandos	Ligandos	Grupos de metales
I : ligandos que prefieren al grupo A	$F^{-}, O_2^{-}, OH, H_2O, CO_3^{2+}, SO_4^{-}, ROSO_3^{-}, NO_3^{-}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ROH, RCOO^{-}, C = O, ROR$	Grupo A: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, La, Fr, Ra, Ac, Al, Lantánidos, Actínidos
II: otros ligandos	$Cl^{-}, Br^{-}, N_3^{-}, NO_2^{-}, SO_3^{2-}, NH_3, N_2, RNH_2, R_2NH, =N^{-}, -CO-N-R, O_2, O_2^{-}, O_2^{2-}$	Iones intermedios: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As
III : ligandos que prefieren al grupo B	$H^{-}, I^{-}, R^{-}, CN^{-}, CO, S^{2-}, RS^{-}, R_2S, R_3AS$	Grupo B: Rh, Pd, Ag, Lr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Como ya se mencionó anteriormente, los grupos funcionales son los principales componentes responsables de la adsorción de los iones metálicos. Sin embargo, estos se encuentran dentro de las paredes celulares lo que dificulta el transporte de los iones en solución hacia dichos grupos funcionales que se encuentran en las cadenas poliméricas dentro de las paredes. Es por esto que una manera de mejorar su capacidad de remoción es la modificación física o química de sus propiedades.

En el artículo *Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de ori-*

gen biológico(16) se mencionan las principales modificaciones que se hacen a distintas biomásas para aumentar su capacidad de adsorción, entre las cuales se encuentra la modificación química utilizando ácidos y bases fuertes como HCl , H_2SO_4 , $NaOH$, KOH y $Ca(OH)_2$ que de acuerdo con el artículo *Remoción de plomo (II) usando lignina obtenida a partir del procesamiento del seudotallo de plátano*(52) son procesos similares a los utilizados en la fabricación de papel para la remoción de la lignina de la pulpa.

Capítulo 11

Lignina

Como se mencionó anteriormente, existen diversas técnicas para la remoción de metales pesados, como la precipitación química, complejación, electro deposición y adsorción con carbón activado entre otras. No obstante, estos métodos tienen limitaciones tales como altos costos de operación, en el caso de la adsorción con carbón activado, complejación y electrodeposición, o dificultades para cumplir con los requisitos de regulación, en el caso de la precipitación química(52, 65). Es por esto que en la actualidad se busca el desarrollo de materiales adsorbentes que permitan retirar del agua contaminantes metálicos de manera eficiente y a un bajo costo.

En las últimas décadas la lignina se ha convertido en un material interesante en procesos de adsorción por su bajo costo, alta capacidad de carga y que puede ser competitivo con los que se encuentran en el mercado. La lignina tiene una fuerte resistencia a las reacciones químicas y una gran area superficie ($180\frac{m^2}{g}$)(66). Estas propiedades de la lignina revelan que tiene potencial para usarse como posible material de adsorción para eliminar metales pesados de las aguas residuales; en los últimos años se han realizados ensayos al respecto, encontrándose que iones de metales como Pb, Cu, Zn, Cr, Fe, Ni y Cd, entre otros, han sido removidos con eficiencias que van desde el 50% al 100% dependiendo las condiciones. De manera que los materiales adsorbentes empleados se comportaron por lo menos igual, y muchas veces mejor, que los carbones activados comerciales (67). Se ha observado además que esta tecnología puede ser más

económica y más amigable con el medio ambiente que las usadas tradicionalmente para la remoción de metales de efluentes líquidos (16, 52, 65, 67).

La lignina es la segunda materia prima natural y de naturaleza aromática más abundante. En las plantas ayuda a eliminar y evitar la difusión lateral del agua en las paredes celulares, facilitando el transporte longitudinal. Además, proporciona resistencia mecánica a los tejidos consolidando las fibras de celulosa actuando como el "pegamento" que conecta la celulosa y la hemicelulosa dentro de las paredes celulares de las plantas(68). Por lo general, se obtiene del bagazo de caña, el cual es el subproducto de mayor interés en la producción de azúcar, el 85 % se utiliza como combustible y el resto es materia prima de la industria papelera. Al separarse la lignina de la celulosa en los procesos de pulpeo se genera una corriente de desecho denominada licor negro, que esta compuesta por NaOH, lignina, carbohidratos, aceites y cargas inorgánicas (67, 69). Se estima que más de $50 * 10^4 \frac{ton}{año}$ de lignina se producen en todo el mundo mediante la fabricación de pulpa y se ha incrementado con el desarrollo de nuevas aplicaciones que son económicamente viables (52, 65). En la actualidad, gran parte de la lignina producida por la industria del papel se consume como combustible. Algunos como adhesivos, agente curtido, aglomerante, emulsionante o como precursor para la producción de carbón activado (52, 67). Durante las últimas décadas se ha estudiado el uso de la lignina como adsorbente para la eliminación de sustancias debido a su abundante disponibilidad y su bajo costo. La lignina, al ser un compuesto lignoceluloso, cuenta con sitios activos dentro de su estructura los cuales están compuestos principalmente por grupos funcionales los cuales son capaces de adsorber o complejar hasta más de un metal.

11.0.1. Estructura química de la lignina

La lignina, constituye del 10 al 25 % de la biomasa lignocelulósica y es el segundo polímero natural más abundante del planeta. La lignina es insoluble en agua y de naturaleza estable.

La lignina es una macromolécula tridimensional altamente reticulada¹ con una estructura difícil de establecer a diferencia de otros polímeros naturales como la celulosa (Fig. 11.1 (a)), pues sus múltiples unidades estructurales (las cuales no suelen repetirse de forma regular) cambian según el tipo de material vegetal (Fig. 11.1 (b) y 11.2) ya que los procesos bioquímicos que ocurren durante su formación son complejos y dependen de las condiciones ambientales. Está compuesta de tres tipos de fenoles sustituidos que incluyen: alcoholes de coniferilo, sinapilo y p-cumarílico (Fig. 11.1 (c)) sintetizados por polimerización enzimática que produce una gran cantidad de grupos funcionales y vínculos. Además dicha estructura sufre modificaciones durante su aislamiento(62, 67).

¹Retícula: Conjunto de líneas o elementos dispuestos en forma de red

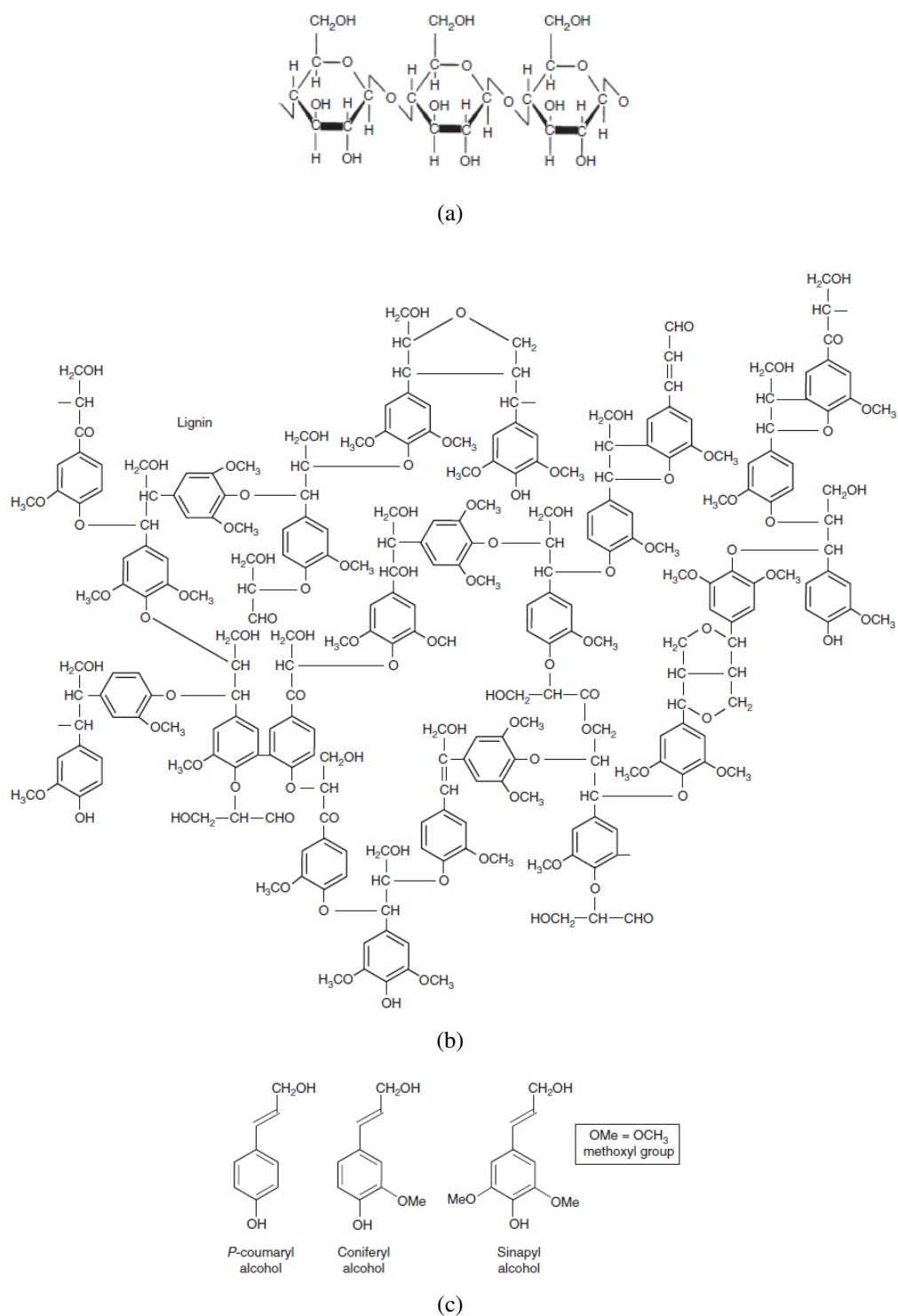


Figura 11.1: (a) Representación esquemática de la estructura de la celulosa (b) Modelo estructural de la lignina propuesto por Dereca Watkins (c) Unidades estructurales de la lignina. Tomado de (70)

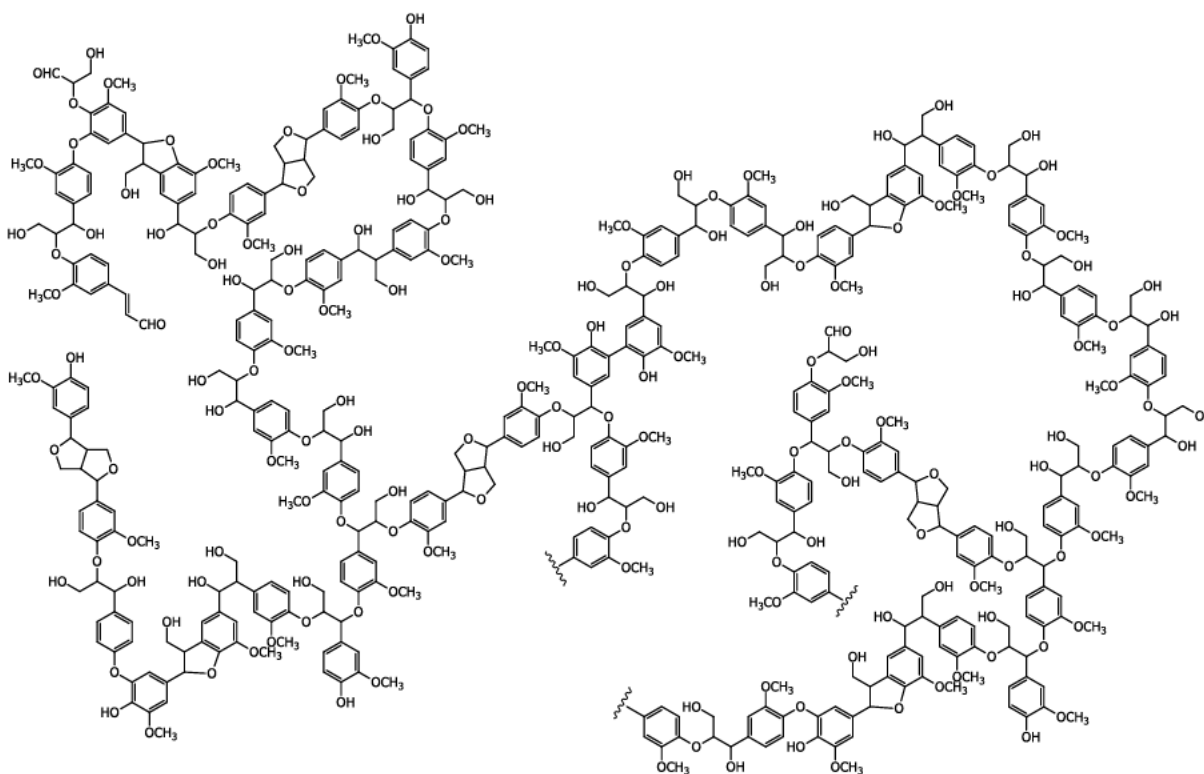


Figura 11.2: Modelo estructural de la lignina de madera aserrada propuesto por Chávez Sifontes. Tomado de (62)

De acuerdo con el espectro obtenido por espectroscopia infrarroja por transformada de fourier o FT-IR (por sus siglas en ingles) Xueyan Guo (65) determina que la estructura de la lignina se encuentra dominada por grupos alcohol (Fig. 11.3 (a)) aromáticos y alifáticos, metil (Fig. 11.3 (b)) y metileno (Fig. 11.3 (c)), carboxil (Fig. 11.3 (d)) y carbonil (Fig. 11.3 (e)), y metil aromático (Fig. 11.3 (g)). Sin embargo, la señal asignada al grupo carboxil mostró una intensidad muy baja, por otra parte se encontró que las unidades fenólicas (Fig. 11.3 (f)) son más abundantes que los grupos carboxil en la lignina.

Algunos estudios han encontrado que el intercambio iónico puede ser el principal mecanismo responsable de la adsorción de metales en la lignina. Sin embargo algunos otros autores sugieren que un solo mecanismo no puede explicar el proceso de remoción de metales con lignina. En el artículo *Adsorption of metal ions on lignin* (65) los autores proponen tres mecanismos incluidos: intercambio iónico, adsorción superficial y complejación.

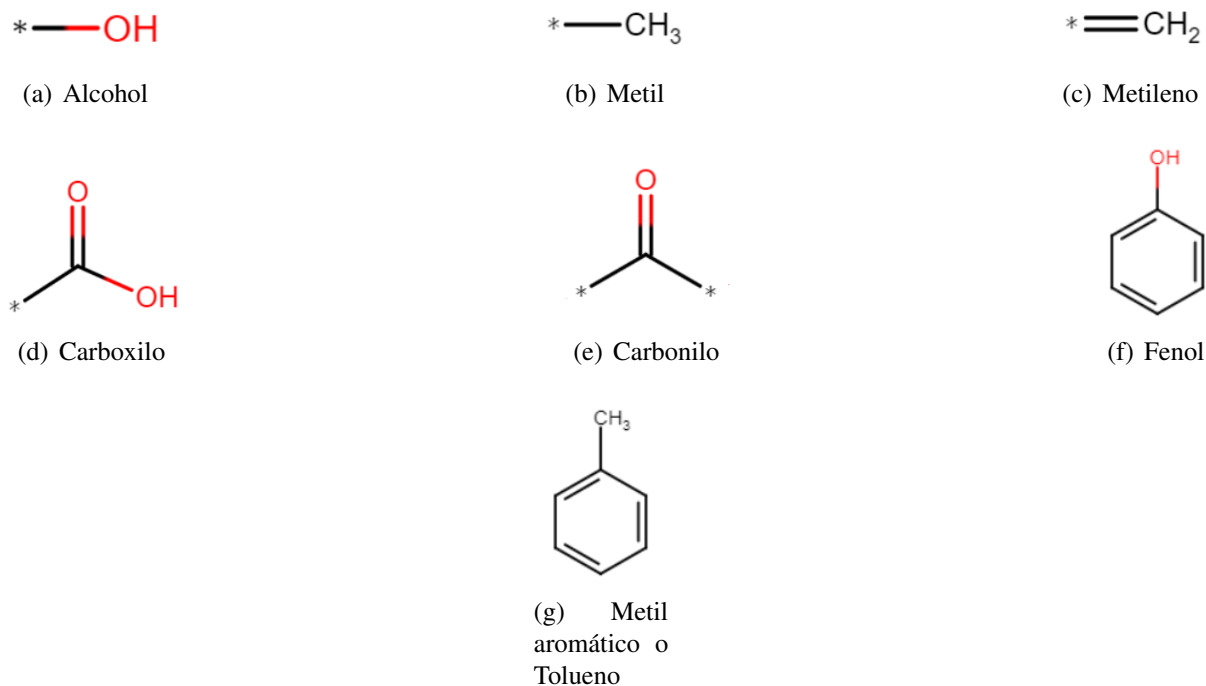


Figura 11.3: Principales grupos funcionales encontrados en la lignina

11.0.2. Características de adsorción de metales

Cinética de adsorción

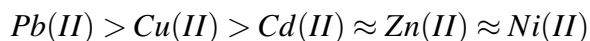


Figura 11.4: Tasa de adsorción de diferentes iones metálicos

En el artículo antes mencionado se experimenta con 5 iones metálicos diferentes; Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) y Ni(II) los cuales presentaron una cinética de adsorción muy parecida. El equilibrio de adsorción se alcanzó en un mínimo de tiempo de contacto sólido-líquido de 20 minutos. Siendo la más rápida para el el Pb(II) y la mas lenta para el Ni(II) como se muestra en la figura 11.4 Para evaluar las diferencias en la cinética de adsorción de los iones metálicos en lignina, se ajustaron diferentes modelos de adsorción a los resultados para determinar el tipo de adsorción presente. La ecuación que mejor se ajustó a la curva de la isoterma experimental fue la ecuación de Langmuir, lo cual sugiere que el principal mecanismo controlante de la tasa de

adsorción fue la quimiadsorción. Lo que implica la adsorción de los metales en la superficie de la lignina mediante la formación de enlaces químicos.

Capacidad de adsorción

Mediante la elaboración de isothermas de adsorción determinaron la máxima capacidad de adsorción de de la lignina. Similar a la cinética de adsorción, la máxima capacidad de adsorción al equilibrio fue la mayor para el Pb(II) y la menor para el Ni(II) como se muestra a continuación.

$$Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) \approx Zn(II) \approx Ni(II)$$

Figura 11.5: Capacidad máxima de adsorción al equilibrio de la lignina

Tabla 11.1: Capacidad máxima de adsorción al equilibrio de la lignina

Ion metálico	$\frac{mmol \text{ adsorbidos}}{g \text{ Lignina}}$
Pb(II)	0,432
Cu(II)	0,360
Cd(II)	0,226
Zn(II)	0,172
Ni(II)	0,102

Efecto del pH

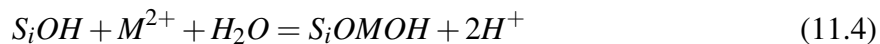
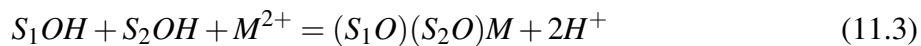
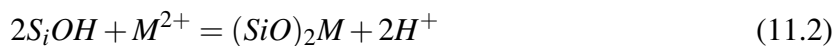
Al igual que la zeolita, la capacidad de adsorción de la lignina es dependiente del pH e incrementa con un mayor pH. Al aumentar el pH, se alcanzaron los límites de sorción para Pb (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Ni (II) en esta secuencia. A pH 4, se adsorbieron más del 81 % de Pb (II) y el 65 % de Cu (II), mientras que se adsorbió menos del 27

11.0.3. Sitios concentración y acidez superficial de grupos funcionales

Para determinar la concentración y acidez superficial de los grupos funcionales presentes en la lignina, realizaron curvas de titulación ácido-base. Explican que el hidróxido, primero fue consumido por el exceso de H^+ en solución y posteriormente reaccionó con los diferentes grupos funcionales en la superficie de la lignina. Para estimar las constantes de acidez y concentración de sitios activos en la superficie de la lignina utilizaron los puntos obtenidos de la curva de titulación en un software de mínimos cuadrados no lineales. Los resultados indicaron la presencia de dos principales grupos funcionales que tienen una fuerte interacción con iones metálicos: grupos carboxilo y fenol. Además se encontró que hay más del doble de grupos fenólicos activos de protones ubicados en la lignina en comparación con los grupos carboxílicos, lo que es consistente con los resultados obtenidos por FT-IR.

11.0.4. Complejación de iones metálicos

Finalmente, los autores investigaron el modelo de formación de complejos 1:1 y 1:2 para cada metal y tipo de sitio activo (carboxilo² y fenólico³) como se muestra en las siguientes ecuaciones:



Encontrando mediante la determinación de la constante de complejación que la fuerza de unión entre los sitios de tipo carboxílico y los metales siguen la siguiente secuencia

Mientras que en los sitios de tipo fenólico

² S_1OH se refiere a sitios tipo carboxilo

³ S_2OH se refiere a sitios tipo fenol

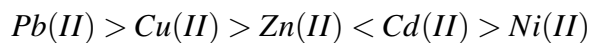


Figura 11.6: Fuerza de unión entre sitios de tipo carboxil y metales

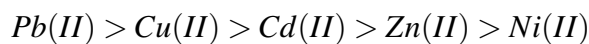


Figura 11.7: Fuerza de unión entre sitios de tipo fenol y metales

A valores de pH ácidos los metales existen libres como iones en estado acuoso. Cuando el pH aumenta, empieza la formación de complejos monodentados S_1OM^+ por acción de los sitios de tipo carboxílico. A un pH aún más alto la adsorción en los sitios tipo fenol comienza a ocurrir. En el caso de los iones metálicos Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) coexisten los complejos monodentados S_1OM^+ y complejos bidentados $(S_1O)(S_2O)M$. A partir de ahí, a medida que el pH aumenta y la concentración de iones metálicos decrece, los complejos monodentados S_1OM comienzan a convertirse en complejos bidentados $(S_1O)(S_2O)M$. En contraste, sólo se observaron complejos monodentados S_1OM^+ y S_2OM^+ para Zn (II). Al aumentar el pH, la concentración de iones metálicos libres en la fase acuosa también disminuyó, y los complejos S_1OM^+ se convirtieron gradualmente en S_2OM^+ . A continuación se muestran las curvas de la concentración en función del pH obtenidas por Xueyan. Guo et al. (65)

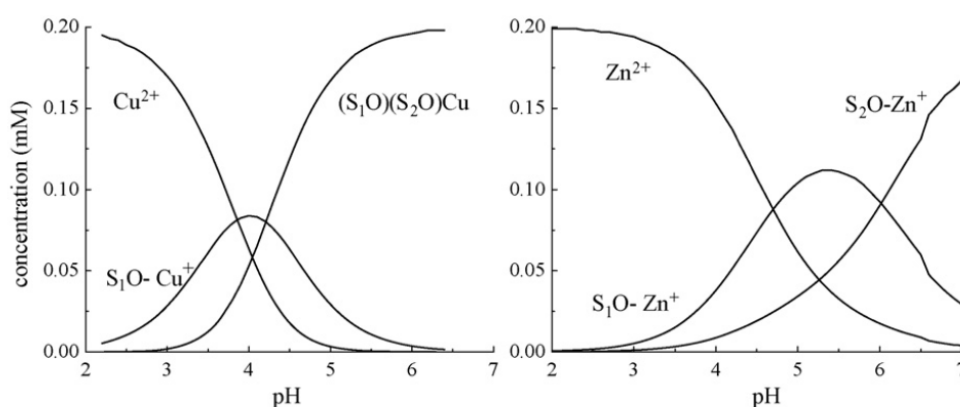


Figura 11.8: Especiación calculada de iones metálicos Cu (II) y Zn (II) en función del pH con iones metálicos 0,2 mM expuestos a 2,5 g / L de lignina. Tomado de (65)

Capítulo 12

Conclusiones

La minería es una de las principales actividades económicas de México y el mundo si no es que la más importante sin la cual me permito decir, muchas otras industrias ni siquiera podrían existir. Sin embargo, la operación esta gran industria no solo ha conllevado la sobre explotación de cuerpos de agua limpia si no que también a ocasionado grandes desastres ambientales que han afectado directamente a los, habitantes, flora y fauna adyacentes a la mina.

En muchas ocasiones el agua utilizada en los diversos procesos de la mina es almacenada en una presa de jales y con suerte recibirá un tratamiento adecuado para que pueda ser reutilizada dentro de la mina o en su defecto pasar a un tratamiento posterior para disposición humana. Sin embargo, la mayoría de las veces este no es el caso ya que los métodos de tratamiento de agua convencionales suelen ser costosos y no viables para agua con concentraciones de materia disuelta tan elevada como lo es el agua utilizada en procesos mineros.

De acuerdo a la [CONAGUA](#), se le denomina agua renovable a la cantidad máxima de agua que es factible explotar anualmente en un país sin alterar el ecosistema y que se renueva por medio de la lluvia. Ahora bien, se puede considerar el agua como un recurso renovable más no inagotable.

Dicho esto, es de vital importancia el cuidado de este preciado recurso natural para la conservación de la vida en el planeta tierra. La implementación de un método de purificación y

desinfección de agua in situ podría ayudarnos lograr esta labor.

Durante esta investigación se encontraron dos materiales que por si solos son capaces de cumplir con el objetivo o bien pueden ser modificados fácilmente para mejorar su eficiencia.

La *zeolita* es un mineral abundante en México. Industrialmente puede ser utilizada como catalizador, absorbente e intercambiador iónico. Diversos autores han investigado diversas formas de utilizar la zeolita para la purificación de agua. Por si sola es capaz de adsorber impurezas debido a su gran área superficial. Además, tiene la capacidad de intercambiar iones en solución acuosa por iones de calcio y magnesio (menos dañinos para la salud) que se encuentran en la zeolita de forma natural. Asimismo, y como buen intercambiador iónico que es, la zeolita tiene la capacidad de adsorber y liberar los iones metálicos en su interior dependiendo el pH de la solución. También, que puede ser utilizado más de una vez para la purificación y recuperación de valores en agua de jales mineros lo que hace de la zeolita un material ideal para su uso industrial. Además, es posible modificar la zeolita de dos formas para propósitos distintos.

La primera modificación consiste en despojar a la zeolita de los iones metálicos contenidos en esta de forma natural de modo que tenga más sitios de adsorción disponibles (tanto física como química). Este tipo de modificación permitirá que la zeolita pueda adsorber más iones metálicos e incluso iones hidronio ayudando de esta forma a elevar el pH del agua en tratamiento.

Distintos autores ha demostrado la efectividad microbicida y fungicida de la plata en solución acuosa a concentraciones seguras para consumo humano. Ahora bien, la segunda modificación puede efectuarse después del despojo de los iones contenidos en su interior (como se vio en la primera modificación) mediante la exposición de la zeolita a una solución rica en iones de plata. Al entrar en contacto la zeolita modificada con el agua contaminada los iones de plata son libreados dando así comienzo a la desinfección del agua, al mismo tiempo que los iones metálicos en solución son adsorbidos en la zeolita. De modo que se puede lograr la desinfección y remoción de metales pesados de aguas contaminadas al mismo tiempo.

Por otra parte, investigadores de diversas partes del mundo han dedicado su tiempo en la búsqueda de materiales orgánicos capaces de adsorber impurezas del agua y la lignina, ha de-

mostrado ser una molécula efectiva en esta labor.

Distintas investigaciones han revelado la capacidad de adsorción de metales pesados en aguas residuales de diferentes biomásas desechables con altos contenidos de lignina como: cortezas de árboles, cáscaras de frutas y verduras, tallos y semillas. Sin embargo, utilizar la biomasa de primera mano, puede no ser la mejor opción ya que los iones metálicos en solución acuosa y contaminantes del agua tenderían que difundir a través de la pared celular hasta llegar a la lignina que se encuentra dentro, lo cual toma tiempo y disminuye la eficiencia del proceso de purificación. No obstante, la extracción de la lignina de la matriz orgánica es posible mediante procesos de separación similares a los utilizados en la fabricación de papel.

Las múltiples unidades estructurales y grupos funcionales que conforman a esta molécula le otorgan una estructura altamente reticulada y de gran área superficial. Esto le permite adsorber físicamente impurezas que se encuentren en el agua (tal como el carbón activado). Mientras que la gran cantidad de grupos funcionales en su estructura, principalmente grupos tipo carboxilo y fenol que presentan una gran afinidad a ciertos iones metálicos fueron capaces de complejarlos en su misma red, separándolos así del resto del agua contaminada.

Al igual que sucede con la zeolita y debido a que la solubilidad de esta molécula es altamente dependiente del pH de la solución, siendo soluble a pH alcalino e insoluble a pH ácido. La lignina es capaz de liberar los iones metálicos en su interior para su posterior recuperación si así es requerido.

Dicho esto, la implantación de nuevos métodos de purificación y desinfección de aguas residuales utilizando materiales de origen natural como la zeolita o proveniente de desechos como la lignina es posible.

No obstante, y a pesar de las investigaciones actuales, es necesario hacer pruebas con el agua contaminada de la mina que se propone purificar para comprobar su efectividad en circunstancias similares a las que se encontrarían en la presa de Jales, ya que los contaminantes presentes en el agua serán diferentes en cada mina y por lo tanto la lignina y zeolita actuarán de forma distinta según las condiciones del agua contaminada de dicha mina.

Apéndice A

Especificaciones sanitarias del agua

A continuación se muestran algunas de las especificaciones sanitarias que debe cumplir el agua para uso y consumo humano de acuerdo ”*PROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-127-SSA1-2017, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua.*” publicada en el [Diario Oficial de la Federación](#).

Tabla A.1: Especificaciones sanitarias físicas

Parámetros	Límite permisible	Unidades
Turbiedad	3.0	UNT
Color verdadero	15	UC

Tabla A.2: Especificaciones sanitarias de metales y metaloides

Parámetros	Límite permisible [$\frac{mg}{L}$]
Aluminio	0.20
Arsénico	0.025
Bario	1.3
Cadmio	0.005
Cobre	2.00
Cromo	0.05
Hierro	0.30
Manganeso	0.15
Mercurio	0.006
Niquel	0.07
Plomo	0.01
Selenio	0.04

Tabla A.3: Especificaciones sanitarias microbiológicas

Parámetros	Límite permisible	Unidades
E. Coli	< 1,1	$\frac{NMP}{100 mL}$
Coliformes fecles	< 1	$\frac{UFC}{100 mL}$
Organismos termotolerantes	Ausencia	$\frac{Ausencia o Presencia}{100 mL}$
Giardia lamblia	Ausencia	$\frac{Quistes}{20 L}$

Tabla A.4: Especificaciones sanitarias de residuos de desinfección

Parámetros	Límite permisible $\frac{mg}{L}$
Cloro residual	0.2 - 1.5
Yodo residual	0.2 - 1.5
Plata total	0.05 - 0.1

Apéndice B

Metales pesados y sus efectos sobre la salud

Tabla B.1: Principales metales pesados, fuentes de contaminación y efectos sobre la salud

Metal	Fuentes de contaminación	Efecto sobre la salud
Cd	Plantas electrónicas, las fundiciones, fabricación de aleaciones, pigmentos, plásticos, pilas y procesos de refinación	Irritación grave del estómago, lo que produce vómitos y diarrea, daño en los riñones, en ciertas ocasiones la muerte
Zn	Industrias galvanizado, y la fabricación de acero y otras aleaciones, baterías y pigmentos	La ingestión de niveles altos de zinc durante varios meses puede producir anemia, daño del páncreas, calambres estomacales, náusea y vómitos y disminución del tipo de colesterol beneficios
Cr	Galvanoplastia, la fabricación de colorantes y pigmentos, la producción de aceros y aleaciones, así como conservantes de la madera	Erupciones cutáneas, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración del material genético, e incluso la muerte
Ni	Fabricación de acero, en baterías y en la producción de algunas aleaciones	Dolores de estómago y efectos adversos en la sangre, los riñones, o bronquitis crónica y alteraciones del pulmón
Hg	Minería, Producción de cloro soda caustica, policloruro de vinilo, espuma de poliuretano	Daño en los riñones, ataxia, temblores, daños neurosensoriales y cognitivos
Cu	Minería y fundición, manufactura metálica, industria microelectrónica, tratamiento de la madera, depósitos de desechos y escombreras metálicas, industria pirometalúrgica, estiércol de cerdos, plaguicidas, residuos	Irritación de nariz, boca y ojos, dolor de cabeza y estómago, mareos, vómitos, diarrea e incluso la muerte
Pb	Minería y fundición, industria del hierro y acero, refineras, industria de la pintura, gases de escape de los automóviles, fontanería de plomo, manufactura de baterías, lodos de depuradora, plaguicidas, depósitos de residuos minerales y escombreras	Daño en riñones e hígado, anemia, convulsiones, letargo, dolor abdominal, vómito, alteración del material genético, e incluso la muerte

Referencias

1. OMS, *Guías para la calidad del agua de consumo humano* (Organización Mundial de la Salud, Cuarta edición, 2011), (<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/272403/9789243549958-spa.pdf?ua=1>).
2. OMS, (<https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>) (2020).
3. S. A. Cobarrubias y J. J. Peña, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **33**, 7-21, (<file:///D:/Documentos/Proyecto/Libros/MetalesPesados/49206-151503-1-PB.pdf>) (2017).
4. A. B.J, *Heavy metals in soils, trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (Springer, 3ra edición, 2013), pág. 587.
5. F. para la Comunicación y la Educación Ambiental, *Contaminación del agua por metales*, 2007, (<https://agua.org.mx/biblioteca/contaminacion-del-agua-por-metales/>).
6. L. Yáñez y col., *Environmental Research* **93**, 231 -240, ISSN: 0013-9351, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935103001439>) (2003).
7. E. V. Cortés-Jiménez y col., *International Journal of Phytoremediation* **15**, PMID: 23487991, 127-141, (<https://doi.org/10.1080/15226514.2012.683208>) (2013).
8. SEMARNAT, *National Program for Prevention and Integral Management of Residues 2009–2012*, pág. 117.

9. Y. R. A. Ramos-Arroyo y C. D. A. Siebe-Grabach, es, *Revista mexicana de ciencias geol* **23**, 54-74, ISSN: 1026-8774, (http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1026-87742006000100004&nrm=iso) (ene. de 2006).
10. *Práctica 7. Técnicas para la enumeración de microorganismos: análisis microbiológico del agua y de otras diversas muestras* (Facultad de Química, 2012), (http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/P7_EnumeracionMicroorganismos_19616.pdf).
11. L. Rossainz-Castro, I. De-La-Rosa-Gómez, M. Olguín y D. Alcántara-Díaz, *Journal of Environmental Management* **183**, 763 -770, ISSN: 0301-4797, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716306922>) (2016).
12. A. L. B. y col., *Revista internacional de Contaminación Ambiental* **29**, 167-175, (<https://www.redalyc.org/pdf/370/37028275003.pdf>) (2013).
13. S. T. Odonkor y J. K. Ampofo, *Microbiology Research* **4**, e2, (<https://www.pagepress.org/journals/index.php/mr/article/view/mr.2013.e2>) (2013).
14. W. Yapu Machicado, *Revista Ciencia y Cultura*, 146-154, ISSN: 2077-3323, (http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2077-33231997000100017&lng=es&nrm=iso) (1997).
15. G. W. Castellan, *Fisicoquímica* (Pearson, Segunda edición, 1987).
16. C. Tejada-Tovar, Ángel Villabona-Ortiz y L. Garcés-Jaraba, *TecnoLógicas* **18**, 109 (ene. de 2015).
17. F. Simond, (https://www.ipfdd.de/fileadmin/user_upload/pg/equipment/elektokinetik/2009_Electrokinetic-Phenomena_COST.pdf) (2009).
18. R. Chang y col., *Química* (McGraw-Hill, 2002).
19. G.Charlot, M. J. Badoz-Lambling y B. Trémillon, *Las reacciones electroquímicas* (Masson et cie, Éditeurs-Paris VI, 1969).

20. J. G. Mora, **presentedat**(http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Equilibrio_quimico_23415.pdf).
21. G. D. Christian, *Química Analítica* (Mc Graw Hill, Sexta, 2009).
22. D. A. B. Reyes y M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza, **presentedat**(http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DOC_APOY_FUNDAMENTOS_ELECTROANALITICA_2011_16333.pdf).
23. Shriver y Atkins, *Química inorgánica* (Mc Graw Hill, Cuarta edición, 2009).
24. S. de Economía, *Minería*, 2020, (<https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>).
25. *Concesiones de agua para las mineras*, Consultado el 22/09/2020, 2016, (<http://cartocritica.org.mx/2016/concesiones-de-agua-para-las-mineras/>).
26. F. de Alba M., *Centro de Estudios Sociales y de Opinión Pública* **63**, (www.diputados.gob.mx/cesop) (abr. de 2017).
27. J. Cárdenas, *Cuestiones Constitucionales, Revista Mexicana de Derecho Constitucional* **63**, (<http://www.scielo.org.mx/pdf/cconst/n28/n28a2.pdf>) (abr. de 2017).
28. U. de Chile, *Metalurgia extractiva*, Consultado el 29/09/2020, (<http://www.minas.uchile.cl/investigacion/lineas-de-investigacion/metalurgia-extractiva>).
29. E. A. Blanco, *Tecnología mineralúrgica: Molienda*, Consultado el 02/06/2021.
30. C. E. O. Ríos, *Molienda de bolas en húmedo y en seco con eje excéntrico externo*, Tesis para obtener el título de Ingeniero en Minas y Metalurgia (Facultad de Ingeniería UNAM, 2020), (<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/17202/Tesis.pdf?sequence=1>).
31. E. G. Kelly y D. J. Spottiswood, *Introducción al procesamiento de minerales* (Limusa, 1990).

32. C. Anderson, *Flotation Equipment and Processes* (SPACE, jul. de 2017).
33. R. Woods, en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Electrochemical Processing*, ed. por J. O. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager y R. E. White (Springer US, Boston, MA, 1981), págs. 571-595, ISBN: 978-1-4684-3785-0, (https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3785-0_11).
34. A. C. G. C. M. Oswaldo Bustamante Rúa y O. J. R. Baena, *Notas de clase de la asignatura: Concentración de minerales* (Facultad Nacional de minas de la Universidad Nacional de Colombia, 2008), (<https://minas.medellin.unal.edu.co/centro-editorial/cuadernos/notas-de-clase-de-la-asignatura-concentracion-de-minerales>).
35. H. J. J. Cleaves, en *Encyclopedia of Astrobiology*, ed. por M. Gargaud y col. (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011), págs. 858-858, ISBN: 978-3-642-11274-4, (https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4_819).
36. F. Göktepe, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* **26**, 309-318, (<https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/126675>) (ene. de 2002).
37. M. O. B. R. Oscar Jaime Restrepo Baena y A. C. G. Cartagena, *Notas de Clase: Hidrometalurgia Aplicada*, 2007, (<https://minas.medellin.unal.edu.co/centro-editorial/cuadernos/notas-de-clase-hidrometalurgia-aplicada>).
38. A. Morales, *Electrometalurgia: Apunte para alumnos de Ingeniería Metalúrgica* (Universidad Católica del Norte de Chile, 2003).
39. LENNTECH, *Water Treatment: Coloids*, [Web; accedido el 10/02/2020], 1998-2020, (<https://www.lenntech.es/particulas-coloidales.htm>).
40. *Coagulación y floculación de contaminantes del agua*, (<http://www.inglomayor.cl/2/pierre/pdf/44.pdf>).

41. M. J. V. Trejo, **presentedat**(http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad4.Coloides_21732.pdf).
42. M. J. J. Cedillo, *Caracterización de Minerales Zeolíticos Mexicanos* (Universidad Autónoma del Estado de México, 2004).
43. B. D. W (1974).
44. A. Top y S. Ülkü, *Applied Clay Science* **27**, 13 -19, ISSN: 0169-1317, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131703002539>) (2004).
45. E. Friedler, A. Yardeni, Y. Gilboa e Y. Alfiya, *Water Science and Technology* **63**, 931-940, ISSN: 0273-1223, eprint: <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/63/5/931/445430/931.pdf>, (<https://doi.org/10.2166/wst.2011.272>) (mar. de 2011).
46. K. Krishnani y col., *Bioresource Technology* **117**, 86 -91, ISSN: 0960-8524, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412006499>) (2012).
47. T. Motsi, N. Rowson y M. Simmons, *International Journal of Mineral Processing* **92**, 42 -48, ISSN: 0301-7516, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751609000349>) (2009).
48. T.-A. M. Beltcheva M Metcheva R y col., *Journal of Bioequivalence Bioavailability* **07** (ene. de 2015).
49. R. K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano y M. C. Chattopadhyaya, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**, 239 -259, ISSN: 2213-3437, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713002662>) (2014).
50. R. Cañizares-Villanueva, *Revista latinoamericana de microbiología* **42**, 131-143 (ene. de 2000).
51. E. S. John Alexander Córdoba y col., *Revista Latinoamericana de Química* **41**, 171-184, (http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-59432013000300004) (oct. de 2013).

52. J. H. Ramirez Franco, E. Enríquez y M. Karina, *Acta Agronómica* **64**, 209 -213, (https://revistas.unal.edu.co/index.php/acta_agronomica/article/view/43488) (2015).
53. L. E. G. Jaraba, S. C. C. Romero y C. T. Tovar, **presentedat**.
54. CIMMYT, *CIMMYT*, 20, ISSN: 970-648-045-5, (<http://hdl.handle.net/10883/764>) (1995).
55. FIRA, *Panorama Agroalimentario del Maíz*, Consultado el 22/10/2020, (<https://www.inforural.com.mx/wp-content/uploads/2019/11/Panorama-Agroalimentario-Ma%C3%ADz-2019.pdf>).
56. A. Knob y E. C. Carmona, *Applied biochemistry and biotechnology* **162**, 429-443 (2010).
57. J. A. Córdoba, E. Delgado y G. Toríz, *Revista Institucional Universidad Tecnológica del Chocó Investigación Biodiversidad y Desarrollo* **29**, 189-200 (2010).
58. A. Samanta y col., *Food and Bioproducts Processing* **90**, 466-474 (2012).
59. G. Garrote, E. Falqué, H. Domínguez y J. C. Parajó, *Bioresource Technology* **98**, 1951-1957, ISSN: 0960-8524, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406004019>) (2007).
60. B. Rivas, A. B. Moldes, J. M. Dominguez y J. C. Parajó, *Enzyme and Microbial Technology* **34**, 627 -634, ISSN: 0141-0229, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141022904000766>) (2004).
61. N. S. Thompson, en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (American Cancer Society, 2000), ISBN: 9780471238966, eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/0471238961.0805130920081513.a01>, (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471238961.0805130920081513.a01>).
62. M. Chávez-Sifontes y M. E. Domine, *Avances en ciencias e Ingeniería* **4**, 15-46 (2013).

63. N. J. Tapia, J. C. Muñoz, F. Torres y A. Yarango, *Revista peruana de química e ingeniería química* **6**, 39-44 (2003).
64. J. Plaza Cazón, Tesis doct., Universidad Nacional de la Plata, 2012.
65. X. Guo, S. Zhang y X. quan Shan, *Journal of Hazardous Materials* **151**, 134 -142, ISSN: 0304-3894, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407007790>) (2008).
66. A. Demirbas, *Journal of Hazardous Materials* **109**, 221 -226, ISSN: 0304-3894, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404001906>) (2004).
67. J. A. V. J. Viviana Eloisa Gomez Rengifo y G. C. Q. Marín, *Revista Investigaciones Aplicadas* **7**, 74-85, ISSN: 2011-0413, (<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5001664>) (2013).
68. J. Barros, H. Serk, I. Granlund y E. Pesquet, *Annals of Botany* **115**, 1053-1074, ISSN: 0305-7364, eprint: <https://academic.oup.com/aob/article-pdf/115/7/1053/17635489/mcv046.pdf>, (<https://doi.org/10.1093/aob/mcv046>) (abr. de 2015).
69. X. Guo, S. Zhang y X. quan Shan, *Journal of Hazardous Materials* **151**, 134 -142, ISSN: 0304-3894, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407007790>) (2008).
70. D. Watkins, M. Nuruddin, M. Hosur, A. Tcherbi-Narteh y S. Jeelani, *Journal of Materials Research and Technology* **4**, 26 -32, ISSN: 2238-7854, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785414000982>) (2015).
71. A. Biomedic, *Descomposición y disolución de muestras*, [Web; accedido el 10/03/2020], (http://latam.cengage.com/skoog/37_cap37_Skoog_OnLine.pdf).
72. S. A. Ahualli, *Propiedades Electrocinéticas de Suspenciones Coloidales Concentradas* (Universidad de Granada, 2008).

Bibliografía

1. OMS, *Guías para la calidad del agua de consumo humano* (Organización Mundial de la Salud, Cuarta edición, 2011), (<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/272403/9789243549958-spa.pdf?ua=1>).
2. OMS, (<https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>) (2020).
3. S. A. Cobarrubias y J. J. Peña, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **33**, 7-21, (<file:///D:/Documentos/Proyecto/Libros/MetalesPesados/49206-151503-1-PB.pdf>) (2017).
4. A. B.J, *Heavy metals in soils, trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (Springer, 3ra edición, 2013), pág. 587.
5. F. para la Comunicación y la Educación Ambiental, *Contaminación del agua por metales*, 2007, (<https://agua.org.mx/biblioteca/contaminacion-del-agua-por-metales/>).
6. L. Yáñez y col., *Environmental Research* **93**, 231 -240, ISSN: 0013-9351, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935103001439>) (2003).
7. E. V. Cortés-Jiménez y col., *International Journal of Phytoremediation* **15**, PMID: 23487991, 127-141, (<https://doi.org/10.1080/15226514.2012.683208>) (2013).
8. SEMARNAT, *National Program for Prevention and Integral Management of Residues 2009–2012*, pág. 117.

9. Y. R. A. Ramos-Arroyo y C. D. A. Siebe-Grabach, es, *Revista mexicana de ciencias geol* **23**, 54-74, ISSN: 1026-8774, (http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1026-87742006000100004&nrm=iso) (ene. de 2006).
10. *Práctica 7. Técnicas para la enumeración de microorganismos: análisis microbiológico del agua y de otras diversas muestras* (Facultad de Química, 2012), (http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/P7_EnumeracionMicroorganismos_19616.pdf).
11. L. Rossainz-Castro, I. De-La-Rosa-Gómez, M. Olguín y D. Alcántara-Díaz, *Journal of Environmental Management* **183**, 763 -770, ISSN: 0301-4797, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716306922>) (2016).
12. A. L. B. y col., *Revista internacional de Contaminación Ambiental* **29**, 167-175, (<https://www.redalyc.org/pdf/370/37028275003.pdf>) (2013).
13. S. T. Odonkor y J. K. Ampofo, *Microbiology Research* **4**, e2, (<https://www.pagepress.org/journals/index.php/mr/article/view/mr.2013.e2>) (2013).
14. W. Yapu Machicado, *Revista Ciencia y Cultura*, 146-154, ISSN: 2077-3323, (http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2077-33231997000100017&lng=es&nrm=iso) (1997).
15. G. W. Castellan, *Fisicoquímica* (Pearson, Segunda edición, 1987).
16. C. Tejada-Tovar, Ángel Villabona-Ortiz y L. Garcés-Jaraba, *TecnoLógicas* **18**, 109 (ene. de 2015).
17. F. Simond, (https://www.ipfdd.de/fileadmin/user_upload/pg/equipment/elektokinetik/2009_Electrokinetic-Phenomena_COST.pdf) (2009).
18. R. Chang y col., *Química* (McGraw-Hill, 2002).
19. G.Charlot, M. J. Badoz-Lambling y B. Trémillon, *Las reacciones electroquímicas* (Masson et cie, Éditeurs-Paris VI, 1969).

20. J. G. Mora, **presentedat**(http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Equilibrio_quimico_23415.pdf).
21. G. D. Christian, *Química Analítica* (Mc Graw Hill, Sexta, 2009).
22. D. A. B. Reyes y M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza, **presentedat**(http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/DOC_APOY_FUNDAMENTOS_ELECTROANALITICA_2011_16333.pdf).
23. Shriver y Atkins, *Química inorgánica* (Mc Graw Hill, Cuarta edición, 2009).
24. S. de Economía, *Minería*, 2020, (<https://www.gob.mx/se/acciones-y-programas/mineria>).
25. *Concesiones de agua para las mineras*, Consultado el 22/09/2020, 2016, (<http://cartocritica.org.mx/2016/concesiones-de-agua-para-las-mineras/>).
26. F. de Alba M., *Centro de Estudios Sociales y de Opinión Pública* **63**, (www.diputados.gob.mx/cesop) (abr. de 2017).
27. J. Cárdenas, *Cuestiones Constitucionales, Revista Mexicana de Derecho Constitucional* **63**, (<http://www.scielo.org.mx/pdf/cconst/n28/n28a2.pdf>) (abr. de 2017).
28. U. de Chile, *Metalurgia extractiva*, Consultado el 29/09/2020, (<http://www.minas.uchile.cl/investigacion/lineas-de-investigacion/metalurgia-extractiva>).
29. E. A. Blanco, *Tecnología mineralúrgica: Molienda*, Consultado el 02/06/2021.
30. C. E. O. Ríos, *Molienda de bolas en húmedo y en seco con eje excéntrico externo*, Tesis para obtener el título de Ingeniero en Minas y Metalurgia (Facultad de Ingeniería UNAM, 2020), (<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/17202/Tesis.pdf?sequence=1>).
31. E. G. Kelly y D. J. Spottiswood, *Introducción al procesamiento de minerales* (Limusa, 1990).

32. C. Anderson, *Flotation Equipment and Processes* (SPACE, jul. de 2017).
33. R. Woods, en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry: Electrochemical Processing*, ed. por J. O. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager y R. E. White (Springer US, Boston, MA, 1981), págs. 571-595, ISBN: 978-1-4684-3785-0, (https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3785-0_11).
34. A. C. G. C. M. Oswaldo Bustamante Rúa y O. J. R. Baena, *Notas de clase de la asignatura: Concentración de minerales* (Facultad Nacional de minas de la Universidad Nacional de Colombia, 2008), (<https://minas.medellin.unal.edu.co/centro-editorial/cuadernos/notas-de-clase-de-la-asignatura-concentracion-de-minerales>).
35. H. J. J. Cleaves, en *Encyclopedia of Astrobiology*, ed. por M. Gargaud y col. (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011), págs. 858-858, ISBN: 978-3-642-11274-4, (https://doi.org/10.1007/978-3-642-11274-4_819).
36. F. Göktepe, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* **26**, 309-318, (<https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/126675>) (ene. de 2002).
37. M. O. B. R. Oscar Jaime Restrepo Baena y A. C. G. Cartagena, *Notas de Clase: Hidrometalurgia Aplicada*, 2007, (<https://minas.medellin.unal.edu.co/centro-editorial/cuadernos/notas-de-clase-hidrometalurgia-aplicada>).
38. A. Morales, *Electrometalurgia: Apunte para alumnos de Ingeniería Metalúrgica* (Universidad Católica del Norte de Chile, 2003).
39. LENNTECH, *Water Treatment: Coloids*, [Web; accedido el 10/02/2020], 1998-2020, (<https://www.lenntech.es/particulas-coloidales.htm>).
40. *Coagulación y floculación de contaminantes del agua*, (<http://www.inglomayor.cl/2/pierre/pdf/44.pdf>).

41. M. J. V. Trejo, **presentedat**(http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad4.Coloides_21732.pdf).
42. M. J. J. Cedillo, *Caracterización de Minerales Zeolíticos Mexicanos* (Universidad Autónoma del Estado de México, 2004).
43. B. D. W (1974).
44. A. Top y S. Ülkü, *Applied Clay Science* **27**, 13 -19, ISSN: 0169-1317, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131703002539>) (2004).
45. E. Friedler, A. Yardeni, Y. Gilboa e Y. Alfiya, *Water Science and Technology* **63**, 931-940, ISSN: 0273-1223, eprint: <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/63/5/931/445430/931.pdf>, (<https://doi.org/10.2166/wst.2011.272>) (mar. de 2011).
46. K. Krishnani y col., *Bioresource Technology* **117**, 86 -91, ISSN: 0960-8524, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412006499>) (2012).
47. T. Motsi, N. Rowson y M. Simmons, *International Journal of Mineral Processing* **92**, 42 -48, ISSN: 0301-7516, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751609000349>) (2009).
48. T.-A. M. Beltcheva M Metcheva R y col., *Journal of Bioequivalence Bioavailability* **07** (ene. de 2015).
49. R. K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano y M. C. Chattopadhyaya, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**, 239 -259, ISSN: 2213-3437, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713002662>) (2014).
50. R. Cañizares-Villanueva, *Revista latinoamericana de microbiología* **42**, 131-143 (ene. de 2000).
51. E. S. John Alexander Córdoba y col., *Revista Latinoamericana de Química* **41**, 171-184, (http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-59432013000300004) (oct. de 2013).

52. J. H. Ramirez Franco, E. Enríquez y M. Karina, *Acta Agronómica* **64**, 209 -213, (https://revistas.unal.edu.co/index.php/acta_agronomica/article/view/43488) (2015).
53. L. E. G. Jaraba, S. C. C. Romero y C. T. Tovar, **presentedat**.
54. CIMMYT, *CIMMYT*, 20, ISSN: 970-648-045-5, (<http://hdl.handle.net/10883/764>) (1995).
55. FIRA, *Panorama Agroalimentario del Maíz*, Consultado el 22/10/2020, (<https://www.inforural.com.mx/wp-content/uploads/2019/11/Panorama-Agroalimentario-Ma%C3%ADz-2019.pdf>).
56. A. Knob y E. C. Carmona, *Applied biochemistry and biotechnology* **162**, 429-443 (2010).
57. J. A. Córdoba, E. Delgado y G. Toríz, *Revista Institucional Universidad Tecnológica del Chocó Investigación Biodiversidad y Desarrollo* **29**, 189-200 (2010).
58. A. Samanta y col., *Food and Bioproducts Processing* **90**, 466-474 (2012).
59. G. Garrote, E. Falqué, H. Domínguez y J. C. Parajó, *Bioresource Technology* **98**, 1951-1957, ISSN: 0960-8524, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406004019>) (2007).
60. B. Rivas, A. B. Moldes, J. M. Dominguez y J. C. Parajó, *Enzyme and Microbial Technology* **34**, 627 -634, ISSN: 0141-0229, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141022904000766>) (2004).
61. N. S. Thompson, en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (American Cancer Society, 2000), ISBN: 9780471238966, eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/0471238961.0805130920081513.a01>, (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471238961.0805130920081513.a01>).
62. M. Chávez-Sifontes y M. E. Domine, *Avances en ciencias e Ingeniería* **4**, 15-46 (2013).

63. N. J. Tapia, J. C. Muñoz, F. Torres y A. Yarango, *Revista peruana de química e ingeniería química* **6**, 39-44 (2003).
64. J. Plaza Cazón, Tesis doct., Universidad Nacional de la Plata, 2012.
65. X. Guo, S. Zhang y X. quan Shan, *Journal of Hazardous Materials* **151**, 134 -142, ISSN: 0304-3894, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407007790>) (2008).
66. A. Demirbas, *Journal of Hazardous Materials* **109**, 221 -226, ISSN: 0304-3894, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404001906>) (2004).
67. J. A. V. J. Viviana Eloisa Gomez Rengifo y G. C. Q. Marín, *Revista Investigaciones Aplicadas* **7**, 74-85, ISSN: 2011-0413, (<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5001664>) (2013).
68. J. Barros, H. Serk, I. Granlund y E. Pesquet, *Annals of Botany* **115**, 1053-1074, ISSN: 0305-7364, eprint: <https://academic.oup.com/aob/article-pdf/115/7/1053/17635489/mcv046.pdf>, (<https://doi.org/10.1093/aob/mcv046>) (abr. de 2015).
69. X. Guo, S. Zhang y X. quan Shan, *Journal of Hazardous Materials* **151**, 134 -142, ISSN: 0304-3894, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407007790>) (2008).
70. D. Watkins, M. Nuruddin, M. Hosur, A. Tcherbi-Narteh y S. Jeelani, *Journal of Materials Research and Technology* **4**, 26 -32, ISSN: 2238-7854, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785414000982>) (2015).
71. A. Biomedic, *Descomposición y disolución de muestras*, [Web; accedido el 10/03/2020], (http://latam.cengage.com/skoog/37_cap37_Skoog_OnLine.pdf).
72. S. A. Ahualli, *Propiedades Electrocinéticas de Suspenciones Coloidales Concentradas* (Universidad de Granada, 2008).