



***Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología***

**Unidad Académica Mazatlán**

**Universidad Nacional Autónoma de México**



**Adsorción de Zn, Cu, Cd y Pb por montmorillonita y su relación con factores ambientales (pH, temperatura y salinidad).**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**(QUÍMICA ACUÁTICA)**

**P R E S E N T A**

**IBQ. Roberto Armando Rey Herrera**

**Director de Tesis: Dr. Carlos René Green Ruiz**

**Comité Tutorial: Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández**

**Dr. Liberto de Pablo Galán**

**Dr. Jesús Gracia Fadrique**

**Dra. Silvia Castillo Blum**



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.

A Dios, por cada instante de mi vida, los cuales han sido plétóricos de felicidad.

A mis padres, Emérita, Julia y Roberto. Por darme la vida e inculcarme los  
principios que la rigen.

A todo el pueblo de México, Panamá y el resto de Latinoamérica. Mi hogar, mi  
gente, mi inspiración.

*“El Amor es el significado ultimado de todo lo que nos rodea. No es un simple sentimiento, es la verdad, es la alegría que está en el origen de toda creación.”*

Rabindranath Tagore

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Carlos René Green Ruiz, director de este trabajo, las facilidades y el apoyo prestado para la realización del mismo; sobre todo por su amistad y calor humano.

A los miembros de mi comité tutorial: Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández, Dra. Silvia Castillo Blum, Dr. Liberto de Pablo Galán y Dr. Jesús Gracia Fadrique, por los acertados comentarios y aportación a esta investigación.

Al M. en C. Luciano Antonio Gómez Cortés del Laboratorio de Catálisis del Instituto de Física y a la Quím. Patricia Girón García del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Instituto de Geología por su apoyo para la caracterización de la montmorillonita.

Al Biol. Iván Martínez Tovar, M. en C. Alejandra Piñon Gimete, M. en C. Víctor Alfonso Rodríguez Tirado y al Ing. Freddy Zebadúa Penagos, por su apoyo en el análisis estadístico.

Al Quím. Humberto Bojórquez Leyva por su ayuda en el manejo del equipo de laboratorio e implementación de las técnicas.

Al Lic. Pedro Allende Rosales y María Clara Ramírez Jáuregui, por su ayuda en la búsqueda bibliográfica.

A la Lic. María Victoria Montes Montes, Dr. Samuel Gómez Noguera, Dr. Francisco Flores Verdugo, Dr. José Salgado Barragán, Dr. Miguel Ángel Alatorre, Dr. Martín Federico Soto Jiménez y M. en C. María de los Ángeles Herrera Vega, por sus enseñanzas, amistad y por el material y equipo proporcionado para la realización del trabajo de investigación.

A Herlinda Rojas Virgen, por el apoyo en la recopilación y tratamiento de información.

Al Mat. Germán Ramírez Reséndiz y al Lic. Carlos Suárez Gutiérrez, encargados del centro de cómputo del ICMYL, Unidad Académica Mazatlán.

Al Dr. Federico Páez Osuna, por permitirme el libre acceso y disposición al equipo y material del Laboratorio de Geoquímica y Contaminación Costera.

A mis compañeros de Laboratorio: M. en C. Alejandro del Río Chulljak, M. en C. Armando Calderón Rodríguez. M. en C. Idalia Karina Monzalvo Santos, M. en C. Karen Sofía Luna Ramírez, M. en C. José Rigoberto Raygoza Viera, M. en C. María Daniela Arvizu, M. en C. Fabiola Morales Hernández, Ing. Marco Aurelio Zarate Castillo, Ing. Alma Karina Escobedo Pérez, Ing. Asia Cecilia Valenzuela Carrasco, M. en C. Lluvia Korynthia López Aguilar y al M. en C. Luís Fernando Vásquez Bedoya.

A “Doña” Julia Viera Hernández, María Félix Raygoza Viera, Carmen Julia Beernink, Saida Elizabeth Peraza Ontiveros, Andrew Beernink, John Beernink, Rigo y a todos los Viera por acogerme y hacerme parte de su familia.

A Ayxa Chuljak y Miguel del Río, por hacerme sentir en casa y por todos los trámites que me facilitaron, a través de la Embajada de Panamá en México.

A la familia Escobedo Pérez, en especial a Jesús Rodrigo y Aniella María.

A Margarita Cordero Ruiz, Gabriela Almaraz Mejía, Diana Juárez Bustos, Natalia Medina Barba, Guadalupe Godoy Medina, América Marcela Cisneros, Gaspar Velarde, Armida Alatorre, Dany, Genaro, Ramón, Martín, Jorge, Juan, Chávez, Olivia, Octavio y todo el personal administrativo de la Unidad Académica Mazatlán que he omitido, por su gran disposición, apoyo y amistad.

A todas las personas que han dejado huella en mi vida y que no han sido mencionadas en las líneas anteriores.

Gracias a todos.

## Índice General

|  | Pág. |
|--|------|
| Resumen  | 1    |
| 1. Introducción  | 2    |
| 2. Antecedentes  | 6    |
| 3. Objetivos   | 11   |
| 4. Hipótesis   | 12   |
| 5. Metodología   | 13   |
| 5.1. Caracterización de la montmorillonita                                       | 13   |
| 5.1.1. Análisis granulométrico   | 13   |
| 5.1.2. Determinación del área superficial y distribución de diámetro de poro     | 14   |
| 5.1.3. Análisis de metales en la montmorillonita                                 | 14   |
| 5.1.4. Análisis de fluorescencia de rayos X (FRX)                                | 15   |
| 5.2. Experimentos de adsorción.  | 16   |
| 5.2.1. Preparación de las soluciones de los metales                              | 16   |
| 5.2.2. Ensayos de adsorción  | 16   |
| 5.2.3. Control de la salinidad (S) y la temperatura (T)                          | 18   |
| 5.2.4. Modelos de equilibrio para la adsorción individual y la mezcla de metales | 18   |
| 5.2.5. Tratamiento estadístico de los datos                                      | 20   |
| 6. Resultados y discusión  | 22   |
| 6.1. Caracterización de la montmorillonita                                       | 22   |
| 6.1.1. Análisis granulométrico para caracterización de la arcilla                | 22   |
| 6.1.2. Determinación del área superficial y distribución de diámetro de poro     | 22   |
| 6.1.3. Determinación de la composición química                                   | 22   |
| 6.2. Adsorciones y modelos a distintas salinidades                               | 23   |
| 6.2.1. Adsorciones de Zn a distintas salinidades                                 | 23   |
| 6.2.2. Adsorciones de Cu a distintas salinidades                                 | 31   |
| 6.2.3. Adsorciones de Cd a distintas salinidades                                 | 36   |

|  |    |
|--|----|
| 6.2.4. Adsorciones de Pb a distintas salinidades                             | 42 |
| 6.2.5. Adsorción de los cuatro metales en la mezcla a distintas salinidades  | 47 |
| 6.3. Adsorciones de los metales a distintas temperaturas                     | 57 |
| 6.3.1 Adsorciones de Zn a distintas temperaturas                             | 58 |
| 6.3.2. Adsorción de Cu a distintas temperaturas                              | 60 |
| 6.3.3. Adsorción de Cd a distintas temperaturas                              | 63 |
| 6.3.4. Adsorción de Pb a distintas temperaturas                              | 66 |
| 6.3.5. Adsorción de los cuatro metales en la mezcla a distintas temperaturas | 69 |
| 7. Conclusiones  | 79 |
| 8. Bibliografía  | 81 |
| Anexos   | 91 |

## Índice de Figuras

|   | Pág. |
|---|------|
| Figura 5.1. Cinética de adsorción del Zn, Cu, Cd y Pb por montmorillonita a una temperatura constante de 25 °C.   | 17   |
| Figura 5.2. El método de adición subsecuente con reaforación y reacondiminamiento ambiental (MASRRA).   | 19   |
| Figura 6.1. Cantidad de Zn adsorbido a diferentes salinidades por montmorillonita a una temperatura constante de 25 °C.   | 25   |
| Figura 6.2. Distribución de complejos o especies inorgánicas de Zn en agua dulce y marina a una temperatura de 25 °C (tomada de Pivovarov, 2002).   | 26   |
| Figura 6.3. Variaciones de pH en la solución de Zn, en relación con las diferentes salinidades, a temperatura constante de 25 °C.   | 26   |
| Figura 6.4. Comparación de las isotermas de adsorción de Zn por montmorillonita a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C: (A) S 0, pH final $6.31 \pm 0.06$ ; (B) S 6, pH final $6.46 \pm 0.06$ ; (C) S 12, pH final $6.50 \pm 0.04$ ; (D) S 18, pH final $6.69 \pm 0.06$ . | 29   |
| Figura 6.5. Comparación de las isotermas de adsorción de Zn por montmorillonita a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C: (A) para S 23, pH final $6.69 \pm 0.04$ ; (B) para S 29, pH final $6.69 \pm 0.02$ ; (C) S 35, pH final $6.69 \pm 0.02$ .                          | 30   |
| Figura 6.6. Variaciones de pH en la solución de Cu en relación con las diferentes salinidades, a temperatura constante de 25 °C.  | 32   |
| Figura 6.7. Distribución de complejos o especies inorgánicas de Cu en agua dulce y marina a una temperatura de 25 °C.   | 32   |
| Figura 6.8. Cantidad de Cu removido a diferentes salinidades por montmorillonita a una temperatura constante de 25 °C.  | 33   |
| Figura 6.9. Diagrama esquemático que muestra el efecto del pH y la concentración de Na (g/L) en la distribución del Cu adsorbido en los sitios de adsorción permanentes en la intercapa y en los bordes.  | 34   |
| Figura 6.10. Comparación de las isotermas de adsorción de Cu por  | 36   |

|   |    |
|---|----|
| montmorillonita a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C:<br>(A) S 0, pH final $5.51 \pm 0.05$ ; (B) S 6, pH final $6.30 \pm 0.17$ .  |    |
| Figura 6.11. Cantidad de Cd adsorbido a diferentes salinidades por montmorillonita a una temperatura constante de 25 °C.  | 37 |
| Figura 6.12. Distribución de complejos o especies inorgánicas de Cd en agua dulce y marina a una temperatura de 25 °C.  | 38 |
| Figura 6.13. Variaciones de pH en la solución de Cd en relación con las diferentes salinidades, a temperatura constante de 25 °C.   | 39 |
| Figura 6.14. Comparación de las isotermas de adsorción de Cd por montmorillonita a diferentes salinidades: (A) S 0, pH final $6.51 \pm 0.08$ y T 25 °C; (B) S 6, pH final $6.94 \pm 0.05$ y T 25 °C; (C) S 12, pH final $7.17 \pm 0.05$ y T 25 °C.  | 41 |
| Figura 6.15. Cantidad de Pb removido a diferentes salinidades por montmorillonita a una temperatura constante de 25 °C.   | 43 |
| Figura 6.16. Variaciones de pH en la solución de Pb en relación con las diferentes salinidades, a temperatura constante de 25 °C.   | 44 |
| Figura 6.17. Comparación de las isotermas de adsorción de Pb por montmorillonita: (A) S 0, pH final $6.22 \pm 0.03$ y T 25 °C; (B) S 6, pH final $6.41 \pm 0.04$ y T 25 °C. (C) S 12, pH final $6.53 \pm 0.05$ y T 25 °C; (D) S 18, pH final $6.67 \pm 0.02$ y T 25 °C.   | 46 |
| Figura 6.18. Cantidad de Zn adsorbido a diferentes salinidades y a temperatura constante de 25 °C en la mezcla de los 4 metales.  | 48 |
| Figura 6.19. Variaciones de pH en la solución de la mezcla de los 4 metales en relación con las diferentes salinidades, a temperatura constante de 25 °C.   | 48 |
| Figura 6.20. Comparación de las isotermas de adsorción de Zn por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C: (A) S 0, pH final $5.58 \pm 0.04$ ; (B) S 6, pH final $5.79 \pm 0.00$ ; (C) S 12, pH final $5.84 \pm 0.05$ y (D) S 18, pH final $5.80 \pm 0.02$ . | 50 |
| Figura 6.21. Comparación de las isotermas de adsorción de Zn por  | 51 |

|  |    |
|--|----|
| montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C: (A) S 24, pH final $5.87 \pm 0.01$ ; (B) S 30, pH final $5.96 \pm 0.06$ y (C) S 36, pH final $6.19 \pm 0.03$ .                            |    |
| Figura 6.22. Cantidad de Cu removido a diferentes salinidades y a temperatura constante de 25 °C en la mezcla de los 4 metales.  | 52 |
| Figura 6.23. Cantidad de Cd adsorbido a diferentes salinidades y a temperatura constante de 25 °C en la mezcla de los 4 metales.   | 54 |
| Figura 6.24. Comparación de las isothermas de adsorción de Cd por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C: (A) S 0, pH final $5.58 \pm 0.04$ y (B) S 6, pH final $5.79 \pm 0.00$ . | 55 |
| Figura 6.25. Cantidad de Pb removido a diferentes salinidades y a temperatura constante de 25 °C en la mezcla de los 4 metales.  | 56 |
| Figura 6.26. Comparación de las isothermas de adsorción de Pb por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a salinidad 0, temperatura constante de 25 °C y pH de final $5.58 \pm 0.04$ .   | 57 |
| Figura 6.27. Comparación de las isothermas de adsorción de Zn por montmorillonita, a diferentes temperaturas: (A) 30 °C; (B) 25 °C; (C) 20°C; (D) 15 °C.   | 60 |
| 6.28. Comparación de las isothermas de adsorción de Cu por montmorillonita, a diferentes temperaturas: (A) 30 °C; (B) 25 °C; (C) 20 °C; (D) 15 °C.   | 62 |
| Figura 6.29. Comparación de las isothermas de adsorción de Cd por montmorillonita, a diferentes temperaturas: (A) 30 °C; (B) 25 °C; (C) 20°C; (D) 15 °C.   | 65 |
| Figura 6.30. Comparación de las isothermas de adsorción de Pb por montmorillonita, a diferentes temperaturas: (A) 25 °C; (B) 20°C; (C) 15 °C.  | 68 |
| Figura 6.31. Cantidad de Zn adsorbido a diferentes temperaturas en la mezcla de los 4 metales.   | 70 |
| Figura 6.32. Comparación de las isothermas de adsorción de Zn por  | 71 |

montmorillonita en la mezcla de los 4 metales, a diferentes temperaturas:

(A) 30 °C; (B) 25 °C; (C) 20 °C; (D) 15 °C.

Figura 6.33. Cantidad de Cu adsorbido a diferentes temperaturas en la 72  
mezcla de los 4 metales.

Figura 6.34. Comparación de isothermas de adsorción de Cu por 73  
montmorillonita a distintas temperaturas en la mezcla de los 4 metales:

(A) para 30 °C; (B) para 20 °C; (C) 15 °C.

Figura. 6.35. Cantidad de Cd adsorbido a diferentes temperaturas en la 74  
mezcla de los 4 metales.

Figura 6.36. Comparación de las isothermas de adsorción de Cd por 75  
montmorillonita en la mezcla de los 4 metales, a diferentes temperaturas:

(A) 30 °C; (B) 25 °C; (C) 20 °C; (D) 15 °C.

Figura 6.37. Cantidad de Pb adsorbido a diferentes temperaturas en la 77  
mezcla de los 4 metales.

Figura 6.38. Comparación de las isothermas de adsorción de Pb por 78  
montmorillonita a distintas temperaturas en la mezcla de los 4 metales:

(A) 30 °C; (B) 25 °C; (C) 20 °C.

## Índice de Tablas

|  | Pág. |
|--|------|
| Tabla 5.1. Profundidades y tiempos de toma de muestra para el análisis granulométrico.   | 13   |
| Tabla 5.2. Concentración de Cd, Pb, Cu y Zn en el material de referencia utilizado (BCSS-1).   | 15   |
| Tabla 5.3. Isotermas de adsorción.   | 20   |
| Tabla 6.1. Composición química de la montmorillonita comercial Sigma-Aldrich, expresada en porcentaje (%).   | 22   |
| Tabla 6.2. Porcentaje acomplejado de la concentración inicial de Zn (%), a través del incremento de la salinidad en la solución.   | 25   |
| Tabla 6.3. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Zn en montmorillonita a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C.                                     | 28   |
| Tabla 6.4. Porcentaje acomplejado de la concentración inicial de Cu (%), a través del incremento de la salinidad en la solución.   | 31   |
| Tabla 6.5. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cu en montmorillonita a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C.                                     | 35   |
| Tabla 6.6. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cd en montmorillonita a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C.                                     | 42   |
| Tabla 6.7. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Pb en montmorillonita a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C.                                     | 47   |
| Tabla 6.8. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Zn por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C. | 49   |
| Tabla 6.9. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cd por montmorillonita en la mezcla de los   | 55   |

cuatro metales a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C.

Tabla 6.10. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Pb por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a salinidad de 0 y una temperatura constante de 25 °C. 57

Tabla 6.11. Cantidades adsorbidas de Zn (n, mg de Zn/g de montmorillonita) al aumentar la concentración del metal en solución y variar la temperatura (°C). 59

Tabla 6.12. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Zn en montmorillonita a distintas temperaturas (°C). 59

Tabla 6.13. Cantidades adsorbidas de Cu (n, mg de Cu/g de montmorillonita) al aumentar la concentración del metal en solución y variar la temperatura (°C). 61

Tabla 6.14. Concentraciones iniciales utilizadas para los experimentos de adsorción de Cu a distintas temperaturas (°C). 61

Tabla 6.15. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cu en montmorillonita a distintas temperaturas (°C). 63

Tabla 6.16. Concentraciones iniciales utilizadas para los experimentos de adsorción de Cd a distintas temperaturas (°C). 64

Tabla 6.17. Cantidades adsorbidas de Cd (n, mg de Cd/g de montmorillonita) al aumentar la concentración del metal en solución y variar la temperatura (°C). 64

Tabla 6.18. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cd en montmorillonita a distintas temperaturas (°C). 66

Tabla 6.19. Concentraciones iniciales utilizadas para los experimentos de adsorción de Pb a distintas temperaturas (°C). 67

Tabla 6.20. Cantidades adsorbidas de Pb (n, mg de Pb/g de 67

montmorillonita) al aumentar la concentración del metal en solución y variar la temperatura (°C).

Tabla 6.21. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Pb en montmorillonita a distintas temperaturas (°C). 69

Tabla 6.22. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Zn por montmorillonita a distintas temperaturas (°C) en la mezcla de los 4 metales. 70

Tabla 6.23. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cu por montmorillonita a distintas temperaturas (°C) en la mezcla de los 4 metales. 72

Tabla 6.24. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cd por montmorillonita a distintas temperaturas (°C) en la mezcla de los 4 metales. 76

Tabla 6.25. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Pb por montmorillonita a distintas temperaturas (°C) en la mezcla de los 4 metales. 77

## RESUMEN

La contaminación por metales pesados de los ecosistemas acuáticos, ya sea por fuentes naturales o antropogénicas, es un grave problema a nivel mundial. La toxicidad, biodisponibilidad y alta persistencia de estos elementos representan graves riesgos para los organismos e incluso para la salud humana. El uso de la montmorillonita para concentrar elementos trazas en los ecosistemas acuáticos es una técnica económica y eficiente para tratar aguas residuales de origen industrial y podría ser una buena herramienta para tratar de remediar el impacto ambiental provocado a las zonas costeras. En este contexto, se evaluó la capacidad de una montmorillonita comercial (Sigma-Aldrich Co.) para adsorber Zn, Cu, Cd, Pb y la mezcla de los cuatro metales a distintas salinidades (0, 6, 12, 18, 24, 30, 36 y 42) y temperaturas (15, 20, 25 y 30 °C).

Los experimentos se realizaron por triplicado mediante una técnica denominada "método de adición subsecuente con reaforción y reacondicionamiento ambiental" (MASSRA), evaluando la adsorción a seis concentraciones para cada metal, y la mezcla de ellos. Las concentraciones de los metales se determinaron por flama en un espectrofotómetro de absorción atómica y los datos obtenidos se trataron de ajustar a las isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Redlich-Petersen.

Las mayores adsorciones de los metales se presentaron a la salinidad 0. La cantidad máxima adsorbida fue de  $7.70 \pm 0.77$  mg de Zn/g de montmorillonita para una concentración inicial de Zinc de  $115.45 \pm 4.94$  mg/L. Los valores experimentales se pudieron ajustar a las isothermas propuestas hasta las soluciones con salinidad de 36. En el caso del Cu, la mayor remoción por adsorción fue de  $10.57 \pm 0.01$  mg de Cu/g de arcilla para una concentración inicial de  $164.40 \pm 0.85$  mg/L. Para el Cd, se encontró que las adsorciones de las primeras tres salinidades (0, 6 y 12) se pudieron ajustar a los modelos propuestos. La cantidad máxima adsorbida fue de  $6.16 \pm 0.09$  mg de Cd/ g de material para una concentración inicial de  $107.85 \pm 1.48$  mg/L. Respecto al Pb, la máxima cantidad adsorbida fue de  $15.26 \pm 0.14$  mg de Pb/g de arcilla para una  $[Pb]_i$  de  $153.93 \pm 1.16$  mg/L, ajustándose los datos experimentales a los modelos propuestos hasta salinidades de 18.

La adsorción en las soluciones a distintas salinidades con la mezcla de los 4 metales varió para cada metal con una tendencia a disminuir, en función de la competencia por los sitios de adsorción que presentan los otros iones metálicos y el incremento de las sales disueltas en solución.

En los experimentos de adsorción a diferentes temperaturas, de manera individual y en la mezcla de los cuatro metales, se encontró que no existieron diferencias significativas entre las temperaturas evaluadas. Los datos experimentales se ajustaron a las isothermas propuestas.

## **1. INTRODUCCIÓN**

La contaminación por metales en los ecosistemas acuáticos es un serio problema mundial (Zwolsman *et al.*, 1993 y 1996; Cearreta *et al.*, 2000; Arvizu, 2004). Las principales fuentes a partir de las cuales se genera la contaminación en el ambiente pueden dividirse en cinco: (1) el intemperismo geológico, (2) los procesos industriales minero-metalúrgico, (3) el consumo de combustibles fósiles, (4) la utilización de metales y componentes metálicos en la industria, y (5) la lixiviación de los metales desde los depósitos de desperdicios sólidos y basura en general (Wittmann y Förstner, 1975; Páez-Osuna, 1996).

Los principales reservorios de los metales pesados en el medio acuático son la columna de agua, el agua intersticial, los sedimentos suspendidos y depositados (Páez-Osuna, 1996), donde las mayores concentraciones son encuentran generalmente en el sedimento. La acumulación de metales en el sedimento representa un peligro para los organismos, especialmente aquellos que viven asociados a éste (Luoma y Bryan, 1978; Rey-Herrera, 2003). Si estos organismos representan eslabones importantes dentro de la cadena trófica, trae como consecuencia bioacumulación y biomagnificación en diversos niveles de ésta.

Aunado a esto, existen problemas de salud humana por el consumo de organismos que hayan acumulado metales, ya que aunque la principal vía de absorción es la respiratoria, la entrada a través de la ruta digestiva, no es nada despreciable (Quer-Brossa, 1983). En el caso del zinc (Zn) tenemos que su principal acción toxicológica en el hombre es por bloqueo enzimático desnaturalizando las proteínas celulares pulmonares, combinándose con los grupos amino de los péptidos. La acción del Zn sobre los leucocitos polinucleares produce complejos proteicos pirógenos, que son la causa de las manifestaciones clínicas tóxicas; mientras que el cobre (Cu) y sus compuestos son irritantes de las mucosas. El cadmio (Cd) tiene un efecto negativo directo sobre la corteza cerebral y en el riñón. El plomo (Pb) provoca efectos sobre el sistema hematopoyético en donde ejerce su acción tóxica sobre los eritrocitos y la síntesis de la hemoglobina,

así como efectos teratógenos y alteraciones en el sistema reproductivo (Quer-Brossa, 1983).

Por estas razones se han establecido límites máximos permisibles para descargas en aguas continentales y marinas, contemplados en normas nacionales e internacionales, como los establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S. EPA, por sus siglas en inglés), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y las Normas Oficiales Mexicanas. Los límites máximos permisibles que establece la Norma Oficial Mexicana para los metales de interés en el presente estudio son de 10 mg/L para Zn, 4 mg/L para Cu, 0.1 mg/L para Cd y 0.2 mg/L para Pb para aguas costeras y protección de la vida acuática en ríos (NOM-001-SEMARNAT-1996).

Debido a la necesidad de proteger y restaurar los sedimentos y acuíferos contaminados por metales pesados, se han desarrollado técnicas de remediación como la adsorción a través de una gama de materiales: carbón activado (Celis *et al.*, 2000), zeolitas (Huang y Hao, 1989; Zamzow *et al.*, 1990) y arcillas (Sikalidis *et al.*, 1989). Este proceso se caracteriza por la adsorción de los átomos, iones o moléculas en la superficie de otra sustancia. Los materiales con una gran área superficial son excelentes adsorbentes, ya sea con o sin intercambio de cationes (Horowitz, 1990). Las características únicas que poseen las arcillas para atrapar estos contaminantes del medio ambiente son su gran área superficial asociada a su pequeño tamaño de partícula, bajo costo y abundancia en suelos y sedimentos (Celis *et al.*, 2000; Cox *et al.*, 2001).

Los minerales arcillosos son el producto de la descomposición por meteorización de las rocas cristalinas primarias. Éstos minerales son silicatos de aluminio hidratados (aluminosilicatos) que presentan un número interesante de propiedades, como lo son: la capacidad de intercambio catiónico, intercalación, capacidad de expandirse, actividad catalítica y adsorción (Falaras y Lezou, 1998); además de un tamaño de partícula fino (2 a 0.2  $\mu\text{m}$ ).

La adsorción y las propiedades de intercambio iónico de los minerales arcillosos dependen de muchos parámetros. Un grupo de parámetros representan las propiedades de la solución en contacto con la superficie de la arcilla, el tipo de

iones intercambiables, su concentración, pH y co-presencia de otros iones. El otro grupo de parámetros incluye las propiedades de la superficie de la arcilla, como son carga superficial, el área superficial, estructura de poros y contenido de materia orgánica. Algunas de estas propiedades son interactivas (e.g. pH y concentración electrolítica), la cual implica la posible presencia de ambas cargas (negativa y positiva) en la superficie y la expansión de las capas de montmorillonita debido a los cambios de concentración en la solución (Altin *et al.*, 1999).

Entre los minerales arcillosos, la montmorillonita es la que posee una mayor área superficial, la cual va de 50-150 m<sup>2</sup>/g; mucho mayor a la que presentan la calcita (12.5 m<sup>2</sup>/g), caolinita (10-50 m<sup>2</sup>/g) ó illita (30-80 m<sup>2</sup>/g); pero inferior a la que presentan materiales como los hidróxidos de hierro (300 m<sup>2</sup>/g) y la materia orgánica (1900 m<sup>2</sup>/g) (Förstner y Wittmann, 1981; Horowitz, 1990). Los elementos trazas reaccionan con estas superficies químicas y tienden a concentrarse en los materiales con grandes áreas superficiales, los cuales juegan un papel importante para el transporte y concentración de estos constituyentes (Förstner y Wittmann, 1981; Horowitz y Eldrick, 1987; Horowitz, 1990).

Las principales características físico-químicas de la montmorillonita son: su tamaño fino, su extensa área superficial, su capacidad de intercambio catiónico (de moderada a alta) y una alta carga superficial negativa (debido a la ruptura de los enlaces en los bordes de los minerales y por la sustitución de Al<sup>+3</sup> por Si<sup>+4</sup>) (Hirst, 1962; Grim, 1968).

Hirst (1962) hizo énfasis en la importancia de los diferentes minerales arcillosos en el control de los niveles de los elementos trazas en el sedimentos del fondo y evaluó la capacidad de varios tipos de arcillas para concentrarlos estos. El proceso por el cual las arcillas tienen esta capacidad de concentrar no está del todo entendido; sin embargo estudios de laboratorio indican que estos pueden ser rápidos (en el orden decenas de minutos), dependiendo de una serie de factores físico-químicos. Estos son: la valencia de los constituyentes disueltos, su radio iónico, la concentración de los elementos trazas, el tipo de arcilla, el pH de la solución, y la naturaleza y concentración de los substratos con los cuales compete

(Förstner y Wittman, 1981; Salomons y Förstner, 1984; Calmano *et al.*, 1988; Förstner *et al.*, 1989). Existe una afinidad de las arcillas con un número limitado de los elementos trazas, en orden descendente, Pb, Ni, Cu y Zn (Mitchell, 1964). En otras palabras, si una solución tuviera los cuatro elementos trazas, sería el Pb, el cuál tendería a concentrarse sobre el Ni, Cu y Zn; el Ni sobre el Cu y el Zn; y así sucesivamente.

La adsorción es el fenómeno fisicoquímico de mayor importancia en lo que se refiere a la eliminación de contaminantes por arcillas. Durante la adsorción de un soluto en disolución, sus partículas se acumulan sobre la superficie de otro material. Adamczyk (2002) lo define como el proceso que lleva a un significativo incremento en la concentración de partículas que ocurre en la capa delgada adyacente a la interfase y que lleva consigo a la formación de una monocapa.

En general se identifican dos tipos básicos de sorción: la adsorción física o fisiadsorción (FA) y la sorción química o quimiadsorción (QA). La diferencia en ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. En la FA las interacciones predominantes son las fuerzas de London ó de van der Waals, particularmente entre átomos o moléculas, debido a las fluctuaciones espontáneas en los campos electromagnéticos (Adamczyk, 2002); mientras que en la QA las interacciones químicas semejan enlaces químicos. Barrow (2002) define la QA, como la suma de los procesos de adsorción y difusión, dándose inicialmente el primero en mención en la parte externa de la partícula y a medida que la reacción continúa, difundándose el reactante al interior de ésta.

Para poder modelar el fenómeno de adsorción se emplean modelos, como los propuestos por Langmuir y Freundlich, los cuales se basan en su simplicidad y habilidad para describir los resultados experimentales de adsorción en amplios intervalos de concentraciones, siempre y cuando la superficie del adsorbente sea homogénea, siendo ambos modelos de isothermas fácilmente transformables en formas lineales para obtener parámetros ajustables por medios gráficos o por análisis de regresión lineal (Altin *et al.*, 1998).

## **2. ANTECEDENTES**

Existen numerosos estudios en donde se han examinado las interacciones de varios elementos trazas con una variedad de sustratos geoquímicos bajo amplios rangos de factores fisicoquímicos.

Davies y Leckie (1978) estudiaron el Cu y la Ag asociados a los óxidos de hierro, y encontraron que la presencia de otros compuestos ligados al sedimento afectaba la adsorción de los elementos traza; mientras que en la superficie del óxido no se ocasionó ningún efecto. Estos resultados fueron aparentemente confirmados mediante modelos matemáticos para Cu, Pb, Cd, Co, Ni y Zn (Vuceta y Morgan, 1978; Benjamin y Leckie, 1981) y por medio de extracciones parciales (Förstner, 1982<sub>a</sub> y 1982<sub>b</sub>). Asimismo, Oakley *et al.* (1980; 1981) desarrollaron un modelo matemático para predecir la partición química y la biodisponibilidad de Cu y Cd, usando un sustrato, el cuál contenía arcilla (bentonita), sustancias húmicas (materia orgánica), y óxidos de Mn y Fe.

Swallow y Morel (1980) estudiaron el comportamiento del Cu y el Pb en presencia de óxidos de manganeso y de hierro en agua de mar artificial, bajo condiciones variables de pH. El comportamiento de los óxidos de hierro fue considerado análogo al de una esponja tridimensional que absorbe los elementos trazas sobre y dentro del sólido, dependiendo que tanto este hidrolizado. El resultado final fue un modelo en donde predicen que tanto el Cu y el Pb se encuentran asociado a los óxidos de hierro.

Por su parte, Undabeytia *et al.* (1998) modelaron el proceso de adsorción-desorción del Cd por la montmorillonita (agregándole NaCl 0.01 N) variando las concentraciones del metal en la solución (de 5 mg/L hasta 29.99 mg/L) y sometiendo a la arcilla a tres ciclos de desorción. Estos autores observaron un incremento en la adsorbancia del Cd conforme disminuían las concentraciones iniciales (82.9% de 5 mg/L; 74.7% de 29.99 mg/L). Con respecto a la desorción, ellos observaron que el aumento en la concentración de los otros cationes principales (Ca y Mg) presentes en la solución interferían con la desorción del Cd, dando así, una reducción de Cd en los ciclos de desorción en comparación con lo

esperado. Lo anterior debido principalmente a un pequeño aumento en la magnitud del potencial superficial y por el aumento de las concentraciones totales de los otros cationes divalentes.

Weiss *et al.* (1998) observaron la adsorción de Zn y Cd a varias concentraciones en una montmorillonita sódica para determinar el equilibrio del intercambio catiónico; encontrando que ésta estaba en función del pH (pH = 5) y que las máximas adsorciones de Zn y Cd en la arcilla fueron muy semejantes (0.29 mg/g y 0.50 mg/g, respectivamente). Dichos autores observaron que este mineral no estaba totalmente saturado por un elemento. Además que para ambos metales, los niveles más altos de adsorción se encontraron en bajas concentraciones en solución.

Liu y González (1999) estudiaron la adsorción-desorción de los metales Cu, Cd y Pb en un sistema ternario que consistía de ácidos húmicos, iones metálicos y el material arcilloso. Ellos seleccionaron montmorillonita y ácidos húmicos purificados como materiales prototipo para este estudio. A una constante fuerza iónica, la cantidad de ácidos húmicos adsorbida decrece cuando el pH se incrementa, además observaron un leve incremento en la adsorción de ácidos húmicos en la montmorillonita cuando existía la presencia de metales divalentes en el sistema. La adsorción del metal en la arcilla no estuvo correlacionada a la cantidad de ácido húmico adsorbido. El material con ácido húmico pre-adsorbido no mostró un cambio significativo en la capacidad de adsorción de los iones metálicos. Un incremento en la fuerza iónica a un pH de 6.5 tuvo como resultado un incremento en la adsorción de Pb en la presencia de ácidos húmicos, mientras que en un pH de 4.0, el incremento de la fuerza iónica tiene como resultado el decremento de la adsorción de los metales. El enlace de los metales divalentes entre la montmorillonita y los ácidos húmicos se propone como el mecanismo dominante en la adsorción.

McLeod (2001) trabajó con la inmovilización de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$  usando esmectitas modificadas (producidas por la intercalación de cationes de hidroxialuminatos), teniendo éstas la capacidad de adsorber simultáneamente y reaccionar químicamente con ambas formas del cromo ( $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$ ) y así proveer

una solución práctica y efectiva en un solo paso, sin hacer uso de un pre-tratamiento para poder ajustar el pH. Asimismo, observó que el porcentaje de remoción para  $\text{Cr}^{3+}$  en una muestra de agua de origen subterráneo fue de 97% (de 144.1 a 4.5 mg/L); mientras que para  $\text{Cr}^{6+}$  fue tan sólo de un 67% (de 17.9 a 5.8 mg/L). Dentro del análisis que hizo para suelos, se encontró que el porcentaje removido fue mayor siempre al 93%.

Zhang *et al.* (2001) determinaron la adsorción de  $\text{Ba}^{2+}$  en una montmorillonita, encontrando que este proceso dependía directamente del pH. Para un pH de 4.3, el  $\text{Ba}^{2+}$  adsorbido fue de 19.23 mg/g; mientras que para un pH de 8.5 fue 27.47 mg/g. Considerando la capacidad de intercambio de cationes de la montmorillonita (76.4 meq /100 g), la adsorción de  $\text{Ba}^{2+}$  ocupó un 37-52% de los sitios intercambiables de la arcilla en un rango de pH de 4.3 a 8.5.

Pivovarov (2002) desarrolló modelos físico-químicos para calcular la distribución de metales pesados (Cd, Zn, Cu) entre la solución y la fase sólida, y para crear un método para la estimación en condiciones ambientales. En este trabajo, presentó la descripción de los modelos, tomando en cuenta el equilibrio iónico de los macrocomponentes ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) y los metales pesados en solución (por arriba de las condiciones naturales en aguas marinas); la interacción de éstos con la materia orgánica disuelta y particulada; la adsorción de los iones en los hidróxidos de hierro; y la adsorción e intercambio iónico en los minerales arcillosos. Este autor concluyó que la adsorción tiene una significativa influencia en el comportamiento de los microelementos. El desarrollo de las teorías de adsorción se mantiene todavía en proceso; así como también la información experimental. El mejor modelo debe ser calibrado con los resultados del estudio de laboratorio y puede ser utilizado para una explicación del fenómeno natural.

El-Batouti *et al.* (2003) estudiaron la cinética de intercambio iónico del Cu en una montmorillonita sódica a 20, 30 y 40 °C en agua, metanol y etanol; encontrando que a medida que aumentaban la temperatura se incrementaba la tasa de adsorción del Cu en todos los sustratos; siendo de 0.192, 0.227 y 0.260 mg/gs para agua, metanol y etanol a 40 °C, respectivamente. Lo anterior sugiere

que las tasas estaban en función de la energía libre de Gibbs y de su energía de activación; además que para los tres disolventes, el 90% de la adsorción en las arcillas ocurrió en 270 segundos.

Abollino *et al.* (2003) observaron la adsorción de los metales pesados Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en una montmorillonita sódica bajo la influencia de distintos pH y sustancias orgánicas, tratando de simular las condiciones ambientales encontradas en rellenos sanitarios, en los cuales se utilizan estas arcillas como barreras para prevenir la contaminación del subsuelo y de las aguas encontradas en él, debido a los lixiviados que contengan estos metales. Ellos encontraron que la capacidad total de adsorción para los metales estudiados, a un pH controlado de 5.5, fue de 5.20 mg/g para el  $\text{Cd}^{2+}$ , 5.13 mg/g para el  $\text{Cr}^{3+}$ , 3.04 mg/g para el  $\text{Cu}^{2+}$ , 3.22 para el  $\text{Mn}^{2+}$ , 3.63 mg/g para el  $\text{Ni}^{2+}$ , 9.58 mg/g para el  $\text{Pb}^{2+}$  y 3.61 mg/g para el  $\text{Zn}^{2+}$ . En sus resultados, los autores obtuvieron que la adsorción de los metales decrecía cuando se reducía el pH, debido a que los grupos  $\text{Al-O}^-$  y  $\text{Si-O}^-$ , están más protonados, y por consecuencia, poseen menos sitios disponibles para retener los metales. Este efecto fue fuertemente evidente para Cu, Pb y Cd, y menos pronunciado para los otros elementos.

En la presencia de iones con el mismo estado de oxidación ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ), el Cd y el Pb fueron de los metales menos adsorbidos en la arcilla, debido a que éstos se caracterizan por poseer un radio iónico mayor; por consiguiente, su introducción a las intercapas y acomplejamiento con los sitios en la superficie están limitados por la obstrucción física de los sitios de adsorción y una baja atracción electroestática. También se observó que el ión  $\text{Cu}^{2+}$  fue el menos adsorbido entre los iones de la primera serie de transición, debido probablemente a que la geometría de la molécula del  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  obstaculiza principalmente las reacciones de acomplejamiento con los grupos encontrados en la superficie. Por otro lado, con respecto al efecto del pH, se encontró que la adsorción fue diferente para cada metal. A un valor de  $\text{pH} \leq 3.5$ , los metales del estudio fueron adsorbidos en el siguiente orden:  $\text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Zn}^{2+} \leq \text{Mn}^{2+} \approx \text{Cr}^{3+} \approx \text{Ni}^{2+}$ . La evaluación de la capacidad de adsorción total de la montmorillonita sódica utilizada mostró que esta arcilla es un buen adsorbente

para todos los metales examinados, aún cuando presentó un área superficial de 20-40 m<sup>2</sup>/g, muy diferente a la informada en la literatura para este material.

### **3. OBJETIVOS**

#### ***General***

Determinar el efecto de las variables ambientales (temperatura y salinidad) y de la concentración inicial del metal en la adsorción de Zn, Cu, Cd y Pb, por el material arcilloso montmorillonita, buscando ajustar los valores experimentales a los modelos de adsorción que mejor describan el proceso.

#### ***Particulares***

- Conocer características físicas y químicas de la montmorillonita comercial, como son el tamaño de las partículas, el área superficial, el tamaño del poro interlamilar y la composición química.
- Determinar las capacidades de adsorción para Zn, Cu, Cd y Pb de manera individual, a diferentes concentraciones iniciales, valores de salinidad y temperatura ambientales, registrando sus valores de pH, para definir las condiciones óptimas.
- Determinar los modelos de adsorción que mejor se ajusten a los procesos de adsorción observados experimentalmente para Zn, Cu, Cd y Pb de manera individual por la montmorillonita, tomando en cuenta las variables ambientales antes mencionadas.
- Determinar las capacidades de adsorción simultánea de Zn, Cu, Cd y Pb a diferentes concentraciones iniciales, valores de salinidad y temperatura ambientales, registrando sus valores de pH, para definir las condiciones óptimas.
- Determinar los modelos de adsorción que mejor se ajusten a los procesos de adsorción observados experimentalmente para Zn, Cu, Cd y Pb en la mezcla de los 4 metales por la montmorillonita. tomando en cuenta las variables ambientales antes mencionadas.

#### **4. HIPÓTESIS**

- La adsorción de los metales por la montmorillonita está influenciada por los diferentes parámetros ambientales (temperatura, salinidad y la variación de pH en función de éstos), de manera tal que existe un intervalo de condiciones óptimas para cada uno.
- Los valores obtenidos experimentalmente se pueden ajustar a los modelos físico-químicos propuestos en la literatura para describir la adsorción, tanto individual como en la mezcla de Zn, Cu, Cd y Pb por la arcilla antes mencionada, a distintas salinidades y temperaturas.
- La adsorción de los metales por la montmorillonita en una solución monometálica es diferente a aquella en una solución polimetálica.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1. Caracterización de la montmorillonita

La montmorillonita comercial utilizada en este estudio como adsorbente, fue adquirida de la compañía Sigma-Aldrich y se asume que efectivamente se trata de este mineral, por lo que no se realizó un análisis mineralógico. Sin embargo, para conocer algunas características del adsorbente se realizaron algunos análisis físicos y químicos.

#### 5.1.1. Análisis granulométrico

La montmorillonita se analizó granulométricamente por triplicado, de acuerdo con el método propuesto por Folk (1974) basado en la ecuación de la velocidad de sedimentación de Stokes. El método consiste en el análisis por pipeteo de limos y arcillas. Se colocaron 4 g de muestra de la arcilla en una probeta de 1000 mL de capacidad, aforándola a dicho volumen con agua destilada y añadiendo 0.2 g de hexametáfosfato de sodio como dispersante. Se agitó la mezcla hasta homogenizarla y se efectuaron posteriormente pipeteos a los tiempos y profundidades que aparecen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Profundidades y tiempos de toma de muestra para el análisis granulométrico.

| Profundidad (cm) | $\phi^*$ | Mm      | Tiempo      |
|------------------|----------|---------|-------------|
| 20               | 4.0      | 0.0625  | 20 s        |
| 10               | 5.0      | 0.031   | 1 min 45 s  |
| 10               | 6.0      | 0.0156  | 6 min 58 s  |
| 10               | 7.0      | 0.0078  | 28 min      |
| 10               | 8.0      | 0.0039  | 1 h 51 min  |
| 10               | 9.0      | 0.0020  | 7 h 24 min  |
| 5                | 10.0     | 0.00098 | 14 h 50 min |

\*  $\phi = -\log_2$  (diámetro de la partícula en mm).

Las alícuotas de 20 mL fueron transferidas a crisoles de porcelana para su secado a 60 °C y posterior pesado, conociendo así los porcentajes correspondientes a cada diámetro de partícula.

La media aritmética de la muestra ( $M\phi$ ) y la desviación del punto medio ( $\sigma_\phi$ ) fueron calculadas con las ecuaciones que aparecen a continuación (Folk. 1974):

$$M\phi = \frac{\sum DW}{\sum W}$$

$$\sigma_\phi = \sqrt{\frac{\sum [W(M\phi - D)^2]}{\sum W}}$$

Donde D es punto medio del intervalo (D). W el peso correspondiente a dicho intervalo en g.

### **5.1.2. Determinación del área superficial y distribución de diámetro de poro**

Estas determinaciones se llevaron a cabo en el Laboratorio de Catálisis del Instituto de Física-UNAM y se realizaron por adsorción física  $N_2$  utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) para el área superficial total y el método de BJH (Barret-Joyner-Halenda) para la distribución de tamaño de poro. Para este propósito se utilizó un equipo automatizado de adsorción física de gases modelo Autosorb 1MP de la compañía Quantachrome Instruments. Previo a la medición, la arcilla se desgasificó al vacío a una temperatura de 40 °C durante 24 h. Se utilizaron 5 puntos dentro del intervalo de presión (P/Po) correspondiente a la región BET de la isoterma de adsorción.

Para determinar la distribución de diámetro de poro se obtuvieron las isotermas de adsorción y desorción, calculándose la distribución de poros a partir de los datos de desorción.

### **5.1.3. Análisis de metales en la montmorillonita.**

Para determinar si la arcilla a usar como adsorbente contenía los metales a estudiar se colocaron 0.3 g de montmorillonita por triplicado en un recipiente de

teflón PFA, se le adicionó una mezcla 5:4:1 de HNO<sub>3</sub>-HCl-HF concentrados (Loring y Rantala, 1992) y se digirió a presión controlada por medio de un sistema de microondas (CEM MDS 2000). El programa utilizado consiste en un solo paso, con la potencia al 100%, una presión de 95 psi y por un periodo de 30 min. La arcilla digerida se transfirió a frascos de polipropileno conteniendo 2.5 g de H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> y se aforó a un volumen de 50 mL con agua destilada desionizada. Los metales fueron analizados por flama en un espectrofotómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 220.

Cada muestra se analizó por triplicado con un blanco por cada corrida y adicionalmente se corrió un sextuplicado del material de referencia BCSS-1 (NRC-CNRC, 1996) para determinar la precisión del método utilizado (Tabla 5.2).

Tabla 5.2. Concentración de Cd, Pb, Cu y Zn en el material de referencia utilizado (BCSS-1).

| <b>Metal</b> | <b>Concentración establecida (ppm)</b> | <b>Intervalo de concentración (ppm)</b> | <b>Concentración encontrada (ppm ± δ)</b> | <b>Coefficiente de recuperación (%)</b> |
|--------------|--|---|---|---|
| Cd           | 0.25                                   | 0.21 – 0.29                             | 0.21 ± 0.01                               | 84.00                                   |
| Pb           | 22.70                                  | 19.3 – 26.1                             | 24.10 ± 0.30                              | 93.89                                   |
| Cu           | 18.50                                  | 15.8 – 21.2                             | 17.38 ± 0.41                              | 93.95                                   |
| Zn           | 119                                    | 107 – 131                               | 116.45 ± 1.78                             | 97.86                                   |

#### **5.1.4. Análisis de fluorescencia de rayos X (FRX)**

Para conocer la composición química de la montmorillonita se realizó un análisis por triplicado de FRX, donde la muestra previamente molida fue secada en una estufa a 110 °C durante 2 h. Posteriormente se pesaron 0.5 g de muestra y se fundieron con 10 g de metaborato de litio y tetraborato de litio en relación 1:1 para obtener una perla, la cual se analizó en un sistema secuencial de FRX Siemens SRS 3000. El análisis anteriormente mencionado se llevó a cabo en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Departamento de Geoquímica del Instituto de Geología-UNAM.

## **5.2. Experimentos de adsorción**

### **5.2.1. Preparación de las soluciones de los metales**

Las soluciones se realizaron a partir de sales de los metales antes mencionado, utilizando  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{PbCl}_2$ . Preparando soluciones stock para las adsorciones monometálicas y para las polimetálicas, para posteriormente diluirlas y así obtener las diferentes concentraciones deseadas.

### **5.2.2. Ensayos de adsorción**

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo por triplicado y empleando blancos (sin arcilla) en matraces Erlenmeyer de 250 mL bajo agitación constante, mezclando 0.5 g del mineral arcilloso con 50 mL (relación 1:100) de agua a diferentes valores de temperatura y salinidad. Se registró el pH en los blancos, antes del tratamiento y posterior a éste. Se agregaron las soluciones stock de los metales Zn, Cu, Cd y Pb, y la mezcla de los 4 elementos a diferentes concentraciones, haciéndole modificaciones al procedimiento experimental denominado “Método de Adición Subsecuente” (MAS; Pagnanelli *et al.*, 2000).

Las modificaciones realizadas al MAS, el cual es un método de adiciones subsecuentes para determinar adsorción por bacterias esterilizadas utilizando un mismo recipiente o matraz sin re-aforar y cuantificando la biomasa retirada con cada alícuota obtenida, consistió en suspender 0.5 g de montmorillonita en 50 mL de solución con las concentraciones más bajas de cada metal a usar en el experimento, bajo agitación constante en un agitador orbital Lab-line Max Q 4000 por 60 min a 150 rpm, esperando conseguir así la concentración en equilibrio (Figura 5.1). Para que el total de las arcillas encontradas en suspensión se sedimentaran se recolectó el sobrenadante 120 min después de ser detenido el agitador.

Una vez obtenido el sobrenadante (alícuotas de 5 mL a 2 cm aproximadamente de la superficie de la solución), se hicieron pasar por un filtro de nitrocelulosa de 0.22  $\mu\text{m}$  (para retener y reincorporar a la solución cualquier cantidad de arcilla que se haya sustraído por error), para posteriormente

determinar las concentraciones adsorbidas de los metales antes mencionados por flama en un espectrofotómetro de absorción atómica (Varian Spectra AA 220), considerando en las lecturas las concentraciones encontradas en las soluciones antes y después de haber llevado a cabo el experimento para el resultado final.

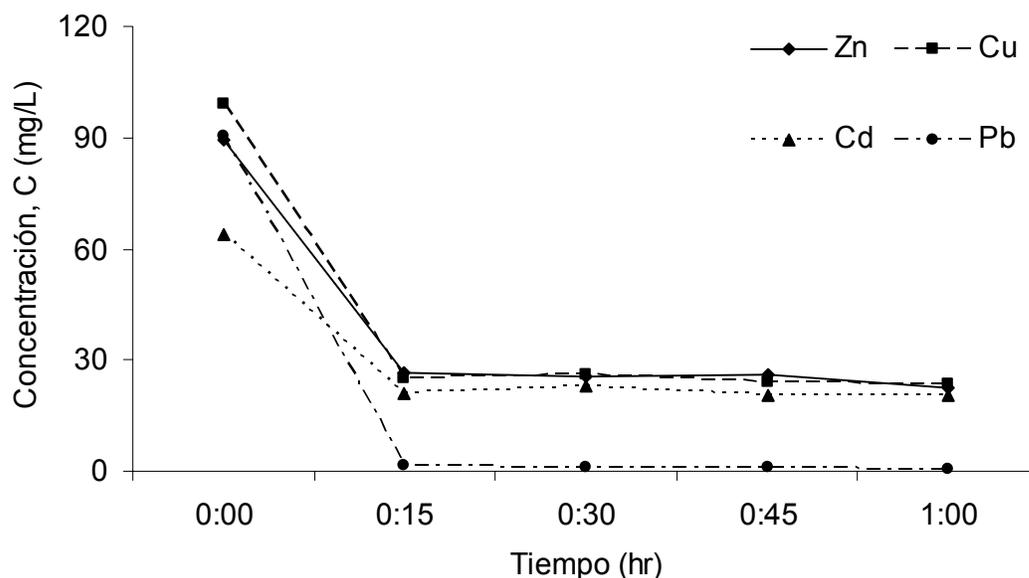


Figura 5.1. Cinética de adsorción del Zn, Cu, Cd y Pb por montmorillonita a una temperatura constante de 25 °C.

Se aforó nuevamente el matraz al volumen anterior a la toma de la alícuota, tomando en consideración las condiciones ambientales previas, para posteriormente agregar el volumen de la solución stock necesario para alcanzar la siguiente concentración deseada (Figura 5.2).

La evaluación específica del metal adsorbido  $q$  (mg de metal/g de arcilla) se obtuvo usando la siguiente ecuación de balance de masas de los iones metálicos en el sistema:

$$C_i = v_i \cdot C_0 + X(q_{i-1} - q_i) + C_{i-1}$$

Donde los subíndices “ $i$ ” e “ $i-1$ ” se refieren a la adición del metal.  $C_0$  es la concentración de la solución del metal agregada,  $v$  es el volumen de metal

agregado,  $C$  es la concentración del metal en equilibrio y  $X$  es la concentración de arcillas.

El método para desarrollar este experimento lo denominamos, “método de adición subsecuente con reaforcación y reacondiminamiento ambiental (MASRRA)”.

### **5.2.3. Control de la salinidad ( $S$ ) y la temperatura ( $T$ )**

Para controlar la salinidad se partió de una muestra de agua de mar concentrada por evaporación a 100 °C, filtrada previamente a través de una resina de carbón activado y sometida a rayos UV para llevarla a una salinidad conocida (aproximadamente de 60) para posteriormente disminuir la salinidad en 8 intervalos (de 42 hasta 6) agregando agua destilada desionizada para diluirla hasta, finalmente, analizar la adsorción utilizando agua destilada pura en la solución (salinidad 0). La salinidad fue determinada por el método propuesto Knudsen o también conocido como argentométrico (Strickland y Parsons, 1972; Rosales-Hoz, 1979), utilizando como estándar agua de mar recolectada a unos 77 m de profundidad, la muestra se tomó frente a la boca de la bahía de Magdalena a los 23°32'51" de latitud norte y a los 112°13'56" de longitud oeste (APHA-AWWA-WPCF, 1989); mientras que respecto a la temperatura, los experimentos se realizaron en rango entre 15 y 30 °C, con intervalos de 5 °C, en un agitador orbital con control de temperatura modelo Lab-line Max Q 4000. La temperatura se verificó con un termómetro de mercurio de -20 a 110 °C.

### **5.2.4. Modelos de equilibrio para la adsorción individual y la mezcla de metales**

Se evaluaron tres isotermas de adsorción (Tabla 5.3) para encontrar aquella que mejor describa la adsorción de los diferentes metales bajo diferentes condiciones de temperatura y salinidad. Los modelos de Langmuir y Freundlich son los que se utilizan con mayor frecuencia en la literatura (Gazsó, 2001). La isoterma de Langmuir es válido para modelar la adsorción monocapa sobre una superficie homogénea con una energía de adsorción constante; mientras que el

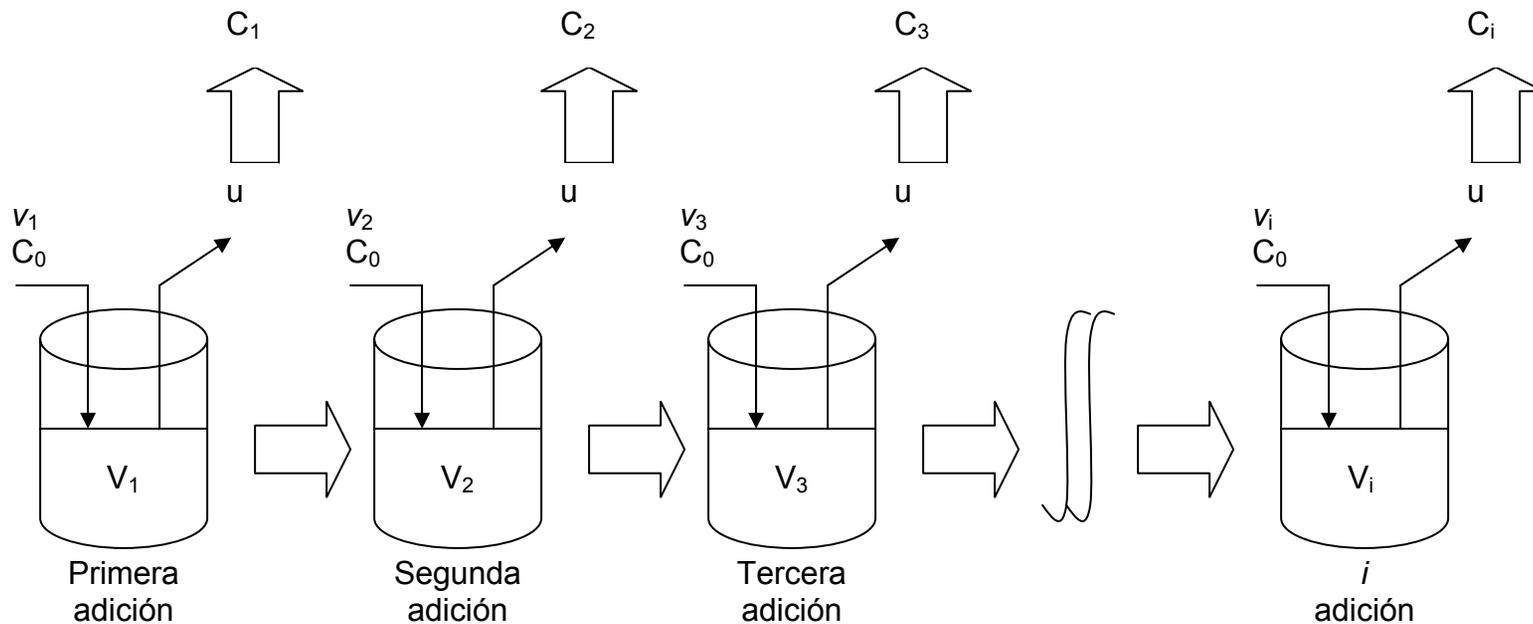


Figura 5.2. El método de adición subsecuente con reaforación y reacondiminamiento ambiental (MASSRA): una alícuota de solución con las distintas concentraciones de metales será agregada cada 3 horas a la suspensión de arcillas; antes de la siguiente adición se tomará una alícuota de 5 mL para evaluar la concentración en la solución una vez que haya alcanzado el equilibrio, reafirmando al volumen previo con las condiciones ambientales en las que se encontraba.

modelo de Freundlich asume una superficie heterogénea y considera que las moléculas adheridas a un sitio de adsorción en la superficie tienen un efecto sobre los sitios vecinos (Volesky, 1990).

Tabla 5.3. Isotermas de adsorción.

| Isoterma              | Ecuación                        | Referencia                             |
|-----------------------|---------------------------------|--|
| Langmuir (L)          | $n = \frac{Mc}{(K + c)}$        | Kinniburgh <i>et al.</i> , 1983.       |
| Freundlich (F)        | $n = Kc^\beta$                  | Benjamin y Leckie <sup>b</sup> , 1981. |
| Redlich-Petersen (RP) | $n = \frac{Mc}{(1 + Kc^\beta)}$ | Yong <i>et al.</i> , 1992.             |

Donde  $n$ , es la cantidad adsorbida por gramo de arcilla (mg/g arcilla);  $c$ , es la concentración de la solución en equilibrio (mg/L);  $M$ , máxima adsorción (cuando la pendiente de la isoterma es igual a cero);  $\beta$ , es el grado de heterogeneidad ( $0 > \beta < 1$ );  $K$ , es la constante de equilibrio.

### 5.2.5. Tratamiento estadístico de los datos

A los datos obtenidos del análisis de las muestras se les calcularon las medias y desviaciones estándares utilizando el programa Excel 2003; además mediante éste software se procesaron todos los análisis de caracterización de la arcilla, las adsorciones y sus modelación.

EL análisis de varianzas de una vía y las pruebas de Tukey DSH (Diferencia Significativa Honesta) se realizaron por medio del software Statistica. El análisis de varianza de una vía se le realizó a las muestras para establecer la metodología en lo que respecta a la cinética de adsorción, diferencias entre la determinación de la adsorción sin y con remoción del material adsorbente, variación y reaforción del volumen retirado al muestrear y entre las isotermas obtenidas a las diferentes

temperaturas evaluadas. Para comparar las medias entre los valores de las isothermas a distintas temperaturas se aplicó la prueba de Tukey DSH.

Los datos experimentales se ajustaron a las isothermas propuestas, mediante los programas GraphPad Prism 4.0 y LABFIT.

Para determinar, si existieron variaciones en las concentraciones iniciales y las adsorciones obtenidas experimentalmente a diferentes salinidades, se le realizó a los datos la prueba de Kruskal-Wallis.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. Caracterización de la montmorillonita

#### 6.1.1. Análisis granulométrico para caracterización de la arcilla

El resultado del análisis granulométrico de la montmorillonita, por medio del método de los momentos, dió un resultado de  $6.69 \pm 1.52 \phi$ , por lo que se puede considerar que nuestro material tiene un tamaño que pertenece a las clasificaciones de limo medio a limo muy fino (Folk y Ward, 1957) ó limo a limo-arcilloso (Shepard, 1954).

#### 6.1.2. Determinación del área superficial y distribución de diámetro de poro

El área superficial, determinada por el método BET de adsorción de  $N_2$ , de la muestra fue de  $117.6 \text{ m}^2/\text{g}$  en promedio. Por otro lado, el diámetro interlaminar de poro es de aproximadamente  $41\text{Å}$ , lo cual nos dice que nuestro material posee una mesoporosidad (Helmy *et al.*, 1999).

#### 6.1.3. Determinación de la composición química

En la tabla 6.1 se muestra la composición química la montmorillonita comercial de Sigma-Aldrich, observándose que tiene un carácter cálcico y presenta impurezas de Fe y K.

Tabla 6.1. Composición química de la montmorillonita comercial Sigma-Aldrich, expresada en porcentaje (%).

| Compuesto                      | Prom. $\pm$ Desv. Std. | Compuesto                     | Prom. $\pm$ Desv. Std. |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 59.98 $\pm$ 0.49       | MgO                           | 3.09 $\pm$ 0.01        |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.44 $\pm$ 0.01        | CaO                           | 2.22 $\pm$ 0.02        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17.45 $\pm$ 0.35       | Na <sub>2</sub> O             | 0.24 $\pm$ 0.03        |
| F <sub>2</sub> O <sub>3t</sub> | 4.69 $\pm$ 0.02        | K <sub>2</sub> O              | 1.41 $\pm$ 0.04        |
| MnO                            | 0.08 $\pm$ 0.02        | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.08 $\pm$ 0.01        |

Las concentraciones de Zn, Cu, Cd y Pb en la montmorillonita fueron analizadas por espectroscopia de absorción atómica y fueron menores a los límites de detección de la técnica; los cuales corresponden a  $< 0.01$  mg/Kg para Zn,  $< 0.03$  mg/Kg para Cu,  $< 0.02$  mg/Kg para Cd y  $< 0.10$  mg/Kg para Pb.

## **6.2. Adsorciones y modelos a distintas salinidades**

Los experimentos de adsorción se hicieron por triplicado a 8 diferentes salinidades (S), a partir de una S de 0 hasta una S de 42 y a una temperatura constante de 25 °C, como se explica en la metodología, para los cuatro metales de manera individual y la mezcla de ellos. Se registraron las variaciones de los valores de pH en la solución sin metal (blanco), una vez agregado el metal (inicial) y posteriormente al agregarle la arcilla (final).

Con respecto a los modelos de adsorción, solamente aparecen los que tuvieron coeficientes de determinación significativos.

### **6.2.1. Adsorciones de Zn a distintas salinidades**

Se observó que la cantidad de Zn adsorbida se incrementó al incrementar su concentración inicial en la solución (Figura 6.1); sin embargo, el porcentaje de adsorción decreció con respecto al aumento dicha concentración. Weiss *et al.* (1998) encontraron resultados similares y mencionan además que las mejores proporciones de adsorción se alcanzan a menores concentraciones de metal en las soluciones.

Como se mencionó anteriormente, las soluciones experimentales se prepararon a partir de agua de mar diluida para obtener las salinidades requeridas y posteriormente se les añadió un volumen conocido de una solución metálica patrón con la idea de trabajar con las mismas concentraciones iniciales variando la salinidad; sin embargo, se observó una disminución considerable de la concentración inicial al aumentar la salinidad, particularmente a partir de la salinidad de 30 (Tabla 6.2), la cual se podría explicar con la formación de complejos con los cloruros y otros constituyentes mayoritarios del agua marina (Whitfield, 1987; Echeverría *et al.*, 2002). Pivovarov (2003) modeló la distribución

de los complejos inorgánicos de Zn en aguas marinas y de río a diferentes condiciones de pH y a temperatura de 25 °C, encontrándose que en agua de río este metal se encuentra casi al 100 % como  $Zn^{2+}$  en pH menores que 7; mientras que en agua con salinidad de 35 se encuentra sólo en un 87 % como  $Zn^{2+}$  y el resto como  $ZnSO_4$ , siendo esta última especie insoluble en agua (Figura 6.2). Dichos valores son comparables a la disminución de las concentraciones iniciales que se observó en este estudio, cuando la salinidad de las soluciones experimentales fue de 30 ó mayor. Por este motivo, las cantidades adsorbidas de Zn y todos los cálculos posteriores están referenciados a las concentraciones iniciales reales.

La mayor adsorción del Zn por la arcilla se encontró en la salinidad de 0. Esto puede deberse a la ausencia de otros iones que pudiesen competir por los sitios de adsorción; llegando a cantidades máximas adsorbidas de  $7.70 \pm 0.77$  mg de Zn/g de montmorillonita para una concentración inicial de Zinc ( $[Zn]_i$ ) de  $115.45 \pm 4.94$  mg/L. Al aumentar la salinidad a 6, se pudo observar que la cantidad máxima absorbida fue de  $4.52 \pm 0.64$  mg de Zn/g del mineral para una  $[Zn]_i$  de  $123.25 \pm 5.38$  mg/L y para salinidad de 12 fue de  $4.18 \pm 0.31$  mg de Zn/g de arcilla para una  $[Zn]_i$  similar de  $117.85 \pm 6.50$  mg/L; básicamente por la competencia por lo sitios de adsorción de los otros iones presentes en la solución (Echeverría *et al.*, 2002). Este decremento de la cantidad adsorbida fue mucho más evidente a medida que seguíamos aumentando la salinidad; encontrando para una S de 42 un valor de  $1.01 \pm 0.18$  mg de Zn/g del mineral con una  $[Zn]_i$  de  $108.90 \pm 5.90$  mg/L (Figura 6.1).

Asimismo, se observó cuando la concentración de dicho metal en las soluciones experimentales fue inferior a 20 mg/L y con una S de 36, la cantidad de Zn en solución se pudo reducir hasta los límites máximos permisibles que establece la norma mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 (10 mg/L); mientras que con una S de 0 la reducción por debajo del límite máximo permisible se logró incluso con concentraciones iniciales de 80 mg/L.

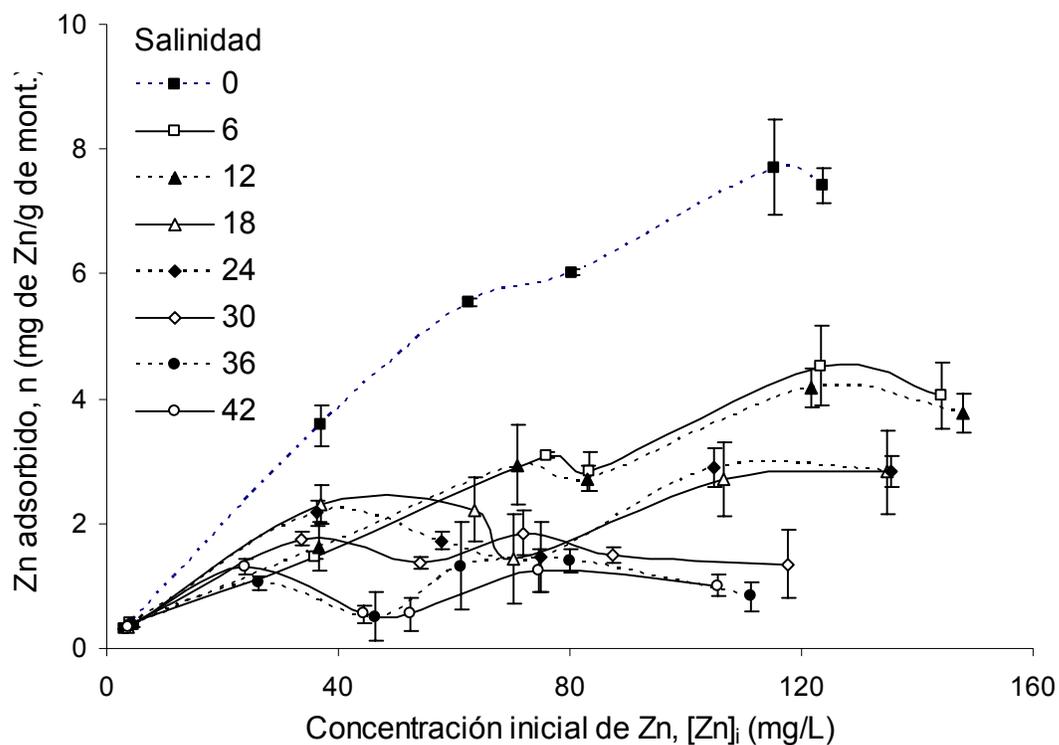


Figura 6.1. Cantidad de Zn adsorbido a diferentes salinidades por montmorillonita a una temperatura constante de 25 °C.

Tabla 6.2. Porcentaje acomplejado de la concentración inicial de Zn (%), a través del incremento de la salinidad en la solución.

| [Zn] <sub>i</sub><br>(mg/L) | Salinidad |      |      |      |      |
|-----------------------------|-----------|------|------|------|------|
|                             | 18        | 24   | 30   | 36   | 42   |
| 4                           | 0.0       | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |
| 40                          | 0.0       | 0.0  | 6.9  | 27.4 | 34.2 |
| 60                          | 13.4      | 21.1 | 26.6 | 36.9 | 39.8 |
| 80                          | 14.5      | 8.9  | 12.7 | 25.6 | 36.4 |
| 110                         | 13.2      | 14.6 | 28.8 | 34.8 | 39.2 |
| 140                         | 7.7       | 7.2  | 19.5 | 23.8 | 27.8 |

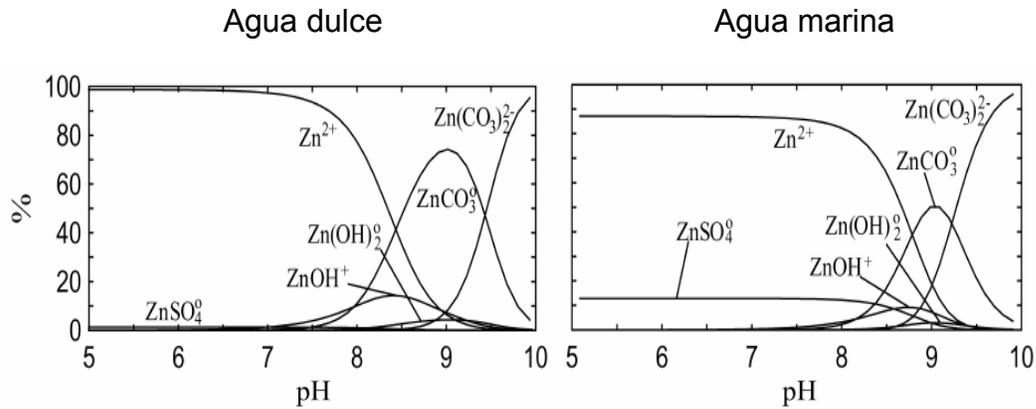


Figura 6.2. Distribución de complejos o especies inorgánicas de Zn en agua dulce y marina a una temperatura de 25 °C (tomada de Pivovarov, 2002).

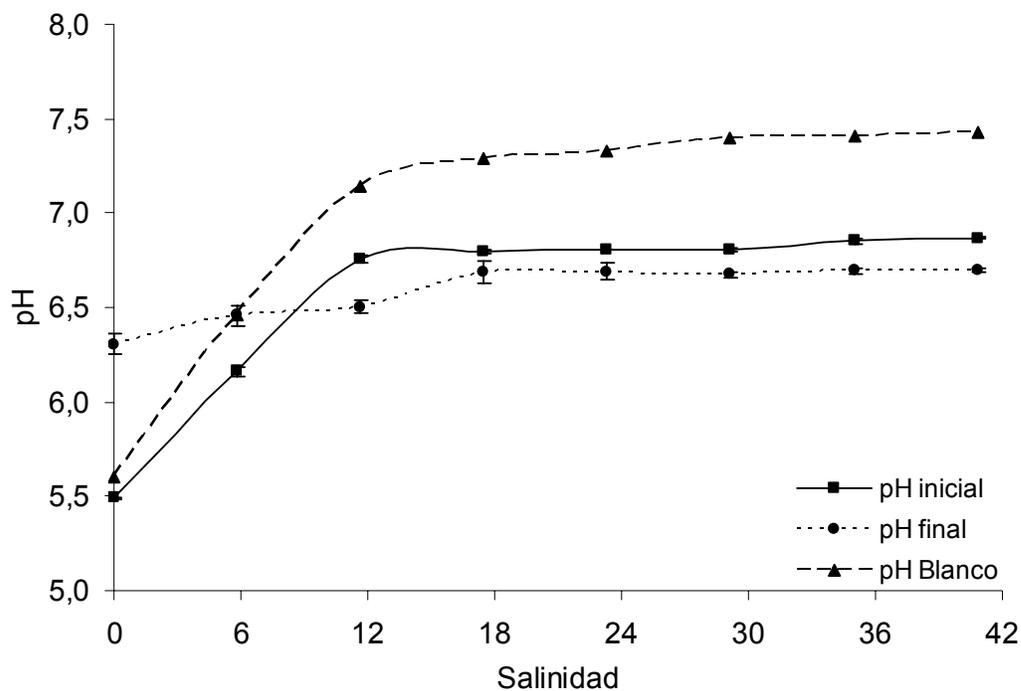


Figura 6.3. Variaciones de pH en la solución de Zn, en relación con las diferentes salinidades, a temperatura constante de 25 °C.

Con respecto al pH es importante destacar que a medida que la salinidad fue incrementando, éste fue cambiando levemente de  $6.31 \pm 0.06$  para una salinidad de 0 hasta  $6.70 \pm 0.01$  para una salinidad de 42, después de agregar la

arcilla (pH final). Asimismo, se observó un cambio en el pH ( $\Delta\text{pH}$ ) de la solución metálica una vez que el mineral fue agregado y que transcurrieron 180 minutos de reacción. Este  $\Delta\text{pH}$  varió al incrementarse la salinidad desde 0.82 unidades para salinidad 0 hasta -0.17 para salinidad 18. El  $\Delta\text{pH}$  se mantuvo constante a salinidades mayores (Figura 6.3). De acuerdo a Inel *et al.* (1998), cuando una muestra es puesta en contacto con una solución salina, va a tender a incrementarse el pH de la solución, debido a la protonación del material. En este estudio se observó que esta condición se cumple hasta una salinidad de 6, pero a salinidades mayores se propicia una pequeña disminución del pH, lo cual podría explicarse mediante una mayor fuerza iónica ejercida por los iones de  $\text{Na}^+$  sobre los de  $\text{H}^+$ . Abollini *et al.* (2003) mencionan que la capacidad de adsorción de Zn por montmorillonita no está en función del pH, siendo la salinidad el principal factor que la afecta.

Al momento de ajustar las adsorciones observadas a los diferentes modelos empleados, se pudo constatar que los valores de adsorción de los experimentos realizados en el intervalo de salinidad de 0 a 36 se pudieron ajustar a los 3 modelos matemáticos propuestos, a excepción del experimento realizado a una salinidad de 6, para el cual, los valores no convergieron para la isoterma de Redlich-Petersen (Tabla 6.3, Figuras 6.4 y 6.5). Los coeficientes de determinación para la isoterma de Freundlich fueron menores a los de los otros modelos en los ensayos realizados a salinidades de 18 y 30. Para la salinidad de 42, se pudo observar que ninguna de las isotermas utilizadas pudo modelar la adsorción, debido a que presentó una pendiente  $< 1$ , que según algunos autores la adsorción se produce en más de un tipo de sitio debido al acomplejamiento en la superficie del adsorbente (Criscenti y Sverjensky, 2002).

Tabla 6.3. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Zn en montmorillonita a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C.

| Salinidad | Isotermas | M     | K      | $\beta$ | R <sup>2</sup> |
|-----------|-----------|-------|--------|---------|----------------|
| 0         | L         | 7.394 | 1.747  | ----    | 0.9649         |
|           | F         | ----  | 3.508  | 0.2004  | 0.9845         |
|           | RP        | 18.39 | 4.588  | 0.8341  | 0.9847         |
| 6         | L         | 7.521 | 73.21  | ----    | 0.9222         |
|           | F         | ----  | 0.3364 | 0.5524  | 0.9123         |
|           | RP        | N.C.  | N.C.   | N.C.    | N.C.           |
| 12        | L         | 5.719 | 46.12  | ----    | 0.9240         |
|           | F         | ----  | 0.4852 | 0.4550  | 0.9191         |
|           | RP        | 8.858 | 17.77  | 0.5500  | 0.9191         |
| 18        | L         | 2.710 | 2.710  | ----    | 0.9618         |
|           | F         | ----  | 0.9572 | 0.2398  | 0.8979         |
|           | RP        | 1.676 | 0.8716 | 0.9208  | 0.9736         |
| 24        | L         | 2.420 | 2.290  | ----    | 0.8263         |
|           | F         | ----  | 0.8264 | 0.2583  | 0.8397         |
|           | RP        | 2.256 | 1.728  | 0.8484  | 0.8708         |
| 30        | L         | 1.577 | 0.8525 | ----    | 0.9100         |
|           | F         | ----  | 0.7617 | 0.1827  | 0.6947         |
|           | RP        | 1.411 | 0.4833 | 1.1690  | 0.9660         |
| 36        | L         | 1.294 | 0.7864 | ----    | 0.9207         |
|           | F         | ----  | 0.5368 | 0.2320  | 0.9969         |
|           | RP        | 5.916 | 9.5220 | 0.8049  | 0.9999         |

$M$  = capacidad máxima de adsorción;  $K$  = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

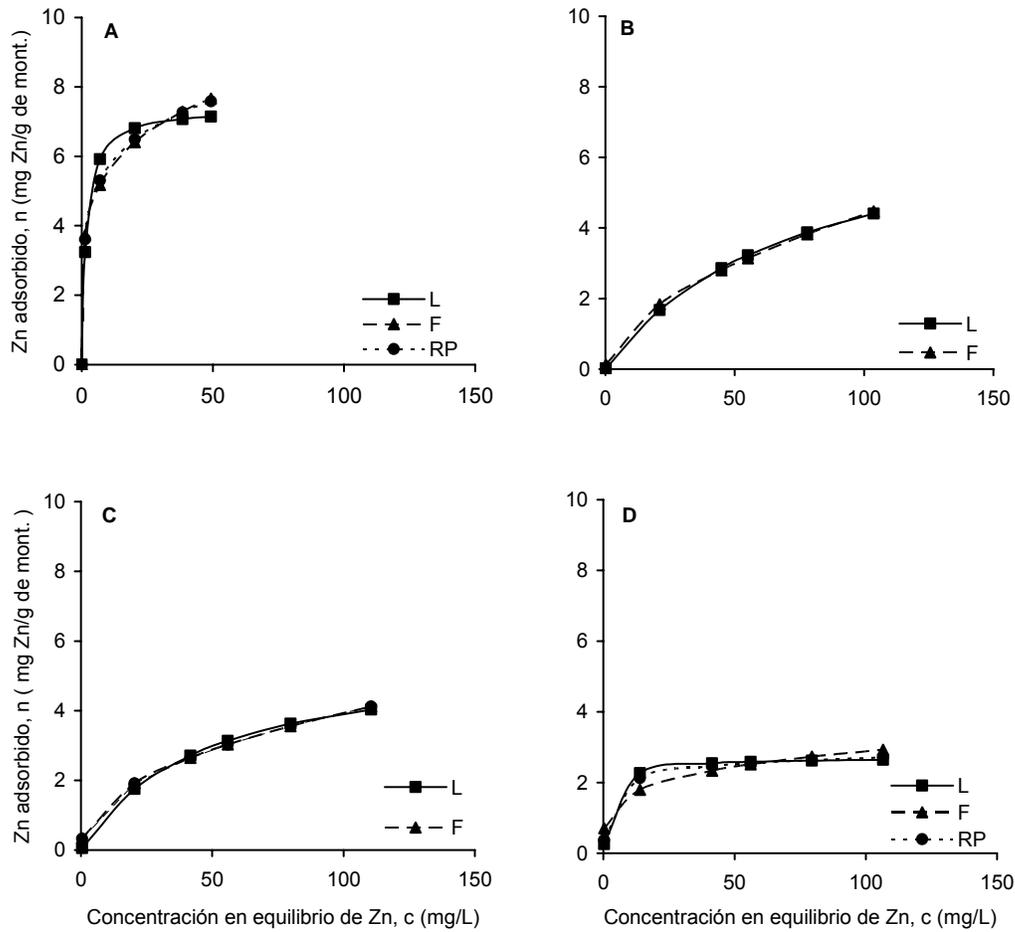


Figura 6.4. Comparación de las isotermas de adsorción de Zn por montmorillonita a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C: (A) S 0, pH final  $6.31 \pm 0.06$ ; (B) S 6, pH final  $6.46 \pm 0.06$ ; (C) S 12, pH final  $6.50 \pm 0.04$ ; (D) S 18, pH final  $6.69 \pm 0.06$ .

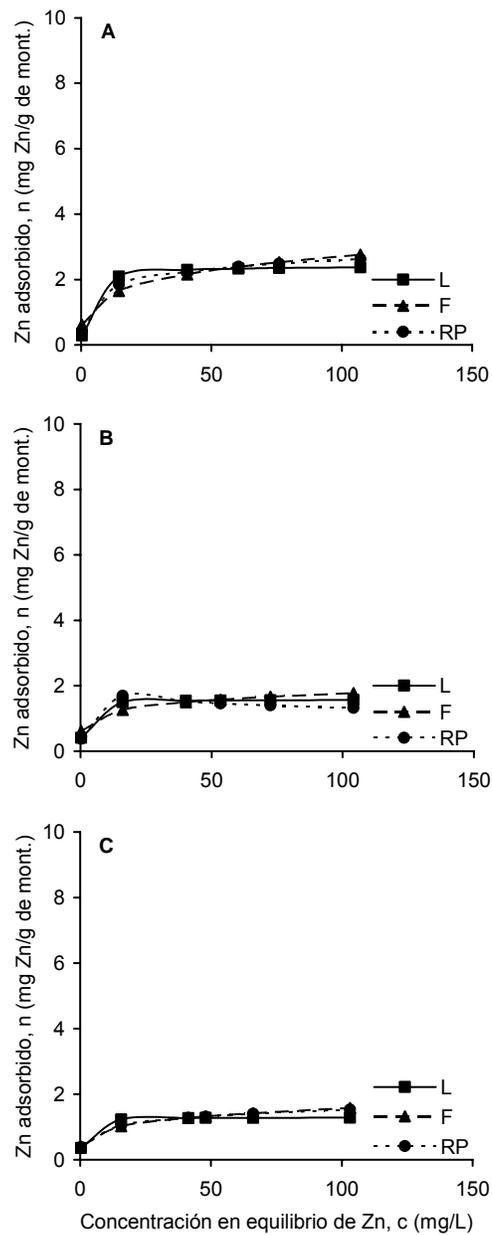


Figura 6.5. Comparación de las isothermas de adsorción de Zn por montmorillonita a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C: (A) para S 23, pH final  $6.69 \pm 0.04$ ; (B) para S 29, pH final  $6.69 \pm 0.02$ ; (C) S 35, pH final  $6.69 \pm 0.02$ .

### 6.2.2. Adsorciones de Cu a distintas salinidades

Se observó una precipitación del metal al ponerlo en contacto con las soluciones salinas, posiblemente debido al acomplejamiento de los iones metálicos con los oxidrilos presentes en el agua marina, lo cual provoca una disminución en el pH (Tabla 6.4; Figura 6.6). Pivovarov (2003) modeló la distribución de los acomplejamientos inorgánicos de Cu en aguas marinas y de río a diferentes condiciones de pH y a temperatura de 25 °C (Figura 6.7), observando que, en agua de río y bajo las condiciones de pH utilizadas en nuestros experimentos (pH de 5.1 a 5.5), casi el 100 % del metal se encuentra como  $\text{Cu}^{2+}$ ; mientras que en agua marina (salinidad de 35) con un pH similar (4.8), dicho porcentaje disminuye a 87.5 % y el resto se presenta como  $\text{CuSO}_4$ . Al agregar el mineral a la solución experimental con una salinidad de 35, el pH se incrementó hasta 7.2. De acuerdo con Pivovarov (op. cit.), las especies químicas de Cu bajo las nuevas condiciones expresadas en porcentaje son  $\text{Cu}^{2+}$  (78.6 %),  $\text{CuSO}_4$  (10.7 %),  $\text{CuOH}^+$  (3.5 %) y  $\text{CuCO}_3$  (7.1 %); siendo estos últimos tres insolubles en agua. Físicamente se observó la formación de un precipitado color azul tenue a medida que aumentaba la salinidad.

Tabla 6.4. Porcentaje de Cu acomplejado, con respecto a la concentración inicial, a distintas salinidades.

| [Cu] <sub>i</sub> (mg/L) | Salinidad |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                          | 6         | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    | 42    |
| 3                        | 88.17     | 96.73 | 98.79 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 95.75 |
| 33                       | 0         | 25.53 | 47.23 | 67.82 | 89.32 | 96.91 | 98.92 |
| 75                       | 13.49     | 18.97 | 29.46 | 41.43 | 55.54 | 64.58 | 71.24 |
| 100                      | 6.79      | 7.46  | 14.43 | 23.12 | 32.99 | 42.97 | 50.02 |
| 140                      | 8.19      | 12.24 | 18.47 | 27.68 | 28.76 | 38.25 | 41.21 |
| 160                      | 5.33      | 9.96  | 15.95 | 22.99 | 25.72 | 30.28 | 33.63 |

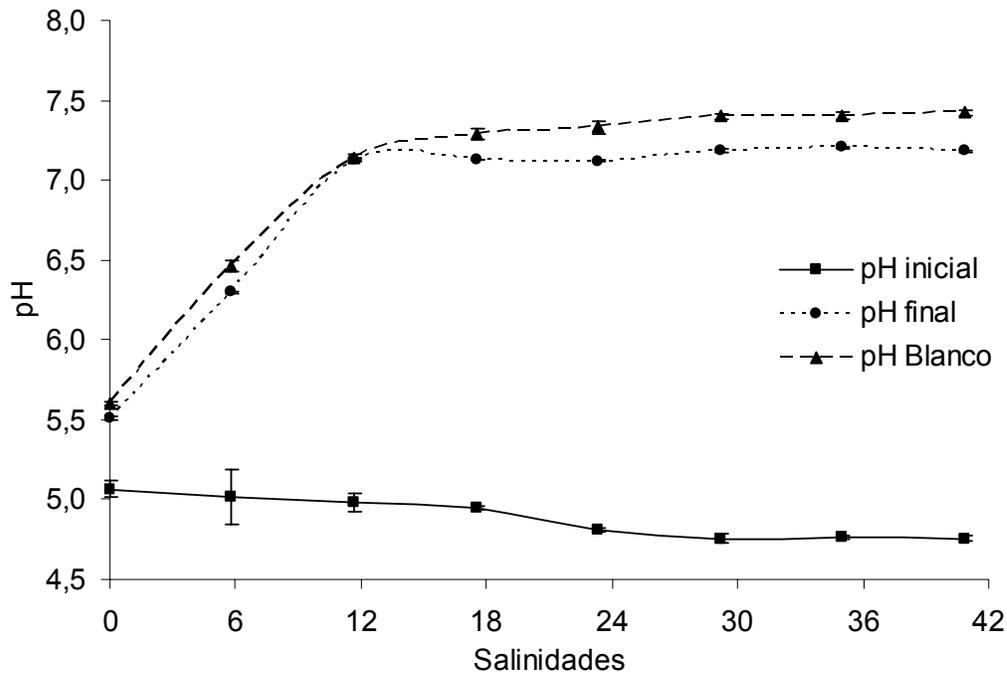


Figura 6.6. Variaciones de pH en la solución de Cu en relación con las diferentes salinidades, a temperatura constante de 25 °C.

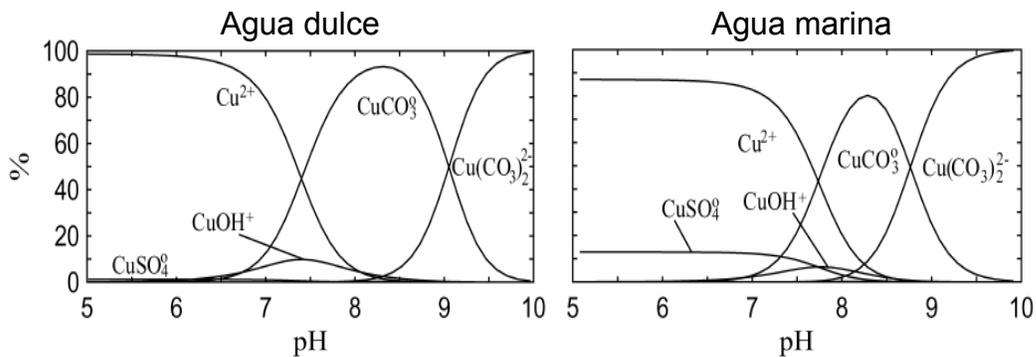


Figura 6.7. Distribución de complejos o especies inorgánicas de Cu en agua dulce y marina a una temperatura de 25 °C (tomada de Pivovarov, 2002).

Contrariamente a lo esperado, se observó que las mayores remociones del metal de la solución estuvieron relacionadas significativamente con las salinidades más altas y que la menor remoción se encontró a la S de 6, siguiendo el orden:  $42 \geq 36 \geq 30 > 24 > 18 > 12 > 0 > 6$  (Figura 6.8). Morton *et al.* (2001) mencionan que

al incrementar la concentración de electrolitos, éstos son intercambiados por el Cu que está atrapado en los sitios con cargas permanentes (sitios de la intercapa), provocando un decremento en la adsorción de dicho metal; mientras que con un incremento en el pH, los hidroxilos de los sitios ubicados en los bordes de la arcilla desprotonan, incrementándose la adsorción de Cu en estos sitios (Figura 6.9). Lo anterior significa que la distribución relativa del ion metálico divalente entre los tipos de sitios de adsorción puede cambiar variando el pH y la concentración de electrolitos. En el caso del presente estudio, se observó un aumento de pH en las soluciones salinas al agregar la arcilla debido a la protonación del mineral (Inel *et al.*, 1998). Este incremento fue mayor cuando el mineral se agregó a las soluciones con mayor salinidad, alcanzando un pH superior a 7.0 en las salinidades mayores a 12 (Figura 6.6). Este comportamiento indica que el incremento de la concentración de iones Na resulta en un desplazamiento del Cu desde los sitio de la intercapa hacia los sitios en los bordes. Esta interpretación y

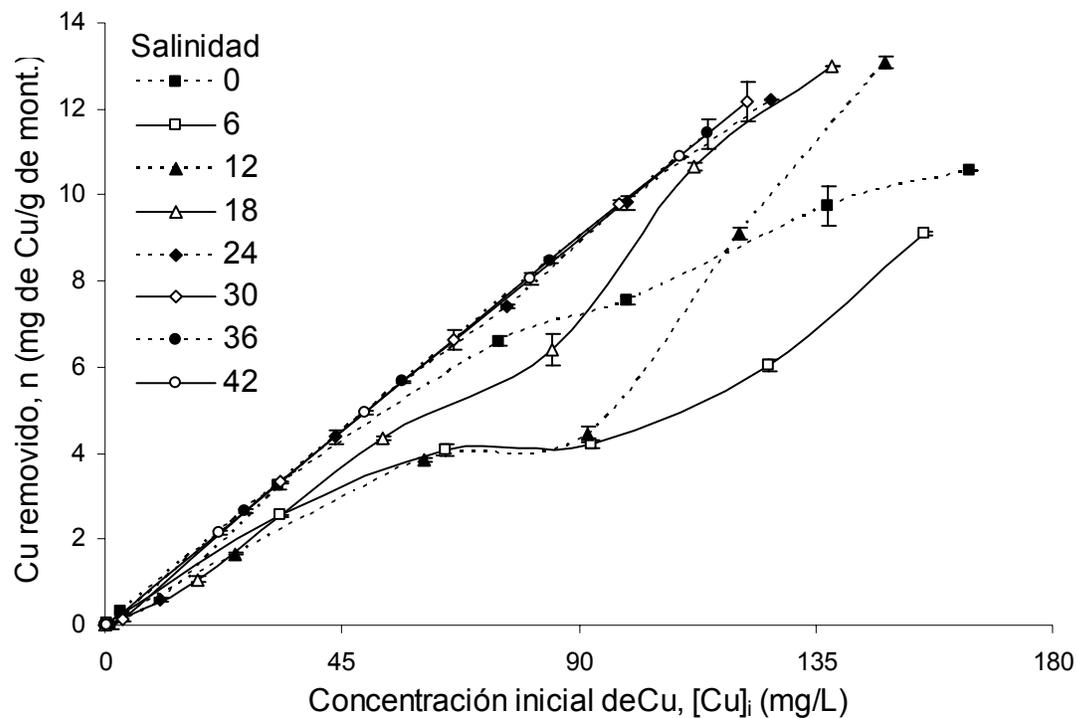


Figura 6.8. Cantidad de Cu removido a diferentes salinidades por montmorillonita a una temperatura constante de 25 °C.

la adsorción del cobre son similares a las encontradas y descritas previamente para Co en función del pH y la concentración de Na (Papelis y Hayes, 1996; Morton *et al.*, 2001).

El incremento del pH en las soluciones de mayor salinidad da como resultado un incremento en la remoción de Cu; es decir, en dichas soluciones el efecto del pH es mayor al efecto de la salinidad por si misma. Mientras que a salinidades menores (6) una disminución en la adsorción del metal fue observada respecto de la salinidad de 0, siendo mayor el efecto del cambio en la concentración de sales que el provocado por el pH.

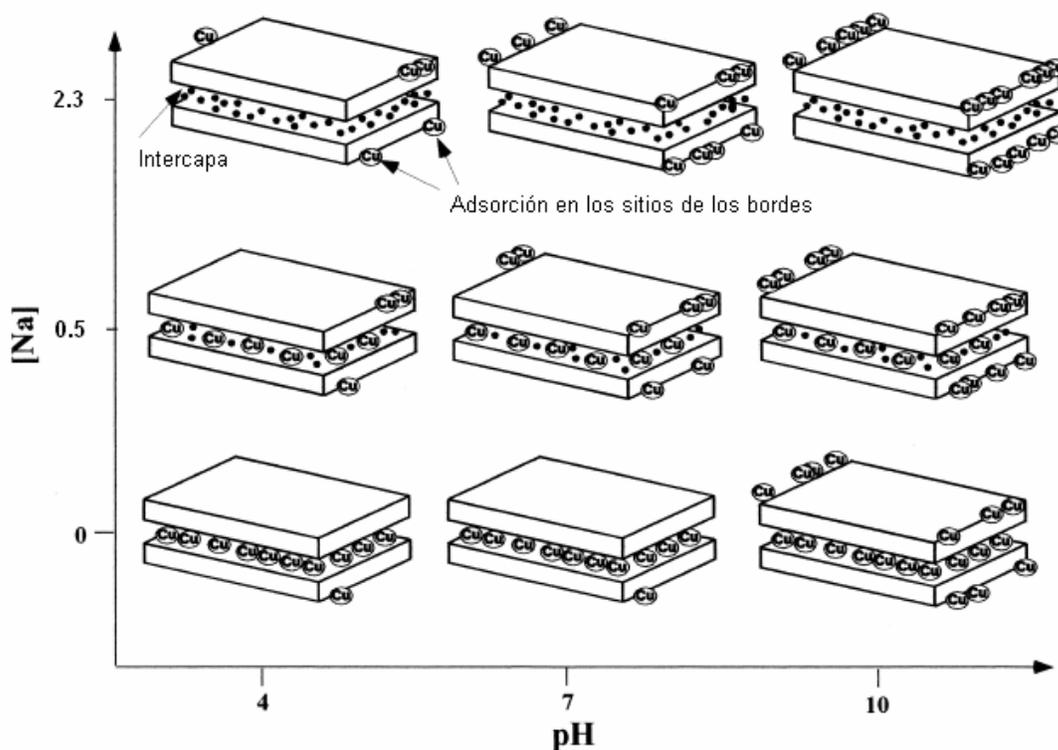


Figura 6.9. Diagrama esquemático que muestra el efecto del pH y la concentración de Na (g/L) en la distribución del Cu adsorbido en los sitios de adsorción permanentes en la intercapa y en los bordes. Los puntos negros son átomos de Na (Tomada de Morton *et al.*, 2001).

Al igual que los experimentos de adsorción de Zn en este estudio, así como de otros encontrados en la bibliografía (Weiss *et al.*, 1998), se observó que la cantidad de Cu adsorbida se incrementó al incrementar la concentración inicial de este metal en la solución (Figura 6.8). De tal forma que la mayor eliminación del Cu de la solución se observó en las mayores concentraciones iniciales con las salinidades más altas del experimento (18 a 42). Si consideramos una concentración inicial de 120 mg Cu/L, la remoción varió desde menos de 6 mg Cu/g de mineral, en el experimento con salinidad de 6 hasta ser mayor a 12 mg Cu/g de montmorillonita a una salinidad de 30.

Los únicos datos de adsorción que fueron posibles ajustar a los 3 modelos que se utilizaron en este estudio, fueron aquellos provenientes de los experimentos con salinidades de 0 y 6. En ambos casos los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) para los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Petersen fueron mayores a 0.95 (tabla 6.5 y figura 6.10). Los datos de los experimentos realizados a mayor salinidad no se ajustaron a ningún modelo, posiblemente debido a la combinación de efectos entre la salinidad y el pH y sus correspondientes sitios de adsorción, ya sea en la intercapa o en las bordes deprotonados del mineral, como lo plantea Morton *et al.* (2001).

Tabla 6.5. Isotermas de Langmuir (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cu en montmorillonita a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C.

| Salinidad | Isotermas | M                   | K                   | $\beta$ | $R^2$  |
|-----------|-----------|---------------------|---------------------|---------|--------|
| 0         | L         | 10.41               | 2.892               | ----    | 0.9536 |
|           | F         | ----                | 3.698               | 0.2607  | 0.9981 |
|           | RP        | 36.80               | 9.086               | 0.7619  | 0.9986 |
| 6         | L         | 7.611               | 18.28               | ----    | 0.9939 |
|           | F         | ----                | 1.096               | 0.4092  | 0.9997 |
|           | RP        | $-5.74 \times 10^7$ | $-5.24 \times 10^7$ | 0.5908  | 0.9997 |

$M$  = capacidad máxima de adsorción;  $K$  = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

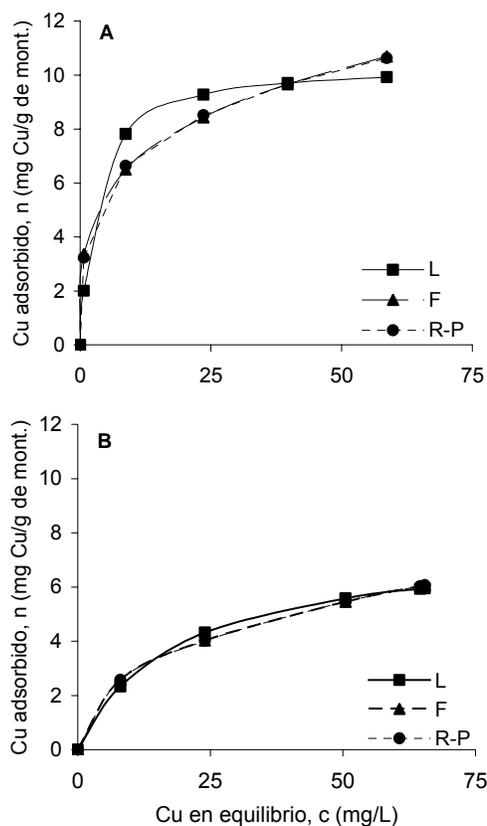


Figura 6.10. Comparación de las isotermas de adsorción de Cu por montmorillonita a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C: (A) S 0, pH final  $5.51 \pm 0.05$ ; (B) S 6, pH final  $6.30 \pm 0.17$ .

### 6.2.3. Adsorciones de Cd a distintas salinidades

Se observó que la adsorción óptima fue para la salinidad de 0 (Figura 6.11) y se encontró una tendencia que indica que al aumentar las salinidades la cantidad adsorbida decreció; además el porcentaje de adsorción decreció con respecto del aumento de la concentración del metal en la solución para la salinidad de 0, como lo observó Weiss *et al.* (1998). Sólo en las adsorciones de primeras tres salinidades (0, 6 y 12) se pudieron ajustar a los modelos propuestos y se encontró el siguiente orden de capacidad de adsorción  $0 > 6 > 12 > 18 \approx 24 \approx 30 \approx 36 \approx 42$ .

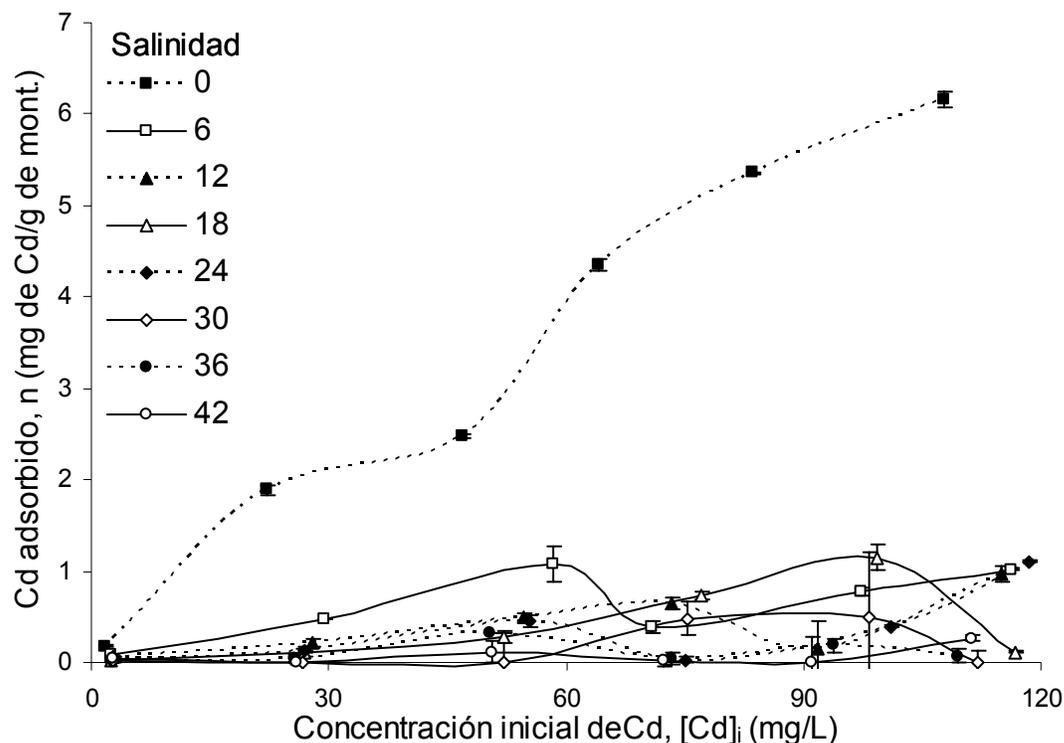


Figura 6.11. Cantidad de Cd adsorbido a diferentes salinidades por montmorillonita a una temperatura constante de 25 °C.

Como se mencionó anteriormente en la S de 0 fue en la que se encontró la mayor adsorción del Cd por la arcilla, llegando a cantidades máximas adsorbidas de  $6.16 \pm 0.09$  mg de Cd/ g de material para concentraciones iniciales ( $[Cd]_i$ ) de  $107.85 \pm 1.48$  mg/L. Al aumentar la S a 6, se pudo observar que la cantidad máxima absorbida se redujo significativamente con respecto a la salinidad inicial con un valor de  $1.02 \pm 0.01$  mg de Cd/g de arcilla para una  $[Cd]_i$  de  $116.20 \pm 0.28$  mg/L, observando esta tendencia a medida que se aumentaba la salinidad, de manera tal que para la salinidad de 42 se obtuvo un valor en la remoción de Cd de  $0.27 \pm 0.04$  mg de Cd/g de montmorillonita para una  $[Cd]_i$  de  $111.20 \pm 1.42$  mg/L.

Esta disminución de las adsorciones a partir del incremento de la salinidad, se podría explicar asumiendo el acomplejamiento con los constituyentes mayoritarios del agua marina (Whitfield, 1987; Echeverría *et al.*, 2002; Pivovarov, 2003) (Figura 6.12), encontrándose el Cd en las siguientes especies químicas.

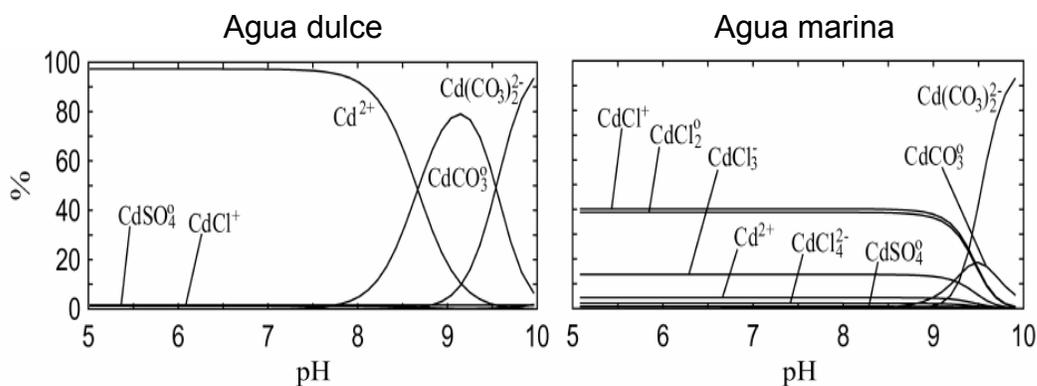


Figura 6.12. Distribución de complejos o especies inorgánicas de Cd en agua dulce y marina a una temperatura de 25 °C (tomada de Pivovarov, 2002).

Para agua dulce con un pH similar a los utilizados en este estudio ( $6.51 \pm 0.08$ ):  $\text{Cd}^{2+}$  (97.1 %),  $\text{CdCl}^+$  (1.4 %) y  $\text{CdSO}_4$  (1.4 %); mientras que para agua marina con pH similar al observado en este estudio ( $7.44 \pm 0.03$ ), encontramos las siguientes especies:  $\text{Cd}^{2+}$  (3.57 %),  $\text{CdSO}_4$  (0.89 %),  $\text{CdCl}^+$  (40.18 %),  $\text{CdCl}_2$  (39.29 %),  $\text{CdCl}_3$  (4.29 %),  $\text{CdCl}_4$  (1.79 %). Se puede afirmar que al incrementar la salinidad no fue posible la adsorción, debido a que las especies formados no se adsorben en el material o que se pueden precipitar al momento de variar el pH; aún cuando las variaciones a partir de la salinidad de 0 se encontraban dentro del intervalo de máxima adsorción propuesto por Abollino *et al.* (2003), quien señala que, en estas condiciones se encuentra cerca de un pH de 5.5 (Figura 6.13).

De acuerdo con Abollino *et al.* (2003), la adsorción óptima de Cd, al igual que de Cu y Pb, se lleva a cabo a un pH mayor a 5.5. Estos autores encontraron que la cantidad adsorbida fue de 5.20 mg de Cd/g de montmorillonita para una concentración inicial de 112.41 mg/L; mientras que en este trabajo para una concentración similar, la cantidad adsorbida fue aproximadamente de  $6.16 \pm 0.09$  mg de Cd/g de arcilla. Considerando que la montmorillonita que ellos utilizaron contenía 34.95 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; mientras que la utilizada en este estudio tenía 17.45 % (Tabla 6.1), y que en éstas en condiciones de pH el  $\text{Al}^{3+}$  es el principal elemento por el que se da la sustitución, se esperarí una menor adsorción en nuestro mineral. Tomando en cuenta que la arcilla que ellos utilizaron posee un área

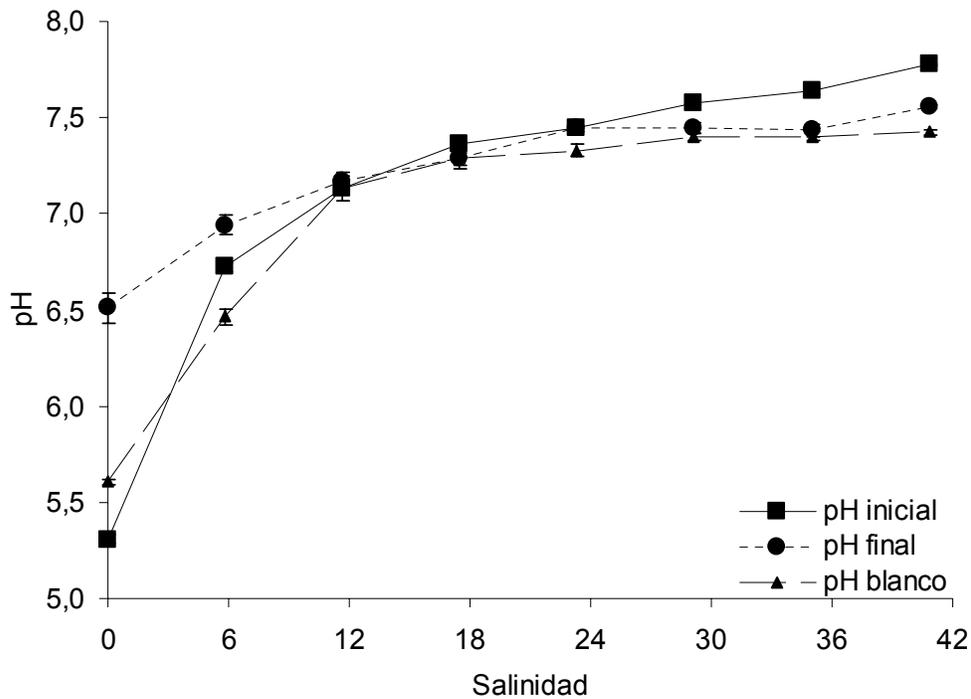


Figura 6.13. Variaciones de pH en la solución de Cd en relación con las diferentes salinidades, a temperatura constante de 25 °C.

superficial de 20-40 m<sup>2</sup>/g; mientras que la que se utilizó en este estudio fue de 117.6 m<sup>2</sup>/g, podemos sugerir que, en este caso, el área superficial influye en mayor grado que la composición química del material, en el proceso de adsorción en el mineral usado en el presente estudio. Según Weiss *et al.* (1998), los mayores porcentajes de adsorción son obtenidos a bajas concentraciones iniciales encontrando una adsorción de  $4.95 \times 10^{-2}$  mg de Cd/g de montmorillonita al emplear una concentración inicial de 0.50 mg/L. En el presente trabajo la menor concentración inicial usada fue de  $1.83 \pm 0.09$  mg/L y se obtuvo una adsorción de  $18 \times 10^{-2}$  mg de Cd/g de arcilla y un porcentaje removido del 96.45%. Altin *et al.* (1998) utilizaron montmorillonita sin modificar con un porcentaje de SiO<sub>2</sub> de 63.0% y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.45 muy parecidos a la composición del mineral que utilizamos en este trabajo (Tabla 6.1), encontrando ellos que la cantidad máxima adsorbida fue 19.90 mg /g de montmorillonita cuando la concentración inicial fue de 932.90 mg/L. Aún cuando la cantidad adsorbida era muy alta, no representaba una vía para

eliminar el Cd encontrado en la solución ya que mucho del metal todavía quedaba presente en la columna de agua. Undabeytia *et al.* (1998) observaron el proceso de adsorción-desorción de Cd en la montmorillonita a un pH controlado de  $6.5 \pm 0.2$  utilizando concentraciones iniciales de 5, 20 mg/L y 30 mg/L, con un porcentaje de adsorción de 82.9, 80.0 y 74.7 %, respectivamente, antes de agregarle una solución de NaCl 0.01N. Posteriormente a la adición de la sal se observó una aparente histéresis en la desorción de Cd; pero en cambio concentraciones de Ca y Mg aumentaron en la solución, siendo estos cationes los desorbidos. Hirsch *et al.* (1989) observaron que la mayoría del Cd adsorbido en un solución que contenía  $29.22 \times 10^2$  mg/L de NaCl, era monovalente y que bajo estas condiciones la mayoría del Cd se encontraba como  $\text{CdCl}^+$ .

Esto puede explicar porque en nuestros experimentos las adsorciones disminuyeron drásticamente a medida que aumentaba la salinidad hasta prácticamente ser nula, básicamente por la competencia por los sitios de adsorción, el acomplejamiento y no así, por las condiciones de pH; las cuales según algunos autores entran dentro del óptimo de adsorción de este metal.

La heterogeneidad en la distribución de los sitios de las cargas superficiales puede considerarse como la posible explicación para la histéresis observada en la adsorción de cationes en la arcilla (Fripiat *et al.*, 1965; Maes y Cremers, 1975; Undabeytia *et al.*, 1998). De acuerdo a este punto de vista, el  $\text{Cd}^{+2}$  desorbido en los sitios con una alta afinidad es significativamente reducido.

Los únicos datos de adsorción que fue posible ajustar a los 3 modelos que se utilizaron en este estudio, fueron aquéllos provenientes de los experimentos con salinidades de 0, 6 y 12. En los tres casos los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) para los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Petersen fueron mayores a 0.95 (Figura 6.14 y Tabla 6.6). Los datos de los experimentos realizados a mayor salinidad no se ajustaron a ningún modelo, posiblemente debido a la combinación de efectos entre la salinidad y el pH.

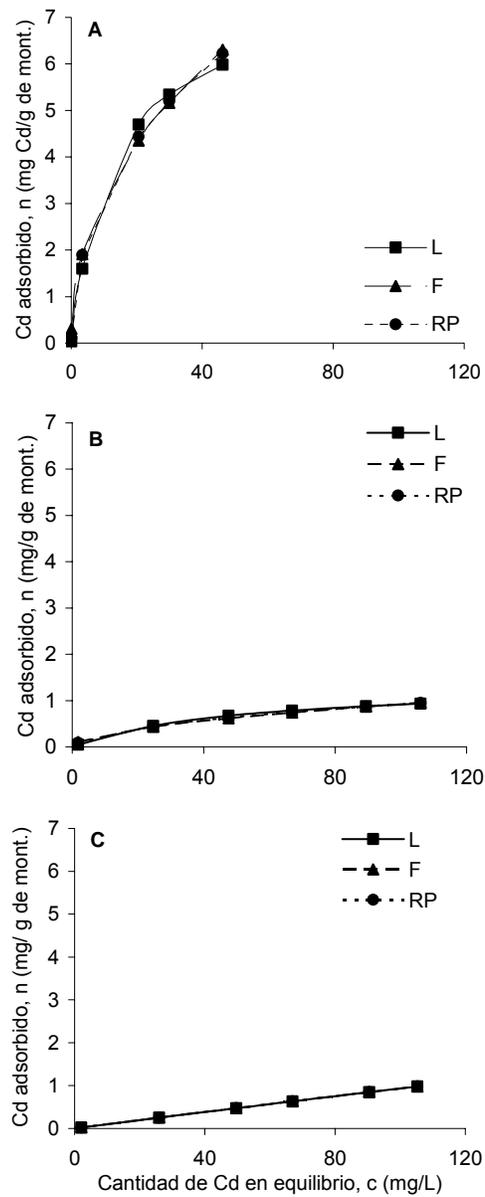


Figura 6.14. Comparación de las isotermas de adsorción de Cd por montmorillonita: (A) para S 0, pH final  $6.51 \pm 0.08$  y T  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (B) para S 6, pH final  $6.94 \pm 0.05$  y T  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (C) para S 12, pH final  $7.17 \pm 0.05$  y T  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 6.6. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cd en montmorillonita a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C.

| Salinidad | Isotermas | M      | K      | B       | R <sup>2</sup> |
|-----------|-----------|--------|--------|---------|----------------|
| 0         | L         | 7.669  | 13.05  | ----    | 0.9899         |
|           | F         | ----   | 1.086  | 0.4587  | 0.9967         |
|           | RP        | 2.145  | 1.322  | 0.6326  | 0.9983         |
| 6         | L         | 1.369  | 49.53  | ----    | 0.9616         |
|           | F         | ----   | 0.076  | 0.5411  | 0.9709         |
|           | RP        | 0.121  | 1.024  | 0.5377  | 0.9716         |
| 12        | L         | 17.03  | 1730   | ----    | 0.9926         |
|           | F         | ----   | 0.0107 | 0.9709  | 0.9923         |
|           | RP        | 0.0149 | 0.4127 | 0.08004 | 0.9923         |

$M$  = capacidad máxima de adsorción;  $K$  = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

#### 6.2.4. Adsorciones de Pb a distintas salinidades

Como resultado del aumento de salinidad en las soluciones, las concentraciones iniciales del metal variaron, con una tendencia a precipitar. Se observó que la máxima adsorción de este metal se presentó a una salinidad de 0 (Figura 6.15) encontrándose que al aumentar la salinidad, la cantidad adsorbida decrecía y las concentraciones de Pb en solución disminuían; además, el porcentaje de adsorción decreció con respecto al aumento de la concentración inicial del metal en la solución concordando con lo que plantea Weiss *et al.* (1998). A partir de la salinidad de 6, el decremento de la concentración del metal en solución más alta fue un 27.37% menor con respecto a la encontrada en la S de 0 ( $153.93 \pm 1.16$  mg/L), disminuyendo hasta un 17.13% en la S de 42 en comparación con de la concentración inicial encontrada para la misma salinidad inicial.

En la S de 0 fue donde se encontró la mayor adsorción del Pb por la arcilla, llegando a cantidades máximas adsorbidas de  $15.26 \pm 0.14$  mg de Pb/ g de material para concentraciones iniciales ( $[Pb]_i$ ) de  $153.93 \pm 1.16$  mg/L. Al aumentar la S a 6, se pudo observar que la cantidad máxima removida se redujo significativamente con respecto a la salinidad de 0 con un valor de  $3.15 \pm 0.18$  mg de Pb/g de arcilla para una  $[Pb]_i$  de  $42.13 \pm 0.76$  mg/L, para S de 12 la cantidad

fue de  $3.25 \pm 0.07$  mg de Pb/g de montmorillonita para una  $[Pb]_i$  de  $48.17 \pm 1.10$  mg/L, básicamente por la presencia de otros iones en solución (Echeverría *et al.*, 2002). A partir de S de 30, el decremento de la cantidad removida fue mucho más evidente, aunado a la disminución de la concentración inicial en solución, a medida que aumentábamos la salinidad, en este caso, la cantidad fue de  $2.04 \pm 0.14$  mg de Pb/g de montmorillonita para una  $[Pb]_i$  de  $40.90 \pm 0.40$  mg/L y finalmente para S de 42 un valor de  $1.01 \pm 0.03$  mg de Pb/g de montmorillonita para una  $[Pb]_i$  de  $26.37 \pm 0.21$  mg/L. Es importante mencionar que a partir de los experimentos a S de 24, empezamos a observar desorciones en las concentraciones intermedias utilizadas en el experimento (Figura 6.15).

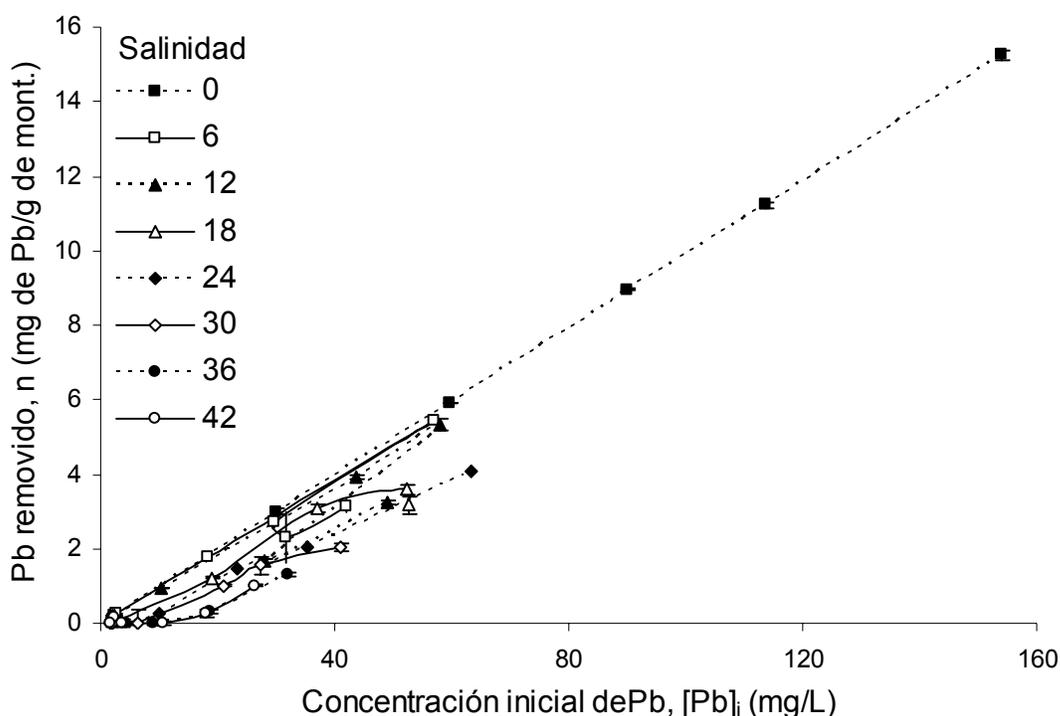


Figura 6.15. Cantidad de Pb removido a diferentes salinidades por montmorillonita a una temperatura constante de 25 °C.

Esta disminución en las adsorciones como resultado del incremento de la salinidad, se podría explicar en términos del acomplejamiento con los constituyentes mayoritarios del agua marina (Whitfield, 1987; Echeverría *et al.*,

2002; Pivovarov, 2003). En agua dulce el Pb se encuentra como:  $Pb^{2+}$ ,  $PbOH^+$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_3$ ,  $PbCO_3$  (aq.),  $Pb(CO_3)_2$ ,  $PbSO_4$ ,  $PbCl^+$ ,  $PbCl_2$ ,  $PbCl_3$ , y  $PbCl_4$  (Stumm y Morgan, 1996); mientras que según los mismo autores, para agua marina las mayores especies que encontramos están acomplejadas con los  $Cl^-$  y los  $CO_3^{2-}$ , encontrándose principalmente como  $PbCl^+$ ,  $PbCO_3$  y el resto como  $Pb^{2+}$ . Debido a estos acomplejamientos es posible afirmar que a medida que se incrementaba la salinidad, parte del Pb se precipita en las especies antes mencionadas y la parte adsorbible ( $Pb^{2+}$ ) se encuentra compitiendo por los sitios de adsorción con los cationes de menor radio iónico como el  $Na^+$  principalmente, aún cuando las variaciones a partir de la incorporación de electrolitos se encontraban dentro del intervalo óptimo de pH de máxima adsorción propuesto por Abollino *et al.* (2003), el cual según este autor se encuentra cerca de un pH de 5.5 (Figura 6.16).

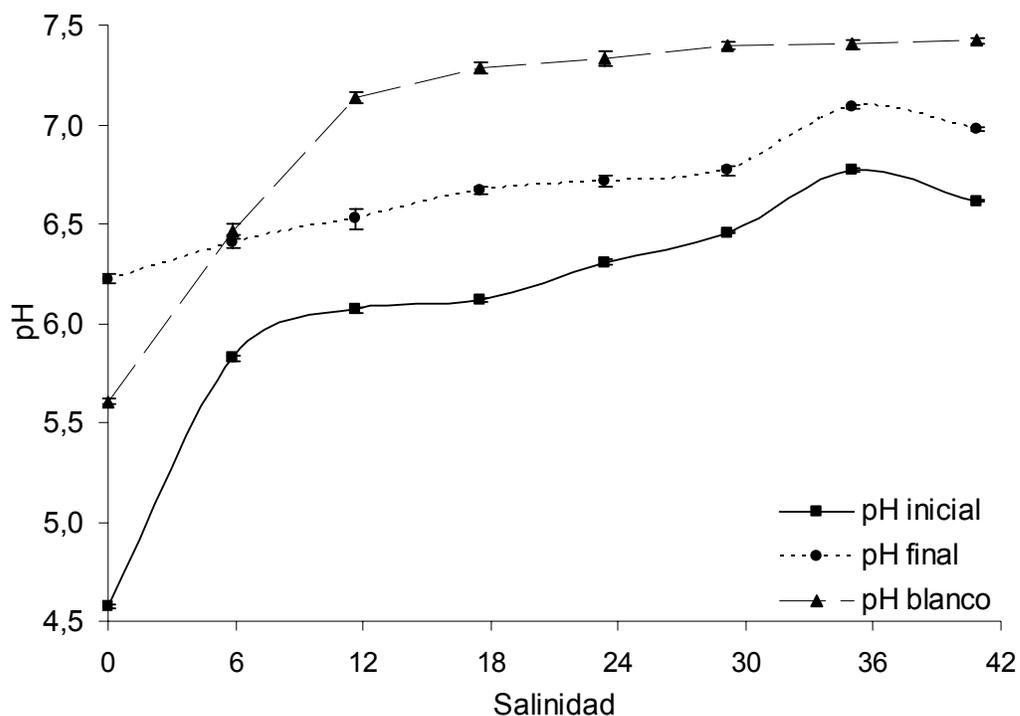


Figura 6.16. Variaciones de pH en la solución de Pb en relación con las diferentes salinidades, a temperatura constante de 25 °C.

De los 4 metales estudiados, el Pb al igual que el Cu y el Cd, presentaron su adsorción óptima en función del pH. Abollino *et al.* (2003) encontraron que la cantidad adsorbida a pH de 5.5 fue de 9.58 mg de Pb/g de montmorillonita para una concentración inicial de 207.20 mg/L; mientras que en este trabajo para la mayor concentración utilizada ( $153.93 \pm 1.16$  mg/L), la cantidad adsorbida fue de  $15.26 \pm 0.14$  mg de Pb/g de arcilla (Figura 6.15). Considerando que la arcilla que ellos utilizaron posee un área superficial de 20-40 m<sup>2</sup>/g; mientras que la que se utilizó en este estudio fue de 117.6 m<sup>2</sup>/g, se podría pensar que la mayor cantidad adsorbida presentada en nuestro trabajo se debe precisamente a la mayor área superficial que presentó la montmorillonita que se utilizó. Altin *et al.* (1998) utilizaron montmorillonita con un porcentaje de SiO<sub>2</sub> de 63.0 y de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.45% muy parecidos a los porcentajes de la arcilla de este trabajo (Tabla 6.1). Estos autores encontraron que para concentraciones mayores (512.41 mg/L) a las empleadas en este trabajo, la cantidad máxima adsorbida fue 51.59 mg de Pb/g de montmorillonita, las cuales eran muy altas; demostrando así la gran capacidad que tiene este material para eliminar el Pb encontrado en la solución.

Heilos-Rybicka (1983) encontró que ni la capacidad de intercambio catiónico, ni el área superficial específica, por si solas, tienen un efecto significativo en la cantidad adsorbida, sino que también se involucran otros factores como los sitios disponibles para intercambio, la co-presencia de otros iones y el pH. Según Hildebran y Blum (1974) la implicación de los grupos OH<sup>-</sup> disponibles para la deprotonación en el proceso específico de adsorción es una evidencia de esto.

Esto puede explicar por qué en nuestros experimentos las adsorciones se disminuyeron drásticamente a medida que aumentaba la salinidad y el pH.

Debido a esto, sólo se pudo modelar las adsorciones encontradas con bajas concentraciones de sales, como son los casos encontrados para las salinidades de 6 y 12 (Figura 6.17 y Tabla 6.7). Para las soluciones con mayor salinidad, se pudo observar que en las concentraciones intermedias de Pb presentaron fenómenos de desorción (salinidades de 30, 36 y 42).

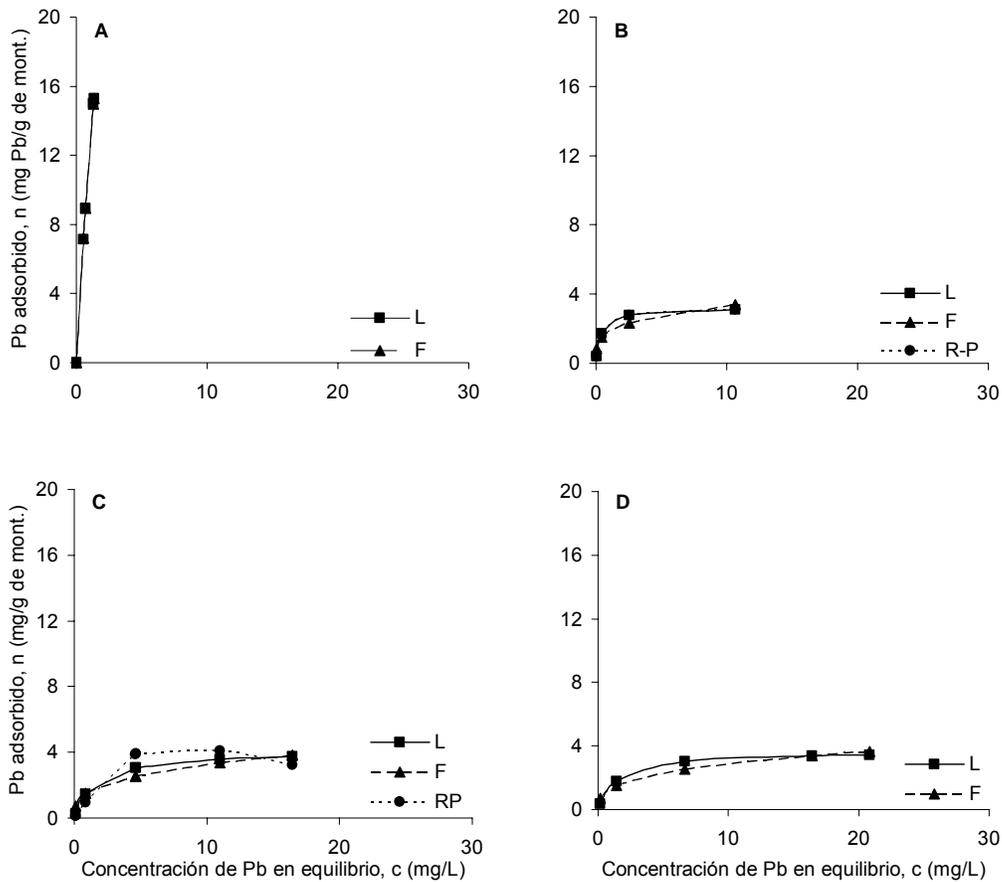


Figura 6.17. Comparación de las isotermas de adsorción de Pb por montmorillonita: (A) S 0, pH final  $6.22 \pm 0.03$  y T  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (B) S 6, pH final  $6.41 \pm 0.04$  y T  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (C) S 12, pH final  $6.53 \pm 0.05$  y T  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (D) S 18, pH final  $6.67 \pm 0.02$  y T  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabla 6.7. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Pb en montmorillonita a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C.

| Salinidad | Isotermas | M     | K       | $\beta$ | R <sup>2</sup> |
|-----------|-----------|-------|---------|---------|----------------|
| 0         | L         | 70.44 | 4.809   | ----    | 0.9324         |
|           | F         | ----  | 12.04   | 0.8313  | 0.9324         |
|           | RP        | ----  | ----    | ----    | ----           |
| 6         | L         | 3.245 | 0.4128  | ----    | 0.9933         |
|           | F         | ----  | 1.83    | 0.2617  | 0.8615         |
|           | RP        | 7.868 | 2.426   | 0.9998  | 0.9933         |
| 12        | L         | 4.095 | 1.55    | ----    | 0.8692         |
|           | F         | ----  | 1.567   | 0.3204  | 0.7082         |
|           | RP        | 1.123 | 0.01324 | 2.096   | 0.9982         |
| 18        | L         | 3.687 | 1.48    | ----    | 0.9806         |
|           | F         | ----  | 1.355   | 0.3275  | 0.8746         |
|           | RP        | ----  | ----    | ----    | ----           |

$M$  = capacidad máxima de adsorción;  $K$  = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

#### **6.2.5. Adsorción de los cuatro metales en la mezcla a distintas salinidades**

##### **Adsorción de Zn en la mezcla a distintas salinidades.**

La adsorción varió en función de los otros iones metálicos y el incremento de las sales disueltas en solución; encontrando que, en comparación con los resultados para este metal en solución individualmente; pero guardando el mismo orden de magnitud, ésta fue 2.7 veces menor para la salinidad 0 con un valor de  $2.87 \pm 0.05$  mg de Zn/ g del mineral para una  $[Zn]_i$  de  $83.07 \pm 0.18$  mg/L. Al aumentar la salinidad a 6, la cantidad adsorbida disminuyó 5.3 veces, con respecto al experimento en la adsorción del metal en forma individual con un valor de  $0.86 \pm 0.02$  mg de Zn/g de arcilla para una  $[Zn]_i$  de  $82.28 \pm 0.30$  mg/L y para salinidad de 42 se encontró que la adsorción fue 5.6 veces menor que la observada en el experimento de forma individual con un valor de  $0.18 \pm 0.02$  mg de Zn/g de montmorillonita. A partir de la salinidad de 6 se redujeron con diferencias significativas las adsorciones observadas en el experimento, con un comportamiento similar en la adsorción entre la salinidad de 12 y 30, siendo a la salinidad de 42 donde se encontró la menor capacidad para remover el metal de la

solución. La cantidad adsorbida en función de la salinidad fue del siguiente orden  $0 > 6 > 12 \approx 18 \approx 24 \approx 30 > 36 > 42$  (Figura 6.18).

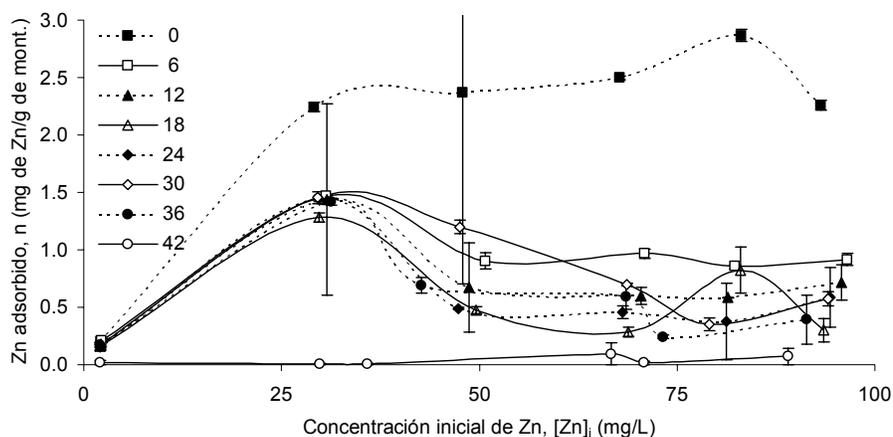


Figura 6.18. Cantidad de Zn adsorbido a diferentes salinidades y a temperatura constante de 25 °C en la mezcla de los 4 metales.

Con respecto a la concentración inicial, estadísticamente no se encontró ninguna variación con respecto a la salinidad, como fue el caso para este metal de manera individual. Esto podría deberse a la presencia de los otros iones metálicos en la solución, ya que a esos valores de pH (5.5 a 6.0) se movilizan más rápidamente que el Zn (Figura 6.19).

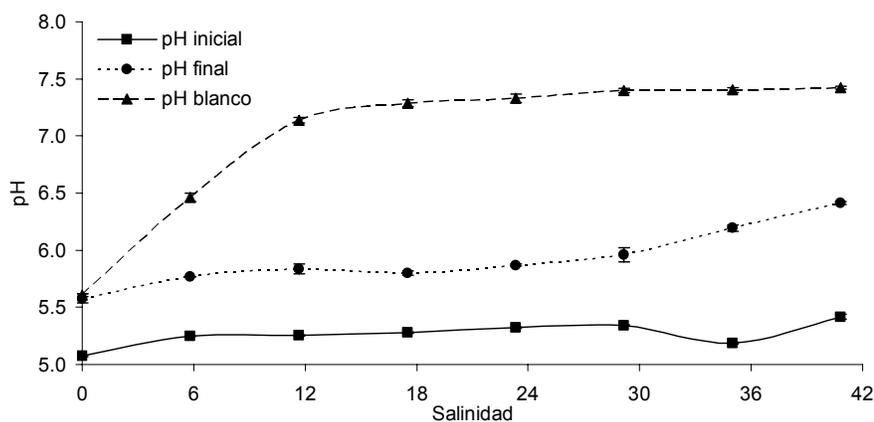


Figura 6.19. Variaciones de pH en la solución de la mezcla de los 4 metales en relación con las diferentes salinidades, a temperatura constante de 25 °C.

Dichos datos fueron capaces de ajustarse a los modelos matemáticos empleados hasta la salinidad de 36. A continuación aparecen los valores y la comparación entre las isotermas a distintas salinidades para el Zn en la mezcla de los cuatro metales a distintas salinidades (Tabla 6.8, y Figuras 6.20 y 6.21).

Tabla 6.8. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Zn por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C.

| Salinidad | Isotermas | M      | K      | B      | R      |
|-----------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 0         | L         | 2.4300 | 0.6932 | ----   | 0.9901 |
|           | F         | ----   | 1.195  | 0.1888 | 0.7899 |
|           | RP        | 2.4150 | 0.8463 | 1.0430 | 0.9933 |
| 6         | L         | 0.9029 | 0.6590 | ----   | 0.9946 |
|           | F         | ----   | 0.3492 | 0.2229 | 0.9603 |
|           | RP        | 1.3490 | 1.4410 | 1.0090 | 0.9946 |
| 12        | L         | 0.7095 | 1.1600 | ----   | 0.9955 |
|           | F         | ----   | 0.2507 | 0.2448 | 0.9814 |
|           | RP        | 0.7516 | 1.492  | 0.9180 | 0.9999 |
| 18        | L         | 0.2966 | 0.4186 | ----   | 0.9963 |
|           | F         | ----   | 0.1745 | 0.1207 | 0.9999 |
|           | RP        | 4.4830 | 24.09  | 0.9839 | 0.9999 |
| 24        | L         | 0.4848 | 1.0700 | ----   | 0.9914 |
|           | F         | ----   | 0.1947 | 0.2238 | 0.9589 |
|           | RP        | 0.3505 | 0.3422 | 1.1880 | 0.9999 |
| 30        | L         | 0.6428 | 0.9342 | ----   | 0.9421 |
|           | F         | ----   | 0.2413 | 0.2224 | 0.8906 |
|           | RP        | 0.5053 | 0.0594 | 1.1600 | 0.9999 |
| 36        | L         | 0.4942 | 0.6782 | ----   | 0.7700 |
|           | F         | ----   | 0.2256 | 0.1768 | 0.6994 |
|           | RP        | 0.4724 | 0.0040 | 2.2740 | 0.9999 |

$M$  = capacidad máxima de adsorción;  $K$  = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

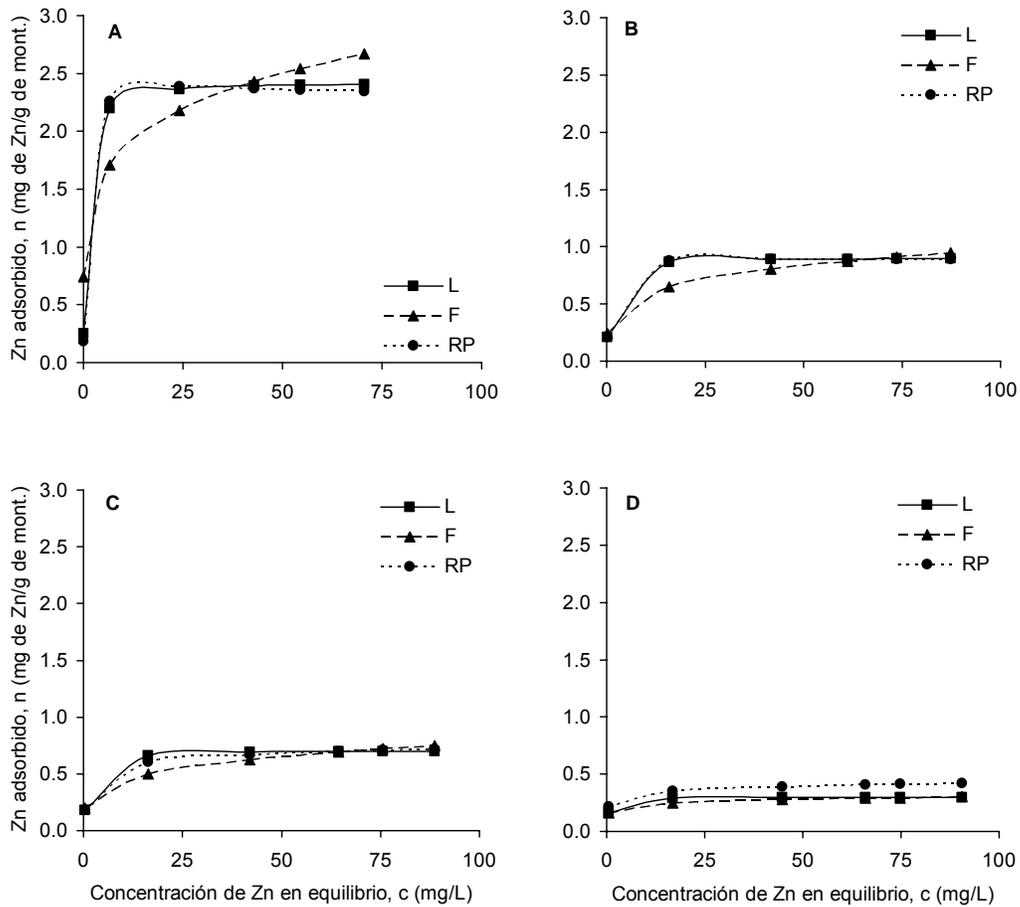


Figura 6.20. Comparación de las isothermas de adsorción de Zn por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C: (A) S 0, pH final  $5.58 \pm 0.04$ ; (B) S 6, pH final  $5.79 \pm 0.00$ ; (C) S 12, pH final  $5.84 \pm 0.05$  y (D) S 18, pH final  $5.80 \pm 0.02$ .

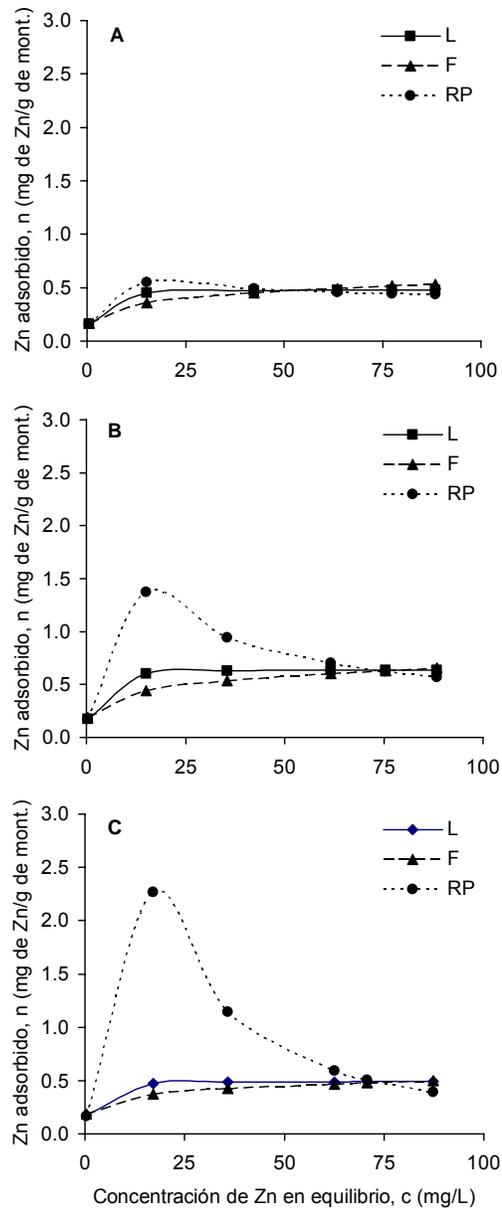


Figura 6.21. Comparación de las isotermas de adsorción de Zn por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C: (A) S 24, pH final  $5.87 \pm 0.01$ ; (B) S 30, pH final  $5.96 \pm 0.06$  y (C) S 36, pH final  $6.19 \pm 0.03$ .

### **Adsorción de Cu en la mezcla a distintas salinidades.**

En lo que respecta a los resultados de los experimentos de adsorción de Cu a distintas salinidades cuando se encuentran presentes los 4 metales en solución, se puede mencionar que contrariamente a lo observado de manera individual para este metal, las cantidades removidas, en general, disminuyeron significativamente a partir del incremento de la salinidad. Se encontró que la máxima adsorción fue de  $4.84 \pm 0.00$  mg Cu/ g de arcilla para una  $[Cu]_i$  de  $68.65 \pm 0.47$  mg/L a S 0. En la salinidad de 6 fue de  $3.34 \pm 0.01$  mg Cu/ g de montmorillonita para una  $[Cu]_i$  de  $62.33 \pm 0.13$  mg/L, significativamente diferente a la remoción encontrada a partir de la salinidad de 18; pero sin aparente diferencia a la que encontramos en la salinidad de 12, la cual fue de  $2.82 \pm 0.04$  mg Cu/ g del mineral para una  $[Cu]_i$  de  $54.12 \pm 0.35$  mg/L, ésta solamente fue diferente a la que encontramos en las salinidades de 36 y 42 (Figura 6.22).

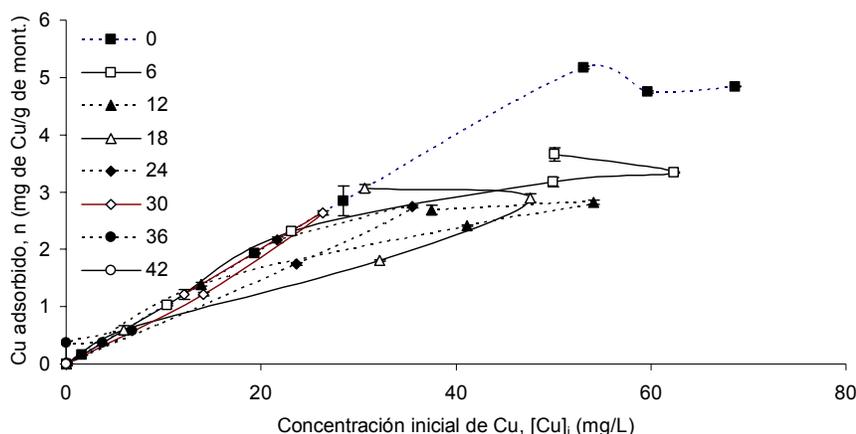


Figura 6.22. Cantidad de Cu removido a diferentes salinidades y a temperatura constante de 25 °C en la mezcla de los 4 metales.

A partir de la salinidad de 18, todas las adsorciones que encontramos en los ensayos realizados mostraron que no existían diferencias significativas entre ellas.

Es importante mencionar que en el caso de las salinidades de 36 y 42, las  $[Cu]_i$  se redujeron, de tal manera, que llegaron a estar por debajo del límite de detección de la técnica (0.03 mg/L).

Los datos experimentales no se pudieron ajustar a ninguno de los modelos de adsorción empleados y las concentraciones iniciales del metal en solución empezaron a variar significativamente a partir del aumento de la salinidad, como se observó en los experimentos de adsorción del metal de manera individual en función de la variación de la salinidad y el pH; pero con la diferencia de que físicamente no se apreció ningún precipitado en el caso de la mezcla. Estas diferencias significativas de la concentración se encontraron a partir de la S de 18 en función de la S de 0, encontrándose para todos los casos a partir de la S de 6, que las concentraciones iniciales para la salinidad anterior y posterior propuestas en el experimento eran similares. Esto quiere decir que una  $[Cu]_i$  a S de 12, eran similares a las que encontramos a S de 6 y 18, hasta llegar a S de 42, la cual fue la menor concentración inicial encontrada y solamente similar a la que se encontró en el caso de la S de 36.

#### ***Adsorción de Cd en la mezcla a distintas salinidades.***

La adsorción varió considerablemente en función de los otros iones metálicos y el incremento de las sales disueltas en solución. Encontrándose que la adsorción a salinidad 0 fue significativamente mayor a los demás; mientras que las remociones para la S de 6 hasta la 36 se comportaron en forma semejante y solamente fue significativamente menor la adsorción en la solución que presentó la mayor concentración de sales disueltas (S 42). Comparando con los resultados para este metal en solución de manera individual a distintas salinidades, se encontró el mismo comportamiento en la adsorción en función de las sales disueltas ( $0 > 6 \approx 12 \approx 18 \approx 24 \approx 30 \approx 36 > 42$ ), observándose que ésta fue 3.5 veces menor para la salinidad 0 con un valor de  $1.76 \pm 0.16$  mg de Cd/ g del mineral para una  $[Cd]_i$  de  $64.95 \pm 2.19$  mg/L. Al aumentar la salinidad a 6, la cantidad adsorbida disminuyó más de 10 veces, con respecto al experimento en la adsorción del metal en forma individual con un valor de  $0.09 \pm 0.07$  mg de Cd/g de arcilla para una  $[Cd]_i$  de  $65.95 \pm 0.78$  mg/L y para salinidad de 42 se encontró que prácticamente todo el metal se encontró en solución. A partir de la salinidad de 6 se redujeron con diferencias significativas las adsorciones observadas en el

experimento, con un comportamiento similar en la adsorción hasta la salinidad de 36 (Figura 6.23).

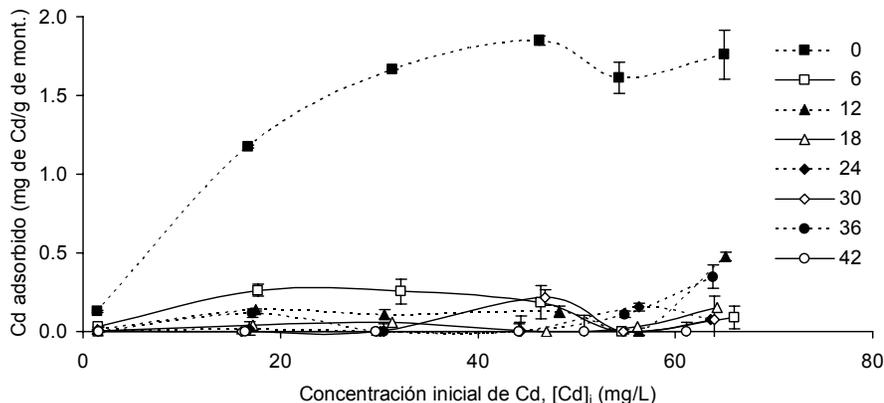


Figura 6.23. Cantidad de Cd adsorbido a diferentes salinidades y a temperatura constante de 25 °C en la mezcla de los 4 metales.

Con respecto a la concentración inicial, estadísticamente no se encontró ninguna variación con respecto a la salinidad, comportándose de manera similar al metal en solución de manera individual.

Dichos datos sólo fueron capaces de ajustarse a los modelos matemáticos empleados hasta la salinidad de 6. A continuación aparecen los valores y la comparación entre las isothermas a distintas salinidades para el Zn en la mezcla de los cuatro metales a distintas salinidades (Tabla 6.9, y Figuras 6.24). Se observa que los datos experimentales se ajustan a las tres isothermas empleadas cuando existe ausencia de sales; mientras que para una salinidad de 6, sólo se ajustaron a la isoterma de Redlich-Petersen.

Tabla 6.9. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cd por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a salinidad variable y una temperatura constante de 25 °C.

| Salinidad | Isotermas | M      | K                     | $\beta$ | R      |
|-----------|-----------|--------|-----------------------|---------|--------|
| 0         | L         | 1.9620 | 2.9940                | ----    | 0.9902 |
|           | F         | ----   | 0.7154                | 0.2666  | 0.9028 |
|           | RP        | 0.4151 | 0.1164                | 1.1550  | 0.9949 |
| 6         | L         | 0.2083 | 2.9940                | ----    | 0.4151 |
|           | F         | ----   | 0.1067                | 0.1507  | 0.1749 |
|           | RP        | 0.0201 | $6.59 \times 10^{-5}$ | 2.9050  | 0.9926 |

$M$  = capacidad máxima de adsorción;  $K$  = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

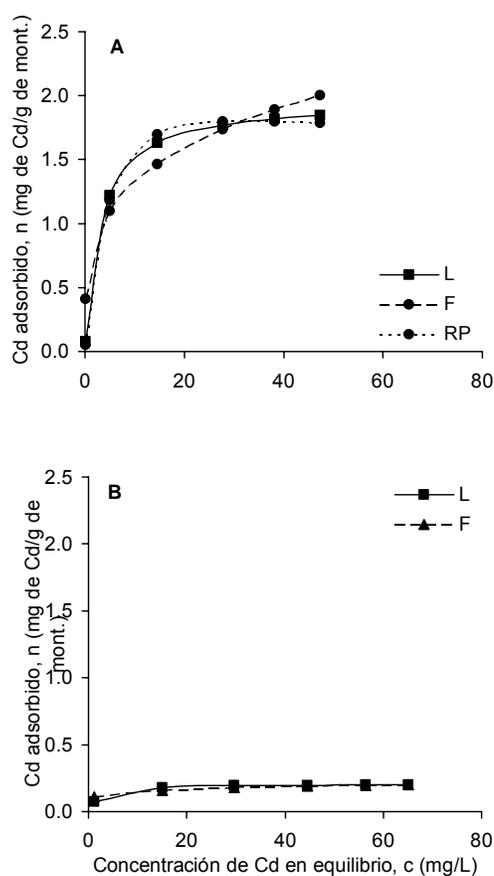


Figura 6.24. Comparación de las isotermas de adsorción de Cd por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a distintas salinidades y temperatura constante de 25 °C: (A) S 0, pH final  $5.58 \pm 0.04$  y (B) S 6, pH final  $5.79 \pm 0.00$ .

### Adsorción de Pb en la mezcla a distintas salinidades.

Dentro de los resultados para la adsorción de Pb a distintas salinidades en la solución polimetálica, se puede mencionar que contrariamente a lo observado de manera individual para este metal, las concentraciones iniciales del metal en suspensión no se vieron afectadas por las variables ambientales utilizadas (Figura 6.19); además las cantidades adsorbidas disminuyeron significativamente a partir del incremento de la salinidad, donde se encontró que la máxima adsorción fue de  $5.77 \pm 0.03$  mg Pb/ g de arcilla para una  $[Pb]_i$  de  $78.00 \pm 0.36$  mg/L en la salinidad de 0 (2.6 veces que la observada de forma individual). A partir de la salinidad de 6 empezaron a observarse las diferencias significativas en la adsorción, encontrándose que la adsorción más alta fue de  $1.59 \pm 0.02$  mg Pb/ g de montmorillonita para una  $[Pb]_i$  de  $16.97 \pm 0.21$  mg/L. Para la salinidad de 42, la adsorción fue de  $1.47 \pm 0.06$  mg Pb/ g del mineral para una  $[Pb]_i$  de  $73.27 \pm 0.42$  mg/L (Figura 6.25).

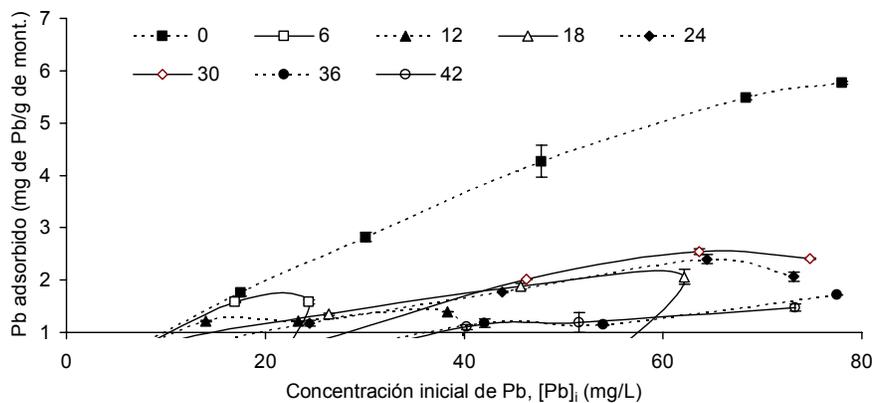


Figura 6.25. Cantidad de Pb removido a diferentes salinidades y a temperatura constante de 25 °C en la mezcla de los 4 metales.

Con respecto a la concentración inicial, estadísticamente no se encontró ninguna variación con respecto a la salinidad, comportándose de manera diferente al metal en solución de manera individual.

Tabla 6.10. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Pb por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a salinidad de 0 y una temperatura constante de 25 °C.

| Salinidad | Isotermas | M                   | K                   | $\beta$ | R      |
|-----------|-----------|---------------------|---------------------|---------|--------|
| 0         | L         | 6.4630              | 2.4830              | ----    | 0.9988 |
|           | F         | ----                | 2.5610              | 0.2802  | 0.9909 |
|           | RP        | $-2.34 \times 10^7$ | $-9.13 \times 10^6$ | 0.7198  | 0.9909 |

$M$  = capacidad máxima de adsorción;  $K$  = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

La forma en la que se comportó el Pb en la solución sólo fue capaz de ajustarse a las isotermas empleadas y a la salinidad de 0. A continuación aparecen los valores y la comparación entre las isotermas a distintas salinidades para el Zn en la mezcla de los cuatro metales a distintas salinidades (Tabla 6.10, y Figuras 6.26).

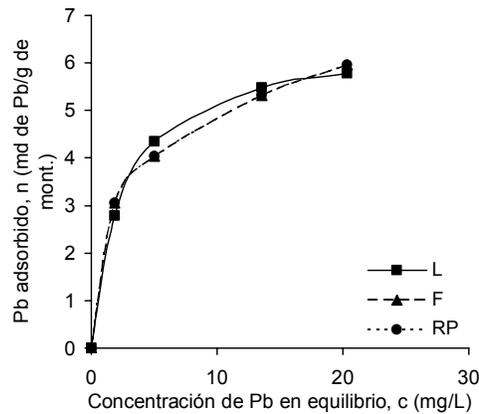


Figura 6.26. Comparación de las isotermas de adsorción de Pb por montmorillonita en la mezcla de los cuatro metales a salinidad 0, temperatura constante de 25 °C y pH de final  $5.58 \pm 0.04$ .

### 6.3. Adsorciones de los metales a distintas temperaturas

Los experimentos de adsorción de los cuatro metales y la mezcla de ellos, por montmorillonita a 4 distintas temperaturas (T), se realizaron a temperaturas de 15 a 30 °C en intervalos 5 °C, y en donde se pudo observar que no existió

diferencia significativa con respecto a la remoción de los metales de la solución en función del gradiente térmico utilizado.

Resultados semejantes fueron obtenidos por Kara et al. (2003) al evaluar la adsorción de Co en una solución acuosa por sepiolita al experimentar con temperaturas de 20, 30 y 40 °C. Es importante recalcar que aún cuando varios autores mencionan que la quimioadsorción es un proceso altamente endotérmico (Cerofolini, 2002; Echeverría et al., 2003), en nuestro caso posiblemente no estemos viendo la influencia térmica en la adsorción química. Para poder observar dicha influencia, tendríamos que realizar una mayor variación del gradiente térmico como lo realizó Echeverría et al. (2003), quienes notaron que al llevar a cabo sus experimentos a una temperatura de 5 °C se obtuvo una tercera parte de la adsorción de Ni por illita que la que se obtuvo cuando utilizaron 45 °C.

Para determinar si existieron diferencias significativas entre las cantidades adsorbidas en los experimentos, se realizó un análisis de varianza de una vía y en donde no se observó que hubo diferencias significativas entre los tratamientos y la prueba de Tukey DSH no marcó diferencias significativas entre temperaturas para la adsorción de todos los metales y la mezcla de ellos por montmorillonita.

### **6.3.1 Adsorciones de Zn a distintas temperaturas**

Las cantidades máximas adsorbidas obtenidas para las distintas temperaturas fueron de 9.00, 7.43, 9.06 y 7.98 mg de Zn/g de montmorillonita a 30, 25, 20 y 15 °C, respectivamente, con una concentración inicial de 150 mg Zn/L y una salinidad de 0 (Tabla 6.11). De acuerdo al análisis de varianza de una vía y la prueba de Tukey DHS realizado, no se observó que existiesen diferencias significativas en la remoción del Zn de la solución con respecto al incremento en el gradiente térmico utilizado.

Es importante destacar que al preparar las soluciones experimentales con las distintas concentraciones iniciales de Zn, siempre se obtuvo un pH de 5.5; sin embargo, al momento de agregar la arcilla se observó un incremento o variación del pH en promedio de 0.80 unidades. Lo cual sugiere la inmediata adsorción de iones H<sup>+</sup> en el mineral.

Tabla 6.11. Cantidades adsorbidas de Zn (n, mg de Zn/g de montmorillonita) al aumentar la concentración del metal en solución y variar la temperatura (°C).

| Temperatura | Concentración inicial ([Zn] <sub>i</sub> , mg/L) |        |        |        |        |        |
|-------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|
|             | 4  | 40     | 70     | 100    | 125    | 150    |
| 30          | 0.36 ±   | 3.66 ± | 6.69 ± | 6.35 ± | 7.75 ± | 9.00 ± |
|             | 0.01   | 0.10   | 0.20   | 0.16   | 0.41   | 0.11   |
| 25          | 0.32 ±   | 3.57 ± | 5.54 ± | 6.02 ± | 7.70 ± | 7.43 ± |
|             | 0.01   | 0.32   | 0.07   | 0.04   | 0.77   | 0.28   |
| 20          | 0.37 ±   | 4.09 ± | 6.56 ± | 7.95 ± | 8.75 ± | 9.06 ± |
|             | 0.02   | 0.03   | 0.05   | 0.04   | 0.00   | 0.17   |
| 15          | 0.34 ±   | 4.19 ± | 5.69 ± | 6.10 ± | 7.46 ± | 7.98 ± |
|             | 0.00   | 0.08   | 0.04   | 0.05   | 0.01   | 0.15   |

Para el intervalo de temperaturas utilizadas en el experimento (15 a 30°C), las tres isotermas empleadas se ajustaron a los datos experimentales y presentaron coeficientes de determinación significativos (Tabla 6.12 y Figura 6.27).

Tabla 6.12. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Zn en montmorillonita a distintas temperaturas (°C).

| Temperatura | Isotermas | M     | K                     | $\beta$ | R      |
|-------------|-----------|-------|-----------------------|---------|--------|
| 30          | L         | 9.264 | 11.08                 | ----    | 0.8762 |
|             | F         | ----  | 1.809                 | 0.3682  | 0.9625 |
|             | RP        | 77.19 | 41.45                 | 0.6389  | 0.9627 |
| 25          | L         | 7.394 | 1.747                 | ----    | 0.9649 |
|             | F         | ----  | 3.508                 | 0.2004  | 0.9845 |
|             | RP        | 18.39 | 4.588                 | 0.8341  | 0.9847 |
| 20          | L         | 16    | 115.6                 | ----    | 0.9970 |
|             | F         | ----  | 0.4288                | 0.612   | 0.9836 |
|             | RP        | 18.39 | 1.05x10 <sup>-4</sup> | 1.77    | 0.9999 |
| 15          | L         | 8.321 | 4.845                 | ----    | 0.9973 |
|             | F         | ----  | 2.28                  | 0.2957  | 0.9765 |
|             | RP        | 5.031 | 1.321                 | 0.8239  | 0.9999 |

M = capacidad máxima de adsorción; K = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

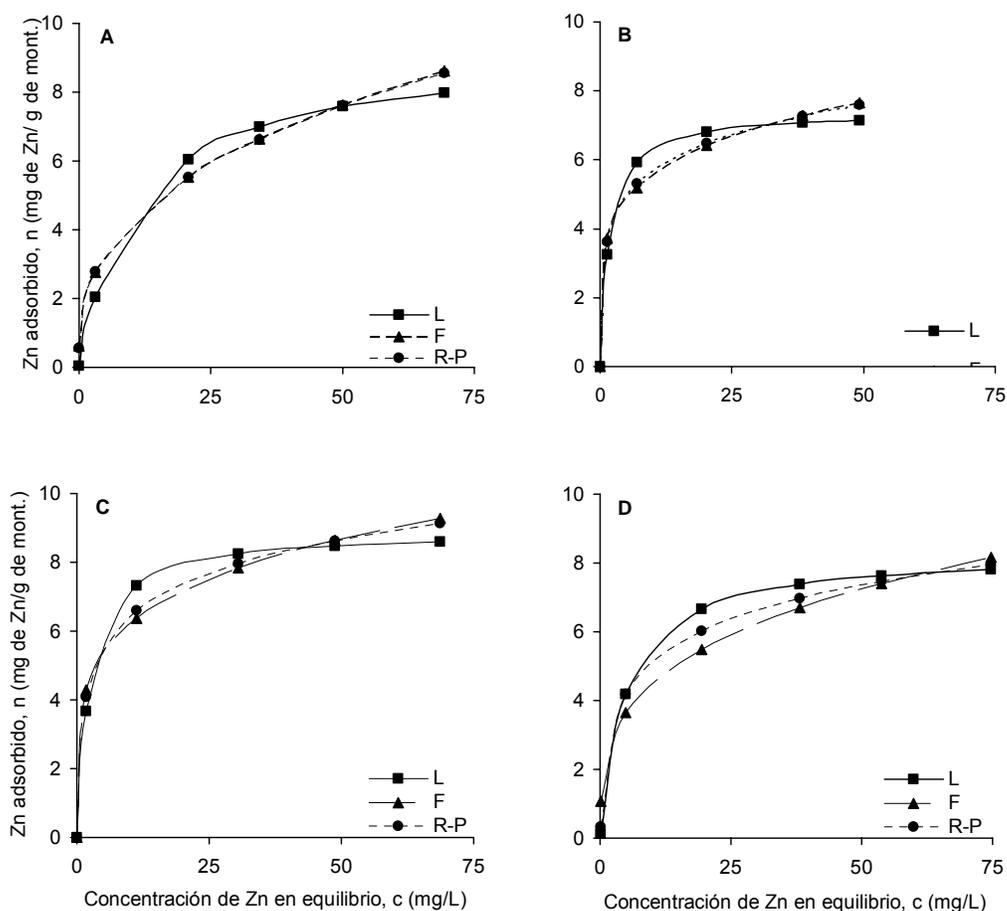


Figura 6.27. Comparación de las isotermas de adsorción de Zn por montmorillonita, a diferentes temperaturas: (A) 30 °C; (B) 25 °C; (C) 20°C; (D) 15 °C.

### 6.3.2. Adsorción de Cu a distintas temperaturas

Las cantidades máximas adsorbidas obtenidas para las distintas temperaturas fueron de 10.66 mg de Cu/g de montmorillonita para una concentración inicial ( $[Cu]_i$ ) de  $172.42 \pm 1.97$  mg/L a 30 °C, 10.57 mg de Cu/g de material para una  $[Cu]_i$  de  $164.40 \pm 0.85$  mg/L a 25 °C, 10.20 mg de Cu/g de arcilla para una  $[Cu]_i$  de  $171.02 \pm 1.53$  mg/L a 20 °C y 8.65 mg de Cu/g de montmorillonita para una  $[Cu]_i$  de  $156.00 \pm 0.28$  mg/L a 15 °C (Tabla 6.13 y 6.14).

Tabla 6.13. Cantidades adsorbidas de Cu (n, mg de Cu/g de montmorillonita) al aumentar la concentración del metal en solución y variar la temperatura (°C).

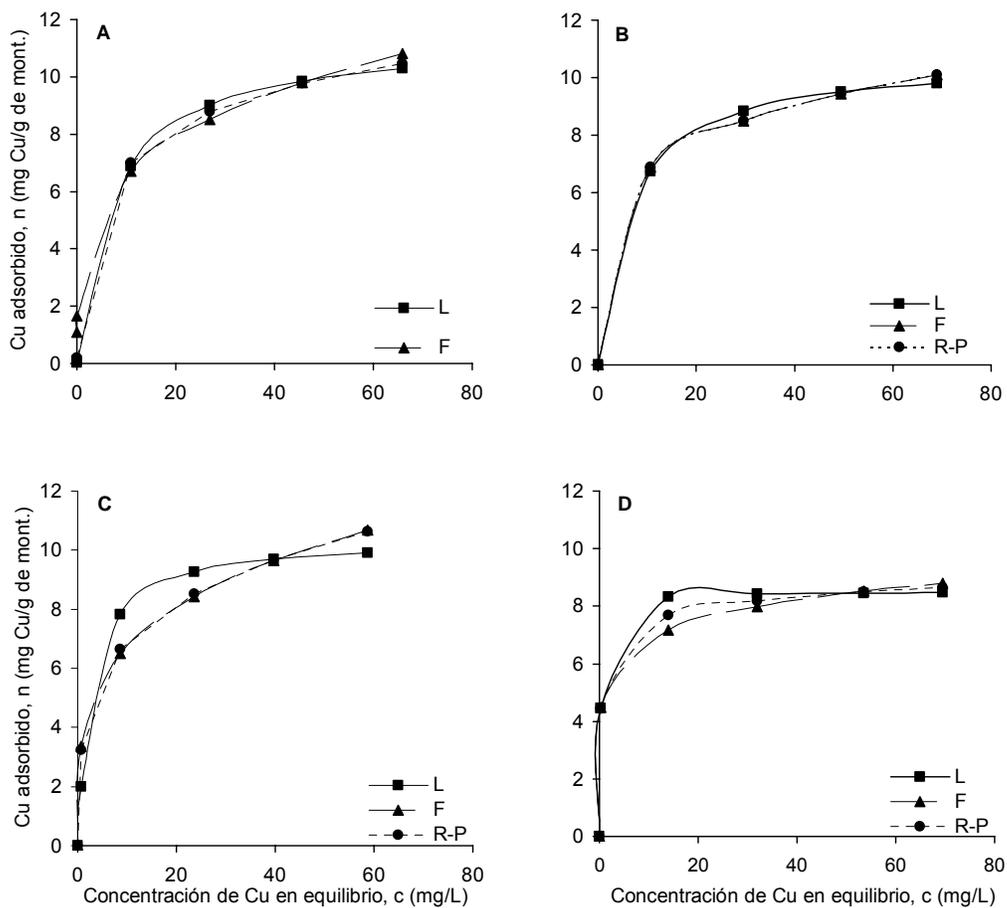
| Temperatura | Concentración inicial ([Cu] <sub>i</sub> , mg/L) |             |             |             |             |              |
|-------------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
|             | 1  | 2           | 3           | 4           | 5           | 6            |
| 30          | 0.40 ± 0.01                                      | 4.49 ± 0.11 | 6.92 ± 0.13 | 9.12 ± 0.28 | 9.35 ± 0.01 | 10.66 ± 0.19 |
| 25          | 0.31 ± 0.02                                      | 3.24 ± 0.08 | 6.61 ± 0.13 | 7.55 ± 0.07 | 9.75 ± 0.44 | 10.57 ± 0.01 |
| 20          | 0.73 ± 0.00                                      | 4.35 ± 0.05 | 6.91 ± 0.02 | 8.49 ± 0.12 | 9.30 ± 0.37 | 10.20 ± 0.22 |
| 15          | 0.37 ± 0.01                                      | 4.43 ± 0.11 | 6.22 ± 0.22 | 8.18 ± 0.37 | 8.52 ± 0.21 | 8.65 ± 0.25  |

Tabla 6.14. Concentraciones iniciales utilizadas para los experimentos de adsorción de Cu a distintas temperaturas (°C).

| [Cu] <sub>i</sub><br>(mg/L) | Temperaturas (°C) |               |               |               |
|-----------------------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|
|                             | 30                | 25            | 20            | 15            |
| Blanco                      | ≤ 0.03            | ≤ 0.03        | ≤ 0.03        | ≤ 0.03        |
| 1                           | 3.98 ± 0.11       | 3.08 ± 0.17   | 7.32 ± 0.02   | 3.72 ± 0.05   |
| 2                           | 44.92 ± 1.07      | 33.10 ± 0.59  | 43.54 ± 0.54  | 44.63 ± 0.13  |
| 3                           | 80.10 ± 1.58      | 74.82 ± 1.37  | 79.85 ± 0.30  | 76.14 ± 0.13  |
| 4                           | 118.03 ± 0.84     | 99.12 ± 0.84  | 114.53 ± 0.92 | 113.70 ± 2.15 |
| 5                           | 139.01 ± 1.64     | 137.19 ± 3.18 | 142.53 ± 3.15 | 138.65 ± 1.28 |
| 6                           | 172.42 ± 1.97     | 164.40 ± 0.85 | 171.02 ± 1.53 | 156.00 ± 0.28 |

Con respecto al pH, es importante destacar que no hubo variación significativa de éste en función de las temperaturas con respecto a las concentraciones iniciales  $5.06 \pm 0.01$  y posterior al tratamiento  $5.56 \pm 0.04$ , y que al momento de agregar la arcilla se observó una  $\Delta\text{pH}$  en promedio de 0.50.

En todas las temperaturas evaluadas, las isothermas propuestas presentaron coeficientes de determinación significativos, pudiéndose ajustar los datos experimentales obtenidos a las isothermas propuestas (Tabla 6.15 y Figura 6.28).



6.28. Comparación de las isothermas de adsorción de Cu por montmorillonita, a diferentes temperaturas: (A) 30 °C; (B) 25 °C; (C) 20 °C; (D) 15 °C.

Tabla 6.15. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cu en montmorillonita a distintas temperaturas (°C).

| Temperatura | Isotermas | M     | K      | B      | R <sup>2</sup> |
|-------------|-----------|-------|--------|--------|----------------|
| 30          | L         | 11.42 | 7.212  | ----   | 0.9916         |
|             | F         | ----  | 3.532  | 0.2672 | 0.9843         |
|             | RP        | 3.69  | 0.6116 | 0.8577 | 0.9929         |
| 25          | L         | 10.41 | 2.892  | ----   | 0.9536         |
|             | F         | ----  | 3.698  | 0.2607 | 0.9981         |
|             | RP        | 36.80 | 9.086  | 0.7619 | 0.9986         |
| 20          | L         | 10.71 | 6.312  | ----   | 0.9847         |
|             | F         | ----  | 4.221  | 0.206  | 0.9901         |
|             | RP        | 156.5 | 36.79  | 0.7956 | 0.9901         |
| 15          | L         | 8.508 | 0.3137 | ----   | 0.9955         |
|             | F         | ----  | 5.141  | 0.1269 | 0.9961         |
|             | RP        | 49.39 | 7.620  | 0.9311 | 0.9974         |

$M$  = capacidad máxima de adsorción;  $K$  = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

### 6.3.3. Adsorción de Cd a distintas temperaturas

Las cantidades máximas adsorbidas obtenidas para las distintas temperaturas fueron de 6.25 mg de Cd/g de montmorillonita para una concentración inicial ( $[Cd]_i$ ) de  $90.13 \pm 1.63$  mg/L a 30 °C, 6.16 mg de Cd/g de material para una  $[Cd]_i$  de  $107.85 \pm 1.48$  mg/L a 25 °C, 7.77 mg de Cd/g de arcilla para una  $[Cd]_i$  de  $94.40 \pm 1.13$  mg/L a 20 °C y 4.82 mg de Cd/g de montmorillonita para una  $[Cd]_i$  de  $84.43 \pm 0.50$  mg/L a 15 °C (Tabla 6.16 y 6.17).

Con respecto al pH, es importante destacar que no hubo variación significativa de este en función de las temperaturas con respecto a las concentraciones iniciales  $5.42 \pm 0.16$  y posterior al tratamiento  $6.45 \pm 0.22$ , y que al momento de agregar la arcilla se observó una  $\Delta pH$  en promedio de 1.03.

No existieron diferencias significativas en función de la variación de la temperatura y los valores experimentales se ajustaron a las tres isotermas propuestas (Figura 6.29 y Tabla 6.18).

Tabla 6.16. Concentraciones iniciales utilizadas para los experimentos de adsorción de Cd a distintas temperaturas (°C).

| [Cd] <sub>i</sub><br>(mg/L) | Temperaturas (°C) |               |               |              |
|-----------------------------|-------------------|---------------|---------------|--------------|
|                             | 30                | 25            | 20            | 15           |
| Blanco                      | ≤ 0.02            | ≤ 0.02        | ≤ 0.02        | ≤ 0.02       |
| 1                           | 1.98 ± 0.05       | 1.83 ± 0.09   | 2.35 ± 0.03   | 2.42 ± 0.06  |
| 2                           | 27.01 ± 0.92      | 22.27 ± 0.58  | 28.84 ± 0.14  | 28.95 ± 0.37 |
| 3                           | 52.13 ± 2.37      | 47.00 ± 0.28  | 55.50 ± 0.42  | 53.93 ± 0.55 |
| 4                           | 70.10 ± 0.26      | 64.05 ± 0.35  | 77.10 ± 0.99  | 75.20 ± 1.13 |
| 5                           | 90.13 ± 1.63      | 83.55 ± 1.06  | 94.40 ± 1.13  | 66.85 ± 0.07 |
| 6                           | 97.60 ± 1.13      | 107.85 ± 1.48 | 119.30 ± 1.41 | 84.43 ± 0.50 |

Tabla 6.17. Cantidades adsorbidas de Cd (n, mg de Cd/g de montmorillonita) al aumentar la concentración del metal en solución y variar la temperatura (°C).

| Temperatura | Concentración inicial ([Cd] <sub>i</sub> , mg/L) |        |        |        |        |        |
|-------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|
|             | 1  | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
| 30          | 0.19 ±   | 2.34 ± | 4.25 ± | 5.14 ± | 6.25 ± | 6.00 ± |
|             | 0.01   | 0.10   | 0.28   | 0.08   | 0.26   | 0.25   |
| 25          | 0.18 ±   | 1.88 ± | 2.48 ± | 4.35 ± | 5.36 ± | 6.16 ± |
|             | 0.01   | 0.32   | 0.07   | 0.04   | 0.77   | 0.28   |
| 20          | 0.22 ±   | 2.45 ± | 4.60 ± | 7.16 ± | 7.77 ± | 7.69 ± |
|             | 0.02   | 0.03   | 0.05   | 0.04   | 0.00   | 0.17   |
| 15          | 0.23 ±   | 2.42 ± | 4.14 ± | 5.08 ± | 4.19 ± | 4.82 ± |
|             | 0.00   | 0.08   | 0.04   | 0.05   | 0.01   | 0.15   |

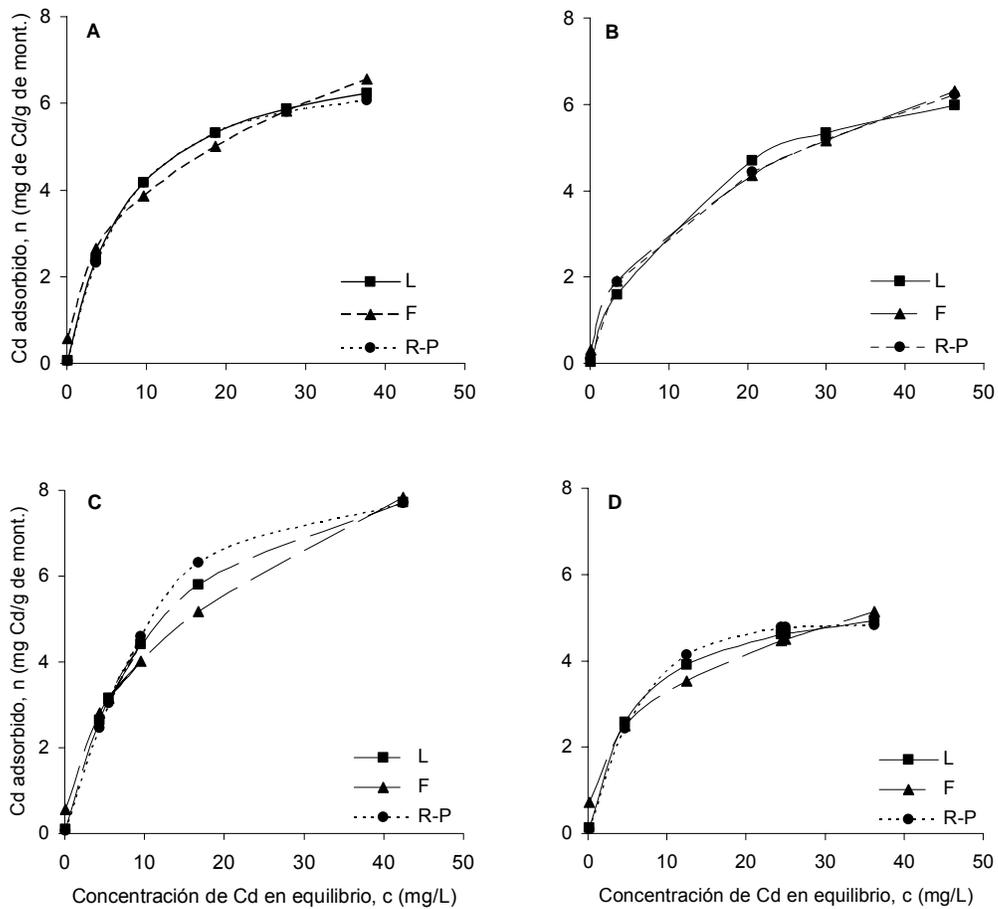


Figura 6.29. Comparación de las isotermas de adsorción de Cd por montmorillonita, a diferentes temperaturas: (A) 30 °C; (B) 25 °C; (C) 20°C; (D) 15 °C.

Tabla 6.18. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cd en montmorillonita a distintas temperaturas (°C).

| Temperatura | Isotermas | M      | K       | $\beta$ | R <sup>2</sup> |
|-------------|-----------|--------|---------|---------|----------------|
| 30          | L         | 7.494  | 7.639   | ----    | 0.9908         |
|             | F         | ----   | 1.61    | 0.3872  | 0.9671         |
|             | RP        | 0.8547 | 0.0802  | 1.092   | 0.9914         |
| 25          | L         | 7.669  | 13.05   | ----    | 0.9899         |
|             | F         | ----   | 1.086   | 0.4587  | 0.9967         |
|             | RP        | 2.145  | 1.322   | 0.6326  | 0.9983         |
| 20          | L         | 9.868  | 11.76   | ----    | 0.9971         |
|             | F         | ----   | 1.461   | 0.4481  | 0.9798         |
|             | RP        | 0.6244 | 0.01224 | 1.413   | 0.9993         |
| 15          | L         | 5.694  | 5.69    | ----    | 0.9924         |
|             | F         | ----   | 1.439   | 0.3547  | 0.9426         |
|             | RP        | 0.6636 | 0.0384  | 1.293   | 0.9985         |

$M$  = capacidad máxima de adsorción;  $K$  = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

#### 6.3.4. Adsorción de Pb a distintas temperaturas

Las cantidades máximas adsorbidas obtenidas para las distintas temperaturas fueron de 15.72 mg de Pb/g de montmorillonita para una concentración inicial ( $[Pb]_i$ ) de  $157.20 \pm 1.84$  mg/L a 30 °C , 15.26 mg de Pb/g de material para una  $[Pb]_i$  de  $153.93 \pm 1.16$  mg/L a 25 °C, 13.60 mg de Pb/g de arcilla para una  $[Pb]_i$  de  $136.60 \pm 4.10$  mg/L a 20 °C y 14.42 mg de Pb/g de montmorillonita para una  $[Pb]_i$  de  $150.55 \pm 0.35$  mg/L a 15 °C (Tabla 6.19 y 6.20).

Con respecto al pH, es importante destacar que se encontró un  $\Delta pH$  en promedio de 1.53 con un pH posterior al agregarle la arcilla de  $6.25 \pm 0.08$ .

Tabla 6.19. Concentraciones iniciales utilizadas para los experimentos de adsorción de Pb a distintas temperaturas (°C).

| [Pb] <sub>i</sub><br>(mg/L) | Temperaturas (°C) |               |               |               |
|-----------------------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|
|                             | 30                | 25            | 20            | 15            |
| Blanco                      | ≤ 0.1             | ≤ 0.1         | ≤ 0.1         | ≤ 0.1         |
| 1                           | 2.06 ± 0.11       | 2.21 ± 0.11   | 2.24 ± 0.28   | 1.79 ± 0.04   |
| 2                           | 44.25 ± 0.93      | 30.03 ± 0.85  | 36.47 ± 0.90  | 33.12 ± 0.08  |
| 3                           | 71.10 ± 0.76      | 59.72 ± 0.17  | 68.94 ± 0.54  | 69.42 ± 0.42  |
| 4                           | 111.10 ± 0.28     | 90.15 ± 0.21  | 102.95 ± 1.34 | 95.33 ± 0.91  |
| 5                           | 127.80 ± 0.26     | 113.65 ± 1.34 | 129.60 ± 0.42 | 126.67 ± 1.70 |
| 6                           | 157.20 ± 1.84     | 153.93 ± 1.16 | 136.60 ± 4.10 | 150.55 ± 0.35 |

Tabla 6.20. Cantidades adsorbidas de Pb (n, mg de Pb/g de montmorillonita) al aumentar la concentración del metal en solución y variar la temperatura (°C).

| Temperatura | Concentración inicial ([Pb] <sub>i</sub> , mg/L) |        |        |         |         |         |
|-------------|--|--------|--------|---------|---------|---------|
|             | 1  | 2      | 3      | 4       | 5       | 6       |
| 30          | 0.21±  | 4.42 ± | 7.11 ± | 11.11 ± | 12.78 ± | 15.72 ± |
|             | 0.01   | 0.10   | 0.28   | 0.08    | 0.26    | 0.25    |
| 25          | 0.22±  | 3.00 ± | 5.92 ± | 8.95 ±  | 11.24 ± | 15.26 ± |
|             | 0.01   | 0.32   | 0.07   | 0.04    | 0.77    | 0.28    |
| 20          | 0.22 ±   | 3.65 ± | 6.87 ± | 10.24 ± | 12.82 ± | 13.60 ± |
|             | 0.02   | 0.03   | 0.05   | 0.04    | 0.00    | 0.17    |
| 15          | 0.14 ±   | 3.26 ± | 6.45 ± | 9.06 ±  | 12.07 ± | 14.42 ± |
|             | 0.00   | 0.08   | 0.04   | 0.05    | 0.01    | 0.15    |

En todos los experimentos a las distintas temperaturas se pudo constatar que casi todo el Pb en solución era removido, por esa razón en la T de 30 °C no se pudo elaborar alguna isoterma, ya que no alcanzamos la capacidad máxima de adsorción de la arcilla para este metal y todo lo que agregamos a la solución fue removido. Los valores obtenidos experimentalmente no se pudieron ajustar a la isoterma de Redlich-Petersen, debido a que las condiciones experimentales hacen suponer que la superficie del adsorbente es homogénea. Las isotermas de

Langmiur y Freundlich pudieron ser empleadas para describir la adsorción que encontramos en este caso. A continuación aparecen los coeficientes de determinación, valores e isothermas obtenidos para el Pb (Figura 6.30 y Tabla 6.21).

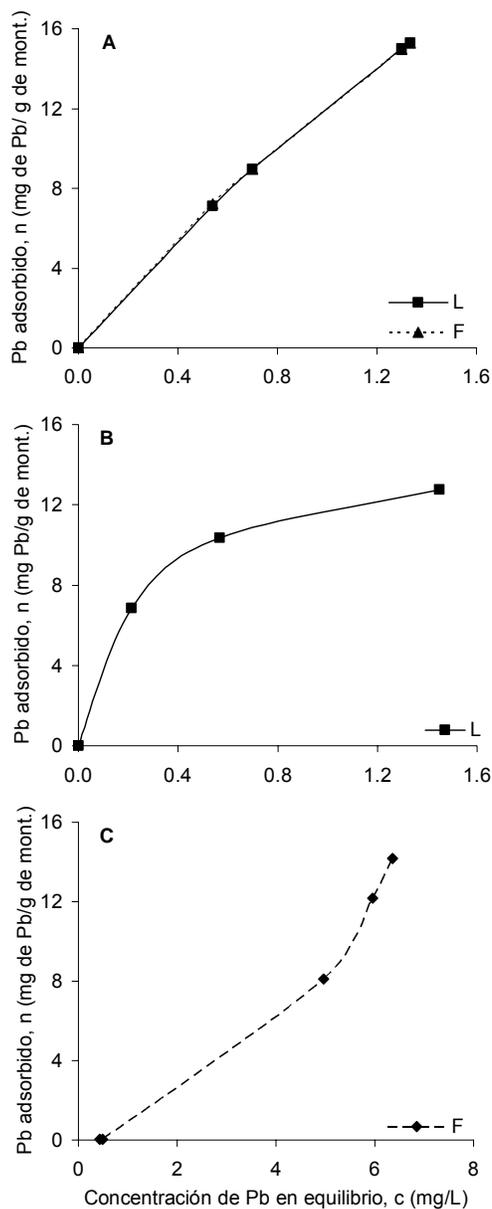


Figura 6.30. Comparación de las isothermas de adsorción de Pb por montmorillonita, a diferentes temperaturas: (A) 25 °C; (B) 20°C; (C) 15 °C.

Tabla 6.21. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Pb en montmorillonita a distintas temperaturas (°C).

| Temperatura | Isotermas | M     | K      | $\beta$ | R <sup>2</sup> |
|-------------|-----------|-------|--------|---------|----------------|
| 30          | L         | ----  | -----  | ----    | ----           |
|             | F         | ----  | -----  | ----    | ----           |
|             | RP        | ----  | -----  | ----    | ----           |
| 25          | L         | 70.44 | 4.809  | ----    | 0.9324         |
|             | F         | ----  | 12.04  | 0.8313  | 0.9324         |
|             | RP        | ----  | ----   | ----    | ----           |
| 20          | L         | 14.99 | 0.2535 | ----    | 0.9991         |
|             | F         | ----  | -----  | ----    | ----           |
|             | RP        | ----  | -----  | ----    | ----           |
| 15          | L         | ----  | -----  | ----    | ----           |
|             | F         | ----  | 0.2168 | 2.259   | 0.8949         |
|             | RP        | ----  | -----  | ----    | ----           |

M = capacidad máxima de adsorción; K = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

### **6.3.5. Adsorción de los cuatro metales en la mezcla a distintas temperaturas**

#### **Adsorción del Zn en la mezcla a distintas temperaturas**

La adsorción en comparación con la solución monometálica disminuyó en promedio 1/3, debido a los otros iones metálicos. Las cantidades máximas adsorbidas obtenidas para las distintas temperaturas fueron de  $2.92 \pm 0.02$ ,  $2.26 \pm 0.04$ ,  $3.42 \pm 0.11$  y  $6.10 \pm 0.09$  mg de Zn/g de montmorillonita a 30, 25, 20 y 15 °C, respectivamente, para una concentración inicial de aproximada de 100 mg Zn/L aproximadamente (Figura 6.31). De acuerdo al análisis estadístico, no se observó que existiesen diferencias significativas en la remoción del Zn de la solución con respecto al incremento en el gradiente térmico utilizado.

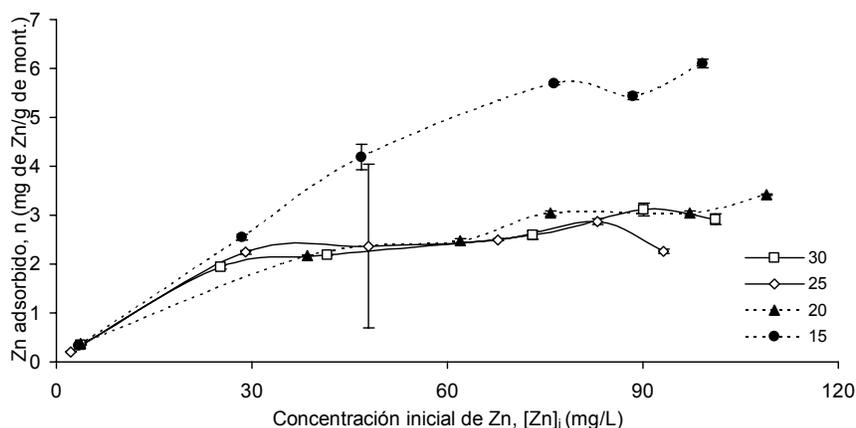


Figura 6.31. Cantidad de Zn adsorbido a diferentes temperaturas en la mezcla de los 4 metales.

Para el intervalo de temperaturas utilizadas en el experimento (15 a 30°C), las tres isotermas empleadas se ajustaron a los datos experimentales y presentaron coeficientes de determinación significativos (Tabla 6.22 y Figura 6.32).

Tabla 6.22. Isotermas de Langmuir (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Zn por montmorillonita a distintas temperaturas (°C) en la mezcla de los 4 metales.

| Temperatura | Isotermas | M     | K     | $\beta$ | R <sup>2</sup> |
|-------------|-----------|-------|-------|---------|----------------|
| 30          | L         | 2.986 | 3.663 | ----    | 0.9493         |
|             | F         | ----  | 0.979 | 0.2682  | 0.9276         |
|             | RP        | 1.89  | 1.130 | 0.8617  | 0.9706         |
| 25          | L         | 2.558 | 0.946 | ----    | 0.9539         |
|             | F         | ----  | 1.194 | 0.1976  | 0.8080         |
|             | RP        | 2.713 | 1.062 | 0.9997  | 0.9539         |
| 20          | L         | 3.866 | 14.65 | ----    | 0.9504         |
|             | F         | ----  | 0.925 | 0.2953  | 0.9583         |
|             | RP        | 176.2 | 190.3 | 0.7050  | 0.9583         |
| 15          | L         | 6.459 | 3.471 | ----    | 0.9741         |
|             | F         | ----  | 2.135 | 0.2926  | 0.9231         |
|             | RP        | 1.302 | 0.096 | 1.2010  | 0.9800         |

$M$  = capacidad máxima de adsorción;  $K$  = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

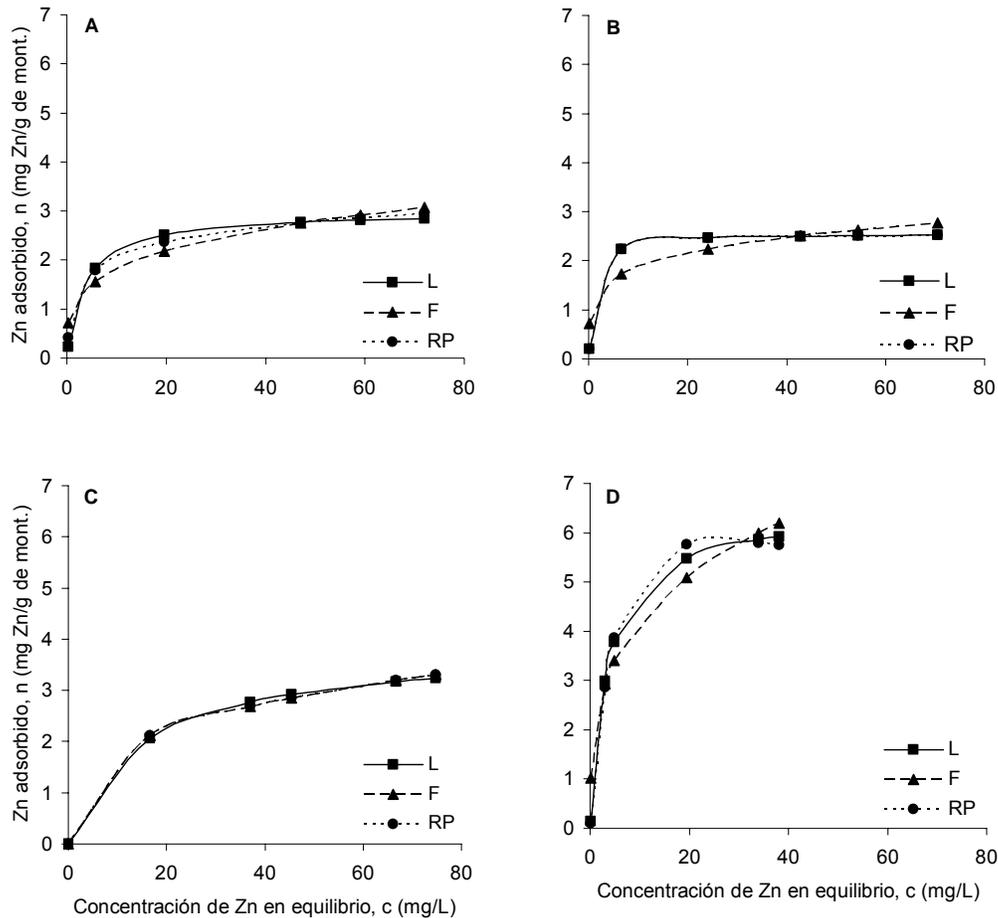


Figura 6.32. Comparación de las isotermas de adsorción de Zn por montmorillonita en la mezcla de los 4 metales, a diferentes temperaturas: (A) para T 30 °C; (B) para T 25 °C; (C) para T 20 °C; (D) para T 15 °C.

### **Adsorción del Cu en la mezcla a distintas temperaturas**

Las cantidades máximas adsorbidas obtenidas para las distintas temperaturas fueron de  $4.65 \pm 0.06$  mg de Cu/g de montmorillonita a 30 °C,  $4.84 \pm 0.00$  mg de Cu/g de material a 25 °C,  $5.58 \pm 0.03$  mg de Cu/g de arcilla a 20 °C y  $4.16 \pm 0.10$  mg de Cu/g de montmorillonita a 15 °C para una  $[Cu]_i$  de aproximadamente 76 mg/L (Figura 6.33). Reduciéndose la adsorción prácticamente a la mitad en comparación con los resultados obtenidos en la solución monometálica.

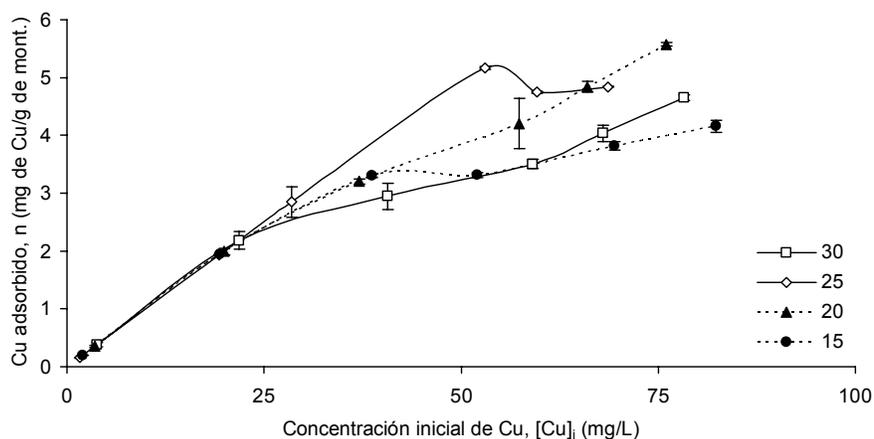


Figura 6.33. Cantidad de Cu adsorbido a diferentes temperaturas en la mezcla de los 4 metales.

En todas las temperaturas evaluadas, las isothermas propuestas presentaron coeficientes de determinación significativos, pudiéndose ajustar los datos experimentales obtenidos a las isothermas propuestas. Además de que no existieron diferencias entre las temperaturas evaluadas (Tabla 6.23 y Figura 6.34).

Tabla 6.23. Isothermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cu por montmorillonita a distintas temperaturas (°C) en la mezcla de los 4 metales.

| Temperatura | Isothermas | M                    | K                    | $\beta$ | $R^2$  |
|-------------|------------|----------------------|----------------------|---------|--------|
| 30          | L          | 6.107                | 13.34                | ----    | 0.9569 |
|             | F          | ----                 | 1.002                | 0.4252  | 0.9648 |
|             | RP         | 78.97                | 78.31                | 0.5761  | 0.9648 |
| 20          | L          | 6.559                | 5.840                | ----    | 0.959  |
|             | F          | ----                 | 1.632                | 0.3848  | 0.9695 |
|             | RP         | 295.8                | 180.7                | 0.6160  | 0.9695 |
| 15          | L          | 3.990                | 1.409                | ----    | 0.9696 |
|             | F          | ----                 | 2.579                | 0.1160  | 0.9800 |
|             | RP         | 1.03x10 <sup>7</sup> | 4.01x10 <sup>6</sup> | 0.8840  | 0.9800 |

$M$  = capacidad máxima de adsorción;  $K$  = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

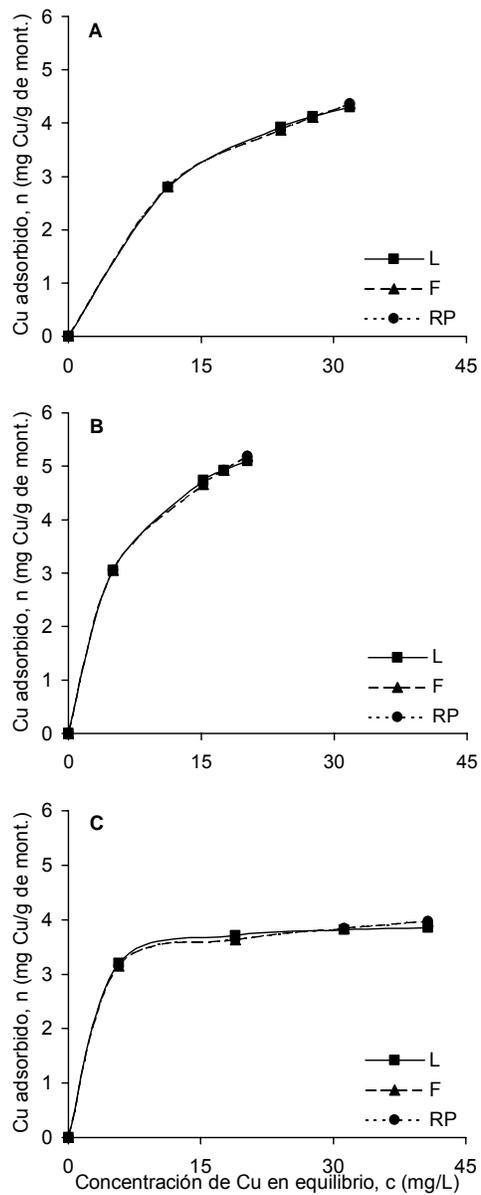


Figura 6.34. Comparación de isotermas de adsorción de Cu por montmorillonita a distintas temperaturas en la mezcla de los 4 metales: (A) 30 °C; (B) 20 °C; (C) 15 °C.

### **Adsorción del Cd en la mezcla a distintas temperaturas**

Las cantidades máximas adsorbidas obtenidas para las distintas temperaturas en la mezcla se redujeron aproximadamente  $\frac{1}{4}$  y fueron de  $1.70 \pm 0.04$  mg de Cd/g de montmorillonita para una concentración inicial ( $[Cd]_i$ ) de 73.23 mg/L a 30 °C,  $1.76 \pm 0.16$  mg de Cd/g de material para una  $[Cd]_i$  de 64.95 mg/L a 25 °C,  $1.72 \pm 0.08$  mg de Cd/g de arcilla para una  $[Cd]_i$  de 80.00 mg/L a 20 °C y  $1.45 \pm 0.08$  mg de Cd/g de montmorillonita para una  $[Cd]_i$  de  $58.37 \pm 0.50$  mg/L a 15 °C (Figura 6.35).

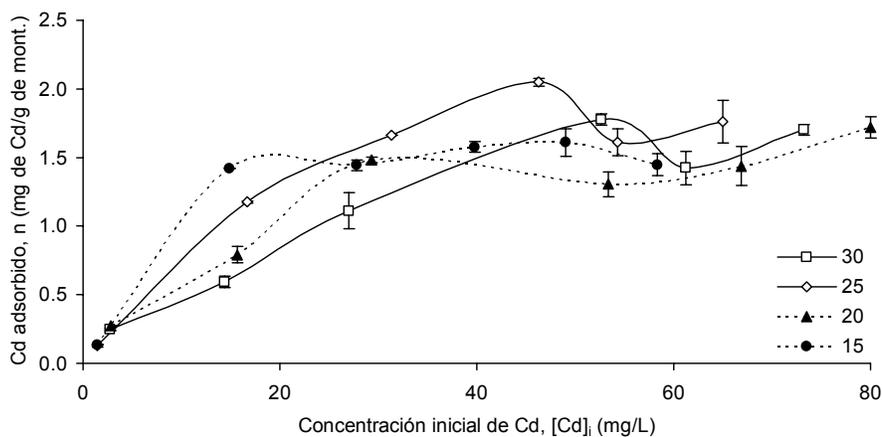


Figura. 6.35. Cantidad de Cd adsorbido a diferentes temperaturas en la mezcla de los 4 metales.

No existieron diferencias significativas en función de la variación de la temperatura y los valores experimentales se ajustaron a las tres isothermas propuestas (Figura 6.36 y Tabla 6.24).

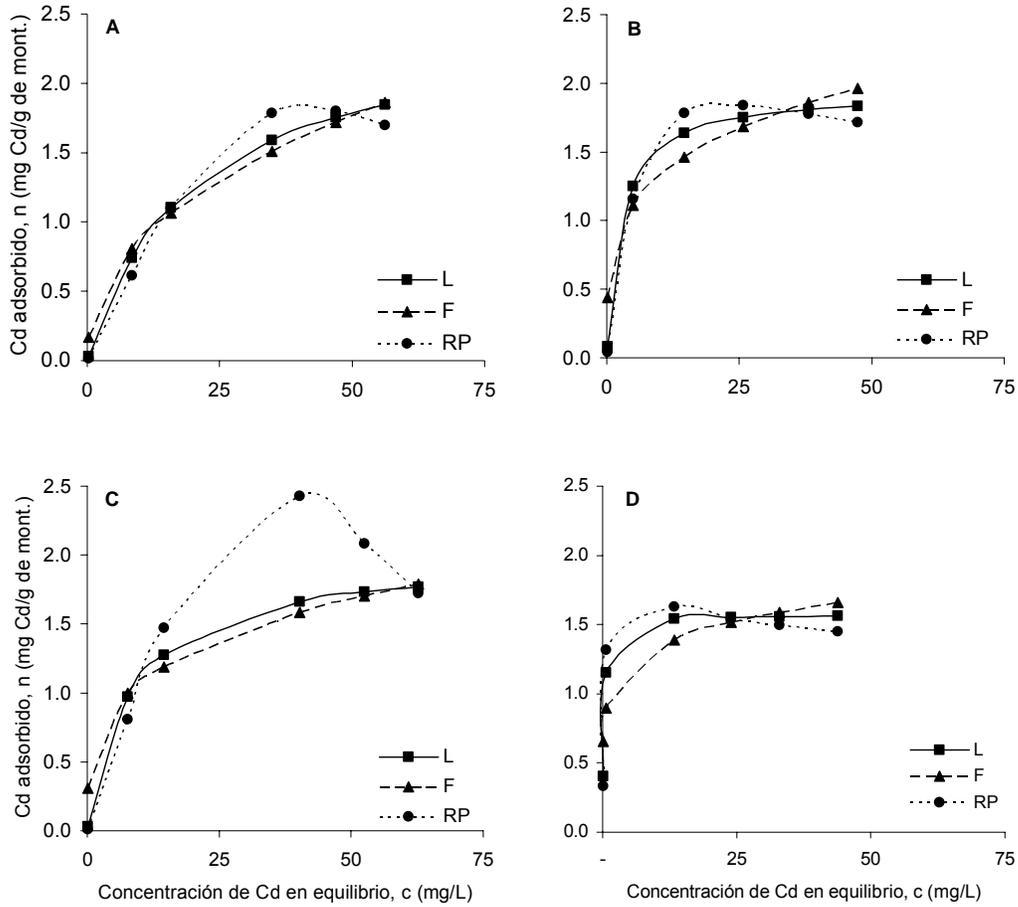


Figura 6.36. Comparación de las isotermas de adsorción de Cd por montmorillonita en la mezcla de los 4 metales a distintas temperaturas: (A) 30 °C; (B) 25 °C; (C) 20°C y (D) 15 °C.

Tabla 6.24. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Cd por montmorillonita a distintas temperaturas (°C) en la mezcla de los 4 metales.

| Temperatura | Isotermas | M      | K                     | $\beta$ | R <sup>2</sup> |
|-------------|-----------|--------|-----------------------|---------|----------------|
| 30          | L         | 2.511  | 20.670                | ----    | 0.9287         |
|             | F         | ----   | 0.315                 | 0.441   | 0.9135         |
|             | RP        | 0.0736 | 6.62x10 <sup>-5</sup> | 2.478   | 0.9697         |
| 25          | L         | 1.938  | 2.716                 | ----    | 0.9392         |
|             | F         | ----   | 0.745                 | 0.251   | 0.8372         |
|             | RP        | 0.328  | 0.048                 | 1.328   | 0.9595         |
| 20          | L         | 2.004  | 8.240                 | ----    | 0.8974         |
|             | F         | ----   | 0.5618                | 0.28    | 0.8972         |
|             | RP        | 0.105  | 1.08x10 <sup>-5</sup> | 3.013   | 0.9491         |
| 15          | L         | 1.570  | 0.2607                | ----    | 0.8942         |
|             | F         | ----   | 0.940                 | 0.150   | 0.6235         |
|             | RP        | 4.132  | 1.822                 | 1.116   | 0.9378         |

M = capacidad máxima de adsorción; K = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

#### **Adsorción de Pb en la mezcla a distintas temperaturas.**

Las cantidades máximas adsorbidas obtenidas para las distintas temperaturas fueron de  $5.17 \pm 0.08$  mg de Pb/g de montmorillonita para una concentración inicial ( $[Pb]_i$ ) de 88.50 mg/L a 30 °C ,  $5.77 \pm 0.03$  mg de Pb/g de material para una  $[Pb]_i$  de 78.00 mg/L a 25 °C,  $5.66 \pm 0.31$  mg de Pb/g de arcilla para una  $[Pb]_i$  de 91.72 mg/L a 20 °C y  $9.05 \pm 0.01$  mg de Pb/g de montmorillonita para una  $[Pb]_i$  de 95.33 mg/L a 15 °C (Figura 6.37). Estas disminuyeron 1/3 en comparación a lo observado de forma individual.

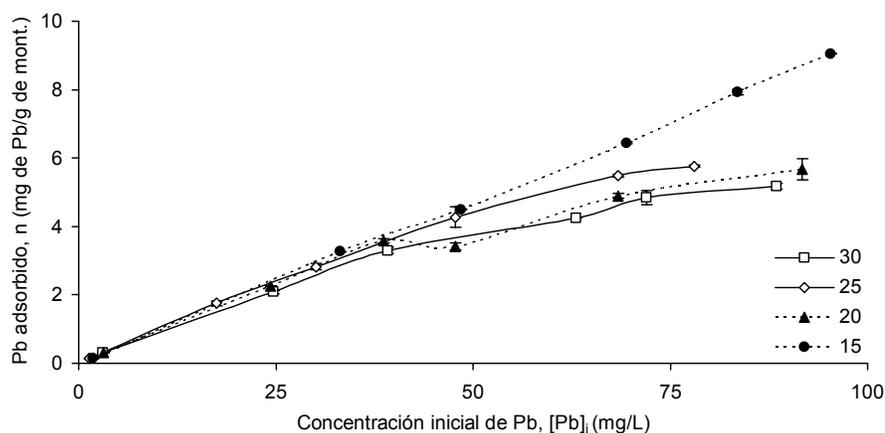


Figura 6.37. Cantidad de Pb adsorbido a diferentes temperaturas en la mezcla de los 4 metales.

No existieron diferencias significativas en función de la variación de la temperatura y los valores experimentales se ajustaron a las tres isotermas propuestas en los casos que aparecen a continuación (Tabla 6.25 y Figura 6.38).

Tabla 6.25. Isotermas de Langmiur (L), Freundlich (F) y Redlich-Petersen (RP) para la adsorción de Pb por montmorillonita a distintas temperaturas (°C) en la mezcla de los 4 metales.

| Temperatura | Isotermas | M                     | K                     | $\beta$ | R <sup>2</sup> |
|-------------|-----------|-----------------------|-----------------------|---------|----------------|
| 30          | L         | 5.925                 | 6.061                 | ----    | 0.9778         |
|             | F         | ----                  | 1.574                 | 0.3381  | 0.9692         |
|             | RP        | 1.041                 | 0.199                 | 0.9673  | 0.9779         |
| 25          | L         | 6.463                 | 2.483                 | ----    | 0.9988         |
|             | F         | ----                  | 2.561                 | 0.2802  | 0.9909         |
|             | RP        | -2.34x10 <sup>7</sup> | -9.13x10 <sup>6</sup> | 0.7198  | 0.9909         |
| 20          | L         | 5.782                 | 2.188                 | ----    | 0.9742         |
|             | F         | ----                  | 2.398                 | 0.2424  | 0.9664         |
|             | RP        | 3.118                 | 0.648                 | 0.9477  | 0.9748         |

M = capacidad máxima de adsorción; K = constante de equilibrio y  $\beta$  = grado de heterogeneidad.

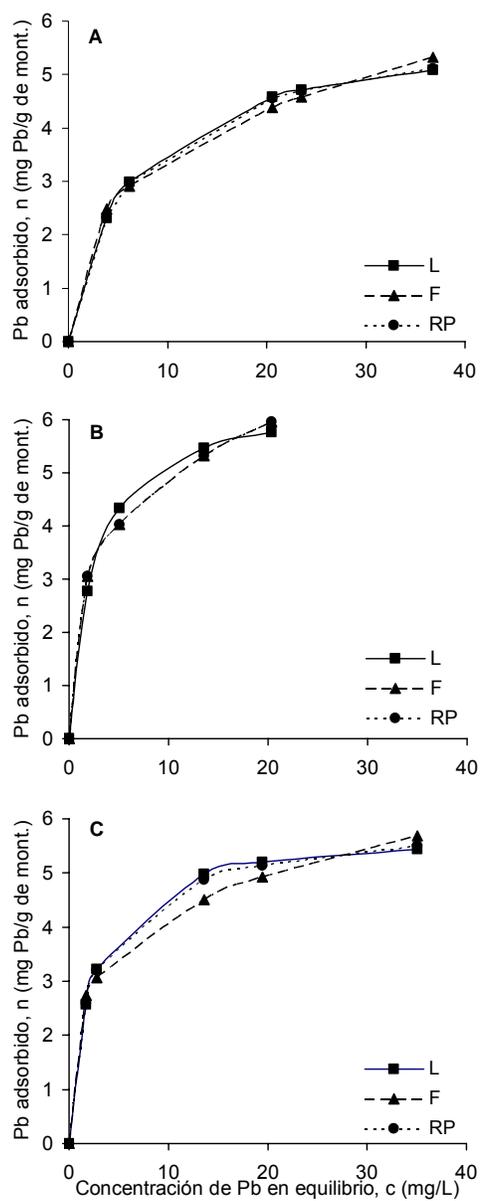


Figura 6.38. Comparación de las isotermas de adsorción de Pb por montmorillonita a distintas temperaturas en la mezcla de los 4 metales: (A) 30 °C; (B) 25°C; (C) 20 °C.

## **7. CONCLUSIONES**

1. La presencia e incremento de la concentración de sales en las soluciones experimentales provocó una disminución en la capacidad de adsorción de Zn, Cu, Cd y Pb, debido a la competencia de los cationes disueltos en el agua salada por los sitios de adsorción de la montmorillonita y el acomplejamiento de estos metales con los cloruros, carbonatos, hidróxidos y/o sulfatos.
2. La capacidad de adsorción de Cu y Pb a salinidades mayores de 12 y 18 respectivamente, no pudo ser evaluada. Esto debido a que al aumentar la salinidad se incrementó el pH de la solución por arriba de 6, lo que ocasionó que la mayor parte del metal se acomplejara y precipitara.
3. El proceso de adsorción de Zn por la montmorillonita con las condiciones de salinidad experimentadas fue satisfactoriamente ajustado a los modelos fisicoquímicos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Petersen, excepto para una salinidad de 42. Estos mismos modelos describieron la adsorción de Cu, Cd y Pb, sólo cuando las salinidades fueron bajas.
4. Aún cuando el efecto de la salinidad en la adsorción de los cuatro metales mezclados en una solución fue similar al efecto, cuando se experimentó con soluciones monometálicas, la adsorción de cada metal en la mezcla fue menor.
5. La capacidad de adsorción de Zn, Cu, Cd y Pb por la montmorillonita no varió significativamente al incrementar la temperatura de 15 a 30 °C, lo que se puede constatar al comparar las constantes de los modelos fisicoquímicos estudiados.

6. La variación de temperatura (15 a 30 °C) en los experimentos con solución polimetálica tampoco tuvo un efecto sobre el proceso de adsorción de los metales. Ajustándose los datos experimentales a los modelos propuestos.

## **8. BIBLIOGRAFÍA**

**Adamczyk, Z., 2002.** Adsorption of Particles: Theory. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Marcel Dekker, Inc. pp. 499-516.

**Altin, O., Önder Özbelge, H. y Dogu, T., 1998.** Use of General Purpose Adsorption Isotherms for Heavy Metal-Clay Mineral Interactions. Journal of Colloid and Interface Science, 198: pp. 130-140.

**Altin, O., Önder Özbelge, H. y Dogu, T., 1999.** Effects of pH in a Aqueous Medium on the Surface Area, Pore Size Distribution, Density and Porosity of Montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science, 217: pp. 19-27.

**APHA-AWWA-WPCF, 1989.** Standards methods for the examination of water and wastewater. Clesceri, L., Greenberg, A. and Trussell, R. (Eds.). pp. 3-1:3-2.

**Arvizu, M.D., 2004.** Geocronología de la acumulación de metales pesados en marismas de las lagunas Chiricahueto y Estero de Urías. Sinaloa. Tesis de Maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología-UNAM. 147 pp.

**Barrow, N.J., 2002.** Chemisorption. Encyclopedia of Soil Science. Marcel Dekker, Inc. pp. 148-151.

**Benjamín, M. y Leckie, J., 1981.** Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption: Environmental Science and Technology, V. 15. pp. 1050-1057.

**Calmano, W., Ahlf, A. y Förstner, U., 1988.** Study of metal sorption/desorption processes on competing sediments components with a multichamber device: Environmental Geology and Water Sciences. v. 11. pp. 77-84.

**Cearreta, A., Irabien, M.J., Leorri, E., Yusta, I., Croudace, I.W. y Cundy, A.B., 2000.** Recent anthropogenic impacts on the estuary, northern Spain: geochemical and microfaunal evidence. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 50. pp. 683-886.

**Celis, R., Hermosín, M.C. y Cornejo, J., 2000.** Heavy Metal Adsorption by Functionalized Clays. *Environmental Science Technology*, 34. pp. 4593-4599.

**Cerofolini, G., 2002.** Adsorption Kinetics. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. pp. 225-239.

**Cox, M., Rus-Romero, J. y Sheriff, T.S., 2001.** The application of montmorillonite clays impregnated with organic extractants for the removal of metals from aqueous solution, Part. I. The preparation of clays impregnated with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and their use for removal of copper (II). *Chemical Engineering Journal*, V. 84. pp. 107-113.

**Criscenti, L. y Sverjensky, D., 2002.** A Single-Site Model for Divalent Transition and Heavy Metal Adsorption over a Range of Metal Concentration. *Journal of Colloids and Interface Science* 253. Elsevier Science. pp. 329-352.

**Davies, J. y Leckie, J., 1978.** Effects of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides: *Environmental Science and Technology*, v. 12. pp. 1309-1315.

**Echeverría, J., Indurain, J., Churio, E. y Garrido, J., 2002.** Simultaneous effect of pH, Temperature, ionic strength and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 218 (2003), Elsevier. pp. 175-187.

**El-Batouti, M., Sadek, O.M., y Asad, F.F., 2003.** Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral. J. of Colloid and Interface Sci. Artículo en prensa. 5 pp.

**Falaras, P. y Lezou, F., 1998.** Electrochemical behavior of acid activated montmorillonite modified electrodes. J. of Electroanalytical Chemistry 455: pp. 169-179.

**Folk, R. y Ward M., 1957.** Brazos river bar: Study of the significance of grain size parameters. Journal Sedim. Petrol. 27(1): 3-26.

**Folk, R., 1974.** Petrology of sedimentary rocks. Hemphill Pub. Co., Austin. Texas. 151 pp.

**Förstner, U. y Wittmann, G., 1981.** Metal pollution in the aquatic environment. 2<sup>nd</sup> revised edition. New York, Springer-Verlag. 486 pp.

**Förstner, U., 1982<sub>a</sub>.** Accumulate phases for heavy metals in limnic sediments: Hydrobiologia, v. 91. pp. 269-284.

**Förstner, U., 1982<sub>b</sub>.** Chemicals forms of metal enrichment in recent sediments. in Amstutz. G. and others. eds., Ore Genesis, New York. Springer-Verlag. pp. 191-199.

**Förstner, U., Ahlf, A. y Calmano, W., 1989.** Study on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multichamber device: Combined effects of salinity and redox variation: Marine Geochemistry. v. 28. pp. 145-158.

**Fripiat, J.J., Cloos, P. y Poncelet, A., 1965.** Comparaison entre les propriétés d'échange de la montmorillonite et d'une résine vis-à-vis des cations alcalins et

alcalino-terreux. I. Réversibilité des processus. Bull. Soc. Chim. Fr. pp. 208-215.

**Gazsó, L.G., 2001.** Decay Microbial Processes in the Removal of Toxic Metals and Radionuclides from the Environment. Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine, 7 (3-4). pp. 178-185.

**Grim, R., 1968.** Clay mineralogy. 2<sup>nd</sup> edition. New York, McGraw-Hill. 596 pp.

**Helios-Rybicka, E., 1983.** Mineral Pollution, 14. pp. 57-63.

**Helmy, A.K., Ferreira, E.A. y Bussetti, S.G., 1999.** Surface Area Evaluation of Montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science, 210. pp. 167-171.

**Hirsch, D., Nir, S. y Banin. A., 1989.** Prediction of Cadmium Complexation in Solution and Adsorption on Montmorillonite. Soil Science Society American Journal, 53. pp. 716-721.

**Hirst, D., 1962.** The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 28. pp. 468-481.

**Horowitz, A., 1990.** The role of sediment trace element chemistry in water-quality monitoring and the need of standard analytical methods, In: Hall, J. and Glysson, D. eds.. Monitoring water in the 90's: meeting new challenges. ASTM STP 1102, Philadelphia. American Society for Testing and Materials.

**Horowitz, A. y Eldrick, K., 1987.** The relation of stream sediment surface grain size and composition to trace element chemistry. Applied Chemistry, v. 2. pp. 437-451.

**Huang, C.P. y Hao, O.J., 1989.** Removal of Some Heavy Metals by Mordenite. Environmental Technology Letters, 10. 863-74.

**Inel, O., Albayrak, F. y Askin, A., 1998.** Cu and Pb Adsorption on Some Bentonitic Clays. Turk J. Chem. 22 (1998), Tübitak. pp. 243-252.

**Kara, M., Yuzer, H., Sabah, E. y Celik, M.S., 2003.** Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. Water Research 37. Elsevier Science Ltd. pp. 224-232.

**Kinniburgh. G. D., Barker. A.J. y Whitfield. M., 1983.** J. Colloid Interface Science, 95. 370 pp.

**Loring, D.H. y Rantala, R.T.T., 1992.** Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Earth-Science Reviews, 32. pp. 235-283.

**Luoma, S.N y Bryan, G.W., 1978.** Trace Metal Bioavailability: Modelling Chemical and Biological Interactions of Sediments-bounds Zinc. Reprints of papers press at 176<sup>th</sup> Nat. Meet-ACS. Div. Environ. Chem., Miami Beach, Florida. pp. 413-414.

**Maes, A. y Cremers. A., 1975.** Cation-exchange hysteresis in montmorillonite: A pH-depent effect. Soil Science 119. pp. 198-202.

**McLeod, N., 2001.** Chemical immobilization of chromium wastes using modified smectite clays (E-clays). Environmental Geochemistry and Health, v. 23. pp. 273-279.

**Millero, F., 1996.** Composition of the Major Components of Seawater and Minor components of Seawater. In: Chemical Oceanography. CRC Press, Chapter 3. pp. 59-124.

**Mitchell, R., 1964.** Trace metals in soils, in Bear, F., ed., Chemistry of the soil. New York, Reinhold Publishing Corp. pp. 320-368.

**Morton, J.D., Semrau, J.D. y Hayes, K.F., 2001.** An X-ray Spectroscopy Study of the Structure and Reversibility of Copper adsorbed to Montmorillonite Clay. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 65. No. 16. pp. 2709-2722.

**Motulsky, H., 1997.** Graph Pad prism, version 2. San Diego, California, U.S.A. 385 pp.

**NRC-CNRC (National Research Council Canada – Conseil National de Recherches Canada), 1996.** BCSS-1: Marine Sediments Reference Materials. Institute for National Measurement Standards, Canada.

**NOM-001-SEMARNAT-1996.** Norma Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaria de Medio Ambiente. Recursos Naturales y Pesca. Diario Oficial de la Federación. 30 de abril de 1997.

**Oakley, S., Williamson, K. y Nelson, P., 1980.** The geochemical partitioning and bioavailability of trace metals in marine sediments: Project completion report. OWRR project No. A-044-ORE-WF3, October 1, 1977 - September 31, 1979, Oregon State University, Corvallis, Oregon. 84 pp.

**Oakley, S., Williamson, K. y Nelson, P., 1981.** Model of trace metal partitioning in marine sediments: Environmental Science and Technology, v.15. pp. 474-480.

**Páez-Osuna, 1996.** Fuentes de metales en la zona costera marina. pp. 297-308. En Botello, A.V., Rojas-Galaviz, J.L., Benítez, J.A., Zarate-Lomelí (Eds.). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie Científica. 5. 666 pp.

**Pagnanelli, F., Petrangeli Papini, M., Toro, L., Trifoni, M. y Veglio, F., 2000.** Biosorption of Metal Ions on *Arthrobacter sp.*: Biomass Characterization and Biosorption Modelling. Environmental Science and Technology, vol. 34, No. 13. pp. 2773-2778.

**Papelis, L.P. y Hayes, K.F., 1996.** Distinguishing between Interlayer and External Sorption Site of Clay Minerals using X-ray absorption Spectroscopy. Colloid Surface 107. pp. 89-96.

**Pivovarov, P., 2003.** Physico-Chemical Modeling of Heavy Metals (Cd, Zn, Cu) in Natural Environments. Encyclopedia of Surface and Colloids Science. Marcel Dekker, Inc. pp. 1-27.

**Rey-Herrera, R., 2003.** Concentración y distribución de plomo y plata en sólidos suspendidos y fauna asociada al emisor de aguas residuales de la ciudad y puerto de Mazatlán, Sinaloa. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico del Mar en Mazatlán. 85 pp.

**Rosales-Hoz, L., 1979.** Manual de laboratorio de oceanografía química. Determinación de salinidad por medio de método de Knudsen. PNUD-UNESCO proyecto 77/010. Centro de Ciencias del Mar y Limnología. UNAM. pp. 9-17.

**Quer-Brossa, S., 1983.** Toxicología Industrial. Salvat Editores. S.A. 281 pp.

**Salomons, W. y Förstner, U., 1984.** Metals in the hydrocycle. New York, Springer-Verlag. 349 pp.

**Shepard, F., 1973.** Submarine geology. Harper and Row, New York. 517 pp.

**Strickland, J.D.H. y Parsons, T.R., 1972.** A practical handbook of seawater analysis. Determination of salinity by titration (low precision). Fisheries Research Board of Canada (Bulletin 167). pp. 17-20.

**Sikalidis, C.A., Alexiades, C.A. y Misaelides, P., 1989.** Adsorption of uranium and thorium from aqueous solutions by the clay minerals montmorillonite and vermiculite. Toxicological and Environmental Chemistry 20-21. pp. 175-180.

**Stumm, W. y Morgan, J.J., 1996.** Speciation in Fresh Waters and Seawater Speciation (Section 6.7 and Section 6.8). Chapter 6, Metals Ions in Aqueous Solution: Aspects of Coordination Chemistry. Aquatic Chemistry, Third Edition, Jon Wiley & Sons, Inc. pp. 289-311.

**Swallow, K. y Morel, F., 1980.** Adsorption of trace metals by hydrous ferric oxides in seawater: Environmental Protection Agency Report No. EPA 600/3-80-011. Environmental Research Laboratory, Narragansett, R.I. 52 pp.

**Undabeytia, T., Nir, S., Rytwo, G., Morillo, E. y Maqueda, C., 1998.** Modeling adsorption-desorption processes of Cd on montmorillonite. Clay and Clay minerals, v. 46. No.4. pp. 423-428.

**UNESCO, 1975.** Manual of Methods in Aquatic Environment Research. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 238 pp.

**Volesky, B., 1990.** Removal and Recovery of Heavy Metals Biosorption. En: Volesky, B. (ed.) Biosorption of Heavy Metals. CRC Pres, Inc. pp. 7-43.

**Vuceta, J. y Morgan, J., 1978.** Chemical modelling of trace metals in fresh waters: role of complexation and adsorption: Environmental Science and Technology, v. 12. pp. 1302-1309.

**Weiss, Z., Klika, Z., Capková, P., Janeba, D. y Kozubová, S., 1998.** Sodium-cadmium and sodium-zinc exchangeability in montmorillonite. Phys. Chem. Minerals 25. pp. 534-540.

**Whitfield, M. y Turner, D.R., 1987.** The Role of Particles in the Composition of Seawater, In Aquatic Surface Chemistry. Stumm. Ed.; John Wiley & Sons, Inc., New York. pp. 457-493.

**Wittman, G.T.W. y Förstner, U., 1975.** Metal enrichment of sediments in inland waters the hartbeesport dam. Water SA, 1. pp. 76-82.

**Yong, N.R., Mohammed, O.M.A. y Warketin, P.B., 1992.** "Principles of contaminant Transports in Soils". Elsevier, London. 1992.

**Zachara, J.M., Smith. S., McKinley, J.P. y Resch, J.T., 1993.** Cadmium Sorption on Specimen and Soil Smectites in Sodium and Calcium Electrolytes. Soil Science American Society Journal 57. pp. 1491-1505.

**Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R. y Shanks, D.E., 1990.** Removal of heavy metal and other cations from wastewater using zeolites. Separat. Sci. Technol. 25 (13–15). pp. 1555–1569.

**Zhang, P., Brady, P.V., Arthur, S., Zhou, W., Sawyer, D. y Herserberg, D., 2001.** Adsorption of barium (II) on montmorillonita: An EXAFS study. *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects* 190. pp. 239-249.

**Zwolsman, J.J.G., Berger, G.W. y Van Eck, G.T.M., 1993.** Sediment accumulation rates, historical input, postdepositional mobility and retention of major elements and trace metals in salt marsh sediments of the Scheldt estuary. SW Netherlands. *Marine Chemistry*, 44. pp. 73-94.

**Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M. y Berger, G.W., 1996.** Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt estuary. south-west Netherlands. *Estuarine. Coastal and Shelf Science*, 43. pp. 55-79.

### **Anexo 1. Pruebas estadísticas.**

Anexo 1.1. Valores de p del análisis no paramétrico de Kruskal-Wallis, realizado a las concentraciones iniciales de los experimentos de adsorción de manera individual de los 4 metales a distintas salinidades (Los efectos son significativos a una  $p < 0.05$ ).

#### Concentraciones iniciales de Zn

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.749 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.749 | 1.000 |       |       |       |       |       |
| 18        | 1.000 | 0.631 | 0.631 |       |       |       |       |
| 24        | 0.873 | 0.631 | 0.631 | 1.000 |       |       |       |
| 30        | 0.749 | 0.423 | 0.522 | 0.873 | 0.631 |       |       |
| 36        | 0.423 | 0.337 | 0.337 | 0.631 | 0.631 | 0.749 |       |
| 42        | 0.423 | 0.262 | 0.337 | 0.423 | 0.423 | 0.522 | 0.631 |

#### Concentraciones iniciales de Cu

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.749 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.631 | 0.631 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.631 | 0.631 | 0.631 |       |       |       |       |
| 24        | 0.522 | 0.631 | 0.631 | 0.631 |       |       |       |
| 30        | 0.337 | 0.423 | 0.631 | 0.631 | 0.689 |       |       |
| 36        | 0.200 | 0.262 | 0.337 | 0.522 | 0.689 | 0.689 |       |
| 42        | 0.200 | 0.230 | 0.337 | 0.423 | 0.749 | 0.749 | 0.749 |

#### Concentraciones iniciales de Cd

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.631 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.631 | 0.873 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.631 | 1.000 | 1.000 |       |       |       |       |
| 24        | 0.631 | 1.000 | 0.873 | 0.749 |       |       |       |
| 30        | 0.631 | 1.000 | 0.873 | 0.873 | 0.873 |       |       |
| 36        | 0.631 | 0.873 | 0.873 | 0.749 | 0.749 | 0.749 |       |
| 42        | 0.631 | 0.873 | 0.749 | 0.749 | 0.749 | 0.749 | 1.000 |

Concentraciones iniciales de Pb

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>6</b>  | 0.150 |       |       |       |       |       |       |
| <b>12</b> | 0.150 | 0.873 |       |       |       |       |       |
| <b>18</b> | 0.078 | 0.749 | 0.631 |       |       |       |       |
| <b>24</b> | 0.078 | 0.423 | 0.337 | 0.522 |       |       |       |
| <b>30</b> | 0.055 | 0.150 | 0.109 | 0.631 | 1.000 |       |       |
| <b>36</b> | 0.037 | 0.109 | 0.078 | 0.150 | 0.378 | 0.423 |       |
| <b>42</b> | 0.031 | 0.037 | 0.078 | 0.262 | 0.522 | 0.423 | 0.873 |

Anexo 1.2. Valores de  $p$  del análisis no paramétrico de Kruskal-Wallis realizado a los experimentos de adsorción de los 4 metales de manera individual, a distintas salinidades (Los efectos son significativos a una  $p < 0.05$ ).

#### Adsorción de Zn

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.109 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.109 | 0.810 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.055 | 0.173 | 0.200 |       |       |       |       |
| 24        | 0.055 | 0.262 | 0.262 | 0.873 |       |       |       |
| 30        | 0.055 | 0.109 | 0.078 | 0.150 | 0.200 |       |       |
| 36        | 0.055 | 0.037 | 0.037 | 0.055 | 0.045 | 0.109 |       |
| 42        | 0.055 | 0.037 | 0.037 | 0.045 | 0.037 | 0.037 | 0.631 |

#### Adsorción de Cu

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.262 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.631 | 0.936 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.873 | 0.522 | 1.000 |       |       |       |       |
| 24        | 0.873 | 0.522 | 1.000 | 0.936 |       |       |       |
| 30        | 0.749 | 0.749 | 0.873 | 0.810 | 0.689 |       |       |
| 36        | 0.423 | 0.873 | 0.631 | 0.575 | 0.575 | 0.575 |       |
| 42        | 0.423 | 0.749 | 0.689 | 0.631 | 0.631 | 0.631 | 0.873 |

#### Adsorción de Cd

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.037 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.025 | 0.337 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.016 | 0.337 | 0.749 |       |       |       |       |
| 24        | 0.016 | 0.262 | 0.471 | 0.873 |       |       |       |
| 30        | 0.010 | 0.055 | 0.078 | 0.109 | 0.230 |       |       |
| 36        | 0.008 | 0.010 | 0.055 | 0.262 | 0.522 | 0.337 |       |
| 42        | 0.006 | 0.010 | 0.025 | 0.078 | 0.109 | 0.873 | 0.230 |

#### Adsorción de Pb

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.109 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.150 | 0.873 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.078 | 0.631 | 0.337 |       |       |       |       |
| 24        | 0.037 | 0.109 | 0.230 | 0.631 |       |       |       |
| 30        | 0.016 | 0.025 | 0.078 | 0.150 | 0.423 |       |       |
| 36        | 0.010 | 0.010 | 0.016 | 0.055 | 0.093 | 0.230 |       |
| 42        | 0.010 | 0.008 | 0.016 | 0.037 | 0.109 | 0.200 | 0.873 |

Anexo 1.3. Valores de  $p$  del análisis no paramétrico de Kruskal-Wallis, realizado a las concentraciones iniciales de la mezcla de los 4 metales, a distintas salinidades (Los efectos son significativos a una  $p < 0.05$ ).

Concentraciones iniciales de Zn

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.555 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.701 | 0.020 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.817 | 0.590 | 0.817 |       |       |       |       |
| 24        | 0.878 | 0.590 | 0.626 | 0.701 |       |       |       |
| 30        | 0.939 | 0.457 | 0.489 | 0.817 | 0.878 |       |       |
| 36        | 0.740 | 0.590 | 0.590 | 0.739 | 0.817 | 0.817 |       |
| 42        | 0.626 | 0.369 | 0.457 | 0.590 | 0.626 | 0.663 | 0.555 |

Concentraciones iniciales de Cu

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.286 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.058 | 0.168 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.032 | 0.036 | 0.485 |       |       |       |       |
| 24        | 0.006 | 0.040 | 0.081 | 0.337 |       |       |       |
| 30        | 0.001 | 0.017 | 0.054 | 0.190 | 0.581 |       |       |
| 36        | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.013 | 0.046 | 0.105 |       |
| 42        | 0.000 | 0.000 | 0.007 | 0.001 | 0.012 | 0.009 | 0.190 |

Concentraciones iniciales de Cd

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.522 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.663 | 0.778 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.590 | 0.898 | 0.939 |       |       |       |       |
| 24        | 0.836 | 0.489 | 0.800 | 0.782 |       |       |       |
| 30        | 0.703 | 0.849 | 0.913 | 0.913 | 0.884 |       |       |
| 36        | 0.918 | 0.858 | 0.837 | 0.858 | 0.836 | 0.957 |       |
| 42        | 0.903 | 0.884 | 0.884 | 0.884 | 0.81  | 0.837 | 0.734 |

Concentraciones iniciales de Pb

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.214 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.147 | 0.778 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.447 | 0.369 | 0.317 |       |       |       |       |
| 24        | 0.803 | 0.214 | 0.240 | 0.662 |       |       |       |
| 30        | 0.786 | 0.249 | 0.343 | 0.590 | 0.908 |       |       |
| 36        | 0.645 | 0.457 | 0.343 | 0.898 | 0.565 | 0.608 |       |
| 42        | 0.445 | 0.698 | 0.467 | 0.846 | 0.513 | 0.528 | 0.560 |

Anexo 1.4. Valores de  $p$  del análisis no paramétrico de Kruskal-Wallis realizado a los experimentos de adsorción en la mezcla de los 4 metales a distintas salinidades (Los efectos son significativos a una  $p < 0.05$ ).

#### Adsorción de Zn

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.010 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.007 | 0.022 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.008 | 0.130 | 0.293 |       |       |       |       |
| 24        | 0.004 | 0.048 | 0.174 | 0.939 |       |       |       |
| 30        | 0.007 | 0.343 | 0.980 | 0.317 | 0.369 |       |       |
| 36        | 0.01  | 0.054 | 0.369 | 0.858 | 0.701 | 0.427 |       |
| 42        | 0.001 | 0.008 | 0.020 | 0.174 | 0.270 | 0.038 | 0.096 |

#### Adsorción de Cu

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.109 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.01  | 0.15  |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.01  | 0.03  | 0.66  |       |       |       |       |
| 24        | 0.01  | 0.07  | 0.41  | 0.541 |       |       |       |
| 30        | 0.01  | 0.17  | 0.41  | 0.793 | 0.927 |       |       |
| 36        | 0.00  | 0.001 | 0.007 | 0.089 | 0.360 | 0.430 |       |
| 42        | 0.000 | 0.001 | 0.030 | 0.206 | 0.403 | 0.382 | 0.836 |

#### Adsorción de Cd

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.001 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.000 | 0.701 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.000 | 0.151 | 0.144 |       |       |       |       |
| 24        | 0.000 | 0.086 | 0.279 | 0.963 |       |       |       |
| 30        | 0.000 | 0.064 | 0.103 | 0.221 | 0.526 |       |       |
| 36        | 0.000 | 0.317 | 0.317 | 0.980 | 0.872 | 0.399 |       |
| 42        | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.006 | 0.010 | 0.198 | 0.023 |

#### Adsorción de Pb

| Salinidad | 0     | 6     | 12    | 18    | 24    | 30    | 36    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6         | 0.000 |       |       |       |       |       |       |
| 12        | 0.000 | 0.739 |       |       |       |       |       |
| 18        | 0.005 | 0.238 | 0.427 |       |       |       |       |
| 24        | 0.015 | 0.011 | 0.053 | 0.191 | 24    |       |       |
| 30        | 0.075 | 0.017 | 0.086 | 0.222 | 0.800 |       |       |
| 36        | 0.001 | 0.209 | 0.898 | 0.555 | 0.040 | 0.130 |       |
| 42        | 0.000 | 1.000 | 0.662 | 0.332 | 0.016 | 0.052 | 0.254 |

Anexo 1.5. Valores de  $p$  del análisis de varianza de una vía para determinar diferencias en la adsorción de los metales a diferentes temperaturas (Los efectos son significativos a una  $p < 0.05$ ).

| Metal | Solución     | Solución     |
|-------|--------------|--------------|
|       | Monometálica | Polimetálica |
| Zn    | 0.781        | 0.181        |
| Cu    | 0.401        | 0.860        |
| Cd    | 0.577        | 0.739        |
| Pb    | 0.521        | 0.630        |

Según la prueba de Tukey DSH (Diferencia Significativa Honesta), no existen diferencias significativas entre temperaturas, para la adsorción de los metales por la montmorillonita de manera individual o en la mezcla de ellos.