



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**APLICACIÓN DE LODOS DE UNA PLANTA
POTABILIZADORA EN LA PRODUCCIÓN DE ZEOLITAS
SINTETIZADAS PARA LA REMOCIÓN DE METALES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

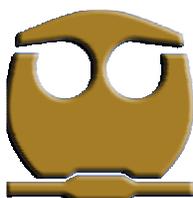
PRESENTA:

YESSICA JENNIFER SÁNCHEZ SALGADO

MÉXICO, D.F.

AÑO

2010





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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: JESUS TORRES MERINO
VOCAL: ALFONSO DURAN MORENO
SECRETARIO: ROSA MARIA RAMÍREZ ZAMORA
1er. SUPLENTE: JOSE AGUSTIN GARCIA REYNOSO
2° SUPLENTE: GEORGINA FERNANDEZ VILLAGOMEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora

SUSTENTANTE:

Yessica Jennifer Sánchez Salgado

Dedicatorias

Toda una vida de estudios y pensar que este trabajo representa el fin de una gran etapa, en la cual muchas personas han apoyado de diferentes maneras con su comprensión, compañía, cariño, paciencia, consejos, etc. En mi camino eh tenido tropiezos de los cuales me eh levantado, no sin la ayuda de las personas que me quieren.

A Dios le quiero dedicar este trabajo porque de su mano camine, y me dio la fortaleza para seguir adelante en todos los obstáculos que se presentaron.

A mis padres Alfredo y Salvia por su enorme apoyo que siempre me brindan, por sus sabios consejos, por su confianza, paciencia, compañía, dinero y por supuesto y lo más importante su amor que me hace salir adelante y enfrentarme a nuevos retos.

A mis hermanas Mónica y Andrea por el apoyo moral y espiritual que han sabido brindarme. Por su amor, paciencia y compañía en mis desvelos, porque siempre han estado a mi lado en los momentos malos y buenos, gracias pequeñas.

A mis abuelitos y abuelitas, que siempre han creído en mi, porque me han apoyado en momentos difíciles y han sabido orientarme. A mis tíos y tías, y toda la familia, por su cariño, ayuda y ánimo para poder concluir esta importante etapa de mi vida.

Y por supuesto no puede faltar mi novio Oscar quien es parte importante de mi vida le agradezco enormemente por su ayuda, comprensión, compañía, paciencia y sobretodo amor que me ha brindado, porque me dan una gran fortaleza personal que me hacen seguir adelante.

A mis amigos y amigas Chepis, Margarita, Blasito, Geovani, Miguelito, José Miguel, Daniel, Lalito, Myriam, Lupita, Elvira, Cecy, Gaby, Ana Rosa, Bety, Lizbeth, Paquito, Itzelita, Caro, Yeli, Irene y Shaggy que han ido a mi lado, porque me han acompañado en las buenas y en las malas, en las fiestas y en mis tareas, los quiero mucho. Por último y en especial a Rocío por su hermosa amistad incondicional que me ha brindado, por su compañía en mis momentos de debilidad, por sus palabras de aliento y consejos, por todos los momentos de felicidad, alegrías y risas que hemos compartido, gracias amigas.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y Facultad de Química por brindarme la oportunidad de realizar una excelente formación académica en este espacio tan reconocido mundialmente.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM por las facilidades y apoyo que me dieron para la realización de esta tesis.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por el apoyo brindado y consejos sabios que me ayudaron a salir adelante, por aceptarme en su equipo de trabajo y dirigir mi tesis, gracias.

A Fabricio Espejel Ayala por todo su apoyo académico.

A la Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández por darme la oportunidad de aprender cosas nuevas y ser parte importante en mi formación académica. A mis amigas Olivia Cruz, Nora Cisneros y Alejandra Aguayo mil gracias por todos los momentos que compartimos.

Agradezco enormemente a los compañeros de Instituto por el apoyo y la compañía: Cecy, Bertha, Oscar, Julian, Ariadna, Myriam, Oswaldo, Alejandro, Ricardo, Daniel, Susana, Gaby Ramírez, Víctor, Walter, Olga y Vanessa.



APLICACIÓN DE LODOS DE UNA PLANTA POTABILIZADORA EN LA PRODUCCIÓN DE ZEOLITAS SINTETIZADAS PARA LA REMOCIÓN DE METALES

Contenido

CONTENIDO	5
ÍNDICE DE TABLAS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	10
NOMENCLATURA	13
RESUMEN	15
INTRODUCCIÓN	17
OBJETIVO GENERAL	20
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
HIPÓTESIS	20
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	21
1.1. GENERALIDADES DE LODOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	21
1.1.1. <i>Procesos de generación de lodos fisicoquímicos</i>	21
1.1.2. <i>Cifras de generación de lodos de coagulación-floculación de plantas potabilizadoras</i>	24
1.1.3. <i>Características fisicoquímicas y microbiológicas de los lodos de coagulación-floculación generados en plantas potabilizadoras</i>	25
1.1.4. <i>Legislación</i>	28
1.1.5. <i>Opciones de aprovechamiento o reutilización de lodos</i>	30
1.1.6. <i>Aprovechamiento y reutilización de lodos generados en plantas potabilizadoras</i>	30
1.2. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS SINTÉTICAS	32
1.2.1. <i>Definición y clasificación de zeolitas</i>	32
1.2.2. <i>Características y aplicaciones de las zeolitas</i>	34
1.2.3. <i>Síntesis de las zeolitas</i>	36
1.3. INTERCAMBIO IÓNICO	42
1.3.1. <i>Definición y mecanismo del proceso de intercambio iónico</i>	42
1.3.2. <i>Parámetros de influencia del intercambio iónico</i>	43
1.3.3. <i>Materiales de intercambio iónico</i>	43
1.3.4. <i>Modelos de intercambio iónico</i>	46
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	49
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS	49
2.1.1 <i>Lodo fisicoquímico</i>	49
2.1.1 <i>Reactivos para la síntesis de zeolitas</i>	49
2.1.2 <i>Reactivo de Nessler para la cuantificación de amonio</i>	49
2.1.3 <i>Reactivos para la cuantificación de hierro (Fe²⁺) y cobre (Cu²⁺)</i>	50
2.2 SISTEMAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	50
2.2.1. <i>Síntesis de zeolitas a partir de lodos fisicoquímicos</i>	50
2.2.2 <i>Remoción de metales pesados utilizando una zeolita sintetizada a partir de lodo generado de una planta potabilizadora</i>	54



2.3	TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS Y PARA LA REMOCIÓN DE METALES.....	61
2.3.1	<i>Determinación del contenido de óxidos. Fluorescencia de Rayos X.....</i>	61
2.3.2	<i>Identificación mediante Difracción de Rayos X de las fases mineralógicas formadas en la síntesis de zeolitas a partir de lodos fisicoquímicos.....</i>	62
2.3.3	<i>Determinación experimental de la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas sintetizadas a partir de lodos fisicoquímicos</i>	62
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		64
3.1	CARACTERIZACIÓN DEL LODO	64
3.1.1	<i>Difracción de Rayos X</i>	64
3.1.2	<i>Fluorescencia de Rayos X</i>	65
3.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS SINTETIZADAS	65
3.2.1	<i>Difracción de Rayos X</i>	65
3.2.2	<i>Determinación experimental de la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas sintetizadas a partir de lodos fisicoquímicos</i>	69
3.2.3	<i>Análisis estadístico de las pruebas de síntesis de zeolitas.....</i>	71
3.3	PARÁMETROS EVALUADOS EN LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DE LA MEJOR ZEOLITA.....	75
3.4	REMOCIÓN DE METALES UTILIZANDO EL MEJOR MATERIAL ZEOLÍTICO SINTETIZADO	77
3.3.1	<i>Análisis estadístico</i>	78
3.3.2	<i>Comparación del porcentaje de remoción de metales.....</i>	82
3.4.2	<i>Estudios cinéticos.....</i>	85
3.4.3	<i>Isotermas de intercambio iónico de metales</i>	87
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES		91
CAPÍTULO 5 BIBLIOGRAFÍA		93
ANEXO A		100
ANEXO B		110



Índice de tablas

Tabla 1.1	Características físicas de lodos (AWWA, 1991).	26
Tabla 1.3	Valores promedio de las características de los lodos fisicoquímicos utilizados en el estudio de valoración de los lodos de la PPLB que se llevó a cabo en Junio 2005, (Espejel, 2006).	27
Tabla 1.4	Comparación del contenido de óxidos para los lodos producidos en la Planta Potabilizadora en época de estiaje y en época de lluvias.	27
Tabla 1.5	Límites máximos permisibles para patógenos y parásitos en lodos y biosólidos.	28
Tabla 1.6	Aprovechamiento de biosólidos.	29
Tabla 1.7	Límites máximos permisibles para metales pesados en biosólidos.	29
Tabla 1.8	Criterios microbiológicos para biosólidos Clase A. (EPA, 2005).	29
Tabla 1.9	Criterios microbiológicos para biosólidos Clase B (EPA, 2005).	30
Tabla 1.10	Tendencias de aprovechamiento de lodos de plantas de tratamiento de agua en diferentes países (Espejel, 2007).	31
Tabla 1.11	Clasificación estructural de las zeolitas (Giannetto, 1991).	33
Tabla 1.12	Características generales de las zeolitas.	35
Tabla 1.13	Desarrollo en ciencia y tecnología de zeolitas (Byrappa y Yoshimura, 2001).	37
Tabla 1.14	Componentes más comunes utilizados en la síntesis de zeolitas.	39
Tabla 1.15	Estudios de síntesis de zeolitas producidas a partir de residuos industriales (Gaitán, 2008).	41
Tabla 2.1	Contenido promedio (de seis muestras) de óxidos en los lodos de la planta potabilizadora en estudio, (Espejel, 2007).	49
Tabla 2.2	Valores centrales y extremos en el diseño experimental desarrollado para realizar las pruebas de síntesis de zeolitas.	51
Tabla 2.3	Valores reales y valores codificados de factores del diseño experimental planteado para las pruebas de síntesis de zeolitas.	52
Tabla 2.4	Valores centrales y extremos para el diseño para las pruebas de remoción de plomo (Pb^{2+}).	57
Tabla 2.5	Valores codificados y reales.	57
Tabla 2.6	Valores extremos reales y codificados.	57
Tabla 2.7	Valores reales y codificados para la remoción de Cadmio.	58
Tabla 2.8	Valores extremos reales y codificados.	58
Tabla 2.9	Valores reales y codificados para el desarrollo diseño experimental.	59



Tabla 2.10	Valores extremos reales y codificados.	59
Tabla 2.11	Valores reales y codificados para el desarrollo diseño experimental.....	60
Tabla 3.1	Contenido de metales mayoritarios en términos de óxidos del lodo crudo utilizado en el estudio.....	65
Tabla 3.2	Componentes químicos principales en cada grupo.	66
Tabla 3.3	Clasificación de los 18 materiales sintetizados de acuerdo a sus fases mineralógicas identificadas.	66
Tabla 3.4	Capacidad de intercambio catiónico del material sintetizado a partir de los lodos generados en una planta potabilizadora.	70
Tabla 3.5	Tabla de ANOVA para los valores de la CIC determinada de los materiales sintetizados a partir de lodo fisicoquímico.	71
Tabla 3.6	Condiciones de síntesis de materiales zeolíticos a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora para obtener el valor mayor de CIC.	73
Tabla 3.7	Comparación entre los experimentos 11 y 18 de síntesis de materiales zeolíticos a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora.	74
Tabla 3.8	Cálculo del costo estimado de producción de materiales zeolíticos a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora.....	75
Tabla 3.9	Matriz experimental con valores codificados y reales, y el porcentaje de remoción de Fe por el material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora(63 °C, 11 horas y 0.25 g/mL).	79
Tabla 3.10	Tabla de ANOVA para los valores de porcentaje de remoción de hierro (Fe ²⁺) con la zeolita sintetizada a partir de lodo generado en una planta potabilizadora.	79
Tabla 3.11	Valores calculados de tiempo de contacto y concentración inicial de Fe ²⁺ para obtener el valor mayor de % remoción de este metal aplicando el mejor material zeolítico seleccionado.....	81
Tabla 3.12	Resumen de los resultados del programa <i>Statgraphics Centurion XV</i> para cada ion metálico.	82
Tabla 3.13	Datos calculados del %Remoción de cada metal (Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ y Fe ²⁺) aplicando el mejor material zeolítico seleccionado.	83
Tabla 3.14	Radio iónico de los metales en estudio.....	84
Tabla 3.15	Parámetros calculados para los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.....	87
Tabla 3.16	Parámetros evaluados con las isothermas de Langmuir y Freundlich.....	89
Tabla 5.1	Tabla de ANOVA para los valores de porcentaje de remoción de plomo (Pb ²⁺) con la zeolita sintetizada a partir de lodo generado en una planta potabilizadora.	111



Tabla 5.2	Condiciones para obtener el valor mayor de% remoción.....	112
Tabla 5.3.	Tabla de ANOVA para los valores de porcentaje de remoción de cadmio (Cd ²⁺) con la zeolita sintetizada a partir de lodo generado en una planta potabilizadora.	112
Tabla 5.4	Condiciones para obtener el valor mayor de% remoción.....	114
Tabla 5.5.	Tabla de ANOVA para los valores de porcentaje de remoción de cobre (Cu ²⁺) con la zeolita sintetizada a partir de lodo generado en una planta potabilizadora..	115
Tabla 5.6	Condiciones para obtener el valor mayor de% remoción.....	116
Tabla 5.7	Tabla de ANOVA para los valores de porcentaje de remoción de hierro (Fe ²⁺) con la zeolita sintetizada a partir de lodo generado en una planta potabilizadora.	117
Tabla 5.8	Condiciones para obtener el valor mayor de% remoción de Fe ²⁺	118



Índice de Figuras

Figura 2.1	Diagrama de flujo de la primera etapa de la síntesis de zeolitas, pre-tratamiento térmico.....	53
Figura 2.2	Diagrama de flujo para la segunda etapa de la síntesis de zeolitas.	54
Figura 3.1	Difractograma del lodo y sosa con pre-tratamiento térmico.	64
Figura 3.2	Difractograma del experimento número 13, el cual representa al grupo 1 de fases cristalinas identificadas en el jal tratado por fusión alcalina y el proceso hidrotermal alcalino.	67
Figura 3.3	Difractograma del experimento número 5, el cual que representa al grupo 2 de fases cristalinas identificadas en el jal tratado por fusión alcalina y el proceso hidrotermal alcalino.	67
Figura 3.4	Difractograma del experimento número 6, el cual que representa al grupo 3 de fases cristalinas identificadas en el jal tratado por fusión alcalina y el proceso hidrotermal alcalino.	68
Figura 3.5	Diagrama de Pareto de los datos de la CIC determinada a los materiales sintetizados a partir de lodo fisicoquímico.	72
Figura 3.6	Superficie de respuesta para CIC de materiales zeolíticos sintetizados con lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora.	73
Figura 3.7	Monitoreo en función del tiempo de reacción de la cantidad presente de Al y Si durante la síntesis de materiales zeolíticos producidos a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora a 63°C y 0.25 g/L.	76
Figura 3.8	Monitoreo en función del tiempo de reacción de la CIC durante la síntesis de materiales zeolíticos producidos a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora a 63°C y 0.25 g/L.	76
Figura 3.9	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 11 horas y 0.25 g/mL).	77
Figura 3.10	Diagrama de Pareto de los datos del porcentaje de remoción de hierro (Fe ²⁺) por el mejor material zeolítico seleccionado y producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 11 horas y 0.25 g/mL).	80
Figura 3.11	Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción de Fe ²⁺ con el mejor material zeolítico seleccionado y producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 11 horas y 0.25 g/mL).	81



Figura 3.12	Variación del % de remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} en función del tiempo aplicando el mejor material zeolítico seleccionado.....	84
Figura 3.13	Aplicación del modelo de pseudo-primer orden para los resultados de remoción de los iones metálicos con la mejor zeolita seleccionada.	85
Figura 3.14	Aplicación del modelo de pseudo-segundo orden para los resultados de remoción de los iones metálicos con la mejor zeolita seleccionada.	86
Figura 3.15	Isotermas de Langmuir en su forma lineal para Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c) y Fe^{2+} (d).	88
Figura 3.16	Isotermas de Freundlich en forma lineal para Cd^{2+} (a), Pb^{2+} (b), Cu^{2+} (c) y Fe^{2+} (d).	89
Figura 5.1	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (74.5 °C, 33 horas y 0.185 g/mL), correspondiente al experimento 1.	101
Figura 5.2	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 18 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 2.....	101
Figura 5.3	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 48 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 3.....	102
Figura 5.4	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 18 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 4.....	102
Figura 5.5	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 48 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 5.....	103
Figura 5.6	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 48 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 6.....	103
Figura 5.7	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 48 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 7.....	104
Figura 5.8	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 18 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 8.....	104
Figura 5.9	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 18 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 9.....	105



Figura 5.10	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (74.5 °C, 33 horas y 0.185 g/mL), correspondiente al experimento 10.....	105
Figura 5.11	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 18 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 11.	106
Figura 5.12	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 48 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 12.	106
Figura 5.13	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 18 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 13.	107
Figura 5.14	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 48 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 14.	107
Figura 5.15	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 48 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 15.	108
Figura 5.16	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora 63 °C, 48 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 16.	108
Figura 5.17	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 18 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 17.	109
Figura 5.18	Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 18 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 18.	109
Figura 5.19	Diagrama de Pareto de los datos del porcentaje de remoción de plomo (Pb ²⁺).	111
Figura 5.20	Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción de Pb ²⁺	112
Figura 5.21	Diagrama de Pareto de los datos del porcentaje de remoción de cadmio (Cd ²⁺).	113
Figura 5.22	Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción de Cd ²⁺	114
Figura 5.23	Diagrama de Pareto de los datos del porcentaje de remoción de cobre (Cu ²⁺).	115
Figura 5.24	Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción de Cu ²⁺	116
Figura 5.25	Diagrama de Pareto de los datos del porcentaje de remoción de hierro (Fe ²⁺).	117
Figura 5.26	Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción de Fe ²⁺	118



Nomenclatura

Å	Amstrong
Al	Aluminio
Al(OH) ₃	Hidróxido de aluminio
Al(OH) _x (Cl) _y	Cloruro de polialuminio
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 14H ₂ O	Sulfato de aluminio
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio ó alúmina
AlO ₄ ⁵⁻	Tetraedro de aluminio
ANOVA	Análisis de varianza
AWWA	American Water Works Assosiattion
Ca	Calcio
Ca(HCO ₃) ₂	Bicarbonato de calcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de calcio
CaCl ₂	Cloruro de calcio
CaSO ₄	Sulfato de calcio
Cd	Cadmio
CENAPRED	Centro Nacional de Prevención de Desastres
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
cm	Centímetro
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
Cu	Cobre
DBO	Demanda biológica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de Rayos X
EPA	Enviromental Protecction Agency
Fe	Hierro
Fe(OH) ₃	Hidróxido de hierro
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato férrico
FeCl ₃	Cloruro férrico
FeSO ₄	Sulfato ferroso
FRX	Fluorescencia de Rayos X
g	Gramo
h	Hora
ICDD	International Center for Diffraction Data
K	Potasio



KW	Kilowatts
l	Litro
m	Metro
M	Molar
meq	Miliequivalente
Mg	Magnesio
mg	Miligramo
Mg(OH) ₂	Hidróxido de magnesio
min	Minuto
mL	Mililitro
Mn	Manganeso
N	Nitrógeno
Na	Sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NH ₄	Amonio
NOM	Norma Oficial Mexicana
°C	Grados centígrados
PAC	Policloruro de aluminio
Pb	Plomo
PDF	Power Diffraction File
pH	Potencial de hidrógeno
PPLB	Planta Potabilizadora Los Berros
RPM	Revoluciones por minuto
s	Segundo
S/L	Sólido/Líquido
SEMARNAT	Secretaría de medio ambiente y recursos naturales
Si	Silicio
SiO ₂	Óxido de silicio
SiO ₄ ⁴⁻	Tetraedro de silicio
T	Temperatura
t	Tiempo
TiO ₂	Óxido de titanio
Ton	Tonelada
TPA	Tratamiento Primario Avanzado
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la factibilidad técnica de la aplicación de lodos de una planta potabilizadora en la producción de zeolitas sintetizadas para la remoción de metales pesados y amonio presentes en agua.

En primer lugar en esta tesis se presentan la introducción y los objetivos de este estudio. En este apartado se plantea la problemática relacionada con la alta generación de lodos en una planta potabilizadora. Se presentan las cifras sobre lodos generados del proceso de potabilización de algunos países y las estimaciones que se han hecho en diversos estudios acerca de la generación de lodos en México. También, se plantea la alternativa de utilizar estos residuos, basándose en las propiedades fisicoquímicas del mismo. La alternativa plantea utilizar el lodo como materia prima para la síntesis de zeolitas.

En el capítulo 1 se presenta la revisión bibliográfica que se divide en tres subcapítulos: generalidades de lodos fisicoquímicos, de las zeolitas y por último del proceso de intercambio iónico. Este capítulo tiene la finalidad de informar de manera breve los temas estudiados en esta investigación. En estos subcapítulos se da la información más relevante así como las bases teóricas que permitieron interpretar los resultados obtenidos.

En el capítulo 2 se describe la metodología experimental seguida en este trabajo. El estudio experimental se constituye de dos principales etapas, la primera se basa en la síntesis zeolitas mediante el proceso fusión-hidrotermal alcalino. La fusión alcalina se llevó a cabo utilizando una mezcla sólida de lodo/NaOH a 550^o C. El proceso hidrotermal se realizó mediante la aplicación de un diseño experimental de tipo factorial 2^k con tres factores experimentales: temperatura de síntesis, tiempo de síntesis y relación de la mezcla sólida fundida/agua (g de sólido/mL de líquido). La identificación de las zeolitas sintetizadas se realizó mediante difracción de rayos X, además se determinó la CIC de cada material sintetizado. La segunda etapa consistió en la realización de las pruebas de remoción metales pesados presentes en agua: Pb²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺ Cu²⁺. Las pruebas se realizaron mediante un diseño de tipo central compuesto con dos factores experimentales: tiempo de contacto y concentración inicial del metal. Los resultados fueron analizados mediante modelos de cinéticas de intercambio y de modelos de isotermas de adsorción.

El capítulo 3 describe los resultados obtenidos en los experimentos de síntesis de zeolitas y de las pruebas de remoción de metales, aplicando las zeolitas sintetizadas. De los experimentos de síntesis, se pudieron identificar: zeolita X, zeolita A, sodalita, zeolita P y cancrinita. Se eligió realizar la síntesis de zeolitas bajo las siguientes condiciones: fusión alcalina a 550° C; proceso hidrotermal alcalino, a una temperatura de 63° C, un tiempo de síntesis de 11 horas y una relación sólido/líquida de 0.25 g/mL, obteniendo en los productos sintetizados una alta remoción del ion amonio. Por otra parte, las pruebas de remoción de metales permitieron determinar que la zeolita sintetizada bajo las condiciones antes mencionadas logra remover Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} Cu^{2+} hasta con un 98% de eficiencia.

En el capítulo 4 se presentan las conclusiones y recomendaciones para esta investigación. A manera de conclusión general, se logró aplicar un residuo como son los lodos de plantas potabilizadoras para la síntesis de zeolitas tales como la zeolita A y la X, bajo condiciones factibles, las cuales removieron eficientemente metales y amonio presentes en agua. Una de las principales recomendaciones es realizar pruebas de remoción de metales utilizando agua residual y conocer, bajo esas condiciones, que tan eficiente para remover metales es el material que se sintetizó en esta tesis.

INTRODUCCIÓN

Existen diferentes procesos para la potabilización de agua. En principio se utilizan dos tipos de fuentes de agua potable, las superficiales y las subterráneas. Para el caso del agua superficial existe un proceso que se originó a principios de los 70's del siglo pasado. El Tratamiento Primario Avanzado (TPA) es un tratamiento que está basado en la remoción de la mayoría de los constituyentes coloidales y microbiológicos de las aguas por medio de coagulación-floculación, sedimentación, filtración y desinfección, procesos y operaciones unitarias que están relacionadas íntimamente con la Ingeniería Química (Molina *et al.*, 2002).

En México, en el 2008 se incorporaron a la infraestructura hidráulica nacional 63 nuevas plantas potabilizadoras, con una capacidad total instalada de 4.38 m³/s. Hasta Julio de 2009 operaron en el país 604 plantas potabilizadoras que procesan y potabilizan un caudal de 87.3 m³/s. A finales de 2009 se estima contar con ocho plantas potabilizadoras adicionales (Tercer Informe de Gobierno del Distrito Federal, 2009).

Hasta el 2007 la CONAGUA reportó la existencia de aproximadamente 621 plantas potabilizadoras en México, de las cuales 541 están en operación; todas ellas tratan alrededor de 86.4 m³/s de agua. De éstas, 184 utilizan TPA y 137 el proceso de clarificación con patente. En total son 321 las plantas que utilizan algún tipo de coagulante para eliminar los sólidos suspendidos que contiene el agua y, de estos coagulantes, el sulfato de aluminio es el más utilizado (Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación, 2007).

Sin embargo, una desventaja que tiene este proceso es la alta cantidad de lodos generados. La cantidad generada estará en función del proceso que utiliza y de la cantidad de agua que se potabiliza. Los lodos son sólidos con un contenido variable de humedad, provenientes del desazolve de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, de las plantas potabilizadoras y de las plantas de tratamiento de aguas residuales, que no han sido sometidos a procesos de estabilización. Esta definición se encuentra establecida en la *Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección Ambiental. Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final*.

Un estudio previo realizado por el CENAPRED (Castañeda, 2000) reportó un estimado de un valor medio de producción de lodos del 0.7 % del agua tratada. Utilizando esta estimación se calculó que en el país se generan alrededor de 0.60

m³/s, es decir, 51,840 m³/día de lodos, que deben ser manejados y puestos a disposición en algún lugar para un tratamiento posterior.

Una de las plantas potabilizadoras de aguas superficiales más importante, por su capacidad instalada, es la Planta Potabilizadora “Los Berros” (PPLB), del Sistema Cutzamala de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). Está ubicada en el municipio de Villa Victoria en el Estado de México, a 30 km de Valle de Bravo, y procesa agua proveniente de 9 presas de la región. Tiene una capacidad para potabilizar un flujo de 20 m³/s, del cual la planta opera a una capacidad que oscila entre 80 y 100%. Cinco millones de habitantes de la región metropolitana entre el Estado de México y el Distrito Federal son abastecidos por esta planta (Trejo *et al.*, 2004), sin embargo, uno de los principales problemas de las plantas potabilizadoras que utilizan sulfato de aluminio es la gran producción de lodos. En la PPLB los lodos son recolectados para luego enviarlos por medio de una tubería hasta dos cajas de distribución de lodos, desde donde son enviados a cuatro espesadores de lodos.

Los lodos espesados actualmente son transferidos a una presa de almacenamiento que, debido al tiempo que lleva operando la planta, está saturada y no puede recibir una mayor cantidad de lodos. Debido a lo anterior, los lodos de esta presa han sido enviados por bombeo a estanques formados con bordos de tierra denominados “tarquinas”, donde se disponen finalmente. Actualmente se cuenta con dos “Tarquinas” en operación y se encuentra en proyecto una tercera, (Espejel, 2007).

Una disposición inadecuada de los lodos sin tratamiento origina la contaminación de fuentes de aguas naturales superficiales o subterráneas, así como de suelos ya que puede hacer la tierra estéril dándole una apariencia erosionada cuando se abandona o agota el lugar (Sandoval *et al.*, 1998).

Las alternativas principales para el destino final de los lodos, después de ser sometidos a un tratamiento, son las siguientes, (Armenter *et al.*, 2002):

- ❖ Envío de los lodos a disposición controlada después de su deshidratación (60-70% de humedad).
- ❖ Reutilización de los lodos como mejoradores o acondicionadores de suelo agrícola.
- ❖ Reutilización de los lodos para la fabricación de material cerámico de construcción, según proceso de elaboración convencional (mezcla, extrusión, conformado, secado y cocción).
- ❖ Reutilización de los lodos como agentes floculantes en el tratamiento de aguas residuales, para aprovechar su alto contenido en aluminio.

- ❖ Reutilización de los lodos para la producción de granulado cerámico mediante procesos de secado.
- ❖ Reutilización de los lodos con alto contenido de alúmina para producir materiales adsorbentes o bases de soporte para catalizadores.

La composición de los lodos que se forman en la PPLB es variable. Estos lodos contienen compuestos orgánicos e inorgánicos, que son removidos del agua cruda, tales como: arcilla, arena, coloides, sustancias húmicas, microorganismos y productos de la coagulación química (Espejel, 2007). Los lodos pueden ser utilizados como una fuente de nutrientes ya que contiene una cantidad considerable de materia orgánica. También han sido evaluados para la elaboración de materiales cerámicos. Sin embargo, para poder darle este uso se debe tener un control muy estricto con respecto a la normatividad debido al contenido de metales pesados de microorganismos que son nocivos para los seres vivos y para el ambiente.

Debido a las características fisicoquímicas (alto contenido de silicatos y de aluminosilicatos) presentadas por el lodo, en este estudio se propone que el lodo pueda ser utilizado como materia prima para la obtención de un material de alta capacidad de intercambio iónico como las zeolitas. Una de las aplicaciones de estos últimos materiales es utilizarlos en la remoción por intercambio iónico de metales pesados y amonio presentes en agua. Uno de los principales propósitos de este trabajo es investigar la síntesis de zeolitas como una nueva alternativa para la utilización de los lodos generados del proceso de potabilización de aguas superficiales.

Por todo lo mencionado anteriormente se proponen en este trabajo los siguientes objetivos y la hipótesis, que son una propuesta para el aprovechamiento de los lodos producidos de la potabilización del agua.

OBJETIVO GENERAL

- ❖ Determinar la factibilidad de la aplicación de lodos provenientes de una planta potabilizadora para la síntesis de zeolitas que serán utilizadas para la remoción del ion amonio y metales pesados disueltos en agua.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Establecer el potencial teórico de utilización de los lodos de una planta potabilizadora para sintetizar zeolitas mediante el conocimiento de la cantidad de Si y Al presentes en el lodo, así como de las fases mineralógicas que lo componen.
- ❖ Estimar las condiciones de síntesis de una zeolita con alta capacidad de intercambio catiónico mediante la realización de pruebas de síntesis, siguiendo un diseño experimental factorial 2^k .
- ❖ Identificar las principales variables de influencia en el proceso de síntesis de zeolitas en base a la capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas sintetizadas.
- ❖ Evaluar a nivel de laboratorio la capacidad de remoción por intercambio iónico de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} , presentes en agua, mediante pruebas en reactor discontinuo.

HIPÓTESIS

El contenido de Si y Al que presentan los lodos provenientes de una planta potabilizadora y la aplicación de un pre tratamiento de fusión alcalina y el proceso hidrotermal alcalino, permitirán sintetizar zeolitas, tales como zeolita X y zeolita A, que tendrán una alta capacidad para remover Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} disueltos en agua.

Capítulo 1. MARCO TEÓRICO

1.1. GENERALIDADES DE LODOS DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN

El agua utilizada para consumo humano tiene que ser tratada mediante un proceso de potabilización. Durante este proceso se genera una cantidad muy importante de lodos fisicoquímicos que, de no darles un tratamiento o una disposición final adecuada puede ser dañino para el ambiente y por consiguiente para los seres vivos.

Existen diferentes tipos de lodos, dependiendo de sus características. En México la *Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección Ambiental. Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final*, denomina a los lodos como:

Sólidos con un contenido variable de humedad, provenientes del desazolve de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, de las plantas potabilizadoras y de las plantas de tratamiento de aguas residuales, que no han sido sometidos a procesos de estabilización.

Para el caso del proceso de potabilización de agua, Godbold *et al.*, (2003) lo definen como lodo fisicoquímico. Estos lodos son sólidos producidos durante el tratamiento de potabilización de agua mediante los procesos de coagulación-floculación y sedimentación, donde se utilizan agentes químicos como el sulfato de aluminio o el cloruro férrico, entre otros.

Los lodos provenientes de una planta potabilizadora pueden llegar a contener arcillas, arenas, microorganismos que inicialmente estuvieron presentes en el agua, así como sustancias químicas (sulfato de aluminio o cloruro férrico) que se utilizaron en alguna de las etapas del proceso de potabilización, como en la etapa de coagulación-floculación (Espejel, 2007).

1.1.1. Procesos de generación de lodos fisicoquímicos

Las plantas potabilizadoras deben cumplir con la *Norma Oficial Mexicana NOM-179-SSA1-1998, Vigilancia y evaluación del control de calidad del agua para uso y*

consumo humano, distribuida por sistemas de abastecimiento público. Dicha norma fue publicada en junio de 2000 en el Diario Oficial de la Federación, que aplica para todo el territorio nacional, la cual tiene como objetivo prevenir la transmisión de enfermedades infecciosas y parasitarias, así como las derivadas de la continua ingestión de sustancias tóxicas que puede contener el agua abastecida a la población. Por ello la humanidad se ha preocupado por crear procesos con los cuales se obtenga agua con calidad para su consumo. Así también existe la *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*, que de igual manera establece estándares con los que deben de cumplir las plantas potabilizadoras en México.

Hoy en día existen diferentes procesos para la potabilización del agua, como ablandamiento, adsorción, clarificación convencional, clarificación de patente, electrólisis reversible, filtración directa, filtración lenta, ósmosis inversa, que se utilizan en México. Sin embargo, el principal proceso generador de lodos fisicoquímicos es el de coagulación-floculación, es este proceso es utilizado en la PPLB, (Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación, Diciembre de 2007).

El proceso de coagulación-floculación es precedido por un proceso de sedimentación donde se acumulan los lodos para luego ser trasladados a las estructuras de almacenamiento. En seguida se describe el proceso de coagulación-floculación (Fig. 1.1).

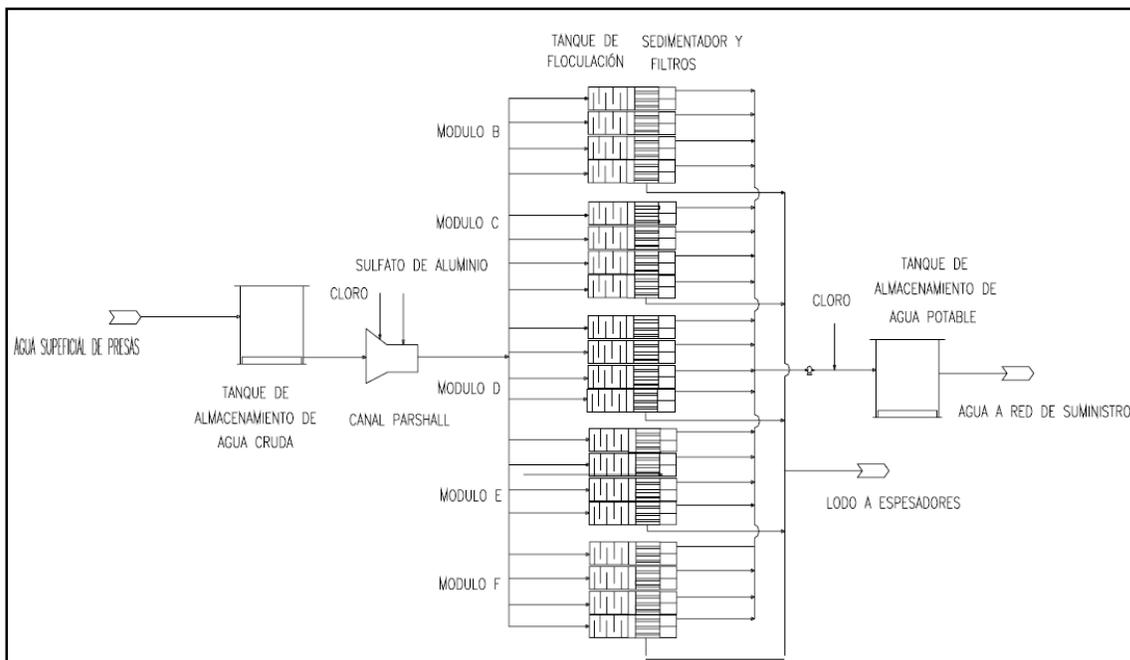


Fig. 1.1 Diagrama de flujo de la planta potabilizadora “Los Berros” (Espejel, 2007).

Proceso de coagulación-floculación

El proceso de coagulación-floculación es de suma importancia dentro del tren de operación de una planta potabilizadora, ya que en esta etapa es durante la cual se lleva a cabo la remoción de sólidos suspendidos y coloides. Los procesos de coagulación y floculación tienen el objetivo de remover los sólidos suspendidos y partículas coloidales orgánicas y/o inorgánicas presentes en el agua (Cerón, 2006).

La coagulación y la floculación son dos procesos que se pueden resumir como una etapa en la cual las partículas se desestabilizan y aglutinan en pequeñas masas llamadas flóculos tal que su peso específico supere el del agua y puedan precipitar (Baruth *et al.*, 2005).

En la Figura 1.2 se puede observar el proceso de coagulación. Este proceso consiste en desestabilizar las cargas eléctricas de una suspensión coloidal. De esta forma dejan de actuar las fuerzas de repulsión y las partículas coloidales comienzan a agregarse permitiendo la formación de flóculos. Los productos químicos que suelen utilizarse para favorecer la coagulación de las partículas coloidales suelen ser sales de hierro y aluminio. Los más comunes son (Baruth *et al.*, 2005):

- Sulfato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
- Sulfato férrico, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- Sulfato ferroso, FeSO_4
- Cloruro férrico, FeCl_3
- Cloruro de polialuminio, $\text{Al}(\text{OH})_x(\text{Cl})_y$

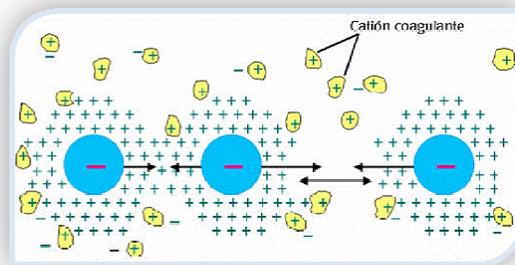


Figura 1.2 Proceso de Coagulación

El mecanismo de floculación se representa en la Figura 1.3. Es una operación basada en la agregación de las partículas coloidales previamente desestabilizadas

en la etapa de coagulación. En esa etapa se forman partículas de mayor tamaño (flóculos) con una mayor densidad que la del agua que permitan su sedimentación. La formación de estos flóculos se favorece con la adición de polielectrolitos (polímeros) que se caracterizan por moléculas orgánicas poliméricas que son ionizables. Estos compuestos forman puentes entre las partículas, dando lugar a fenómeno de floculación con partículas de mayor tamaño que resultan sedimentables.

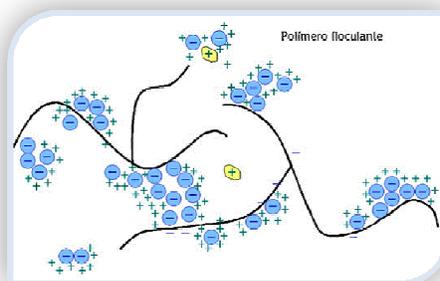


Figura 1.3 Proceso de Floculación

Para poder determinar el coagulante adecuado es necesario realizar pruebas de jarras con el fin de saber la dosis y el coagulante a utilizar. Un factor importante para elegir el coagulante es el pH, por ejemplo, para el sulfato de aluminio el pH óptimo está entre 5.5-6.5 (Arboleda, 2000).

Reacciones de coagulación (Múgica, 1996):

Reacción	Intervalo de pH
$Al_2(SO_4)_3 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 6CO_2$	5.5 – 8 (1)
$Al_2(SO_4)_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4$	9 – 11 (2)
$2FeCl_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3CaCl_2 + 6CO_2$	8.5 – 11 (3)

Se puede observar en las reacciones anteriores que dos de ellas dan como producto hidróxido de aluminio $[Al(OH)_3]$, y este producto es un precipitado gelatinoso y es el principal componente de los lodos sedimentados.

1.1.2. Cifras de generación de lodos de coagulación-floculación de plantas potabilizadoras

Es importante mencionar que en nuestro país no se tienen cifras exactas de la cantidad de lodos que se producen en la potabilización de agua, sin embargo, en el estudio realizado por CENAPRED (Castañeda, 2000) se estima una producción igual a 0.7% de lodos del total del agua tratada en el país.

En el mundo son pocos los países que reportan cifras de la cantidad de lodos producidos en los procesos de potabilización de agua, por ejemplo, en Francia, en 384 plantas potabilizadoras con una producción de agua tratada de 1.2×10^9 m³/año, se generan 63,800 ton/año (base seca) de lodos (Adler, 2002). En España, la obtención de agua potable para consumo humano proviene en más del 80% de los casos, de la potabilización de aguas superficiales, produciéndose anualmente 120 mil toneladas de materia seca de este residuo en 215 estaciones de potabilización de aguas superficiales que producen $1,35 \times 10^9$ m³/año de agua potable (Armenter *et al.*, 2002).

La planta potabilizadora Los Berros utiliza el proceso de coagulación-floculación. Cuenta con un cárcamo de transferencia de lodos, cuatro bombas centrífugas tipo sumergible que manejan 250 L/s. Las bombas operan 10 horas por día y la descarga de estas bombas es al canal de distribución de alimentación de la laguna de almacenamiento de lodos, (Espejel, 2007). Haciendo el cálculo con estos datos se tiene que se generan aproximadamente 9000 m³/día de lodos.

1.1.3. Características fisicoquímicas y microbiológicas de los lodos de coagulación-floculación generados en plantas potabilizadoras

Las características de los lodos varían dependiendo del proceso de tratamiento y del agua de suministro. Estas se pueden dividir en físicas, químicas y microbiológicas. A continuación se describen brevemente cada tipo de características:

- ❖ Físicas. Son las que pueden detectarse sensorialmente y pueden medir la condición del lodo, por ejemplo, el olor, el color, la temperatura, el porcentaje de humedad y el contenido de sólidos.

En la Tabla 1.1, se muestran las características físicas de los lodos dependiendo del proceso de donde provienen.

Tabla 1.1 Características físicas de lodos (AWWA, 1991).

Tratamiento	Químico utilizado	Residuos producidos	Color	Sedimentación	Descripción
Ablandamiento Reactor-precipitación	Cal y sosa	CaCO ₃ CaCO ₂ + Mg(OH) ₂	Bronce-blanco	Buena Regular	Sólidos sedimentados semejante a pasta dentífrica
Coagulación Sales de aluminio Sales de hierro Polímero	Sulfato de aluminio Sales ferrosas o férricas Polímero	Al(OH) ₃ Fe(OH) ₂ Polímero	Café Rojo/café N/A	Muy pobre Pobre Pobre	Consistencia de chocolate espeso, viscoso Cuando se seca a grumos duros Depende del polímero
Aireación	Aire hasta precipitar el Fe y Mn	Compuesto insoluble de Fe y Mn	Rojo/Café	Buena	Sólidos con alto color, podría sedimentar, secar y agrietar
Filtración Agua retrolavado Tierra de diatomeas Acabado medio	Café Blanco o bronce	Pobre o regular Buena	Aglomeración de flóculos finos removidos de la superficie del filtro Acabado medio con materia particulada removida del agua
Ablandamiento por intercambio iónico	Resinas	Ácido o salmuera de sal regeneración	Claro	N/A	Líquido: altos sólidos disueltos totales

N/A: no aplica

❖ Químicas. Este tipo de características se deben al contenido de elementos o compuestos orgánicos e inorgánicos en los lodos que pueden ser dañinos para los seres vivos. Entre las características más importantes se encuentran el contenido de metales, materia orgánica, DBO, DQO, el parámetro de pH, además de nutrientes como nitrógeno y fósforo.

❖ Microbiológicas. Estos parámetros son básicamente coliformes fecales, *Salmonella* y huevos de helmintos los cuales se encuentran regulados en la NOM-004-SEMARNAT-2002, que establece los límites máximos permisibles para patógenos y parásitos en lodos y biosólidos.

De acuerdo al estudio de Espejel, (2007) las principales características fisicoquímicas de los lodos generados por la PPLB se presentan en la Tabla 1.2. En la cual podemos observar que el aluminio se encuentra en mayor cantidad en comparación con los otros parámetros medidos.

Tabla 1.2 Valores promedio de las características de los lodos fisicoquímicos utilizados en el estudio de valoración de los lodos de la PPLB que se llevó a cabo en Junio 2005, (Espejel, 2006).

Parámetros	Lodos (generados)		Lodos (almacenados)	
	Promedio	Desv. Estándar	Promedio	Desv. Estándar
Aluminio (mg/kg)	82336.33	6391.29	88398.22	5039.32
Hierro (mg/kg)	142.17	31.45	194.33	22.98
Manganeso (mg/kg)	40.58	14.1	17.15	2.2
Cobre (mg/kg)	11.36	2.47	13.94	0.66
Cromo (mg/kg)	< 2	< 2	2.86	0.53
Arsénico (mg/kg)	1.23	0.12	1.3	0.18
Cadmio (mg/kg)	0.21	0.25	0.17	0.07
Mercurio (mg/kg)	0.7	0.08	0.46	0.2
Níquel (mg/kg)	7.71	3.94	10.75	2.13
Plomo (mg/kg)	14.44	7.07	16.06	2.16
Titanio (mg/kg)	< 15		< 15	

La Tabla 1.3 presenta los resultados del análisis de óxidos para la época de estiaje y de lluvias que se realizó en el estudio de Espejel *et al.*, (2006).

Tabla 1.3 Comparación del contenido de óxidos para los lodos producidos en la Planta Potabilizadora en época de estiaje y en época de lluvias.

Óxido	Época de estiaje	Época de lluvias
SiO ₂ %	19.58	29.68
TiO ₂ %	0.19	0.32
Al ₂ O ₃ %	33.01	32.46
Fe ₂ O ₃ t %	3.34	4.45
MnO %	0.80	0.37
MgO %	0.46	0.49
CaO %	0.65	0.54
Na ₂ O %	0.26	0.35
K ₂ O %	0.23	0.33
P ₂ O ₅ %	0.70	0.52
P X C %	39.97	30.40

Las principales características de los lodos para la síntesis de zeolitas son el alto contenido de aluminio y de silicio. Estos compuestos se encuentran en los lodos por lo que se espera que sea una fuente para la síntesis de estos materiales.

1.1.4. Legislación

La legislación ambiental mexicana, en cuanto a la generación de lodos se enfoca a la disposición final y al aprovechamiento de acuerdo a las características de cada tipo de lodo. Los objetivos principales de estas medidas son los tratamientos adecuados para la estabilización de los lodos para cumplir con las normas establecidas por cada lugar región acerca de los límites de contaminantes que pueden contener los lodos, principalmente patógenos y metales. Los tratamientos de los lodos se realizan con el fin de darles una disposición final adecuada, ya sea para la reutilización en la mejora de suelos agrícolas o para cualquier otro fin que brinde un beneficio sin dañar el medio ambiente, (Espejel, 2007).

Nivel nacional

En México, se cuenta con la Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002 acerca de lodos y biosólidos en la que se establecen las especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final. Esta norma tiene como objetivo, regular los lodos provenientes del desazolve de alcantarillado urbano o municipal, de plantas potabilizadoras y de plantas de tratamiento de aguas residuales, teniendo un carácter obligatorio para todas aquellas personas físicas y morales que generen este tipo de residuos. Dependiendo de las características propias y adquiridas de los lodos después de un proceso de estabilización, éstas pueden ser modificadas para su aprovechamiento siempre y cuando cumplan con los límites máximos permisibles de contaminantes que se encuentran en la norma.

En la Tabla 1.4 se presenta la clasificación de los lodos o biosólidos dependiendo del contenido de patógenos y parásitos en tres clases A, B y C, y la Tabla 1.5 muestra el aprovechamiento de los biosólidos en función de su clasificación y clase (NOM-004-SEMARNAT-2002).

Tabla 1.4 Límites máximos permisibles para patógenos y parásitos en lodos y biosólidos.

Clase	Indicador bacteriológico de contaminación	Patógenos	Parásitos
	Coliformes fecales NMP/g en base seca	<i>Salmonella sp.</i> NMP/g en base seca	Huevos de helmintos/g en base seca

A	Menor de 1000	Menor de 3	Menor de 1 (a)
B	Menor de 1000	Menor de 3	Menor de 10
C	Menor de 2 000000	Menor de 300	Menor de 35

(a). Huevos de helmintos viables.

Tabla 1.5 Aprovechamiento de biosólidos.

TIPO	CLASE	APROVECHAMIENTO
EXCELENTE	A	Usos urbanos con contacto público directo durante su aplicación Los establecidos para clases B y C
EXCELENTE O BUENO	B	Usos urbanos sin contacto público directo durante su aplicación Los establecidos para clase C
EXCELENTE O BUENO	C	Usos forestales Mejoramiento de suelo Usos agrícolas

Además, esta norma también establece los parámetros sobre el contenido de metales pesados, Tabla 1.6 (en la norma se presenta como Tabla 1).

Tabla 1.6 Límites máximos permisibles para metales pesados en biosólidos.

Contaminante (determinados en forma total)	EXCELENTES mg/kg en base seca	BUENOS mg/kg en base seca
Arsénico	41	75
Cadmio	39	85
Cromo	1200	3000
Cobre	1500	4300
Plomo	300	840
Mercurio	17	57
Níquel	420	420
Zinc	2800	7500

Nivel Internacional

En Estados Unidos, la EPA (Agencia de Protección Ambiental) estableció en el Código Federal de Regulaciones, apartado 503 en 1995, los estándares para el uso y la disposición del lodo de aguas residuales, con el fin de proteger la salud pública y el ambiente de los efectos nocivos de agentes contaminantes.

Este apartado contiene una clasificación de los biosólidos de acuerdo a su grado de tratamiento como calidad excepcional y calidad no-excepcional. Así, también los clasifica como clase A, o B (Tabla 1.7 y Tabla 1.8 respectivamente), dependiendo de la concentración de organismos patógenos presentes en el biosólido.

Tabla 1.7 Criterios microbiológicos para biosólidos Clase A. (EPA, 2005).

Parámetro	Concentración límite
Coliformes fecales	<1000 NMP/g en base seca de ST
Huevos de helmintos	1 Huevo de helminto/4g en base seca de ST
Salmonella sp	3 NMP/4g en base seca de ST

NMP: Número más probable, ST: Sólidos totales

Tabla 1.8 Criterios microbiológicos para biosólidos Clase B (EPA, 2005)

Parámetro	Concentración límite
Coliformes fecales	Medida geométrica de 7 muestras menor o igual a 20×10^6 NMP o UFC/g en base seca de ST
Huevos de helmintos	15/g
Salmonella sp	10^3 /g

NMP: Número más probable, UFC: Unidades formadas de colonias, ST: Sólidos totales

1.1.5. Opciones de aprovechamiento o reutilización de lodos

En la actualidad la generación de lodos está siendo cada vez más importante. A medida que la población va aumentando también aumenta la necesidad de potabilizar una mayor cantidad de agua. Esto ocasiona que se produzcan una mayor cantidad de lodos y los espacios que se tenían predispuestos para su almacenamiento son insuficientes, por lo tanto el tratamiento que están recibiendo no es el adecuado, sin embargo, no se pueden dejar de generar éstos residuos, pues significaría dejar de potabilizar agua para consumo humano. Los lodos son generados en mayor cantidad por plantas potabilizadoras que utilizan la etapa de coagulación-floculación en su tren de tratamiento.

Una disposición de los lodos sin un previo tratamiento eficiente, trae consigo la contaminación de suelos, agua y aire, ya que, como se estudió en el inciso anterior, estos residuos pueden contener un nivel alto de microorganismos nocivos para la salud; o por la cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos pueden ser tóxicos para el medio ambiente.

Debido a los problemas ambientales por la descarga directa de lodos al suelo o cuerpos de agua, la disposición de lodos residuales se ha desarrollado en rellenos sanitarios, que son construidos bajo normas y estándares que limitan el contenido de contaminantes orgánicos e inorgánicos y controlan escurrimientos de lixiviados hacia el suelo y aguas subterráneas (Espejel, 2007).

1.1.6. Aprovechamiento y reutilización de lodos generados en plantas potabilizadoras

Hoy en día se tienen varias alternativas para la reutilización de este tipo de lodos, por ejemplo se han hecho estudios para la elaboración de cerámicos, tales como

ladrillos o productos de alfarería, sin embargo, para el caso de los lodos de las plantas de tratamiento de agua se ha observado que, con base en las necesidades de cada lugar, se sigue una tendencia hacia una línea de investigación en particular (Espejel, 2007)

Otros estudios realizados recientemente se han enfocado en la reutilización de los lodos generados en plantas potabilizadora para: mejorar la eliminación de partículas contaminantes de las aguas residuales por la reutilización del aluminio (Guan *et al.*, 2005); como materia prima adicional en la industria cementera como sustituto de la arena (Husillos Rodríguez *et al.*, 2010), así como para la aplicación dentro de la industria agrícola (Dolgen *et al.*, 2007).

Como se mencionó anteriormente el tratamiento que se les da a los lodos depende de la zona o de la región, pues esto se hace en base a las necesidades de cada lugar, en seguida se presenta la Tabla 1.9, que resume el aprovechamiento de los lodos para diferentes países.

Tabla 1.9 Tendencias de aprovechamiento de lodos de plantas de tratamiento de agua en diferentes países (Espejel, 2007).

Aplicación	País	Referencia
Elaboración de cemento	Singapur	Tay y Show (1991) y Tay <i>et al</i> (2002), máximo porcentaje de lodo utilizado para mezclar con arcilla: 40% en peso.
	Portugal	Goncalves, <i>et al</i> (2004): secados a 105 °C y 700 °C para ser mezclados con el cemento tradicional (elaboración de mortero).
Elaboración de ladrillo	España	Elías, (2000): fabricación de ladrillo y ecobrick.
	Taiwán	Huang y Pan (2001): posee bajas concentraciones de materia orgánica con un secado a 105 °C que puede incorporarse como materia prima en la fabricación de ladrillos.
Elaboración de cerámicos	España	Armenter <i>et al</i> (2000): se obtiene un polvo cerámico con una humedad entre el 3 y el 5% y un 13 % de Al ₂ O ₃ que puede ser comercializado para la elaboración de cerámica de calidad.
	Portugal	Ferreira y Olhero (2002): recuperación de lodos ricos en aluminio (24 % de Al) para elaborar cerámicos de alta alúmina.
Aplicación en suelo	Francia	Adler (2002): en Francia se consideran como principales opciones la aplicación en suelos agrícolas y el vertido en suelo para ser reincorporado como medio natural.
	Canadá	MENV, (2003): el ministerio del medio ambiente y la dirección del sector agrícola de Québec reportaron el uso benéfico en agricultura, de biosólidos con contenido de aluminio.

Algunas otras aplicaciones reportadas son las siguientes: en Australia occidental, los lodos producidos en las plantas de potabilización de agua son aplicados en suelos forestales para construir brechas corta-fuego. En Japón se ha estudiado la efectividad de recircular el lodo de las plantas potabilizadoras que utilizan policloruro de aluminio (PAC) como coagulante, mediante un proceso térmico y activación con ácido clorhídrico con la finalidad de recuperar el PAC y reutilizarlo en la coagulación (Ebie *et al.*, 2000). En China se ha estudiado la síntesis de materiales zeolíticos a partir de sedimentos tratados termalmente (Guan *et al.*,

2009) y en este trabajo se pretende utilizar los lodos generados de una planta potabilizadora para la producción de zeolitas.

1.2. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS SINTÉTICAS

1.2.1. Definición y clasificación de zeolitas

Las zeolitas pertenecen a la familia de los tectosilicatos y son aluminosilicatos cristalinos tridimensionales, con elementos de los grupos I y II como cationes. Consisten en un armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno (Olguín, 2002).

La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales (Giannetto, 1991).

Estos materiales son altamente cristalinos y contienen poros de dimensiones moleculares y constituyen un grupo de aluminosilicatos hidratados. El nombre de zeolita proviene de las palabras griegas: “zeos” = hervir y “lithos” = piedra; que significa “piedra hirviente”. Este nombre fue dado por el investigador sueco, Cronstedt en 1757, quien descubrió la estilbita en las cavidades de rocas basálticas (Olguín, 2002). La fórmula estructural de una zeolita está basada en la celda unitaria cristalográfica, la cual puede ser representada por:



donde M representa un catión intercambiable de valencia n y es generalmente un elemento del grupo I o II, aunque otro metal y cationes orgánicos pueden balancear la carga negativa creada por la presencia de Al en la estructura; “x” es el número de Al; “y” es el número de Si; “w”, son moléculas de H_2O (van Bekkum *et al.*, 2001).

Las zeolitas se pueden obtener de manera natural, ser modificadas o ser manufacturadas sintéticamente. Por lo que se pueden clasificar en zeolitas naturales y sintéticas. Dentro de las zeolitas naturales se encuentran diversos tipos de zeolitas, por ejemplo, analcita, chabasita, clinoptilolita entre otras.

Otra clasificación, se ha realizado de acuerdo a la estructura de la zeolita. La Tabla 1.10 muestra una de las clasificaciones que hay de acuerdo a la estructura de las zeolitas, (Giannetto, 1991).

Tabla 1.10 Clasificación estructural de las zeolitas (Giannetto, 1991).

Grupo C4 (Grupo de la Filipsita)			Grupo C8-T1 (Grupo de la mordenita)			Grupo C4 (Grupo de la Filipsita)		
Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al	Zeolita	TO ₄	Si/Al
Li-ABW	8		Bikitaita	9		Linde	24	
Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistildita	24		ZK5	96	1-3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlionita	32							
Grupo C4-C4 (Grupo de la Analcita)			Grupo C6 (Grupo de la Chabazita)			Grupo C4 (Grupo de la Filipsita)		
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulantida	36	2.5-5
Wairakita	48		Ofrenita	18		Stilbita	72	
A	48	1	Losod	24	2.5-4	Stellerita	72	
Grupo C4-T1 (Grupo de la Natrolita)			Gmelinita	24		Bametita	72	
Edingtonita	10		Liotita	36		Grupo C8 (Grupo de la Laumontita)		
Gonnardita	20		Chabazita	36		Laumontita	24	1-2
Thomsonita	40	1-2	Mazzita	36				
Natrolita	40		Erionita	36				
Scolecita	40		Aghanita	48				
Mesolita	120		Levynita	54				

(TO₄): Número de tetraedros por celda unitaria, (Si/Al): relación Si/Al en el grupo estructural

Una de las zeolitas más utilizadas a nivel industrial es la zeolita A que pertenece al grupo de la analcita. La zeolita A tiene aplicación como adsorbente y catalizadores en numerosos procesos de interés industrial. Su principal aplicación es en la formulación de detergentes.

La zeolita A es generalmente sintetizada bajo forma sódica, y puede presentar una relación molar Si/Al igual a 1. La fórmula química de su celda unitaria puede expresarse como:



Las principales características de este tipo de zeolita son:

- Un cubo simple C_4-C_4 formada por la unión de dos anillos de cuatro tetraedros.
- Un octaedro truncado formado por la combinación de 24 tetraedros, mejor conocido como caja β o caja sodalita.
- Presentan un exceso de carga negativa, como consecuencia de la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+}

1.2.2. Características y aplicaciones de las zeolitas

Las estructuras de las zeolitas presentan dos características sobresalientes:

- Forman redes tridimensionales abiertas que en general se ordenan en canales de dimensiones moleculares.
- Presentan un exceso de carga negativa, como consecuencia de la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+}

Estas dos características les confieren numerosas propiedades entre las que destacan adsorción de gases y vapores y el intercambio de iones, estas propiedades han motivado que las zeolitas se utilicen ampliamente en la industria química (García y Pérez, 2003).

La unidad primaria de construcción es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno (círculos rojos) que se encuentran alrededor de un átomo central que generalmente es silicio o aluminio (círculo negro) Figura 1.4.

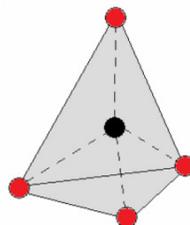


Figura 1.4 Tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno y un átomo central.

Las cavidades que se forman son ocupadas por grandes cationes y moléculas de agua. Estos cationes son principalmente Na^+ , K^+ y Ca^{2+} que junto con el agua, cuentan con una gran libertad de movimiento dentro de la estructura y proporcionan a las zeolitas sus propiedades de intercambio catiónico y deshidratación reversible (Gayosso, 2000).

En la Tabla 1.11 se muestran algunas propiedades importantes de las zeolitas, como el diámetro de poro, este es una de las principales características ya que dependiendo de este será el tamaño de los cationes a intercambiar, (Olguín, 2002).

Tabla 1.11 Características generales de las zeolitas.

Propiedad	Valor
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500-1000 m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de adsorción	<0.35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	Desde 200 °C hasta más de 1000 °C

Otra de las características importantes que hay que mencionar es la relación de Si/Al, ya que ésta relación determina la capacidad total de intercambio (meq/g), entre mas átomos de aluminio haya en la estructura de la zeolita, habrá mas cationes intercambiables (Olguín, 2002).

Las zeolitas tienen tres usos principales: como intercambiadores de iones, como agentes de adsorción y como catalizadores. Sin embargo, en el área del tratamiento de agua son usados como intercambiadores iónicos para disminuir la dureza de las aguas industriales y domésticas y para la purificación de aguas residual, (Giannetto, 1991).

En el caso del intercambio iónico se pueden utilizar las zeolitas para diversos procesos como pueden ser:

- ❖ Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca^{2+} y Mg^{2+}), (Petkova, 2009).

- ❖ Eliminación de iones NH_4^+ de aguas residuales, (Rodríguez y Rodríguez, 1997).
- ❖ Remoción de metales pesados, (Curi *et al.*, 2006).

Con respecto a la adsorción, se puede dividir en dos operaciones: 1) purificación y 2) separación. En la purificación se utiliza en los siguientes casos, (Giannetto, 1991):

- ❖ Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural)
- ❖ Purificación de gases industriales (adsorción de CO_2 y agua)
- ❖ Anticcontaminantes ambientales (adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas).

Y en la separación son utilizados para los siguientes casos:

- ❖ Separación de parafinas lineales de ramificadas
- ❖ Separación Xilenos
- ❖ Separación Olefinas

Otra de las aplicaciones que se les pueden dar a las zeolitas es su utilización como catalizadores y soportes de catalizadores. A continuación se presentan algunos de los usos.

- ❖ Craqueo catalítico
- ❖ Hidrocraqueo
- ❖ Hidroisomerización
- ❖ Polimerización

Las zeolitas han ido sustituyendo a pasos agigantados el uso de catalizadores convencionales en numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina debido a una mejor actividad y selectividad (Giannetto, 1991).

1.2.3. Síntesis de las zeolitas

La importancia de la síntesis de zeolitas se debe a la amplia gama de aplicaciones que tienen, por ejemplo, como catalizadores, absorbentes o intercambiadores iónicos.

La síntesis de zeolitas se inició en el año de 1940 cuando R. M. Milton inspirado por los trabajos de Barrer comenzó los estudios sobre síntesis de zeolitas y la búsqueda de nuevos enfoques para la separación y purificación del aire. En ese año Milton desarrolló el método que involucra un proceso de cristalización hidrotermal de un gel de aluminosilicato álcali, reactivo a bajas presiones y

temperaturas. Para 1960 este método fue mejorado por la adición de cationes cuaternarios de amonio y el aumento de la temperatura de síntesis a más de 100 °C, en ese entonces se utilizaban temperaturas entre 125 – 200 °C; el proceso de síntesis típicamente se llevaba a cabo a un pH básico entre 10 – 14 (Van Bekkun *et al.*, 1991).

En 1970 se desarrolló un método para sintetizar tamices moleculares basados en AlPO_4 . En este método se realizaba una combinación de una fuente de sílice con ácido fosfórico y con una amina o con cationes cuaternarios de amonio; posteriormente el gel era calentado a una temperatura de 100 – 200 °C durante tiempos que oscilaban entre 4 y 48 horas para cristalizar los tamices moleculares (Van Bekkun *et al.*, 1991).

Las zeolitas sintetizadas han tenido una enorme importancia a nivel industrial, desde que Milton y su colaborador C. W. Breck entre los años 1949 y 1954, sintetizaron zeolita A, X y Y, que impulsaron el desarrollo tecnológico e industrial al ser utilizadas en áreas como catálisis e intercambio iónico. En 1954 la Unión Carbide comercializó a las zeolitas como una nueva clase de materiales industriales para la separación y purificación. La primera aplicación de las zeolitas sintéticas fue para el secado de gas refrigerante y de gas natural. En 1955 T.B. Reed y Breck reportaron la estructura de la zeolita sintética tipo A. También en 1959 esta misma empresa comercializó la zeolita Y como un catalizador de isomerización. Por otra parte la compañía Mobile Oil comercializó en 1962 a la zeolita X como un catalizador de craqueo (Van Bekkun *et al.*, 1991). En la Tabla 1.12 se presenta el desarrollo en ciencia y tecnología de zeolitas, esta tabla contiene los avances que han ocurrido a lo largo del tiempo en cuanto a las zeolitas sintéticas en un marco comercial.

Tabla 1.12 Desarrollo en ciencia y tecnología de zeolitas (Byrappa y Yoshimura, 2001).

Año	Empresa	Avance
1949-1954	Unión Carbide	Síntesis de la zeolita A y X (Faujasita sintética)
1954	Unión Carbide	Comercializó la zeolita basada para la purificación de gas y para el proceso de separación; primera aplicación catalítica
1955-1962	Mobile	Comercializó la zeolita X para el craqueo catalítico
1958-1964		Descubrimiento y comercialización de importantes depósitos sedimentarios de zeolita en el oeste de U.S. y Japón
1958	Mobile	Síntesis de zeolitas con cationes orgánicos
1962-1980	Mobile/Unión Carbide	Síntesis de zeolitas con altos contenidos de sílice
1982	Unión Carbide	Síntesis de tamices moleculares microporosos con AlPO_4

El mecanismo de formación de las estructuras de las zeolitas depende de muchos factores tales como la temperatura y la presión, la naturaleza de los cationes orgánicos e inorgánicos presentes en el medio reaccionante, entre otros, (García y Pérez, 2002). Así, para un mismo gel de síntesis, la mezcla puede dejarse madurar a temperatura ambiente durante un cierto tiempo antes de llevarla a la temperatura de cristalización (zeolitas X e Y) o someterla directamente a la temperatura final (zeolita P) y puede ser agitada durante la cristalización (zeolita A) o dejarse estática (zeolitas X e Y), (Gianneto, 1991). Es importante mencionar que el campo de la síntesis de zeolitas es bastante amplio pues tiene muchos factores que afectan el producto que resulta.

El mecanismo que sigue el proceso de síntesis de zeolitas está dado por varias etapas descritas en el artículo elaborado por Cundy y Cox, (2005):

1. Una extensa nucleación heterogénea de especies de Si y Al, que ocurre durante la formación de los geles sumamente supersaturados.
2. Durante el período de inducción, se promueve la unión de átomos de Na con las especies de Si y Al, los núcleos desarrollan un tamaño crítico y luego crecen rápidamente a cristales de tamaño pequeño y uniforme, que depende de la concentración de las especies en el medio.
3. El crecimiento del cristal procede por un tipo de proceso de polimerización y depolimerización, catalizado por el exceso de iones hidroxilos y la implicación tanto de las fases sólidas como líquidas.

En la primera etapa, la nucleación, se forman núcleos de cristalización viables, es decir, que han alcanzado un tamaño crítico, para poder alcanzar este tamaño se crean condiciones de sobresaturación por medio de la temperatura o del potencial químico, (García y Pérez, 2003). Estos núcleos pueden describirse como pequeñas agrupaciones cristalinas que pueden crecer espontáneamente. Así mismo, se forman otras más pequeñas que son inestables en el medio de síntesis y se disuelven fácilmente antes de crecer (Corma *et al.*, 2002).

La etapa de crecimiento cristalino se inicia antes de finalizar la nucleación, es decir, existe un periodo en el que la nucleación y el crecimiento cristalino coexisten (Corma, 2002). A medida que crecen los núcleos, los reactivos se van consumiendo, la solución se vuelve menos sobresaturada y la nucleación es menos favorecida, es entonces cuando el crecimiento cristalino comienza y cada cara del cristal crece, en general, con una velocidad diferente debido a la diferencia de concentración de las especies de Si y Al en el medio (García y Pérez, 2003).

En la etapa de cristalización, se encuentran involucradas un gran número de variables que afectan no sólo a la estructura cristalina obtenida, sino también a las propiedades del material obtenido. Los parámetros que controlan la síntesis de este tipo de materiales no han sido comprendidos en su totalidad y en general se recurre a procedimientos puramente empíricos en la obtención de nuevas estructuras o a la modificación de las propiedades de las ya existentes (García y López, 2003).

En general, las zeolitas cristalizan en condiciones hidrotermales, es decir, en presencia de agua a temperaturas comprendidas entre 50 y 400 °C. El agua actúa como medio de transporte de las especies que dan lugar al sólido microporoso, así favorece la hidrólisis de los enlaces T-O-T de los precursores zeolíticos y la formación de otros y, finalmente rellena los espacios vacíos del material (Corma, 2002).

Según Corma (2002) se diferencian tres etapas durante la cristalización de zeolitas que se sobreponen en el tiempo, la nucleación, crecimiento y periodo de decaimiento, también puede incluirse una etapa inicial de reorganización del gel de síntesis durante el calentamiento inicial.

A lo largo de la gran investigación que se ha realizado sobre la síntesis de zeolitas se han probado diferentes materiales precursores. Algunos con resultados eficientes que se les ha nombrado materiales convencionales para la síntesis de zeolitas. Otros materiales que también se han utilizado son algunos residuos, como jales mineros (Gaitán, 2008), cenizas volantes (Somerset *et al.*, 2007), residuos volcánicos (Novembre *et al.*, 2004), entre otros.

Los materiales convencionales son aquellos reactivos comerciales a partir de los cuales se puede realizar la síntesis de las zeolitas. Los más utilizados son soluciones de silicatos y aluminatos alcalinos que a la vez pueden ser productores de cationes de compensación. Otro material que puede ser utilizado son sílices o alúminas ya sean sólidas o en suspensión coloidal o bien hacer una mezcla de éstas y dar como resultado una zeolita (Giannetto, 1991).

La naturaleza de las zeolitas viene determinada básicamente por factores cinéticos, haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones de operación. Los procesos para sintetizar zeolitas son: hidrogel, conversión de arcillas, hidrotermal alcalino (con presión atmosférica o autógena), etc. En la Tabla 1.13 se muestran los componentes más comunes para la síntesis de zeolitas.

Tabla 1.13 Componentes más comunes utilizados en la síntesis de zeolitas.

Fuentes de aluminio	Fuente de silicio	Fuente de cationes de compensación
Aluminatos metálicos	Silicatos	Hidróxido de metales alcalinos
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlO}(\text{OH})$	Vidrios solubles	Óxidos e hidróxidos de metales alcalinotérreos
Sales de aluminio	Sílica sol	Otros óxidos e hidróxidos
Vidrios	Sílica gel	Otros óxidos e hidróxidos
Sedimentos	Esteres de silicio	Sales (fluoruros, otros haluros, boratos, carbonatos, fosfatos, sulfatos, etc.)
Minerales (arcilla, feldespatos, otras zeolitas)	Minerales (arcillas, feldespatos, otras zeolitas) Basaltos y mezclas de minerales Mezcla de dos o más arriba nombradas	Bases orgánicas y NH_4OH , especialmente bases cuaternarias Silicatos y aluminatos solubles Mezcla de dos o más arriba nombradas

En la Figura 1.5 se muestra un diagrama que presenta una breve descripción de la secuencia de la síntesis de una zeolita, utilizando materiales convencionales.

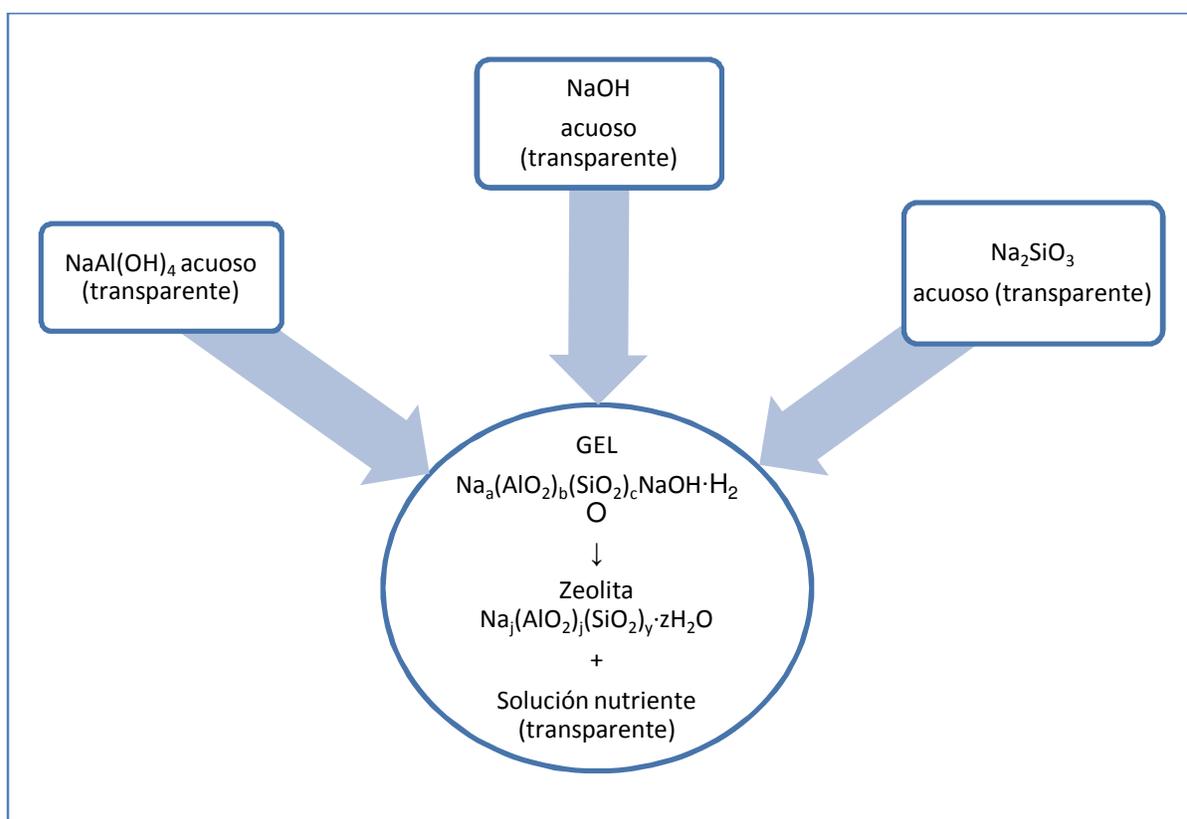


Figura 1.5 Síntesis de una zeolita (Bosch, 2000).

Así también la síntesis de zeolitas se puede realizar utilizando diversos residuos con altos contenidos de Al y Si. La Tabla 1.15 proporciona algunos de los residuos que han sido utilizados, así como su proceso de síntesis y el producto obtenido.

Tabla 1.14 Estudios de síntesis de zeolitas producidas a partir de residuos industriales (Gaitán, 2008).

Residuo	Proceso de síntesis	Producto obtenido	Observaciones	Referencia
Cenizas de lodos producidos en la elaboración de papel + diatomita (fuente de sílice)	<ul style="list-style-type: none"> ◆Reactor: matraz Erlen Meyer de polimetilpentano. ◆Variación de cantidad de Si ◆Temperatura: 90 °C ◆Tiempo de reacción: 24 hrs ◆Concentración álcali: 1L-3M NaOH/kg ceniza ◆Separación: filtración a temperatura ambiente 	<p>Hidroxisodalita, Zeolita NaP1</p> <p>Caracterización: DRX</p>	Posible aplicación en tratamiento de aguas residuales. Remoción del 93% de NH ₄ ⁺	Wajima T. <i>et al.</i> , (2005)
Cenizas volantes	<ul style="list-style-type: none"> ◆Temperatura: 600 °C ◆Tiempo de reacción: 1-2 h. ◆Concentración de álcali: NaOH 2M, relación de 1:1.2 ◆Cristalización: 100 °C/24 h. ◆Separación: filtración y secado a 70 °C 	<p>Faujasita, sodalita, zeolita A</p> <p>Caracterización: DRX, FRX, CII</p>	<p>Na⁺: 71.55 meq/100g</p> <p>Remoción de Pb²⁺: 88.23%</p> <p>Remoción de Hg²⁺: 63.82 %</p>	Somerset V., <i>et al.</i> , (2003)
Cenizas volantes	<ul style="list-style-type: none"> ◆Temperatura: 85 -120 °C ◆Tiempo de reacción: 4 – 72 h. ◆Concentración álcali: NaOH de 2-6 M (10-40 g/100mL) ◆Separación: filtración y secado a 105 °C 	<p>Zeolita FA1 (4 M NaOH, 24 hrs, 0.1 g/mL, 105 °C)</p> <p>Caracterización: DRX y CII</p>	<p>Evaluaron el efecto de la temperatura y tiempo de reacción</p> <p>CIC: 280-350 meq/100g</p>	Poole C., <i>et al.</i> , (2000)
Cenizas volantes	<ul style="list-style-type: none"> ◆Reactor batch de acero inoxidable. ◆Temperatura: 150 °C ◆Tiempo de reacción: 24 h ◆Concentración álcali: 2L-2M NaOH/kg ceniza ◆Separación: filtración con filtros neumáticos a 90°C/1h ◆Secado: temperatura ambiente 	<p>Zeolita NaP1, X, KM, chabazita, y faujasita</p> <p>Caracterización: DRX</p>	Utilización de zeolitas como remediadores de suelo: remueve entre el 95 y 99% de Cd, Co, Cu, Ni, Zn (dosis 25 ton/Ha)	Querol X., <i>et al.</i> , (1997)
DAM y cenizas volantes	<ul style="list-style-type: none"> ◆Neutralización del DAM con cenizas volantes ◆Síntesis: temperatura: 100 y 600 °C ◆Tiempo de reacción: 2 y 24 h ◆Concentración álcali: NaOH 2M ◆Separación: centrifugación y secado a 100 °C 	<p>600 °C faujasita Y</p> <p>Sodalita</p> <p>100 °C: zeolita P</p> <p>Caracterización: DRX, MEB, área superficial.</p>	<p>Alta concentración de Na⁺ (134.8 y 107.4 meq/100g)</p> <p>Zeolita P: 99.4 % Be, 89.3% B, 79.2% Co, 43.7% Cd, 65% Fe, 38% Al, 95% Mg</p> <p>Faujasita Y (5g/100mL): eficiencia de remoción del 99% (Ba, Co, Cu, Mn, Ni,</p>	Surender D. <i>et al.</i> , (2007)

		Pb, Sr, Zn)	
DRX: Difracción de rayos X; FXR: fluorescencia de rayos X; CII: capacidad de intercambio iónico; MEB: microscopio electrónico de barrido; DAM: drenaje ácido de minas			

Las cenizas volantes de carbón son una fuente de aluminio y silicio que han sido muy utilizadas como materia prima para la síntesis de zeolitas F y W (Pérez y Mesa, 2002).

Otro material que también se puede utilizar para la síntesis de zeolitas a partir de minerales, es el caolín ya que cuentan con una composición de silicio y aluminio muy próxima a la de algunas zeolitas (Belver *et al.*, 2004).

El lodo generado de una planta potabilizadora ya fue utilizado como materia prima para la síntesis de zeolita A (Yuo *et al.*, 2007). En ese estudio se encontró que la composición química del lodo generado en una planta potabilizadora en Corea incluía SiO₂ y Al₂O₃, en una proporción aproximadamente de 1.4 en relación molar. Para la síntesis se hicieron pruebas variando la temperatura, tiempo y la concentración del hidróxido de sodio que se utiliza mediante un proceso hidrotermal alcalino. Sin embargo, en este estudio no se reportan resultados de CIC, así como alguna aplicación específica evaluada (Yuo *et al.*, 2007).

1.3. INTERCAMBIO IÓNICO

1.3.1. Definición y mecanismo del proceso de intercambio iónico

El intercambio iónico es una operación de separación basada en la transferencia de materia fluido-sólido. Implica la transferencia de uno o más iones de la fase fluida al sólido por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, que se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales superficiales. La eficacia del proceso depende del equilibrio sólido-fluido y de la velocidad de transferencia de materia (UAM, 2006).

Los materiales empleados para el intercambio iónico de iones consisten fundamentalmente en una fase sólido insoluble, que contiene un cierto número de posiciones cargadas, positiva o negativamente. Adyacente a cada posición iónica se encuentra en la fase líquida una cantidad equivalente de carga opuesta en forma de contraiones. El equilibrio de intercambio iónico se puede escribir en la forma:



Donde R⁺ y R⁻ representan el material de intercambio iónico y A⁺ y A⁻ representan los cationes móviles (Harris y Laitinen, 1982).

Una de las principales aplicaciones que tiene este proceso es en el tratamiento de aguas residuales y en la potabilización de aguas subterráneas y superficiales. Elimina la dureza producida por los iones (Ca²⁺ y Mg²⁺) en los suministros de agua y para eliminar hierro y manganeso en los suministros de aguas subterráneas. Otra de las aplicaciones es en el tratamiento de diversas aguas industriales con el fin de recuperar los materiales de desperdicio o subproductos, particularmente formas iónicas de metales valiosos como plata, oro y uranio, (Weber, 1979).

El intercambio se lleva a cabo mediante interacciones electrostáticas entre los iones de compensación y la red. Enseguida se presenta el ejemplo de un intercambio iónico binario en el que se involucran los iones A^{XA+} y B^{XB+}, puede expresarse de la siguiente forma (Olguín, 2002):



Donde, XA⁺ y XB⁺ son las cargas de los cationes A y B, z y s indican si los cationes están ligados con la zeolita o en solución.

1.3.2. Parámetros de influencia del intercambio iónico

Se tienen tres grupos dentro de la clasificación de los factores que influyen al proceso de intercambio iónico (Pinilla, 2008):

- Zeolita
 - Tipo de zeolita
 - Estructura de la zeolita
 - Topología de la red
 - Densidad de carga de la red

- Ión-contaminante
 - Naturaleza de los cationes
 - Tamaño de partícula del adsorbente
 - Aniones asociados a los cationes en solución

- Medio

- Temperatura
- pH
- Concentración de los cationes en solución
- Iones competidores
- Tiempo de contacto

1.3.3. Materiales de intercambio iónico

Existen diversos materiales de intercambio iónico ya que este fenómeno ocurre en varios sólidos naturales incluyendo suelos, celulosa, lana, proteínas, carbón activado, óxidos metálicos, y células vivas como las algas y bacterias, (Weber, 1979); sin embargo, en la actualidad son dos los materiales más comunes utilizados dentro de diversos procesos industriales, las resinas y las zeolitas.

Parámetros característicos de los intercambiadores iónicos, (Roque-Malherbe, 2010):

- ✓ Capacidad de intercambio iónico. Se define como la cantidad de iones que una resina puede intercambiar en determinadas condiciones experimentales. Depende del tipo de grupo activo y del grado de entrecruzamiento de la matriz, se expresa en meq/L de resina o por gramo (un equivalente es el peso molecular en gramos del compuesto dividido por su carga eléctrica).
- ✓ Capacidad específica teórica. Se denomina así al número máximo de sitios activos del intercambiador por gramo. Este valor suele ser mayor que la capacidad de intercambio ya que no todos los sitios activos son accesibles a los iones en disolución.
- ✓ Selectividad. Propiedad de los intercambiadores iónicos para que un intercambiador muestre mayor preferencia por un ion que por otro. La selectividad de una resina por un ion determinado se mide con el coeficiente de selectividad K . La regla principal es que un intercambiador prefiera aquellos iones con los que forme los enlaces más fuertes.

1.3.3.1. Resinas

Los tipos más importantes de materiales para el intercambio iónico son las resinas sintéticas, las cuales están compuestas por retículos de polímeros lineales con un cierto grado de uniones cruzadas entre las cadenas, que contienen grupos fijos catiónicos o aniónicos (Harris y Laitinen, 1982).

Las resinas de intercambio iónico son polímeros sólidos que tienen unidos covalentemente grupos ionizables ácidos o básicos y tienen un grado de polimerización adecuado para que sus gránulos se hinchen con agua o con

soluciones salinas y sus grupos ácidos o básicos se ionicen formando una matriz sólida cargada y iones difusibles en el medio pero retenidos en el medio por la carga de la matriz y, no sólo en la superficie del gránulo, sino también en el interior del gel (Primo Yúfera, 1996).

Para el caso de las resinas catiónicas el contraion cambiante puede ser el hidrógeno o algún catión monovalente como el sodio, y para el caso de la resina aniónica, el contraion cambiante puede ser el ion hidroxilo o algún anión monovalente, las resinas se pueden clasificar en dos grupos (Roque-Malherbe, 2010).

- Resinas catiónicas
 - De ácido fuerte. Estas resinas intercambian iones positivos (cationes), funcionan a cualquier pH y eliminan los cationes del agua.
 - De ácido débil. Tienen menor capacidad de intercambio que las de ácido fuerte y no se pueden utilizar a pH bajos.
- Resinas aniónicas
 - De base fuerte. Intercambian iones con carga negativa (aniones). Elimina los aniones del agua.
 - De base débil. No se puede utilizar a pH altos
 - Pueden sufrir problemas de oxidación.

Debido a la gran capacidad de intercambio iónico que ha mostrado las resinas a lo largo de su investigación, se han encontrado varias aplicaciones en estas podemos encontrar dos clasificaciones debido a su fuente, Roque-Malherbe, 2010.

- Tratamiento de agua
 - Ablandamiento de agua (Ca^{2+} o Mg^{2+} por Na^+)
 - Desmineralización parcial (ablandamiento y eliminación de carbonatos)
 - Desmineralización completa (sin o con eliminación de silicatos)
- Tratamiento de efluentes industriales
 - Compuestos orgánicos (hidrocarburos halogenados, compuestos fenólicos, detergentes, etc.)
 - Efluentes radioactivos
 - Efluentes de industrias de plateado (Ni, Cr, Zn)
 - Efluentes de industrias textiles

1.3.3.2. Zeolitas

Una de las principales propiedades de las zeolitas es el intercambio iónico. Es una magnitud que da una medida de la cantidad de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita.

El intercambio iónico se considera como una propiedad intrínseca de un material, esto se debe a la sustitución isomórfica de los átomos trivalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura de los tetraedros de aluminio. Esta carga negativa se puede compensar por cationes dándole de esta manera la propiedad de material de intercambio iónico debido a que estos cationes son intercambiables. (Rodríguez y Rodríguez, 1997).

Varias zeolitas se han usado como intercambiadores iónicos gracias a sus sitios catiónicos. El uso que se les ha dado ha sido para la remoción de iones de amonio en aguas residuales y potables; de iones cesio y estroncio en desechos radiactivos y de metales pesados en aguas industriales.

El porcentaje de remoción de un ion en solución acuosa depende de la cantidad que se intercambia en la zeolita y esta cantidad a su vez es función de la capacidad de intercambio de la zeolita, (Rodríguez y Rodríguez, 1997).

1.3.4. Modelos de intercambio iónico

En el proceso de intercambio iónico es importante considerar dos puntos: el equilibrio del intercambio iónico y la cinética de intercambio. A continuación se describe brevemente para ambos casos los modelos actualmente más utilizados para ajustar datos experimentales.

1.3.4.1. Cinética

Modelo de pseudo primer orden

La ecuación 1.2 nos muestra la forma lineal del modelo pseudo-primer orden fue descrita por Lagergren, (Seira, 2009).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$$

.....Ecuación 1.2

Donde:

q_e → capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

q_t → cantidad de adsorbato adsorbido por tiempo t(mg/g)

K_1 → Constante pseudo-primer orden (1/min)

Modelo de pseudo segundo orden

La ecuación 1.3 nos muestra el modelo que describe el comportamiento de reacciones químicas de adsorción entre el suelo y metales, (Figuroa *et al.*, 2008) y fue representado por Ho, (2006).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2' q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

.....Ecuación 1.3

Donde:

q_t → cantidad de metal adsorbido (mg/g)

t → tiempo (min)

q_e → capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

K_2' → constante de la ecuación (g/mg min)

Si el modelo lineal representa un buen ajuste con un coeficiente de correlación R^2 cercano a uno, el proceso de adsorción puede ser descrito como quimisorción.

1.3.4.2. Isotermas

Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo no lineal que está basado en un equilibrio cinético de primer orden. En este modelo, representado por la ecuación 1.4, el metal adsorbido cubre una monocapa en la superficie homogénea del sólido, donde todos los sitios de unión en la superficie tienen una energía uniforme de adsorción sin una iteración entre las moléculas adsorbentes (Romero *et al.*, 2007).

$$q_e = \frac{Q_L b C_e}{(1 + b C_e)}$$

.....Ecuación 1.4

Donde:

q_e → es la cantidad de metal adsorbida en el equilibrio sobre la masa de adsorbente (mol/g)

Q_L → capacidad de adsorción de la monocapa, definida como la máxima cantidad de iones de metal adsorbido en una monocapa completa en la superficie de la biomasa por masa de biomasa adsorbente (mol/g)

b → constante relacionada con la energía de adsorción.

C_e → es la concentración del metal en la solución en el equilibrio (mol/dm).

El modelo de Langmuir es usualmente linealizado como se muestra en la ecuación 1.5 y 1.6:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_L} + \frac{1}{bQ_L}$$

.....Ecuación 1.5

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_L} + \frac{1}{Q_L b C_{eq}}$$

.....Ecuación 1.6

Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich es también un modelo no lineal. Los sistemas de tienden a desviarse de la idealidad se pueden modelar con una isoterma de la isoterma de adsorción empírica, la isoterma propuesta por Freundlich, la cual propone que la cantidad de sustancia adsorbida sobre la superficie del adsorbente es proporcional a la concentración (Valdés, 2008). A diferencia del modelo de Langmuir, el modelo de Freundlich asume una distribución energética heterogénea para la activación de los sitios de unión en la superficie con la iteración entre las moléculas del adsorbente. Consecuentemente, los sitios con una afinidad fuerte son los que se ocupan primero. La ecuación general y la forma linealizada de la ecuación de la isoterma de Freundlich se expresa en las ecuaciones 1.7 y 1.8 como sigue (Romero *et al.*, 2007):

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

.....Ecuación 1.7

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

.....Ecuación 1.8

Donde:

$q_e \rightarrow$ Capacidad máxima de adsorción en equilibrio (mg/g)

$C_e \rightarrow$ Concentración del ion en el equilibrio (mg/L)

$n \rightarrow$ Intensidad de adsorción, la cual está relacionada con la afinidad ó fuerza de unión.

K_F y $1/n$ son determinados de la pendiente e intercepción resultantes de la gráfica de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$.

1.3.4.3. Capacidad de intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico teórica de una zeolita está directamente relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica y ésta depende directamente de su composición química. De acuerdo a lo antes mencionado se puede decir que una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (Rodríguez y Rodríguez, 1997). El cociente Si/Al determina la capacidad total de intercambio (meq/g) en una zeolita y se determina fácilmente contando el número de átomos de aluminio en la celda unidad (N^{Al}) según la ecuación 1.9 (Olguín, 2002):

$$C = \frac{\left(\frac{N^{\text{Al}}}{N_{\text{Av}}}\right)}{\rho V_c} \dots\dots\dots$$

Ecuación 1.9

en donde N_{Av} es el número de Avogadro, N^{Al} es el número de átomos de Al en la celda unitaria, ρ es la densidad de la zeolita y V_c es el volumen de la celda unitaria. La relación se basa en el hecho de que $N^{\text{Al}}/N_{\text{Av}}$ es el número total de equivalentes de cationes intercambiables por celda unidad y ρV_c es la masa de la celda unidad. Por lo tanto la capacidad de intercambio iónico esperada para las zeolitas naturales está en función de la densidad de carga de la estructura aniónica de la zeolita, es decir del grado de sustitución del Al^{3+} por el Si^{4+} en la red cristalina (Olguín, 2002). La capacidad de intercambio real, se determina experimentalmente intercambiando el ión Na^+ presente en la zeolita con un ión NH_4^+ en medio acuoso.

Capítulo 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

2.1.1 Lodo fisicoquímico

El lodo utilizado en las pruebas de la síntesis de zeolitas fue colectado en la PPLB que se localiza en el Municipio de Villa Victoria, Estado de México. En la Tabla 2.1 se presentan los resultados del contenido de óxidos Espejel, (2007).

Tabla 0.1 Contenido promedio (de seis muestras) de óxidos en los lodos de la planta potabilizadora en estudio, (Espejel, 2007).

Contenido de Óxidos (%)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PXC
Lodos almacenados	33.23	0.48	31.98	4.94	0.32	0.63	0.64	0.41	0.43	0.4	26.1

PxC= Pérdida por calcinación

En la Tabla 2.1 se observa que el SiO₂ y Al₂O₃ son los componentes que se encuentran en mayor proporción. Para poder predecir qué zeolita se puede sintetizar a partir de este lodo se realiza la relación molar de SiO₂/Al₂O₃ = 1.76, Bosch (2003). Con ello se propone que se podrá sintetizar zeolita A.

2.1.1 Reactivos para la síntesis de zeolitas

Para realizar la síntesis de zeolitas a partir del lodo generado en una planta potabilizadora, se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) marca Baker con una pureza de 98.4 %, grado analítico.

2.1.2 Reactivo de Nessler para la cuantificación de amonio

El método o reactivo de Nessler se utilizó para determinar la concentración del ion amonio en agua. El reactivo de Nessler (K₂HgI₄) se utilizó para cuantificar la concentración de amonio residual en las pruebas de intercambio iónico con las zeolitas sintetizadas con el lodo de la PPLB. Está compuesto de una solución acuosa al 5% de yoduro de potasio, una solución de 2.5 % de cloruro de mercurio y otra al 16 % de hidróxido de potasio de la marca Hach.

2.1.3 Reactivos para la cuantificación de hierro (Fe^{2+}) y cobre (Cu^{2+})

Para la cuantificación de hierro (II) se utilizó el test de hierro marca Merck. Este test sólo contiene un reactivo denominado Reactivo Fe-1, que es tioglicolato. El hierro (II) se cuantificó fotométricamente. Todos los iones hierro se reducen a iones hierro (II). Éstos, en medio amortiguado con tioglicolato, forman con un derivado de triazina un complejo violeta rojizo que se determina fotométricamente.

Para la cuantificación de cobre (Cu^{2+}) se utilizó un test de cobre marca Merck, este test sólo determina los iones cobre (II), ya que en medio amoniaco los iones cobre (II) forman con cuprizona un complejo azul que se determina fotométricamente.

2.2 SISTEMAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1.2.1. Síntesis de zeolitas a partir de lodos fisicoquímicos

2.2.1.1 Diseño experimental para las pruebas de síntesis de zeolitas

En este trabajo se empleó un diseño experimental de tipo factorial 2^k debido a que reduce significativamente el número de experimentos a realizar, ya que permite experimentar con todas las combinaciones de variables y niveles elegidos. Así mismo, con este tipo de diseño experimental es posible observar la variación de la variable de respuesta y estimar las interacciones entre los factores experimentales, además proporciona la magnitud de los efectos de los mismos factores (Prat *et al.*, 1998). Las tres variables experimentales evaluadas fueron:

X_1 = Temperatura, °C

X_2 = Tiempo, h

X_3 = Relación, g/mL (gramos de lodo/mL de la solución)

Y como variable de respuesta, la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita:

Y_1 = CIC, meq/g.

Con esta metodología se realizaron el mínimo número de experimentos, que permitieron obtener las mejores condiciones del proceso de síntesis de la zeolita de mayor capacidad de intercambio catiónico. Para fijar los valores de los factores experimentales, se realizó una revisión bibliográfica sobre la síntesis de zeolitas a partir de diversos residuos. De los estudios revisados, se observó cuales fueron

las condiciones de síntesis como temperatura, tiempo y relación S/L, así como el producto obtenido. En base a ello se seleccionaron las condiciones experimentales para la síntesis a desarrollar en este estudio.

El número de experimentos se calculó con la siguiente ecuación, ecuación 2.1:

$$N = 2^k + n_c \dots\dots\dots$$

Ecuación 0.1

Donde:

N = número de experimentos a realizar

k = número de variables

n_c = número de réplicas del experimento en el punto central

Sí se tienen tres variables y una réplica del punto central:

$$N = 2^3 + 1 = 8 + 1 = 9 \dots\dots\dots$$

Ecuación 0.2

Cada experimento se realizó por duplicado para tener mayor confianza de los resultados (reproducibilidad de la síntesis). Por lo tanto se realizaron un total de 18 experimentos.

Se consideró un diseño experimental tipo 2^k ya que este tipo de diseños permite realizar una exploración de la variable de respuesta en función del efecto de las variables experimentales seleccionadas en este estudio para la síntesis de zeolitas. En la Tabla 2.2 se muestran los valores de los niveles que se establecieron de los factores experimentales.

Tabla 0.2 Valores centrales y extremos en el diseño experimental desarrollado para realizar las pruebas de síntesis de zeolitas.

FACTORES	NIVELES		
A: X_1	63	74.5	86
B: X_2	18	33	48
C: X_3	0.12	0.185	0.25

En la Tabla 2.3 se muestran las combinaciones de los valores codificados y reales de cada factor o variable, es decir, la matriz experimental. Posteriormente, a los datos de la variable de respuesta se les realizará un análisis estadístico.

Tabla 0.3 Valores reales y valores codificados de factores del diseño experimental planteado para las pruebas de síntesis de zeolitas.

No. EXP.	VALORES CODIFICADOS				VALORES REALES		
	BLOQUE	A	B	C	A, °C	B, h	C, g/mL
1	1	0	0	0	74.5	33	0.185
2	1	-1	-1	-1	63	18	0.12
3	1	1	1	1	86	48	0.25
4	1	1	-1	1	86	18	0.25
5	1	-1	1	-1	63	48	0.12
6	1	1	1	-1	86	48	0.12
7	1	-1	1	1	63	48	0.25
8	1	1	-1	-1	86	18	0.12
9	1	-1	-1	1	63	18	0.25
10	2	0	0	0	74.5	33	0.185
11	2	-1	-1	-1	63	18	0.12
12	2	1	1	1	86	48	0.25
13	2	1	-1	1	86	18	0.25
14	2	-1	1	-1	63	48	0.12
15	2	1	1	-1	86	48	0.12
16	2	-1	1	1	63	48	0.25
17	2	1	-1	-1	86	18	0.12
18	2	-1	-1	1	63	18	0.25

2.2.1.2 Pruebas de síntesis de zeolitas

Para poder llevar a cabo la síntesis de zeolitas, primero fue necesario acondicionar el lodo proveniente de PPLB. El lodo tiene un alto contenido de agua 96.5%, (Espejel, 2007), por ello se evaporó el agua a temperatura ambiente hasta obtener un sólido seco.

La síntesis de zeolitas se dividió en dos etapas, la primera consistió en darle un pre-tratamiento al lodo para luego pasar a la segunda etapa que es la síntesis de zeolitas.

En la primera etapa se aplicó un pre-tratamiento térmico utilizando NaOH (Figura 2.1). El lodo tiene un alto contenido de cuarzo, el cual es un material de baja solubilidad aún a pH alto (10-11). Este pre-tratamiento fue necesario aplicarlo para que el cuarzo se disolviera y el silicio contenido pase a formar silicato de sodio. Este último tiene mayor solubilidad y así se aumenta la capacidad de reaccionar en medio acuoso para la formación de la zeolita.

Se pesaron 25 gramos de lodo en una cápsula de porcelana y se le agregaron 33.25 g de perlas de NaOH, estas cantidades se calcularon con base en un balance de materia, utilizando la ecuación de la reacción que se lleva a cabo:



Esta mezcla de sólidos se introdujo a la mufla a una temperatura de 550 °C durante 2 horas. Posteriormente, se vertió en un mortero para molerlo y homogeneizar el sólido obtenido.

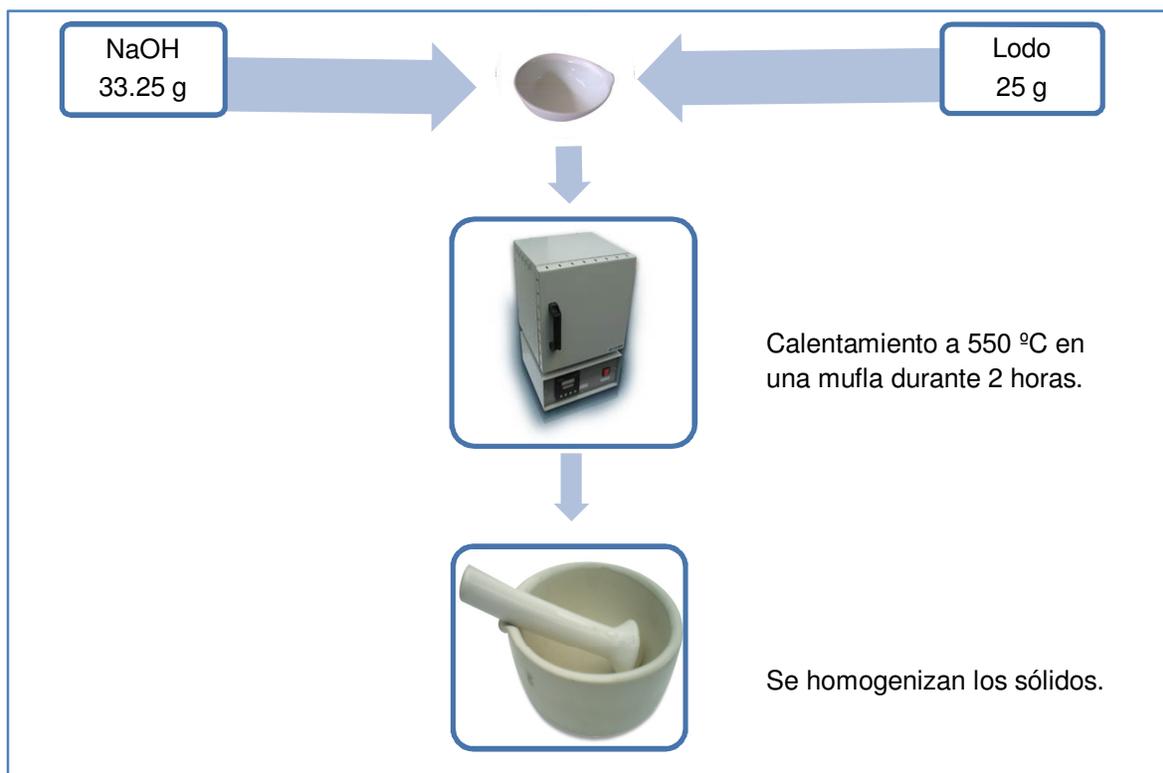


Figura 0.1 Diagrama de flujo de la primera etapa de la síntesis de zeolitas, pre-tratamiento térmico.

La segunda etapa consistió en la cristalización de la zeolita, para lo cual se pesó la cantidad de lodo pre-tratado establecido para cada experimento de acuerdo al diseño experimental y se añadieron 150 mL de agua destilada. La mezcla se colocó en un matraz de polimetilpentano. Posteriormente se programó la temperatura y tiempo establecidos para cada experimento (Tabla 2.3).

Al finalizar la reacción, se filtró la mezcla para separar el sólido del líquido y se enjuagó con 1L de agua destilada caliente, a 80 °C aproximadamente, para remover los remanentes de NaOH. Después, el sólido se colocó en una cápsula

de porcelana y se sometió a secado a 100 ° C durante 12 horas. A continuación se procedió a su caracterización. En la Figura 2.2 Se puede observar el diagrama de flujo para esta etapa.

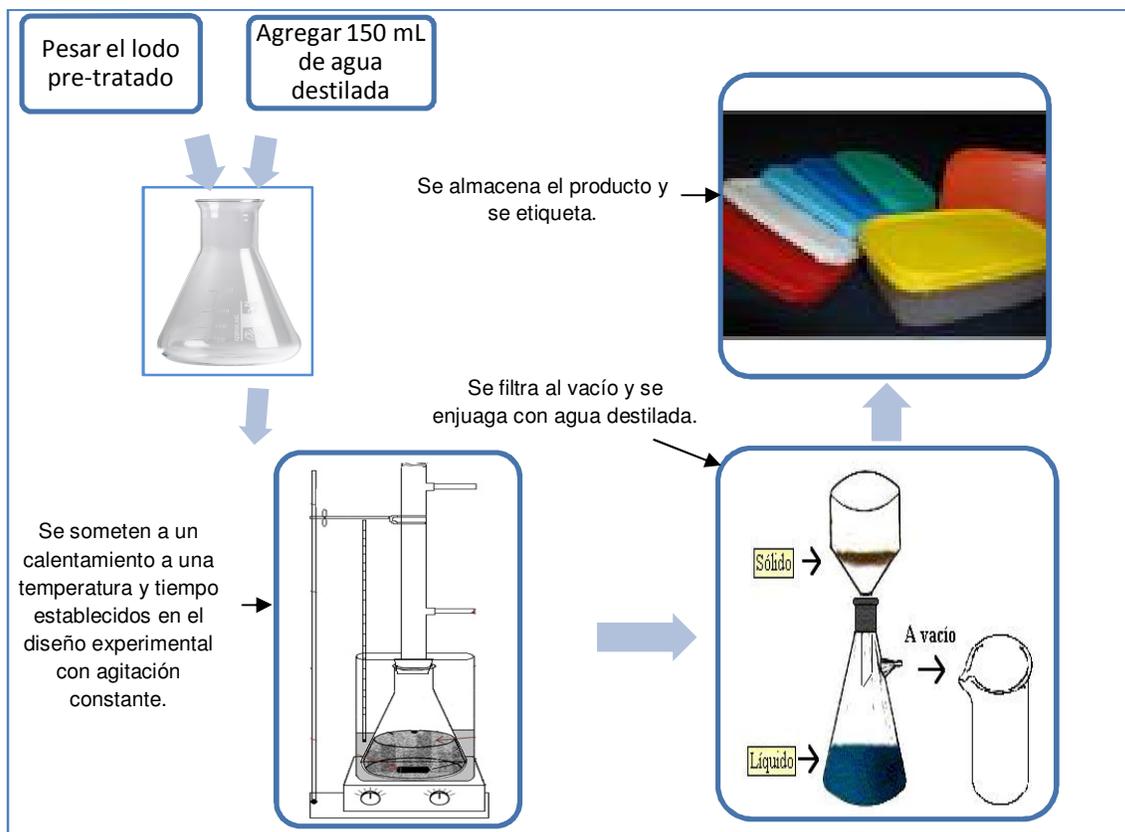


Figura 0.2 Diagrama de flujo para la segunda etapa de la síntesis de zeolitas.

2.2.2 Remoción de metales pesados utilizando una zeolita sintetizada a partir de lodo generado de una planta potabilizadora

2.2.2.1 *Diseño experimental para las pruebas de remoción de metales*

Primero se realizó una revisión bibliográfica para determinar los metales que se encuentran en mayor cantidad en las descargas de las industrias situadas en el Distrito Federal. En base a lo reportado por el Registro de Emisiones y Transferencia de Contaminantes (RECT) del Distrito Federal del año 2006 se eligió al Pb^{2+} y Cd^{2+} para realizar las pruebas de remoción utilizando la zeolita sintetizada.

Las aguas procedentes de las industrias como la minera, la de recubrimientos metálicos y las fundidoras contaminan el agua con diversos metales, entre los principales se encuentran las sales de Pb^{2+} y Cd^{2+} , los cuales son muy tóxicos para la flora y la fauna terrestres y acuáticas, que al ser ingeridos por el hombre en el agua y alimentos contaminados pueden provocar ceguera, amnesia, raquitismo, miastenia o hasta la muerte en algunos casos (RECT, 2006).

El cobre (Cu^{2+}) está clasificado como un metal pesado tóxico de acuerdo a la legislación (NOM-001-SEMARNAT-1996), el recuperarlo de las descargas de los efluentes industriales puede ser muy conveniente económicamente ya que éste metal puede tener aún un valor comercial. Es por ello que se determinó evaluar la capacidad de recuperar Cu^{2+} con la zeolita sintetizada.

Finalmente, el hierro (Fe^{2+}), es uno de los metales que se encuentra de manera significativa en las descargas de los efluentes de las industrias mineras en compañía con el cobre (Cu^{2+}), y con fines de investigar la selectividad que pudiera presentar la zeolita sintetizada, entre Fe y Cu, se realizaron las pruebas de remoción de este metal.

Para la realización de las pruebas de remoción de metales se elaboró, para cada metal, un diseño experimental. El diseño experimental que se utilizó para las pruebas de remoción de metales con zeolita fue de tipo central compuesto con las siguientes variables experimentales:

- X_1 = Tiempo, min
- X_2 = Concentración, (mg/L)

La variable de respuesta fue:

- Y_A = Porcentaje de remoción (%)

Esta variable indicará que tan eficiente es la zeolita sintetizada para remover los metales seleccionados. La variable de respuesta se calculó con la determinación de la concentración final de cada metal, utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{remoción} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \dots\dots\dots$$

Ecuación 0.4

Donde:

C_f y C_i son la concentración final e inicial del metal, respectivamente.

Al variar los niveles de los factores experimentales se pretendió estimar el efecto que tienen los factores experimentales sobre la variable de respuesta. Para esto, en base a una revisión bibliográfica se establecieron los valores extremos de los factores experimentales, tiempo de contacto y concentración inicial del metal. De esta forma se evaluó la factibilidad de utilizar esta zeolita para la remoción de metales pesados presentes en agua.

El número de experimentos se calculó con la siguiente ecuación:

$$N = 2^k + 2k + n_c \dots\dots\dots$$

Ecuación 0.5

Donde:

N= número de experimentos a realizar

k= números de variables

n_c= número de réplica del experimento en el punto central

Para dos variables y dos repeticiones el número de experimentos a realizar fue:

$$N = 2^2 + 2(2) + 2 = 10 \dots\dots\dots$$

Ecuación 0.6

El diseño experimental se aplicó para cada metal individualmente (Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ y Fe²⁺). Cada experimento se realizó por duplicado para tener una mayor confianza en cuanto a reproducibilidad de los resultados, por lo que se hicieron 20 experimentos para cada metal. En seguida se presenta la matriz de experimentos para cada metal (Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ y Fe²⁺).

❖ Diseño experimental para la remoción de Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ y Fe²⁺

En la Tabla 2.4 se presenta la matriz de experimentos para las pruebas de remoción de Pb²⁺. En ella se aprecian los valores codificados (-1.41, -1, 0, 1 y 1.41) y reales para cada uno de los dos factores experimentales considerados.

Para construir la Tabla 2.5, se eligieron valores reales de cada factor para el nivel central codificado central (que es el cero) y después los valores extremo -1 y +1 (valores recomendados de acuerdo a la investigación que se desarrolló). Por último, se calcularon los valores reales de alfa utilizando las siguientes expresiones:

$$+ a = \left[\frac{(valor - 1) + (valor + 1)}{2} \right] + \left[\frac{a * (valor + 1) - (valor - 1)}{2} \right] \dots\dots\dots$$

Ecuación 0.7

$$-a = \left[\frac{(valor - 1) + (valor + 1)}{2} \right] + \left[\frac{-a * (valor + 1) - (valor - 1)}{2} \right] \dots\dots\dots$$

Ecuación 0.8

Tabla 0.4 Valores centrales y extremos para el diseño para las pruebas de remoción de plomo (Pb²⁺).

	-1.41	-1	0	1	1.41
Tiempo, min	10	43.7	125	206.3	240
Concentración de Pb²⁺, mg/L	50	72	125	178	200

Tabla 0.5 Valores codificados y reales.

Bloque	Experimento	Tiempo	Concentración	Tiempo, min	Concentración mg/L
1	1	0	0	125	125
1	2	1	-1	206.3	72
1	3	-1	1	43.7	178
1	4	0	0	125	125
1	5	1	1	206.3	178
1	6	1.41	0	240	125
1	7	0	1.41	125	200
1	8	-1.41	0	10	125
1	9	0	-1.41	125	50
1	10	-1	-1	43.7	72
2	11	0	0	125	125
2	12	1	-1	206.3	72
2	13	-1	1	43.7	178
2	14	0	0	125	125
2	15	1	1	206.3	178
2	16	1.41	0	240	125
2	17	0	1.41	125	200
2	18	-1.41	0	10	125
2	19	0	-1.41	125	50
2	20	-1	-1	43.7	72

En la Tabla 2.6 se muestran los valores centrales y extremos para la construcción de la matriz del diseño experimental de las pruebas de remoción de cadmio (Cd²⁺) y en la Tabla 2.7 se muestran los valores reales y los codificados de las condiciones experimentales para la remoción de cadmio (Cd²⁺).

Tabla 0.6 Valores extremos reales y codificados.

	-1.41	-1	0	1	1.41
Tiempo (min)	10	43.7	125	206.3	240
Concentración (mg/L)	50	72	125	178	200

Tabla 0.7 Valores reales y codificados para la remoción de Cadmio.

Bloque	Experimento	Tiempo	Concentración	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)
1	1	0	0	125	125
1	2	1	-1	206.3	72
1	3	-1	1	43.7	178
1	4	0	0	125	125
1	5	1	1	206.3	178
1	6	1.41	0	240	125
1	7	0	1.41	125	200
1	8	-1.41	0	10	125
1	9	0	-1.41	125	50
1	10	-1	-1	43.7	72
2	11	0	0	125	125
2	12	1	-1	206.3	72
2	13	-1	1	43.7	178
2	14	0	0	125	125
2	15	1	1	206.3	178
2	16	1.41	0	240	125
2	17	0	1.41	125	200
2	18	-1.41	0	10	125
2	19	0	-1.41	125	50
2	20	-1	-1	43.7	72

En la Tabla 2.8 se muestran los valores centrales y extremos para la construcción de la matriz del diseño experimental de las pruebas de remoción de cobre (Cu^{2+}) y en la Tabla 2.9 se muestran los valores reales y los codificados de las condiciones experimentales para la remoción de cobre (Cu^{2+}).

Tabla 0.8 Valores extremos reales y codificados.

	-1.41	-1	0	1	1.41
Tiempo (min)	5	30.6	92.5	154.4	180

Concentración (mg/L)	30	142.8	415	687.2	800
-----------------------------	----	-------	-----	-------	-----

Tabla 0.9 Valores reales y codificados para el desarrollo diseño experimental.

Bloque	Experimento	Tiempo	Concentración	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)
1	1	0	0	92.5	415
1	2	1	-1	154.4	142.8
1	3	-1	1	30.6	687.2
1	4	0	0	92.5	415
1	5	1	1	154.4	687.2
1	6	1.41	0	180	415
1	7	0	1.41	92.5	800
1	8	-1.41	0	5	415
1	9	0	-1.41	92.5	30
1	10	-1	-1	30.6	142.8
2	11	0	0	92.5	415
2	12	1	-1	154.4	142.8
2	13	-1	1	30.6	687.2
2	14	0	0	92.5	415
2	15	1	1	154.4	687.2
2	16	1.41	0	180	415
2	17	0	1.41	92.5	800
2	18	-1.41	0	5	415
2	19	0	-1.41	92.5	30
2	20	-1	-1	30.6	142.8

En la Tabla 2.10 se muestran los valores centrales y extremos para la construcción de la matriz del diseño experimental de las pruebas de remoción de hierro (Fe^{2+}) y en la Tabla 2.11 se muestran los valores reales y los codificados de las condiciones experimentales para la remoción de hierro (Fe^{2+}).

Tabla 0.10 Valores extremos reales y codificados.

	-1.41	-1	0	1	1.41
Tiempo (min)	10	43.7	125	206.3	240

Concentración (mg/L)	50	72	125	178	200
----------------------	----	----	-----	-----	-----

Tabla 0.11 Valores reales y codificados para el desarrollo diseño experimental.

Bloque	Experimento	Tiempo	Concentración	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)
1	1	0	0	125	125
1	2	1	-1	206.3	72
1	3	-1	1	43.7	178
1	4	0	0	125	125
1	5	1	1	206.3	178
1	6	1.41	0	240	125
1	7	0	1.41	125	200
1	8	-1.41	0	10	125
1	9	0	-1.41	125	50
1	10	-1	-1	43.7	72
2	11	0	0	125	125
2	12	1	-1	206.3	72
2	13	-1	1	43.7	178
2	14	0	0	125	125
2	15	1	1	206.3	178
2	16	1.41	0	240	125
2	17	0	1.41	125	200
2	18	-1.41	0	10	125
2	19	0	-1.41	125	50
2	20	-1	-1	43.7	72

2.2.2.2 Pruebas de remoción de metales

En la realización de las pruebas de remoción de cada metal, la dosis de zeolita sintetizada a partir de un lodo fue de 2 g/L. Se colocaron 0.1 g de zeolita en 50 mL de la disolución correspondiente para cada metal.

Para la determinación de la remoción de cada metal, se utilizó $Pb(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $CuSO_4$ y $FeSO_4$, respectivamente. Se preparó una solución madre para cada

metal con una concentración de 10,000 mg/L, y a partir de ésta se prepararon los blancos de concentraciones distintas de acuerdo al respectivo diseño experimental.

El valor de pH de las disoluciones, se mantuvo cercano a 5.5, controlándolo con una solución de HNO₃ 0.25M. De acuerdo con el diseño experimental propuesto, las pruebas se realizaron por duplicado colocando el matraz en un agitador orbital a 300 rpm a los diferentes tiempos establecidos en el mismo diseño experimental. Terminado el tiempo de contacto de cada prueba, se tomó una muestra de la solución y se colocó en una centrífuga durante 3 min a 3000 rpm. Se realizó la separación de fases por centrifugación. La fase líquida fue almacenada en recipientes de plástico para la posterior determinación de metal residual. Las muestras de las pruebas de remoción de Pb²⁺ y Cd²⁺ se analizaron utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica por flama para determinar la concentración final de cada metal. La concentración final del ion Cu²⁺ y del ion Fe²⁺ se determinó fotométricamente, utilizando test de hierro (II) y cobre (II), respectivamente. Se utilizó un espectrofotómetro marca Merck modelo spectroquant NOVA 60 para realizar las mediciones. Con los resultados de la concentración final de cada metal se calculó el % de remoción para poder realizar un análisis estadístico para cada metal, así también, los resultados de las pruebas de remoción se analizaron utilizando modelos de intercambio iónico, modelos cinéticos e isothermas.

2.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS Y PARA LA REMOCIÓN DE METALES

En este estudio se utilizó la fluorescencia de rayos X para tener una mejor caracterización del lodo y poder conocer las cantidades presentes de Al y Si que permitieran estimar los tipos de zeolitas a sintetizar. También se utilizó la difracción de rayos X que permitió identificar las fases mineralógicas cristalinas presentes en el lodo y en las pruebas de síntesis. Además, se realizó la determinación experimental de la capacidad de intercambio iónico tanto del lodo como de las zeolitas sintetizadas.

2.3.1 Determinación del contenido de óxidos. Fluorescencia de Rayos X

La técnica de Fluorescencia de Rayos X permite el análisis elemental de una amplia gama de materiales, con gran precisión y en general sin destrucción de la muestra a analizar. La determinación del contenido de óxidos presentes en el lodo se realizó utilizando un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X SRS3000. El

método de preparación de la muestra fue el siguiente: se hizo una perla preparada con una mezcla 67:33 de tetraborato de litio/metaborato de litio y se le realizó un análisis de tipo cuantitativo con el programa analítico USAIM07. El estudio fue realizado por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM. Con la determinación del contenido de óxidos en el lodo, se cuantificó el contenido de SiO_2 y de Al_2O_3 , que nos ayudará para predecir qué tipo de zeolita se puede sintetizar de acuerdo a la relación molar de estos dos componentes.

2.3.2 Identificación mediante Difracción de Rayos X de las fases mineralógicas formadas en la síntesis de zeolitas a partir de lodos fisicoquímicos

La síntesis de zeolitas se conoce desde 1862, aunque fue hasta los años cuarenta, con la disponibilidad de la técnica de difracción de rayos X, que los productos sintéticos se pudieron identificar totalmente (Olguín, 2002).

El lodo y los materiales sintetizados se identificaron por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Siemens D-5000 con radiación $\text{Cu-K}\alpha$. Los datos se colectaron en 60 minutos en un intervalo de 2θ 10-70° con tamaño de paso de 0.02° y la identificación de fases se realizó utilizando la base de datos cristalográfica Archivos de Difracción de Polvos (Powder Diffraction File) (PDF-2) del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, International Center for Diffraction Data).

2.3.3 Determinación experimental de la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas sintetizadas a partir de lodos fisicoquímicos

Para determinar la capacidad de intercambio iónico se realizó un intercambio del ión Na^+ presente en la zeolita con un ión NH_4^+ en medio acuoso. A continuación se describe la técnica seguida para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico de los materiales sintetizados.

Se pesaron 0.5 g del material obtenido de la síntesis en tubos para centrifuga, se le agregaron 10 mL de la solución de cloruro de amonio (NH_4Cl) 1M. Se realizó una medición de pH para asegurarse que el pH se encontrara en el intervalo de 5.5, en caso necesario el pH se ajustó con una solución de HCl 3M. Después se colocó en un agitador orbital marca Barnstead|Lab-Line ϵ -Class durante 3 horas a 300 rpm, así mismo se midió el pH cada hora para verificar que se encontrara en el intervalo requerido, de lo contrario se ajustaba adicionando HCl. Al finalizar las 3 horas se midió nuevamente el pH para tener registro del pH final. Las muestras se colocaron en la centrifuga para separar las fases a 3000 rpm durante 3 minutos.

La separación de las fases se hizo por decantación. La fase líquida se desechó y la fase sólida se lavó con agua destilada, para ello se le agregaron 10 mL de agua y se colocaron en el agitador orbital durante 30 minutos. Posteriormente, se centrifugaron a 3000 rpm durante 3 minutos. Nuevamente se hizo una separación de fases, el líquido se desechó y la fase sólida se sometió a una segunda etapa de remoción de amonio ahora con una solución de cloruro de sodio (NaCl) 1M. De igual manera se agregaron 10 mL de NaCl y se midió el pH inicial ajustándolo, si era necesario, con HCl (intervalo de pH entre 5.5). Después se colocó en el agitador orbital durante 3 horas midiendo a intervalos de una hora el pH verificando que se encontrara entre 5.5. Después se centrifugaron a 3000 rpm por 3 minutos, y se realizó una dilución 1/1000, para ajustar al intervalo de medición del equipo. Se tomó 1 mL de esta dilución, se agregaron 9 mL del reactivo B y 2 gotas del reactivo A, del reactivo de Nessler, para después realizar la medición de amonio en el espectrofotómetro marca Hanna. Los resultados se reportaron en meq/g.

Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos de la síntesis de zeolitas y los datos de las pruebas de intercambio iónico con las zeolitas sintetizadas y los iones metálicos presentes en agua (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+}).

2.1 Caracterización del lodo

La caracterización del lodo tuvo como finalidad conocer los componentes que lo constituyen, principalmente las cantidades que contiene de Al y Si, los cuales son elementos necesarios para realizar la síntesis de zeolitas. Estos elementos son los principales componentes de las estructuras zeolíticas. Las técnicas utilizadas para la caracterización el lodo fueron la difracción de rayos X y la fluorescencia de rayos X.

2.1.1 Difracción de Rayos X

Del estudio realizado previamente por Espejel (2007) en donde se realizó la valoración de los lodos provenientes de la PPLB se toman los siguientes resultados: del análisis de composición mineralógica de los lodos de la PPLB, se observaron tres componentes principales: plastificantes (grupo de la Caolinita); fundentes (Feldespato, Albita y Anortita); y refractarios (Sílice, Cuarzo), este análisis sólo se realizó de manera cualitativa para observar que fases se encuentran presentes en el lodo.

El lodo fue caracterizado mediante difracción de rayos X, con el fin de identificar las fases mineralógicas formadas después de que se sometió a un pre-tratamiento térmico. En la Figura 3.1, se puede observar el difractograma del lodo y sosa con pre-tratamiento térmico, en el cual se identificaron como principal componente: silicato hidratado de nitrito, sodio y aluminio (PDF 38-0021).

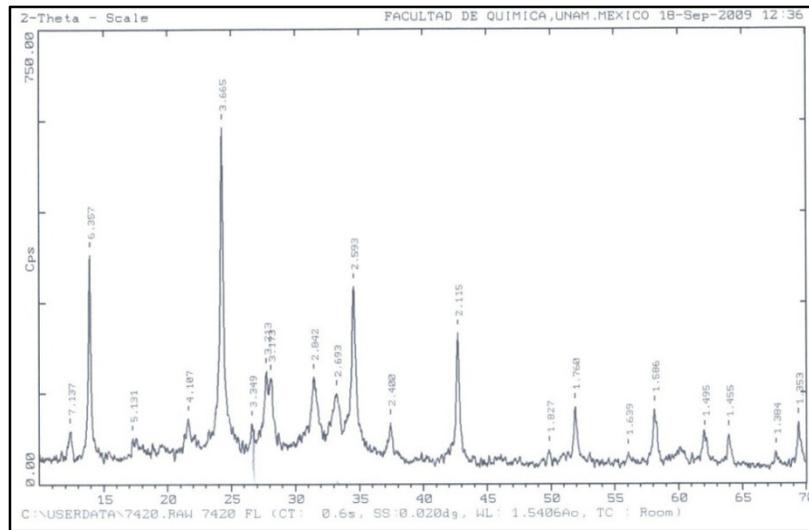


Figura 0.1 Difractograma del lodo y sosa con pre-tratamiento térmico.

2.1.2 Fluorescencia de Rayos X

La determinación del contenido de óxidos mediante fluorescencia de rayos X se realizó con la finalidad de obtener la relación de Si y Al en el lodo, ya que éste parámetro indica teóricamente la factibilidad de poder utilizar este material en la síntesis de zeolitas. La Tabla 3.1 muestra los resultados obtenidos en la determinación del contenido de óxidos en el lodo.

Tabla 0.1 Contenido de metales mayoritarios en términos de óxidos del lodo crudo utilizado en el estudio.

Muestra	Lodos
% SiO ₂	56.14
% TiO ₂	0.833
% Al ₂ O ₃	31.193
% Fe ₂ O ₃	6.11
% MnO	0.328
% MgO	0.948
% CaO	2.098
% Na ₂ O	1.221
% K ₂ O	0.800
% P ₂ O ₅	0.291
Suma	99.96

El lodo presenta principalmente contenidos de SiO₂ y Al₂O₃ en una relación molar de 3. Esta relación se encuentra dentro de los límites establecidos para la síntesis de zeolitas como la zeolita tipo X y Y (Bosch *et al.*, 2000). Además, en un estudio realizado por You *et al.*, (2007), se determinó que la relación molar SiO₂/Al₂O₃ del lodo proveniente de una planta potabilizadora fue de 1.4, para esta relación lograron sintetizar zeolita A.

2.2 Caracterización de las zeolitas sintetizadas

2.2.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es la técnica que se utilizó para la identificación de las fases mineralógicas en las pruebas de síntesis de zeolitas.

Todos las fases cristalinas de los difractogramas fueron identificadas utilizando la base de datos ICDD (Centro Internacional de Datos de Difracción). En el Anexo A se encuentran los difractogramas de las 18 pruebas de síntesis, los cuales se clasificaron en tres grupos por su semejanza en cuanto a los componentes identificados, Tabla 3.2. Enseguida se presenta el análisis para cada grupo. En la Tabla 3.2 se muestra la clasificación de las 18 pruebas de síntesis.

Tabla 0.2 Principales fases cristalinas clasificadas en tres grupos respecto a su similitud de fases formadas.

Grupo	Fases cristalinas identificadas
1	Hidróxido de sodio
	Sodalita
	Faujasita
	Óxido de hierro
2	Zeolita P
	Cancrinita
	Silicato de sodio y aluminio
3	Hidróxido de sodio
	Faujasita

Tabla 0.3 Clasificación de los 18 materiales sintetizados de acuerdo a sus fases mineralógicas identificadas.

No. De Experimento	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
1	√		
2	√		
3	√		
4	√		
5		√	
6			√
7			√
8			√
9			√

10			√
11			√
12	√		
13	√		
14			√
15			√
16			√
17		√	
18	√		

Para el grupo 1 se identificó principalmente hidróxido de sodio (PDF 74-1360) y la dos zeolitas: sodalita [♦] (PDF 42-0216) y una tipo faujasita [●] (PDF 70-2168). Además se logró identificar la presencia de óxido de hierro [⊕](PDF- 76-1821). La Figura 3.2 muestra el difractograma para el experimento No. 13.

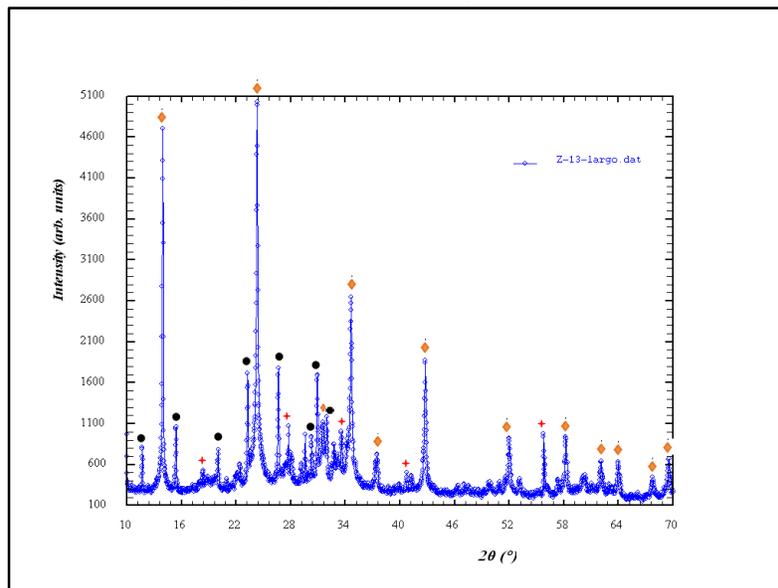


Figura 0.2 Difractograma del experimento número 13, el cual representa al grupo 1 de fases cristalinas identificadas en el jal tratado por fusión alcalina y el proceso hidrotérmal alcalino.

Dentro el grupo 2 se identificó lo siguiente: silicato de aluminio y de sodio, así como la presencia de zeolita P [♦] (PDF 39-0219) y cancrinita [⊕] (PDF-72-2076). Estas zeolitas tienen una alta CIC. La Figura 3.3 representa a los difractogramas de este grupo (experimento No. 5).

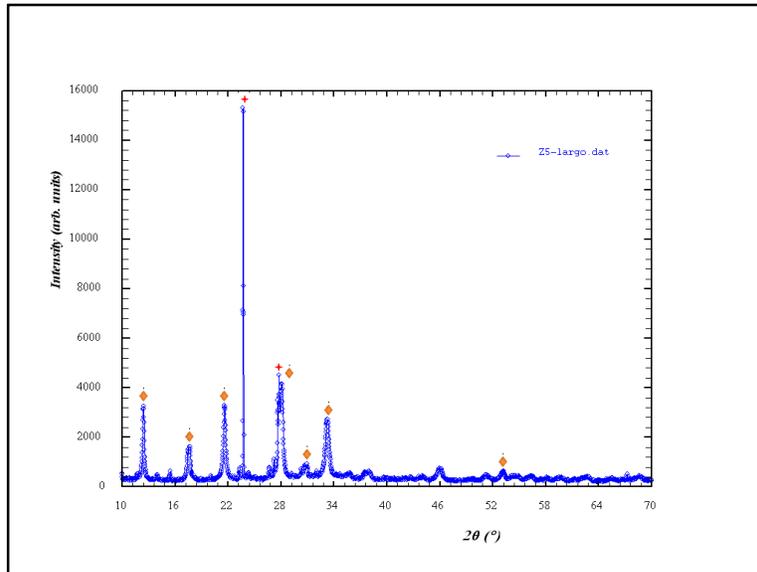


Figura 0.3 Difractograma del experimento número 5, el cual que representa al grupo 2 de fases cristalinas identificadas en el jal tratado por fusión alcalina y el proceso hidrotermal alcalino.

En el grupo 3 se identificaron hidróxido de sodio [+] (PDF 74-1360) así como faujasita [♦] (PDF 70-2168). La Figura 3.4 representa a los difractogramas del grupo 3 (experimento No. 6). La presencia de hidróxido de sodio en los difractogramas indica que el proceso de lavado no eliminó por completo este compuesto en esta etapa.

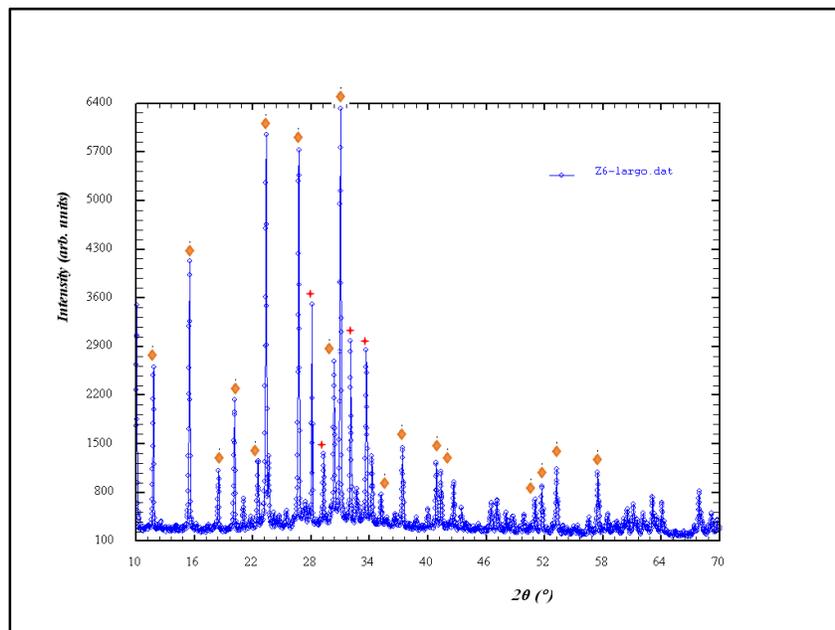


Figura 0.4 Difractograma del experimento número 6, el cual que representa al grupo 3 de fases cristalinas identificadas en el jal tratado por fusión alcalina y el proceso hidrotermal alcalino.

De los resultados anteriores, se pudo comprobar la formación de las siguientes zeolitas: sodalita, faujasita, zeolita P y cancrinita. En un estudio realizado por Ríos *et al.*, (2009), en el cual realizaron la síntesis de zeolita A, a partir de caolín con una relación Si/Al similar a la determinada para el lodo del presente estudio, se estableció que, para la formación de esta zeolita, el mecanismo de formación fue el siguiente:

Especies de aluminosilicatos → aluminosilicatos amorfos → Zeolita A → sodalita → cancrinita

Aunque también identificaron la formación de zeolita P y zeolita X (tipo faujasita). Para el caso de la síntesis de zeolitas con lodo de una planta potabilizadora no se ha identificado zeolita A, aunque se puede afirmar que el tipo de zeolitas formadas con este residuo fueron las mismas que para el estudio de Ríos *et al.*, (2009). Sin embargo, el mecanismo de formación fue diferente en ambos casos ya que para la síntesis con lodo se ve favorecida la formación de la zeolita tipo faujasita y sodalita y, en menor proporción, la zeolita P y la cancrinita. Lo anterior se estableció de acuerdo al número de veces que se formó cada zeolita. Para el caso de la faujasita, se formó en nueve experimentos; en 7 experimentos se formó faujasita y sodalita y solo en 2 experimentos se formó zeolita P y cancrinita.

A partir de estos resultados se proponen dos mecanismos de formación de zeolitas a partir del lodo de una planta potabilizadora. Estos mecanismos son los siguientes:

Especies de aluminosilicatos → aluminosilicatos amorfos → Faujasita → Zeolita P

Especies de aluminosilicatos → aluminosilicatos amorfos → Sodalita → Cancrinita

El primer mecanismo es lógico ya que se esperaría que una fase metaestable de la zeolita faujasita fuera la zeolita P. En el caso del segundo mecanismo, éste ha sido propuesto por Zheng *et al.*, (1996) para la formación de cancrinita. La diferencia entre los mecanismos propuestos en el presente estudio y los de Río *et al.*, (2009) posiblemente se deba que la fuente tanto de Si, como de Al, son diferentes, así como las diferencias de las condiciones de síntesis.

Como el objetivo de la síntesis es obtener una zeolita que tenga propiedades de intercambio iónico, se debe favorecer la formación de zeolita faujasita, zeolita P o cancrinita que están reportadas como zeolitas de alta capacidad de intercambio iónico (Qiu y Zheng, 2008). De acuerdo al segundo mecanismo propuesto, antes de la formación de cancrinita, se forma sodalita. Esta última tiene baja capacidad

de intercambio iónico debido a su tamaño de abertura cristalina limitada de 2.9 Å (Watanebe *et al.*, 2005) e implicaría mayores tiempo de síntesis. En cambio, mediante el primer mecanismo propuesto, la primer zeolita formada sería una faujasita que tiene alta capacidad de intercambio iónico de hasta 4.53 meq/g.

2.2.2 Determinación experimental de la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas sintetizadas a partir de lodos fisicoquímicos

A continuación se presenta la Tabla 3.4 que contiene los valores obtenidos en la determinación de la capacidad de intercambio catiónico de las zeolitas sintetizadas con el lodo de una planta potabilizadora. La medición de la capacidad de intercambio catiónico se realizó colocando los materiales sintetizados en contacto con una solución de cloruro de amonio (NH_4Cl) 1M, manteniendo el pH en 5.5. Mantener este intervalo de pH es importante ya que si disminuye por debajo de 4, la estructura de la zeolita podría colapsarse, es decir, perdería su cristalinidad. Por otra parte, si el pH es superior a 6, la remoción de amonio podría deberse principalmente a la desorción por agitación del ión NH_4^+ al pasar a NH_3 gaseoso.

Tabla 0.4 Capacidad de intercambio catiónico del material sintetizado a partir de los lodos generados en una planta potabilizadora.

Muestra	CIC (meq/g)	Muestra (duplicado)	CIC (meq/g)	Promedio (meq/g)
Lodo a	0.0220	Lodo b	0.0000	0.0110
1a	1.3177	1b	1.4233	1.3705
2a	1.8335	2b	1.7690	1.8013
3a	0.8874	3b	1.0544	0.9709
4a	0.7942	4b	0.8404	0.8173
5a	1.7174	5b	1.6483	1.6828
6a	1.6768	6b	1.6537	1.6652
7a	1.5456	7b	1.8625	1.7041
8a	1.2431	8b	1.3261	1.2846
9a	1.5737	9b	1.5355	1.5546
10a	1.3803	10b	1.4242	1.4022
11a	2.0974	11b	2.1363	2.1169
12a	0.9647	12b	1.1971	1.0809
13a	0.8061	13b	0.8620	0.8340
14a	1.4332	14b	1.4438	1.4385
15a	1.8989	15b	1.9561	1.9275
16a	1.3566	16b	1.4298	1.3932
17a	2.0398	17b	1.9376	1.9887

18a	1.7974	18b	1.6855	1.7415
-----	--------	-----	--------	--------

Como se puede observar en la Tabla 3.3 el experimento en el que se obtuvo el mayor valor de CIC mayor fue el número 11 con condiciones de síntesis de 63 °C, 18 h y 0.12 g/mL, con CIC=2.11 meq/g, que correspondió al experimento donde hubo la formación de zeolita P y cancrinita. Comparando este resultado con otros estudios se puede decir que este valor de CIC es relativamente similar a los reportados para otras zeolitas sintetizadas a partir de otros residuos. Por ejemplo, Katzuki *et al.*, (2009) reportaron una CIC de 3.17 meq/g para la zeolita Na-A sintetizada a partir de cáscara de arroz carbonizado y agregando una fuente de Al. En el estudio de Poole *et al.*, (2000), determinaron una CIC máxima de 2.80 meq/g de zeolita HS sintetizada a partir de ceniza volantes, con tiempos de reacción desde 0 hasta 72 horas. Wajima *et al.*, (2005) utilizaron cenizas de lodo de papel para la síntesis de zeolitas y reportaron un valor máximo de CIC de 1.6 meq/g logrando sintetizar una mezcla de zeolitas P, A e hidroxisodalita. Para establecer los factores experimentales de mayor influencia en la CIC de las zeolitas formadas en el presente estudio se realizó un análisis estadístico de estos resultados.

3.2.3 Análisis estadístico de las pruebas de síntesis de zeolitas

A continuación se presentan los resultados del análisis estadístico realizado a los datos obtenidos en el diseño factorial, seguido para la síntesis de zeolitas a partir de lodos. Los factores experimentales fueron:

- A: Temperatura de síntesis, ° C
- B: Tiempo de síntesis, horas
- C: Relación sólido/ líquido, g/mL

Y como variable de respuesta:

Y_1 : la capacidad de intercambio catiónico (CIC) meq/g.

Primeramente, se muestra la Tabla de ANOVA (Tabla 3.5) que permite estimar los efectos significativos individuales y los efectos debidos a las combinaciones de factores.

Tabla 0.5 Tabla de ANOVA para los valores de la CIC determinada de los materiales sintetizados a partir de lodo fisicoquímico.

Factor/combinación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor-F	Valor P
A	0.5052	1	0.5052	12.51	0.0054
B	0.0054	1	0.0054	0.14	0.7205
C	0.8971	1	0.8971	22.22	0.0008
AB	0.1883	1	0.1883	4.66	0.0562

AC	0.4022	1	0.4022	9.96	0.0102
BC	0.0305	1	0.0305	0.76	0.4047
Bloques	0.0662	1	0.0662	1.64	0.2291
Error total	0.4038	10	0.0403		

Ajuste del modelo = 83.84%

Estadístico Durbin-Watson = 2.77854 (P=0.9049)

Lo anterior indica que los datos experimentales se ajustan al modelo matemático en un 83.84%. El valor estadístico de Durbin-Watson, $P = 0.9049$, indica que, con un 95 % de confianza, los valores de P experimentales por debajo de este valor, tendrán un efecto significativo en la CIC. Para este caso, el factor A (temperatura), C (Relación S/L) y la combinación AC (temperatura: relación S/L), tienen un efecto significativo en el valor de CIC. Lo que significa que la variación de estos factores afecta de manera significativa a la síntesis de zeolitas. En la Figura 3.5 se presenta el diagrama de Pareto donde se pueden observar los factores y la combinación de estos de mayor influencia sobre la CIC.

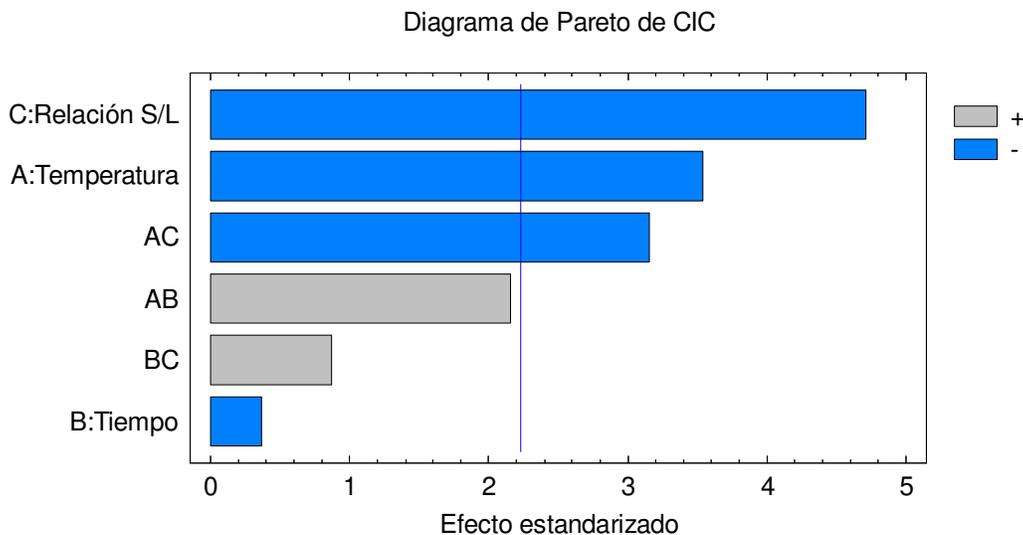


Figura 0.5 Diagrama de Pareto de los datos de la CIC determinada a los materiales sintetizados a partir de lodo fisicoquímico.

De la Figura 3.5 y del modelo (Ecuación 3.1) se puede observar que la Relación S/L, la temperatura de síntesis y la combinación temperatura/Relación S/L, tienen un efecto negativo en la CIC, es decir, disminuyen el valor promedio de ésta (a menor temperatura y menor cantidad de sólido agregado en la reacción, se favorece la formación de zeolitas de mayor CIC, tales como la faujasita o la zeolita P). Los resultados vienen a verificar lo propuesto anteriormente para los mecanismos de formación de zeolitas con lodo de una planta potabilizadora. Al parecer, al agregar una menor cantidad de sólido a reaccionar en el medio

hidrotermal, se necesita una menor energía, suministrada por el calor, para disolver en el medio a los aluminosilicatos. Si la energía de disolución de los aluminosilicatos es baja, se favorecería la etapa de nucleación, para posteriormente pasar a la etapa de crecimiento de los cristales.

El efecto del tiempo de síntesis no es significativo de acuerdo a los resultados obtenidos. Por lo tanto no habría variaciones considerables si se trabajara a tiempos de síntesis cortos o largos. Sin embargo, para efectos de reducir los costos del proceso de síntesis, se propone que se realicen las pruebas de síntesis a menores tiempos para obtener una zeolita con una CIC mayor a 1.5 meq/g.

La ecuación que se muestra a continuación fue construida utilizando el software Statgraphics, la cual predice el comportamiento de la CIC en los intervalos de tiempo y concentración estudiados.

$$CIC = 1.4864 - 0.1777 A - 0.0185 B - 0.2367 C + 0.1084 AB - 0.1585 AC + 0.0437 BC$$

.....Ecuación 0.1

En la Figura 3.6 se presenta la superficie de respuesta estimada para CIC construida a partir del modelo matemático. En ésta se puede observar que a menor temperatura y menor relación S/L, la CIC aumenta. La superficie de respuesta fue construida manteniendo al factor B (tiempo de síntesis), en su valor codificado = 0, es decir 33 horas. Para que se favorezca el aumento de la CIC es conveniente realizar la síntesis de zeolitas en las condiciones de los límites inferiores del diseño experimental o estudiar valores por debajo de este límite ya que posiblemente se podría verificar la formación de zeolita A que también tiene alta CIC.

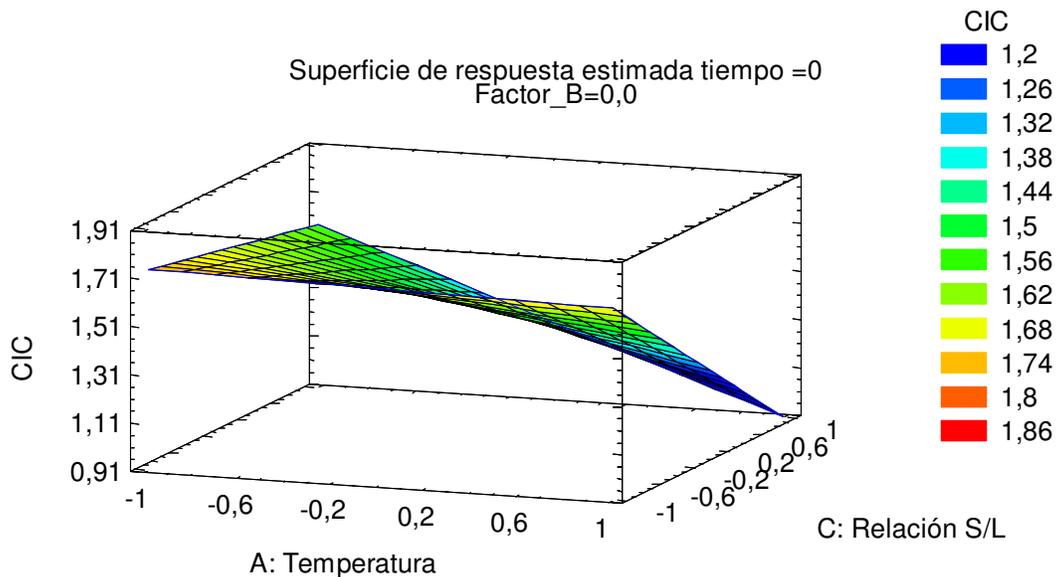


Figura 0.6 Superficie de respuesta para CIC de materiales zeolíticos sintetizados con lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora.

Aplicando el modelo estadístico, se calcularon las condiciones bajo las cuales se podría obtener el mayor valor de CIC. Este valor máximo calculado de CIC fue de 1.91 meq/g y los valores de los factores experimentales fueron los siguientes:

Tabla 0.6 Condiciones de síntesis de materiales zeolíticos a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora para obtener el valor mayor de CIC.

Factor	Valor bajo	Valor alto	Valor para el cual se obtendría la máxima CIC (codificado)	Valor para el cual se obtendría la máxima CIC (decodificado)
A, Temperatura	-1.0	1.0	-1.0	63 ° C
B, tiempo	-1.0	1.0	-1.0	18 h
C, Relación S/L	-1.0	1.0	-1.0	0.12 g/mL

Comparando el resultado experimental obtenido de CIC=2.11 meq/g con el estudio de Wajima et al., (2005), que obtuvieron una CIC=1.6 meq/g, se puede decir que el valor fue ligeramente superior, aunque en ese estudio los tiempos de síntesis fueron de aproximadamente 8 horas. Por lo anterior y debido a que el factor tiempo de síntesis no tiene un efecto significativo en la síntesis, posiblemente se podría reducir el tiempo de síntesis y obtener una zeolita de CIC aceptable. De acuerdo a los resultados obtenidos experimentalmente y matemáticamente, para aumentar el valor de CIC se tendrían que realizar pruebas de síntesis a menores tiempos y menores temperaturas, ya que en lo experimental a las condiciones del límite inferior se obtuvo el valor máximo de CIC, lo cual fue lo estimado o calculado por el modelo matemático.

Realizando una comparación entre los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados por el modelo matemático, se observa que las condiciones óptimas de síntesis coinciden ya que experimentalmente se obtuvo que a 63 °C, 18 h y 0.12 g/mL (condiciones de límite inferior, -1, -1, -1) resultó que se sintetizaba el material con la mayor CIC = 2.11 (valor promedio), mientras que el modelo matemático indica que a las condiciones de límite inferior se obtendrá el valor máximo de CIC = 1.91. Por lo tanto, se puede decir que el resultado obtenido experimentalmente es satisfactorio porque es mayor que el predicho en un 10.47 %.

Aunque los resultados hasta el momento establecen temperatura, tiempo y relación sólido/líquido menores para obtener una CIC aceptable, no es conveniente realizar la síntesis de zeolitas agregando la menor cantidad de sólido al medio hidrotermal. Por lo que se podría hacer un seguimiento de la formación de zeolitas con alta CIC realizando la síntesis a menor temperatura (63° C), menor

tiempo (18 h) y mayor cantidad de sólido agregado (relación sólido/líquido= 0.25) para obtener, en un mismo lote, la mayor cantidad de zeolita.

De acuerdo a lo anterior, a continuación se realiza una comparación entre el experimento 11 y 18. En la Tabla 3.7 se presentan de manera detallada las condiciones de síntesis, así como los resultados obtenidos para la CIC y las zeolitas formadas.

Tabla 0.7 Comparación entre los experimentos 11 y 18 de síntesis de materiales zeolíticos a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora.

No. De experimento	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Relación (g/mL)	g de lodo utilizado	g de producto obtenido	CIC (meq/g)	Zeolita formada
11	63	18	0.12	18	9	2.1169	Zeolita P y cancrinita
18	63	18	0.25	37.5	18	1.7415	Faujasita y sodalita

En ambos experimentos tienen dos de las condiciones de síntesis similares, sólo cambia la relación sólido/líquido (factor X_3). En el experimento 18 se produce el doble del material de intercambio que en el experimento 11. Si se hace una comparación entre la CIC de cada uno, resulta que en el experimento 11 sólo se incrementa 17% la CIC respecto al experimento 18 y se utiliza menor cantidad de materia prima en la reacción. Sin embargo, en el experimento 18 se obtiene una mayor cantidad de producto aunque de menor CIC. Esto coincide con la tendencia del modelo matemático, que a menor relación g/mL se tendrá una mayor CIC. Realizando un sencillo análisis económico de las condiciones de síntesis del experimento 11 y 18, se tiene lo siguiente (considerando que el costo para el calentamiento del sistema es de \$1.3 kW/h):

Tabla 0.8 Cálculo del costo estimado de producción de materiales zeolíticos a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora.

No. De experimento	Tiempo (h)	Costo por calentamiento \$ kW/h	Costo de operación (\$)	g de producto	Costo de producción (\$/g)
11	18	1.3	23.4	9	2.6
18	18	1.3	23.4	18	1.3

En el experimento 11 el costo es de \$2.6 /g con una CIC=2.11 meq/g, mientras que en el experimento 18 el costo es de \$1.3 /g con CIC=1.74 meq/g. Por tanto se produce el doble de material a un menor precio y con tan sólo un 17.53% menor el valor de la CIC respecto a la obtenida en el experimento 11. Ya que es de gran importancia tomar en cuenta aspectos económicos en el proceso de síntesis y

elaborar productos con los menores costos de operación, se eligió realizar la formación de zeolitas bajo las condiciones de síntesis del experimento 18.

3.3 Parámetros evaluados en la cinética de formación de la mejor zeolita

Para el experimento 18 que fue el seleccionado para realizar las pruebas posteriores, se realizó el monitoreo de la variación de las cantidades de Al y Si durante la síntesis, a partir del tiempo cero hasta un tiempo de 18 horas, tomando una muestra cada hora. Esta determinación se realizó con el propósito de investigar la variación de la concentración de Al y de Si conforme transcurre el tiempo de síntesis de la zeolita y poder comprobar los mecanismos de formación propuestos en este estudio. Así mismo, se investigó la posibilidad de disminuir el tiempo de operación del proceso de síntesis para obtener zeolitas (zeolita A o X) con similar o mayor capacidad de intercambio catiónico (CIC) que la obtenida hasta 18 horas.

Durante la síntesis del material zeolítico, las alícuotas tomadas cada hora fueron filtradas al vacío y lavadas con agua destilada para determinar la concentración de Al y Si en el líquido de la mezcla de reacción, así como la capacidad de intercambio catiónico del sólido. En la Figura 3.7(a) y 3.7(b) se observa la tendencia de la variación del contenido de Al y de Si presentes a lo largo del proceso de síntesis, respectivamente. En la Figura 3.8 se observa la variación de la capacidad de intercambio catiónico.

Como se observa en la Figura 3.8, a partir de las 10 horas de operación, el resultado de la CIC no presentó cambios significativos ya que posiblemente se formó una zeolita de una CIC constante. Al tener esta zeolita mayor cantidad de tetraedros conformados por Al, mayor será su CIC. Como se puede observar en la Figura 3.7 (a) aproximadamente a partir de las 5 horas de síntesis la cantidad de Al en la disolución disminuye.

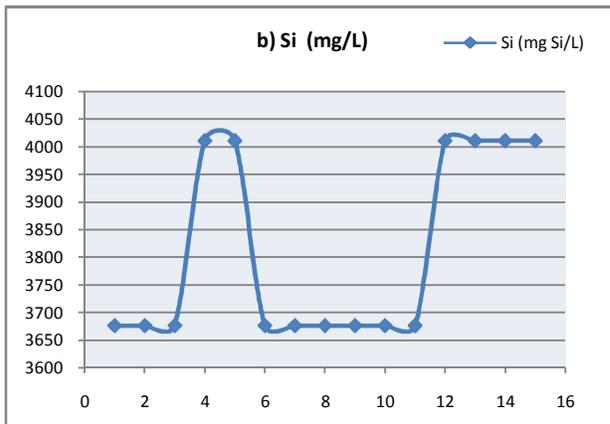
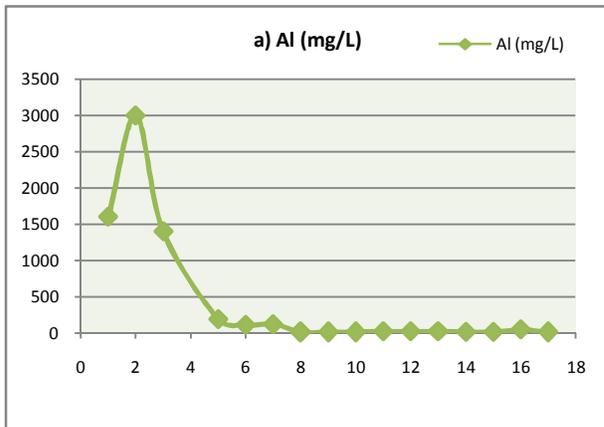


Figura 0.7 Monitoreo en función del tiempo de reacción de la cantidad presente de Al y Si durante la síntesis de materiales zeolíticos producidos a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora a 63°C y 0.25 g/L.

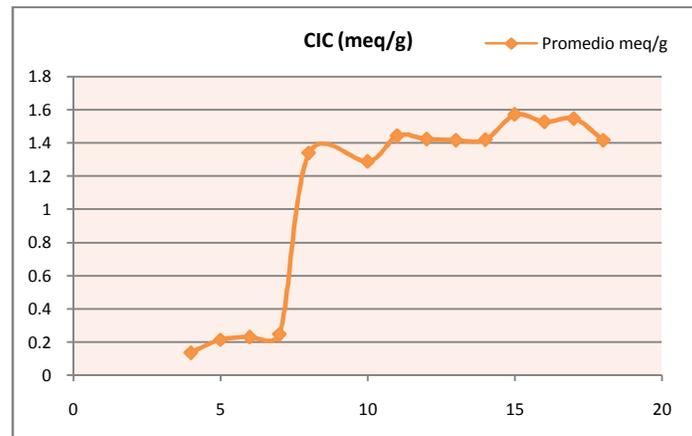


Figura 0.8 Monitoreo en función del tiempo de reacción de la CIC durante la síntesis de materiales zeolíticos producidos a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora a 63°C y 0.25 g/L.

Esta disminución se atribuye a que el Al se está incorporando en la estructura de la zeolita y de esta manera también aumenta la CIC de la zeolita. Por otro lado, a partir del seguimiento de la variación de Si en el líquido de la mezcla de reacción,

se puede observar en la figura 3.7 (b) que a las 5 horas se alcanza la mayor cantidad de Si disuelto e inmediatamente comienza a disminuir éste debido a su incorporación es la estructura de la zeolita. A un tiempo de 12 horas, la cantidad de Si en la fase líquida aumenta posiblemente a la coexistencia de dos o más fases zeolíticas de diferente CIC.

Debido a que a las 11 horas de reacción la CIC es de 1.44 meq/g, se eligió este tiempo como el óptimo para obtener una material con una CIC aceptable. Al realizar la síntesis de material de zeolitas en un menor tiempo, hasta 11 horas, se lograrían reducir los costos de operación. A continuación se presenta la Figura 3.10 con el difractograma de la síntesis desarrollada a las condiciones finales de operación (63°C, 11 horas y 0.25 g/mL).

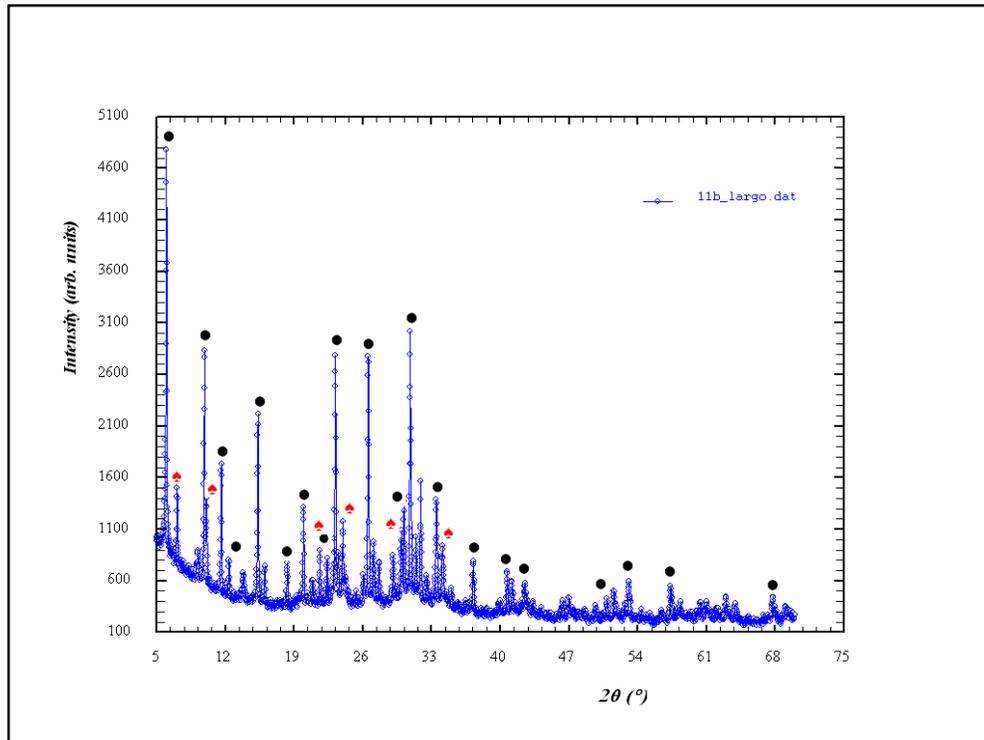


Figura 0.9 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 11 horas y 0.25 g/mL).

En la Figura 3.9 se observa el difractograma del material seleccionado para realizar las pruebas de remoción de metales. En el difractograma se identificaron zeolita A [▲] y zeolita X [●], ambas zeolitas con CIC considerable.

3.4 Remoción de metales utilizando el mejor material zeolítico sintetizado

La remoción de metales se realizó utilizando el material zeolítico sintetizado bajo las siguientes condiciones: temperatura de síntesis: 63° C; tiempo de síntesis: 11 horas; relación sólido/líquido: 0.25 g/mL. Los metales modelo elegidos para evaluar la capacidad de intercambio iónico de esta zeolita fueron: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} . Las pruebas se realizaron en reactor discontinuo, siguiendo un diseño experimental de tipo central compuesto. A continuación se presentan los resultados y el análisis de los mismos.

3.3.1 Análisis estadístico

A los resultados de las pruebas de remoción de cada metal (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+}) se les realizó un análisis estadístico utilizando el programa *Statgraphics Centurion XV*. Se determinó el factor de mayor influencia en el % de remoción para cada metal mediante el diagrama de Pareto. Además, con este programa se obtuvo el modelo matemático que permitió calcular el % de remoción del metal utilizando la zeolita sintetizada. El modelo matemático consideró como factores experimentales la concentración inicial del metal (C_0) y el tiempo de contacto (t). A su vez, el modelo matemático permitió construir la superficie de respuesta para el % de remoción de cada metal en función de estas dos variables experimentales.

Para cada uno de los cationes metálicos que se estudiaron en este trabajo, con el modelo matemático se generaron datos que posteriormente fueron evaluados con modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden; y con modelos de isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich. Para la evaluación de los resultados con los modelos cinéticos, utilizando el modelo matemático y fijando una C_0 , se determinó la variación del % de remoción respecto al tiempo de contacto. Así mismo, para la evaluación de los resultados con los modelos de isothermas de adsorción, se fijó un tiempo de contacto al equilibrio (t_e) y se evaluó la variación del % de remoción a diferentes C_0 . A continuación se presentan los resultados y el análisis detallado de los resultados de las pruebas de remoción de Fe^{2+} y en el anexo B se presentan de manera detallada un análisis similar para cada metal.

❖ *Análisis estadístico de los datos de intercambio iónico de Fe^{2+}*

Se obtuvieron los siguientes resultados de los experimentos de intercambio iónico de Fe, de acuerdo a las condiciones de operación del diseño experimental:

Tabla 0.9 Matriz experimental con valores codificados y reales, y el porcentaje de remoción de Fe por el material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora(63 °C, 11 horas y 0.25 g/mL).

Experimento	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)	Remoción (%)
1	0	0	125.0	440.0	34.56
2	1	-1	206.3	256.2	63.87
3	-1	1	43.7	623.8	18.93
4	0	0	125.0	440.0	29.72
5	1	1	206.3	623.8	33.43
6	1.41	0	240.0	440.0	34.33
7	0	1.41	125.0	700.0	38.56
8	-1.41	0	10.0	440.0	27.65
9	0	-1.41	125.0	180.0	77.96
10	-1	-1	43.7	256.2	53.28
11	0	0	125.0	440.0	37.10
12	1	-1	206.3	256.2	57.66
13	-1	1	43.7	623.8	27.22
14	0	0	125.0	440.0	34.56
15	1	1	206.3	623.8	31.07
16	1.41421	0	240.0	440.0	37.56
17	0	1.41421	125.0	700.0	37.66
18	-1.41421	0	10.0	440.0	24.42
19	0	-1.41421	125.0	180.0	77.96
20	-1	-1	43.7	256.2	55.11

En seguida se presenta la Tabla de ANOVA (Tabla 3.10) que permite estimar los efectos significativos de los factores experimentales y las combinaciones de éstos.

Tabla 0.10 Tabla de ANOVA para los valores de porcentaje de remoción de hierro (Fe²⁺) con la zeolita sintetizada a partir de lodo generado en una planta potabilizadora.

Factor/combinación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor-F	Valor P
A:Tiempo	221.412	1	221.412	29.64	0.0321
B:Concentración	3363.5	1	3363.5	450.31	0.0022
AA	35.9463	1	35.9463	4.81	0.1595
AB	3.3930	1	3.3930	0.45	0.5698
BB	1217.5	1	1217.5	163.0	0.0061
Blocks	3.2240	1	3.2240	0.43	0.5787
Falta de ajuste	97.8432	11	8.8948	1.19	0.5423
Total error	14.9386	2	7.4693		
Total (corr.)	5459.44	19			

Ajuste del modelo = 97.93%

Estadístico Durbin-Watson = 2.5908 (P=0.8045)

Lo anterior indica que los datos experimentales se ajustan al modelo matemático en un 97.93%. El valor del estadístico de Durbin-Watson, $P = 2.5908$, indica que, con un 95% de confianza, los valores de P experimentales por debajo de este valor, tendrán un efecto significativo en la remoción de iones de hierro. Para este caso, el factor tiempo, concentración y la relación concentración-concentración, tienen un efecto significativo en el valor del porcentaje de remoción de hierro. En la Figura 3.10 se presenta el diagrama de Pareto donde se pueden observar los factores y la combinación de estos de mayor influencia sobre el % de remoción de Fe^{2+} .

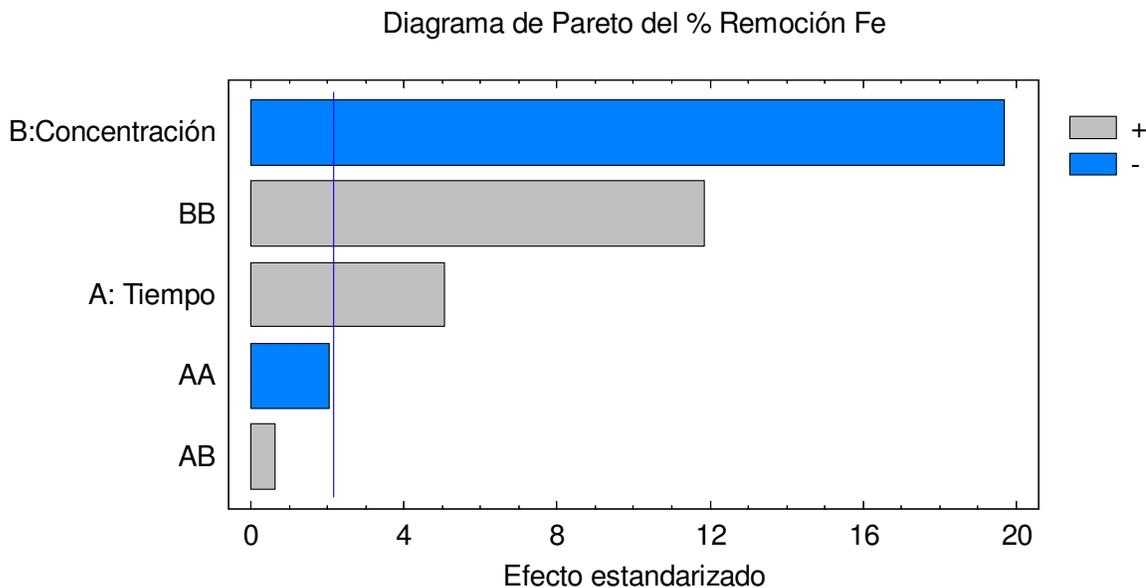


Figura 0.10 Diagrama de Pareto de los datos del porcentaje de remoción de hierro (Fe^{2+}) por el mejor material zeolítico seleccionado y producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 11 horas y 0.25 g/mL).

De la Figura 3.10 y del modelo (Ecuación 3.2) se puede observar que la concentración y la relación tiempo-tiempo tienen un efecto negativo en la remoción del ion hierro (Fe^{2+}), es decir, disminuyen el valor promedio de éste.

$$\% \text{ Rem de } Fe^{2+} = 33.985 + 3.7199A - 14.4989B - 1.9828A^2 + 0.6512AB + 11.5397B^2$$

.....Ecuación 0.2

En la Figura 3.11 se presenta la superficie de respuesta estimada para el porcentaje de remoción de Fe^{2+} . En ésta se puede apreciar que a menor tiempo y menor concentración, el % de remoción se incrementa.

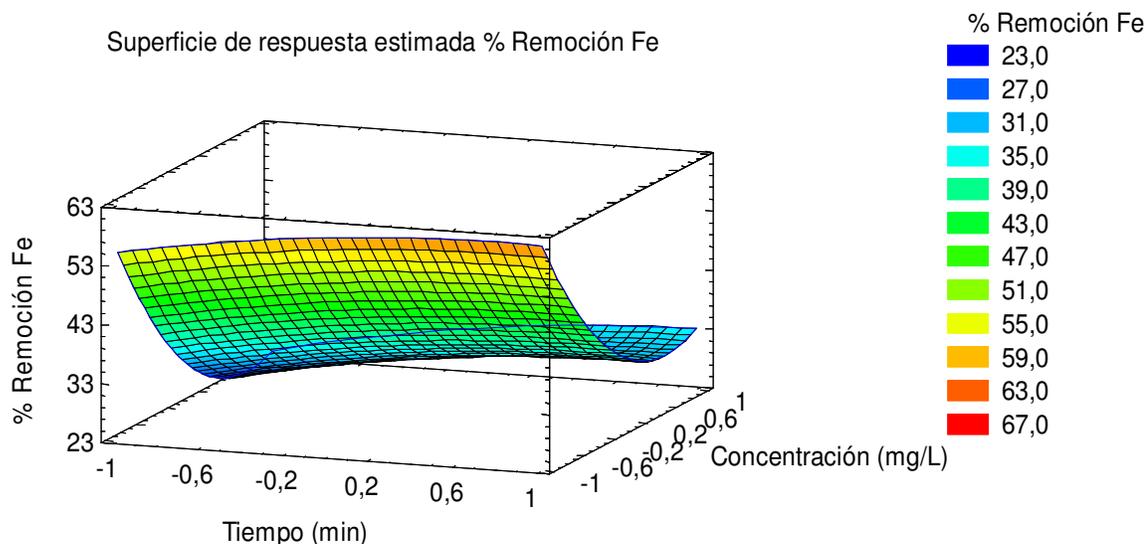


Figura 0.11 Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción de Fe^{2+} con el mejor material zeolítico seleccionado y producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 11 horas y 0.25 g/mL).

Mediante el modelo estadístico, se pueden calcular diferentes % de remoción de Fe^{2+} a diferentes valores de C_0 y tiempos de contacto. El modelo matemático permite estimar las condiciones para las cuales se obtiene el máximo % de remoción. Estas condiciones fueron las siguientes:

Valor máximo de % Remoción= 78.55 %

Tabla 0.11 Valores calculados de tiempo de contacto y concentración inicial de Fe^{2+} para obtener el valor mayor de % remoción de este metal aplicando el mejor material zeolítico seleccionado.

<i>Factor</i>	<i>Valor bajo</i>	<i>Valor alto</i>	<i>Valor óptimo para obtener el mayor % Remoción</i>	<i>Valor real óptimo para obtener el mayor % remoción.</i>
Tiempo (min)	-1.41	1.41	0.7059	182.38
Concentración (mg/L)	-1.41	1.41	-1.41	180

A continuación en la Tabla 3.12 se presenta la información obtenida del análisis estadístico correspondiente a las pruebas de remoción para cada metal.

Tabla 0.12 Resumen de los resultados del programa *Statgraphics* Centurion XV para cada ion metálico.

Metal	% de ajuste	Modelo matemático								
Pb ²⁺	69.92	% Rem Pb = 98.285-0.418431t+0.421811C+0.110313t^2-0.18625tC-0.16968C^2								
Cd ²⁺	93.65	% Rem Cd = 86.6175+5.29402t-13.7094C-2.73375t^2 + 2.18875tC -2.07499C^2								
Cu ²⁺	52.05	% Rem Cu = 61.9174+4.87134t-11.2978C-0.797153t^2+0.18tC+1.52911C^2								
Fe ²⁺	97.93	% Rem Fe = 33.985+3.71999t-14.4989C-1.98284t^2+0.65125tC+11.5397C^2								
Metal	Factores de influencia							Condiciones óptimas		
	t	Co	t:t	t:Co	Co:Co	t (min)	Co (mg/L)	Valor máximo de remoción	q (mg/g)	Falta de ajuste
Pb ²⁺	*			*		10	200	99.72	9972.7	0.1235
Cd ²⁺		*	*		*	206.13	61.52	100.00	2557.45	0.2037
Cu ²⁺		*	*			180	30	85.88	1288.31	0.0099
Fe ²⁺		*	*			182.39	180	78.55	7070.10	0.5423

De los resultados presentados en la Tabla 3.12 se puede observar que los porcentajes de ajuste varían teniendo la siguiente tendencia Fe²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ y Cu²⁺ siendo los valores de % de remoción de Fe²⁺ los que más se ajustaron al modelo matemático correspondiente. A excepción del Cu²⁺ los demás metales tienen porcentajes de ajuste altos, y es posible que el modelo utilizado para el Cu²⁺ no fuera el mejor. En cuanto al valor máximo de remoción se tiene la siguiente tendencia Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ y Fe²⁺.

3.3.2 Comparación del porcentaje de remoción de metales

Para el análisis de los resultados de las pruebas de remoción de metales disueltos en agua, se realizó una gráfica que representa la variación del % de remoción de cada metal respecto al tiempo. Para ello se fijó una concentración inicial de 200 mg/L, para los cuatro metales, y se calculó el % de remoción empleando el modelo matemático obtenido del análisis estadístico en cada caso. En la Tabla 3.13 se presentan los resultados obtenidos del porcentaje de remoción de cada metal. Estos se presentan en forma de gráfica en la Figura 3.12.

Tabla 0.13 Datos calculados del %Remoción de cada metal (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+}) aplicando el mejor material zeolítico seleccionado.

t (Real)	t (codificado)	%Remoción Pb^{2+}	%Remoción Cd^{2+}	%Remoción Cu^{2+}	%Remoción Fe^{2+}
10	-1.41	99.73	45.84	40.19	25.96
20	-1.29	99.61	47.78	41.08	27.19
30	-1.17	99.49	49.64	41.95	28.36
40	-1.05	99.37	51.42	42.80	29.47
50	-0.92	99.26	53.11	43.62	30.52
60	-0.80	99.16	54.72	44.42	31.51
70	-0.68	99.05	56.24	45.20	32.44
80	-0.55	98.95	57.69	45.95	33.31
90	-0.43	98.86	59.05	46.67	34.12
100	-0.31	98.76	60.33	47.38	34.87
110	-0.18	98.67	61.52	48.06	35.56
120	-0.06	98.58	62.64	48.71	36.19
130	0.06	98.50	63.67	49.34	36.76
140	0.18	98.42	64.61	49.95	37.27
150	0.31	98.34	65.48	50.53	37.72
160	0.43	98.27	66.26	51.09	38.11
170	0.55	98.20	66.96	51.62	38.44
180	0.68	98.13	67.58	52.13	38.71
190	0.80	98.07	68.11	52.61	38.92
200	0.92	98.01	68.57	53.08	39.07
210	1.05	97.95	68.93	53.51	39.17
220	1.17	97.90	69.22	53.93	39.20
230	1.29	97.85	69.42	54.32	39.17
240	1.41	97.80	69.55	54.68	39.08

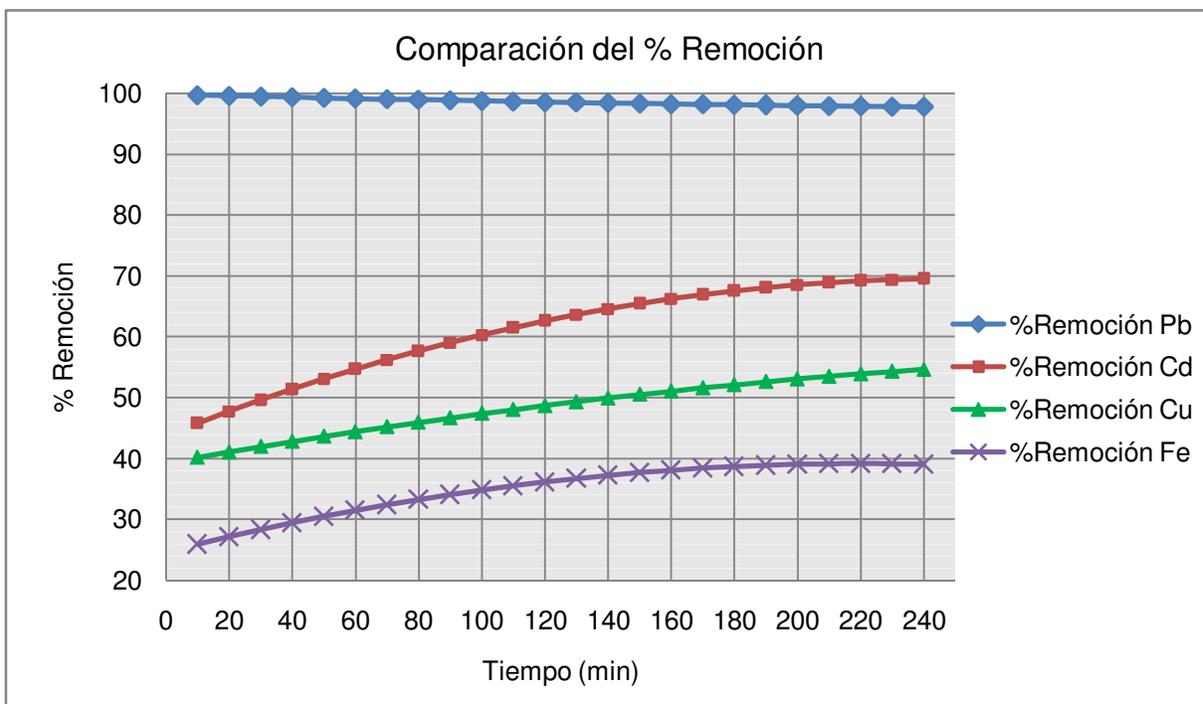


Figura 0.12 Variación del % de remoción de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ y Fe²⁺ en función del tiempo aplicando el mejor material zeolítico seleccionado.

Como se puede observar en la Figura 3.12, la zeolita sintetizada (zeolita X) en este estudio tuvo la siguiente selectividad: Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Fe²⁺, pues el porcentaje de remoción fue mayor para el Pb²⁺. Sin embargo, la tendencia del tamaño del radio iónico para estos metales es Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Fe²⁺ (Tabla 3.14), por ello se esperaría que el metal con mejores resultados de remoción fuera el Fe²⁺, pues tiene el menor radio iónico. Por lo tanto, se observa que la zeolita sintetizada (zeolita X) en este estudio tiene preferencia por los iones metálicos con mayor radio iónico.

Tabla 0.14 Radio iónico de los metales en estudio.

Metal	Radio iónico (Å)
Pb ²⁺	1.2
Cd ²⁺	0.97
Cu ²⁺	0.69
Fe ²⁺	0.64

3.4.2 Estudios cinéticos

Para el estudio cinético del intercambio iónico de la zeolita (X y A) y los iones metálicos de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} , se emplearon dos modelos cinéticos (pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden). Estos estudios reforzarán los resultados obtenidos en el análisis estadístico que se obtuvieron a partir de la ejecución de las pruebas de remoción siguiendo un diseño experimental de tipo central compuesto.

3.4.2.1 Pseudo-primer orden

En la Figura 3.13 se observa el ajuste con el modelo de pseudo-primer orden que presentaron los cuatro metales investigados en este estudio (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+}).

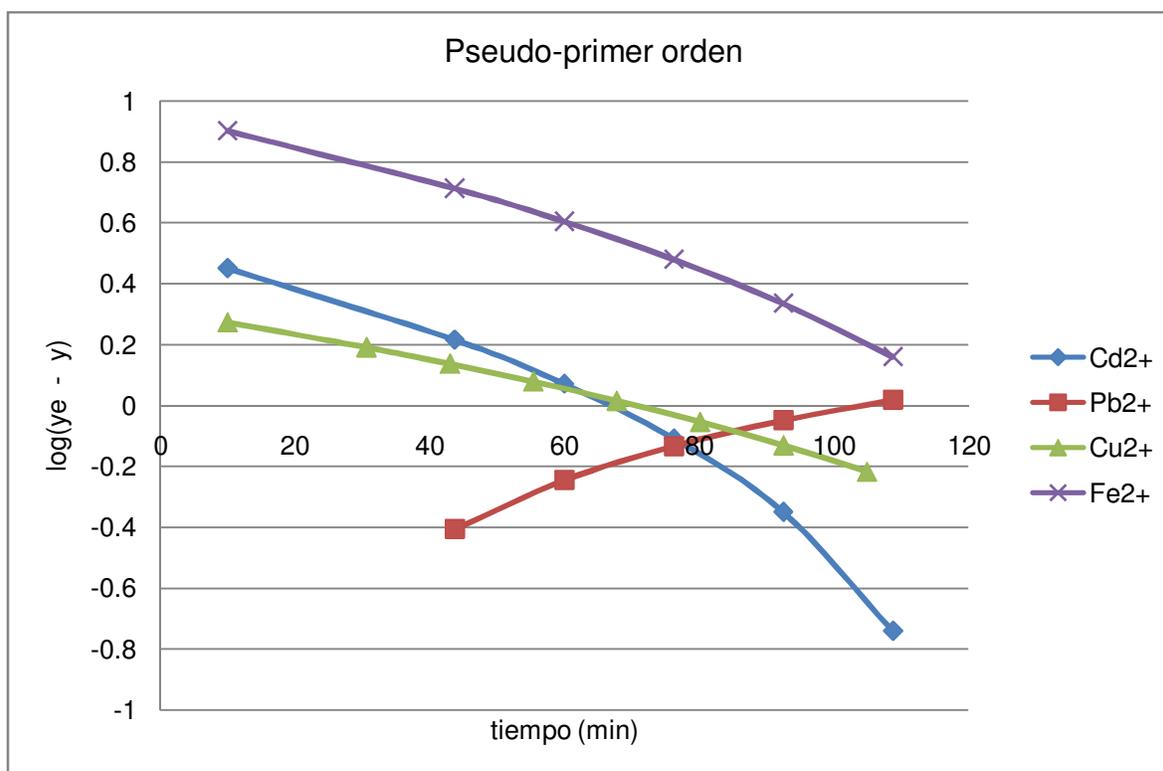


Figura 0.13 Aplicación del modelo de pseudo-primer orden para los resultados de remoción de los iones metálicos con la mejor zeolita seleccionada.

Como se puede observar en la Figura 3.13 la tendencia de Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} es similar ya que al aumentar el tiempo, el valor de $\log(y_e - y)$ disminuye, mientras

que para el Pb^{2+} esta tendencia es completamente al revés, debido a que a un mayor tiempo el valor de $\log(y_e - y)$ aumenta. De acuerdo a los resultados obtenidos para el Pb^{2+} , en un tiempo de contacto menor del mínimo (10 min) establecido en el diseño experimental se alcanza el 100% o un valor muy próximo a este porcentaje de remoción, y después de esto, comienza a desorberse este metal, por lo que se observa la diferencia de comportamiento respecto a los otros tres metales, en cuanto al % de remoción en función del tiempo y al ajuste del modelo de pseudo-primero orden. Este resultado coincide con lo reportado por Scott *et al.*, (2002) ya que reportan que el Pb^{2+} se adsorbe de manera rápida, observando una remoción completa durante los primeros 5 minutos. La rapidez de intercambio del ion Pb^{2+} se debe a su alta electronegatividad (1.9) y a su mayor número de coordinación (4.6) en comparación con los demás cationes. Por ello al ajustar los datos a este modelo se obtuvieron resultados de k_1 negativos. Esta suposición se podría corroborar haciendo pruebas de remoción de Pb^{2+} desde el tiempo 0 hasta 10 minutos, con el fin de observar la tendencia de adsorción.

3.4.2.2 Pseudo-segundo orden

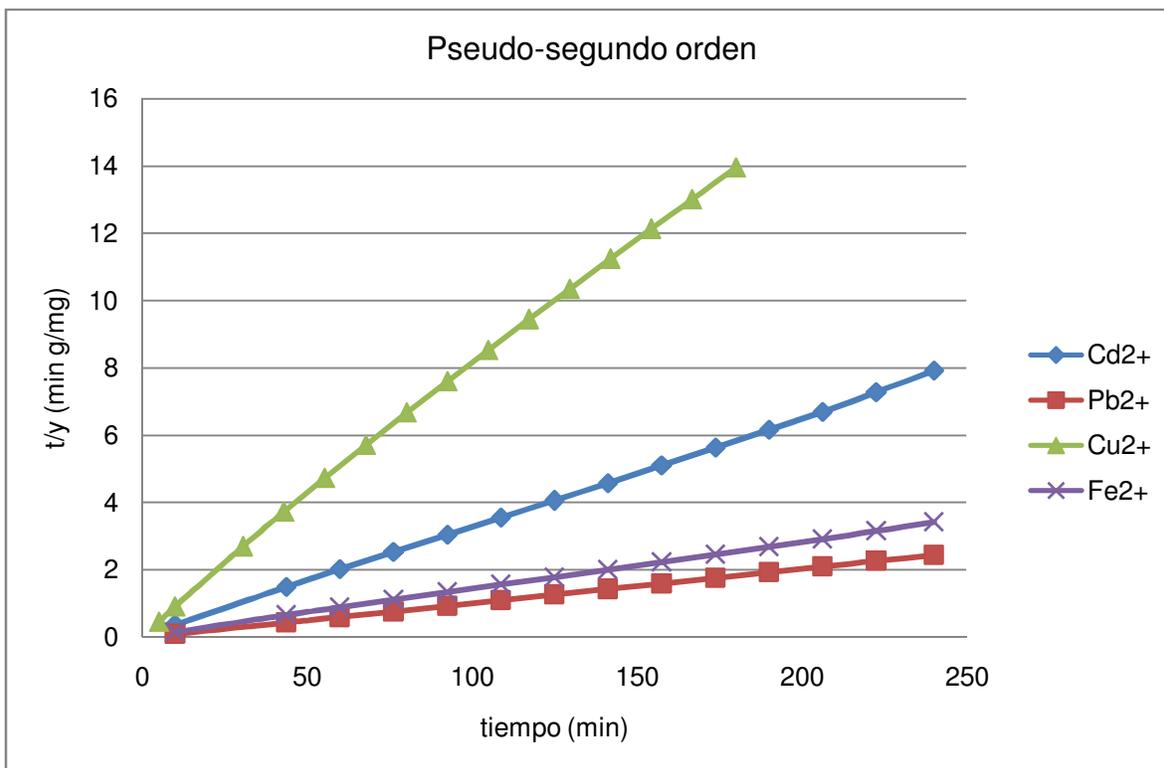


Figura 0.14 Aplicación del modelo de pseudo-segundo orden para los resultados de remoción de los iones metálicos con la mejor zeolita seleccionada.

En la Figura 3.14 se observa que la tendencia para los cuatro metales en estudio fue la misma. Teniendo un comportamiento lineal y porcentajes de ajuste altos, es decir, coeficientes de correlación altos. En la Tabla 3.15 se enlistan los parámetros cinéticos para los dos modelos estudiados en este trabajo y se puede observar que los resultados obtenidos se ajustan de manera satisfactoria al modelo de pseudo segundo orden, obteniendo para todos los casos un coeficiente de correlación mayor a 0.99. Considerando esto se puede afirmar que la adsorción siguió perfectamente el modelo de pseudo-segundo orden; este modelo describe la cinética de reacción de sorción entre la zeolita y los metales y puede ser descrito como quimisorción por lo que se puede calcular la energía de enlace (Herrejón y Limón, 2005). Con excepción del ion Pb^{2+} que tuvo un comportamiento de remoción diferente a los demás iones, los valores de k_2 también indican la siguiente preferencia de adsorción $Cd^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$. Además, aunque el coeficiente de correlación para el ion Pb^{2+} fue igual a 1, es importante analizar si los valores obtenidos por los modelos matemáticos son coherentes con lo que puede suceder físicamente. Por ejemplo en el caso del ion plomo, la constante de velocidad es negativa lo cual indica que el proceso de adsorción no se está llevando a cabo, debido probablemente a que como ya se mencionó anteriormente se tiene una desorción y, este valor no se puede comparar con los de los demás iones metálicos estudiados.

Tabla 0.15 Parámetros calculados para los modelos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden.

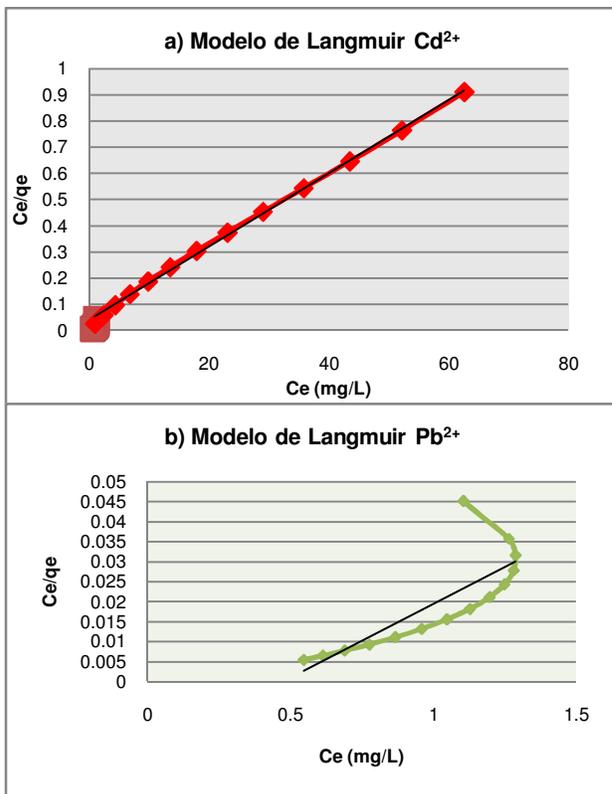
Metal	Pseudo-primero orden			Pseudo-segundo orden		
	k_1 (1/min)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg min)	q_e (mg/g)	R^2
Pb^{2+}	-0.0073	0.4050	0.8999	-0.0113	98.03	1
Cd^{2+}	0.0267	4.7697	0.9352	0.0160	30.95	0.9986
Cu^{2+}	0.0179	3.1031	0.9177	0.0137	13.10	0.9988
Fe^{2+}	0.0373	35.883	0.7539	0.0037	71.94	0.9996

Donde k_1 y k_2 son las constantes correspondientes de cada modelo y q_e es la capacidad de adsorción al equilibrio (mg/g).

3.4.3 Isotermas de intercambio iónico de metales

Los modelos de isotermas de adsorción utilizados para el ajuste de los resultados obtenidos en este estudio fueron los modelos de Langmuir tipo I y Freundlich. En seguida se presentan los gráficos las isotermas para cada metal ya que como

tienen diferentes escalas no fue posible realizar un solo gráfico. La Figura 3.15 presenta los datos de cuatro iones metálicos removidos por el mejor material zeolítico seleccionado, para la forma lineal del modelo de isoterma de adsorción Langmuir.



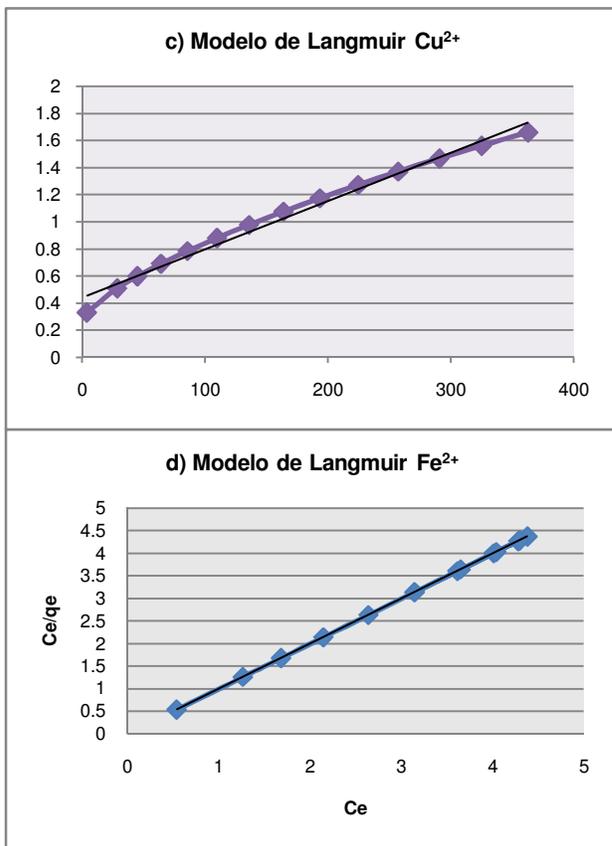


Figura 0.15 Isothermas de Langmuir en su forma lineal para Cd²⁺(a), Pb²⁺(b), Cu²⁺(c) y Fe²⁺(d).

A continuación se presentan las gráficas del ajuste de los datos mencionados en el párrafo anterior, para el modelo de Freundlich (Figura 3.16).

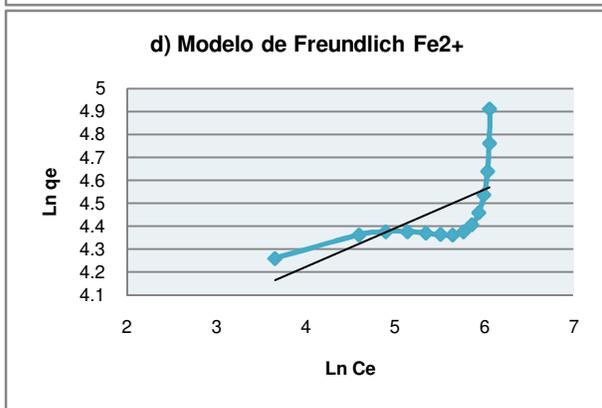
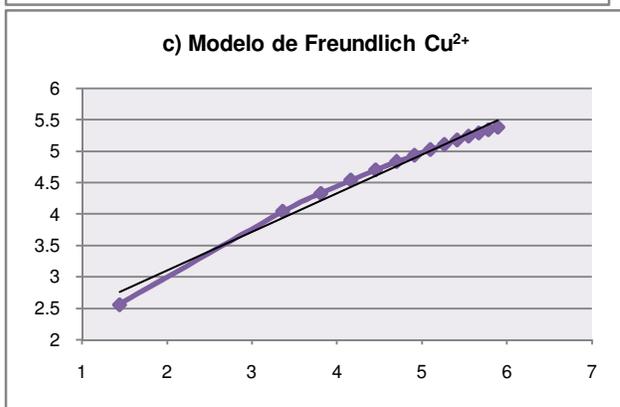
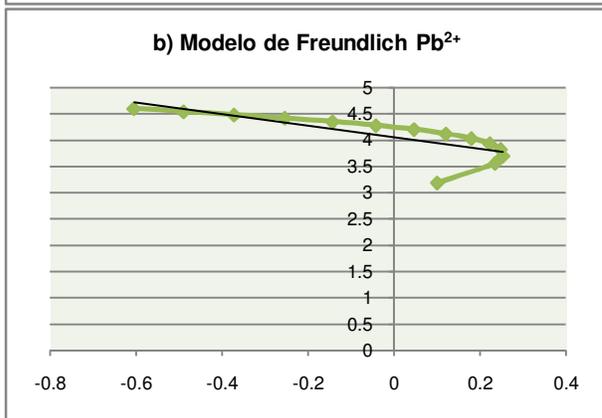
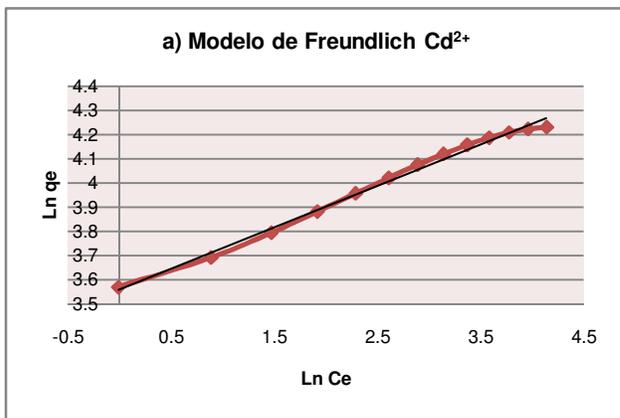


Figura 0.16 Isotermas de Freundlich en forma lineal para Cd²⁺(a), Pb²⁺(b), Cu²⁺(c) y Fe²⁺(d).

De las Figuras 3.15 y 3.16, y de la Tabla 3.16 se puede apreciar que el modelo que mejor describió los resultados fue el de la isoterma de Langmuir tipo I obteniendo un coeficiente de correlación alto (mayores a 0.98) para el caso de Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} .

Tabla 0.16 Parámetros evaluados con las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	Q_L	b'	R^2	n	K_F	R^2
Pb^{2+}	27.03	-2.11	0.63	-0.90	57.57	0.61
Cd^{2+}	71.43	0.35	0.99	5.83	35.19	0.99
Cu^{2+}	277.78	0.01	0.98	1.62	6.48	0.98
Fe^{2+}	1	0	1	5.94	34.79	0.40

Lo anterior indica que la adsorción se llevó a cabo en monocapa. Este modelo permite calcular la capacidad máxima de adsorción (Q_L), así mismo, considera que en la superficie del adsorbente que presenta sitios energéticos homogéneos, solamente una molécula puede ser adsorbida en un sitio y la adsorción sucede en una monocapa, además no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas (Herrejón y Limón, 2005). También se observa que el ion Pb^{2+} , como se ha ido presentando la anomalía desde la tendencia de la remoción, este ion no se ajusta a ninguno de los dos modelos.

CONCLUSIONES

En este trabajo se determinó que los lodos de plantas potabilizadoras presentaron una alta factibilidad para ser utilizados en la síntesis de zeolitas. Mediante la aplicación del proceso de fusión alcalina-hidrotermal alcalino se lograron sintetizar zeolitas como Faujasita (zeolita X), Zeolita A, Zeolita P, cancrinita y sodalita. Además, también se determinó que la zeolita faujasita sintetizada presentó una excelente capacidad para remover Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} . De manera adicional se concluyó lo siguiente:

- De acuerdo a la relación molar de $Si/Al = 3$ en el lodo, se estableció que este residuo presenta un aceptable potencial teórico para sintetizar zeolitas como la tipo X y la tipo A (Bosch, 2003). Sin embargo, debido al contenido de cuarzo y caolinita en el lodo crudo, se determinó que era preciso llevar a cabo la fusión de una mezcla de lodo/NaOH a una temperatura de $550^{\circ}C$ para transformar el Si a silicato de sodio que es más reactivo en medio hidrotermal. Además este proceso térmico permitió remover mediante calcinación, materiales volátiles presentes entre 10 y 35 % en los lodos utilizados en este estudio (Espejel, 2007) y que interfieren en el proceso de síntesis de zeolitas.
- El proceso de síntesis de zeolita a partir de lodos consistió en dos etapas: fusión de lodo con NaOH, a $550^{\circ}C$; y tratamiento hidrotermal. Para el tratamiento hidrotermal (cristalización de las zeolitas), se estimaron los valores de las variables (temperatura de síntesis, tiempo de síntesis y relación sólido/líquido) con base en los resultados de pruebas realizadas aplicando un diseño de experimentos factorial 2^k y, como variable de respuesta, la capacidad de intercambio catiónico (CIC). Es importante mencionar que de esas pruebas se obtuvieron materiales con tres grupos por la semejanza en cuanto a componentes o zeolitas presentes. En el grupo 1 se lograron identificar dos zeolitas, sodalita y faujasita. En el grupo dos se identificó zeolita P y cancrinita y, finalmente en el grupo 3 se identificó principalmente faujasita. Se determinó que el material de mayor CIC (2.11 meq/g) correspondió a Faujasita, la cual se logró sintetizar mediante las siguientes condiciones: temperatura de síntesis: $63^{\circ}C$; tiempo de síntesis: 18 horas y relación sólido/líquido (mezcla fundida de jal:Na/agua) de 0.12 g/mL.

- Las variables identificadas de mayor influencia en el proceso hidrotermal alcalino fueron el tiempo de síntesis y la relación sólido/líquido. A menor tiempo de síntesis y menor relación sólido/líquido se logró obtener una zeolita de mayor CIC. Para evaluar este efecto, se realizó una prueba en la que se sintetizó una zeolita con una CIC aceptable de 1.44 meq/g, a un menor tiempo de síntesis, 11 horas, temperatura de síntesis de 66 ° C y a la máxima relación sólido/líquido estudiada (0.25 g/mL). La finalidad de utilizar la máxima relación sólido/líquido fue producir una mayor cantidad de zeolita por lote lo que cual puede disminuir los costos de producción de manera considerable. Las zeolitas sintetizadas bajo estas condiciones fueron zeolita X y zeolita A.
- Para el mejor material sintetizado que fue seleccionado (mezcla de la zeolita A y zeolita X) se evaluó, mediante pruebas de remoción de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} , su capacidad de intercambio de estos metales. Se alcanzaron porcentajes de remoción mayores al 98%. Al realizar la comparación de los porcentajes de remoción de los cuatro metales estudiados, se determinó que la zeolita sintetizada con lodo de una planta potabilizadora es efectiva para remover Pb^{2+} en los primeros 10 minutos de contacto. Cd^{2+} y Cu^{2+} fueron también removidos pero a mayores tiempos de contacto. Para el caso de Fe^{2+} los porcentajes de remoción fueron menores y fue necesario colocar la zeolita y la disolución del metal a un mayor tiempo de contacto.

RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas de optimización en laboratorio del proceso de fusión-hidrotermal alcalino disminuyendo los intervalos de tiempo de síntesis entre 1 y 18h, aumentando la relación de sólido/líquido entre 0.25 y 0.5 g/mL y con temperaturas de síntesis de 63 a 86°. Esto permitirá determinar los valores de esas variables para obtener una zeolita de CIC mayor a 2.11meq/g, producida utilizando lodos generados en una planta potabilizadora.
- Realizar pruebas de remoción de metales pesados con agua residual proveniente de las descargas industriales que contengan Pb^{2+} y Cd^{2+} (iones mejor removidos en este estudio en soluciones preparadas en agua destilada) para estudiar la selectividad y el comportamiento de la zeolita cuando se tienen mezclas de metales y otras interferencias. Así mismo, se propone realizar pruebas de remoción con otros metales pesados que se encuentran en las descargas industriales.
- Efectuar pruebas en una planta piloto, aplicando los valores óptimos de las variables evaluadas del proceso de fusión-hidrotermal alcalino y del intercambio iónico de Pb^{2+} y Cd^{2+} , para tener datos que permitan realizar un estudio económico para la determinación de la factibilidad de la producción de zeolitas a partir de lodos generados en una planta potabilizadora y de la remoción de esos metales.

Capítulo 4 Bibliografía

1. Adler, E. (2002). *Gestion des boues d'eau potable á la recherche des bonnes pratiques. Synthèse du groupe "terres de decantation".* (AGHTM). Francia.
2. Arboleda. (2000). *Manual de tratamiento de aguas potables. Programa de educación de ingeniería sanitaria.* . Caracas Venezuela.
3. Armenter, F., J., L., Cristiá, R. J., Cusidó, F. J., Arteaga Nuñez, F., & Cremades, O. F. (2002). *Innovación en el tratamiento de fangos de una ETAP. Secado por atomización y aprovechamiento en la industria cerámica.* Barcelona, España.
4. AWWA. (1991). *AWWA (American Water Works Association). Alum sludge in the aquatic environmental.*
5. Belver, C., Bañares, M., & Vicente, M. (2004). *Materiales con propiedades tecnológicas obtenidos por modificación química de un caolín natural.* Salamanca: Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio.
6. Bosch, P., & Schifter, I. (2003). *La zeolita. Una piedra que hierve.* México D.F.: Fondo de Cultura Económica.
7. Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2001). *Handbook of hydrothermal technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing.* U.S.A.: Noyes.
8. Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2001). *Handbook of hydrothermal technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing.* New Jersey: Noyes.
9. Castañeda, O. (2000). *DETERMINACIÓN DE LA Toxicidad de los lodos generados por una planta potabilizadora, utilizando bioensayos.* México D.F.
10. Cerón, O. (2006). *Aplicación de lodos de plantas potabilizadoras en materiales cementales para elaborar productos de la construcción.* México D.F.
11. Corma Canos, A., Peña López, M. d., Rey García, F., & Valencia Valencia, S. (2002). *Síntesis de zeolitas.* España: Universidad Politécnica de Valencia.

12. Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2005). *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism*. United Kingdom: Microporous and Mesoporous Materials 82.
13. Curi, A., Wilmer, J. V., Hernani, M. L., & Wilson, T. S. (2006). *Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros*. Brasil: Universidad Federal de Ouro Preto.
14. Dayton, E. A., & Basta, N. T. (2001). *Characterization of Drinking Water Treatment Residuals for Use as a Soil Substitute*. *Water Environmental Research*.
15. Dayton, E., & Basta, N. (2001). Characterization of Drinking Water Treatment Residuals for Use as a Soil Substitute. *Water Environmental Research*.
16. Dillion, G. (1997). *Application guide to waterworks sludge treatment and disposal*. WRC. Report No. TT016.
17. Dolgen, D., Necdet Alpaslan, M., & Delen, N. (2007). Agricultural recycling of treatment-plant sludge: A case study for a vegetable-processing factory. *Journal of Environmental Management* 84 , 274–281.
18. Ebie, K., Lee, J., & Yoon, T. (2000). Activation mechanism and effectiveness in reusing sludge from water purification. *Water Science and Technology*. *Water Science and Technology Vol 42* , 273–281.
19. EPA, Environment Protection Agency. *A Plain English Guide to the EPA Part 503 Biosolids Rule*. EPA 832-R-93-003, 1995.
20. Espejel A., F., Gaitán L., A., Durán M., A., & Ramírez Z., R. (2006). *Utilization of copper tailings to prepare ionic exchange materials for the removal of metals and ammonium*.
21. Espejel, F. (2007). *Valoración de los lodos generados en plantas potabilizadoras para elaborar productos cerámicos*. México D.F.: Instituto de Ingeniería, UNAM.
22. Gaitán Lastras, A. (2008). *Remoción de cobre y amonio en agua mediante materiales de intercambio iónico preparados con un jal minero de cobre*. México D.F.: Facultad de Química, UNAM.
23. García, J., & Pérez, P. (2003). *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*. Universidad de Alicante.

24. Gayosso, E. (2000). *Zeolitas: Geología, yacimientos, minerales, beneficio*. México D.F.: Facultad de Ingeniería, UNAM.
25. Gianneto, G. (1991). *Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: Inovación Tecnológica.
26. Goldbold, P., Lewin, K., Graham, A., & Barker, P. (2003). *Reuse of water utility products as secondary commercial materials*. WRC Report No. UC 6081.
27. Guan, Q., Wu, D., Lin, Y., Chen, X., Wang, X., Li, C., y otros. (2009). Application of zeolitic material synthesized from thermally treated sediment to the removal of trivalent chromium from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* .
28. Guan, X.-H., Chen, G.-H., & Shang, C. (2005). Re-use of water treatment works sludge to enhance particulate pollutant removal from sewage. *Water Research* 39 , 3433–3440.
29. Herrejón Figueroa, M. L., & Limón Rodríguez, B. (2005). *Cinética e isotermas de adsorción de plomo (II) en suelo de Monterrey*. México: Facultad de Ingeniería, UAEM.
30. Ho, Y.-S., & Ofomaja, A. E. (2006). Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials B129* , 137–142.
31. Husillos Rodríguez, N., Martínez Ramírez, S., Blanco Varela, M., Guillem, M., Puig, J., Larrotcha, E., y otros. (2010). Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: Characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions. *Cement and Concrete Research* 40 , 778–786.
32. Intercambio Iónico. (2006). *Universidad Autónoma de Madrid, Departamento de Ingeniería Química* .
33. *Inventario Nacional de Plantas Municipales de Potabilización y de Tratamiento de Aguas Residuales en Operación 2007*. CONAGUA.
34. Laitinen, H. A., & Harris, W. E. (1982). *Análisis Químico*. Barcelona: Reverté.
35. MENV. (2003). *Beneficial Use of Municipal Biosolids in Agriculture. Literature review and recommendations concerning the impact of iron and*

aluminum salts on soil phosphorus availability. Ministère de l'Environnement du Québec. Québec, Canadá.

36. Meunier, N., Blais, J. F., Luonés, M., Tyagi, R., & Sasseville, J. L. (2002). *Different options for metal recovery alter sludge decontamination at the Moutreal Urban Community wastewater treatment plant. Wat. Sci and Tech.*
37. Molina Domínguez, A., Gutierrez, M. A., Rojas Chávez, R., Julian Soto, F., & Cruz Reyes, M. (2002). Aplicación del Tratamiento Primario Avanzado (TPA) a las aguas residuales de una unidad habitacional de Santa Cruz Xoxocotlan Oax. Para ser utilizadas en riego agrícola. *Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Nacional, IPN*, 12.
38. Molina, A., Villavicencio, C., & Fernández, L. (2009). Evaluación de un electrodo de carbón vítreo modificado con Zeolita tipo "A" en la adsorción de 2-clorofenol. *Avances en Química*, 4(2), 63-72.
39. Molina, Aurora; Villavicencio, Carlos; Fernández, Lenys. (2009). Evaluación de un electrodo de carbón vítreo modificado con Zeolita tipo "A" en la adsorción de 2-clorofenol. *Avances en Química*, 10.
40. Múgica, A. (1996). *Contaminación Ambiental. Causas y Control de la Contaminación del Agua. Reporte Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Azcapotzalco.*
41. *NOM-001-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.* México D.F.
42. *NOM-004-SEMARNAT-2002. Protección ambiental. Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.*
43. *NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.*
44. *NOM-179-SSA1-1998. Vigilancia y evaluación del control de calidad del agua para uso y consumo humano, distribuida por sistemas de abastecimiento público.* México D.F.

45. Novembre, D., Sabatino, B. D., Gimeno, D., García Valle, M., & Martínez Manent, S. (2007). *Synthesis of Na-X zeolites from tripolaceous deposits (Crotone, Italy) and volcanic zeolitised rocks (Vico volcano, Italy)*. Italia.
46. Olgúin, M. T. (2002). *Zeolitas. Características y propiedades*. México D.F.: Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química.
47. Pérez O., J. O., & Mesa G., T. A. (2002). Uso de las cenizas volátiles del carbón en la síntesis de materiales zeolíticos con propiedades intercambiadoras de amonio. *Revista Colombiana de Química Vol. 31* , 103-118.
48. Petkova, V. (2009). Uso de zeolitas naturales en la remoción de magnesio. *Ingeniería hidráulica en México*.
49. Pinilla, E. F. (2008). *Itercamio Iónico. Propuesta de laboratorio de procesos unitarios*. Universidad del Cauca, Colombia.
50. Poole, C., Prijatama, H., & Rice, N. (2000). Synthesis of zeolite adsorbents by hydrothermal treatment of PFA wastes: a comparative study. *Minerals Engineering, Vol. 13* , 831-842.
51. Prat Bartés, A., Tort-Martorell Llabrés, X., Grima Cintas, P., & Pozueta Fernández, L. (1998). *Control y mejora de la calidad*. Unión Europea: UPC.
52. Prat Bartés, A., Tort-Martorell Llabrés, X., Grima Cintas, P., & Pozueta Fernández, L. (1998). *Control y mejora de la calidad*.
53. *Primer informe del registro de emisiones y transferencia de contaminantes (RECT) del distrito Federal del año 2006 y ha sido presentado el día 30 de Marzo del 2009, 2009*. Ciudad de México.
54. Primo Yúfera, E. (1996). *Química orgánica básica y aplicada. De la molécula a la industria*. Valencia, España: Universis Politécnica de Valencia, Reverté.
55. Querol, X., Alastuey, A., Fernandez-Turiel, J. L., & López Soler, A. (1995). Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferro-aluminous fly ash. *Fuel Vol. 74* , 1226-1231.
56. Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., & Lòpez-Soler, A. (1997). Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel Vol. 76* , 793-799.
57. *RETC, Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes, 2006*. México D.F.

58. Rodríguez Fuentes, G., & Rodríguez Iznaga, I. (1997). *Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales*. Cuba: Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas, IMRE Universidad de La Habana.
59. Romero González, J., Parra Vargas, F., Cano Rodríguez, I., Rodríguez, E., Ríos Arana, J., Fuentes Hernández, R., y otros. (2007). Biosorption of Pb (II) by Agave tequilana weber (Agave azul) biomass. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* .
60. Roque-Malherber, R. M. (2010). *The Physical Chemistry of Materials*. USA: CRC Press.
61. Sandoval Y., L., Martín D., A., Piña S., M., & Montellano P., L. (1998). *Estudio piloto para reducir el volumen de lodos de plantas potabilizadoras*. México D.F.: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
62. Scott, J., Guang, D., Naeramitmarnsuk, K., Thabuot, M., & Amal, R. (2002). Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* .
63. Seira Ibáñez, J. (2009). *Adsorción de boro mediante perlas de alginato*. Departamento de Ingeniería Química. EPSEVG.
64. Somerset, V., Petrik, L., & Iwuoha, E. (2007). *Alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites 3: The removal of mercury and lead ions from wastewater*. South Africa.
65. Somerset, V., Petrik, L., White, R., Klink, M., Keyb, D., & Iwuoha, E. (2003). The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. *Talanta* 64 , 109-114.
66. Sotero-Santos, R. B., Povinelli, J., & Rocha, O. (2005). Evaluation of water treatment sludges toxicity using the Daphnia bioassay. *Water research* 39 , 3909–3917.
67. Surender, D., Petrik, L., & Hendricks, N. (2007). *Application of zeolites synthesized from waste sludge for toxic element removal*. University of the Western Cape, Environmental and NanoSciences Group.
68. *Tercer Informe de Gobierno, 2009*. México D.F.: <http://www.informe.gob.mx>.
69. Titshall, L., & Hughes, J. (2005). *Characterisation of some South African water treatment residues and implications for land application*. Water S.A. available on www.wrc.org.za.

70. Trejo Morales, C. M., Echeverría Villagómez, S., Malagón Díaz, J., Patiño Peña, F. J., & Montoya Ayala, A. (2004). *Aseguramiento metrológico de la planta potabilizadora de agua del sistema Cutzamala, comisión nacional de agua*. México D.F.: Simposio de Metrología.
71. UAM, U. A. (2006). *Intercambio Iónico*. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid.
72. Valdés Curiel, A. (2008). *Aplicación de escorias de hierro y cobre para remover compuestos fenólicos presentes en agua*. México D.F.: Facultad de Química, UNAM.
73. Van Bekkun, H., Flanigen, E. M., & Jasen, J. C. (1991). *introduction to zeolite science and practice*. Elsevier.
74. Wajima, T., Haga, M., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O., Ito, K., y otros. (2006). Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 °C) with addition of diatomite. *Journal of Hazardous Materials B132* , 244–252.
75. Weber Jr., W., & Smith, E. (1979). Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology*, 21(11) , 1040-1050.
76. Yuo, K.-S., Han, G.-C., Cho, H.-C., & Ahn, J.-W. (2007). Characteristics of Zeolite Manufactured with Sludge Generated from Water Purification Plant. *Recycling and Waste Processing: Materials Recovery from Wastes* , 37-41.

Páginas web:

- http://www.fecyt.es/especiales/intercambio_ionico/funcionamiento.htm (5 de Octubre de 2009).
- <http://webs.ono.com/desmineralizadores/tipos.html> (23 de Septiembre de 2009)
- <http://www.docstoc.com/> (9 de Noviembre de 2010)

ANEXO A

DIFRACTOGRAMAS DE LOS 18 MATERIALES SINTETIZADOS

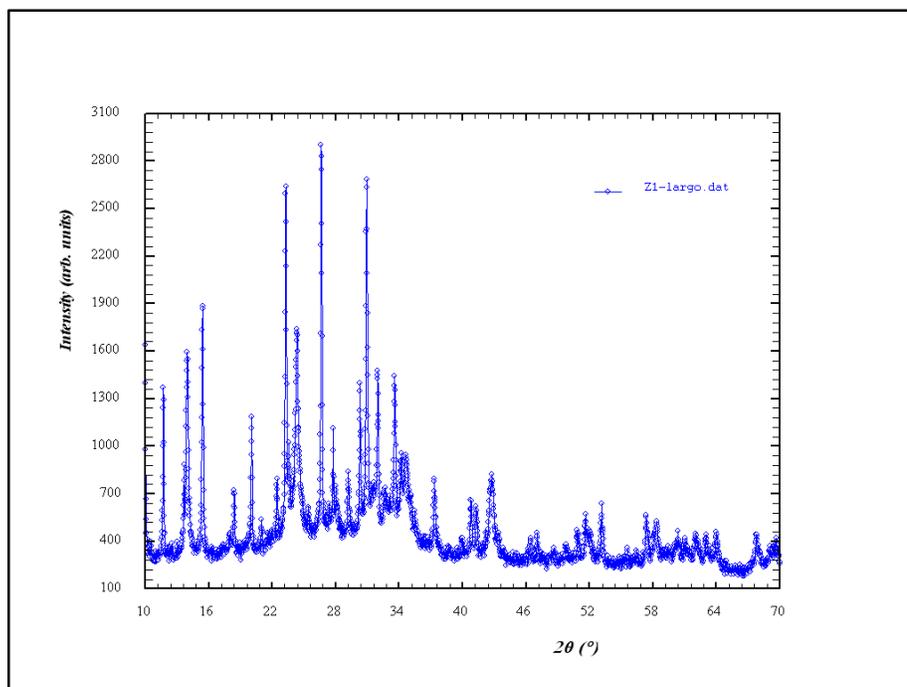


Figura A.1 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (74.5 °C, 33 horas y 0.185 g/mL), correspondiente al experimento 1.

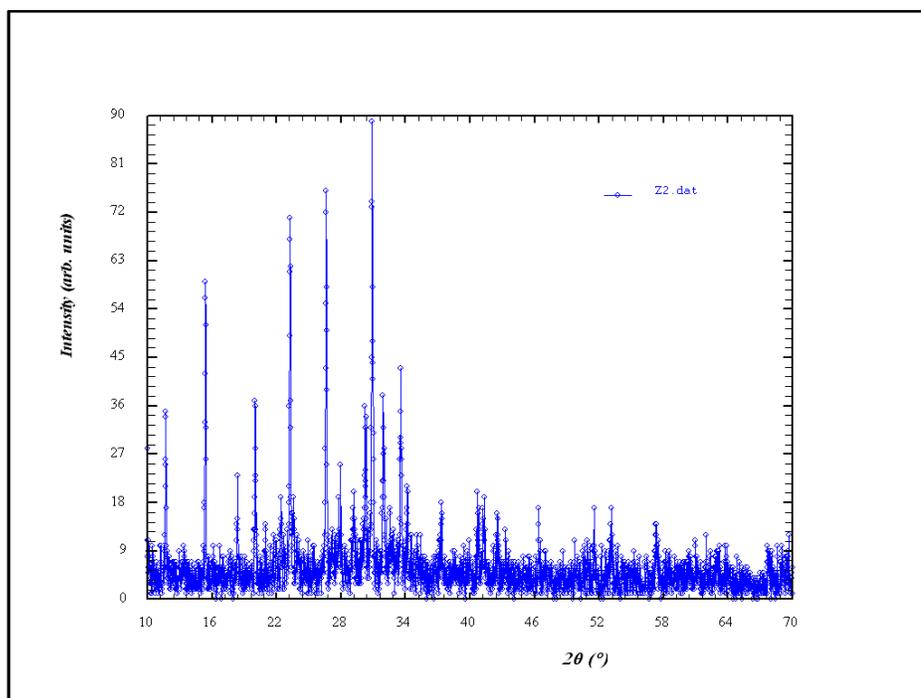


Figura A.2 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 18 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 2.

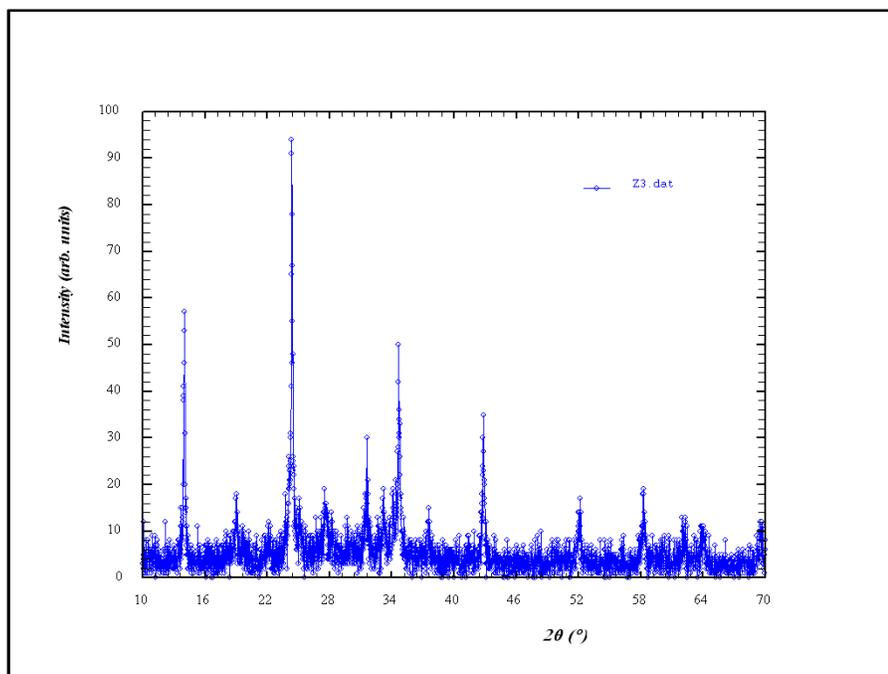


Figura A.3 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 48 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 3.

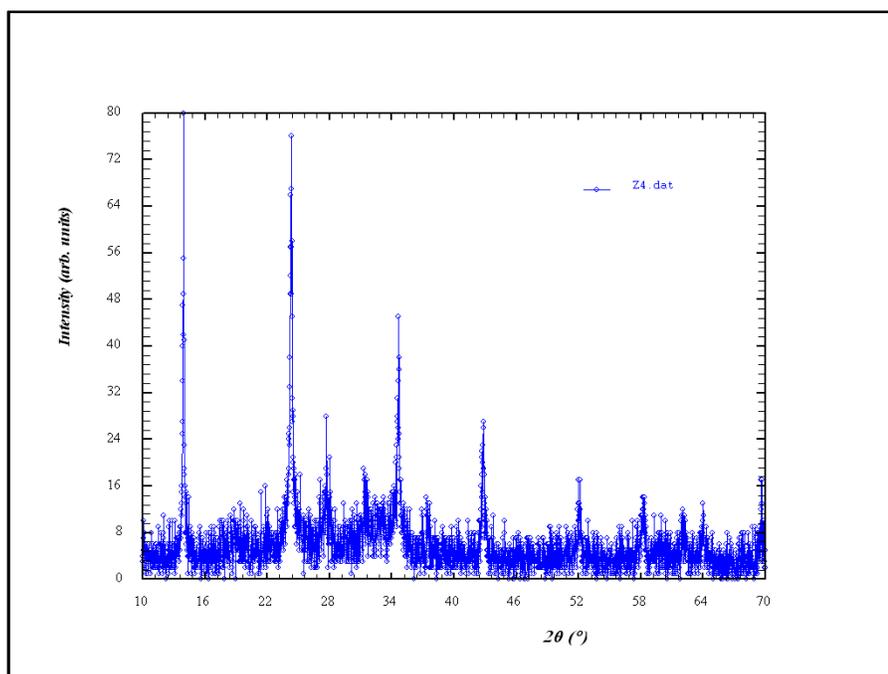


Figura A.4 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 18 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 4.

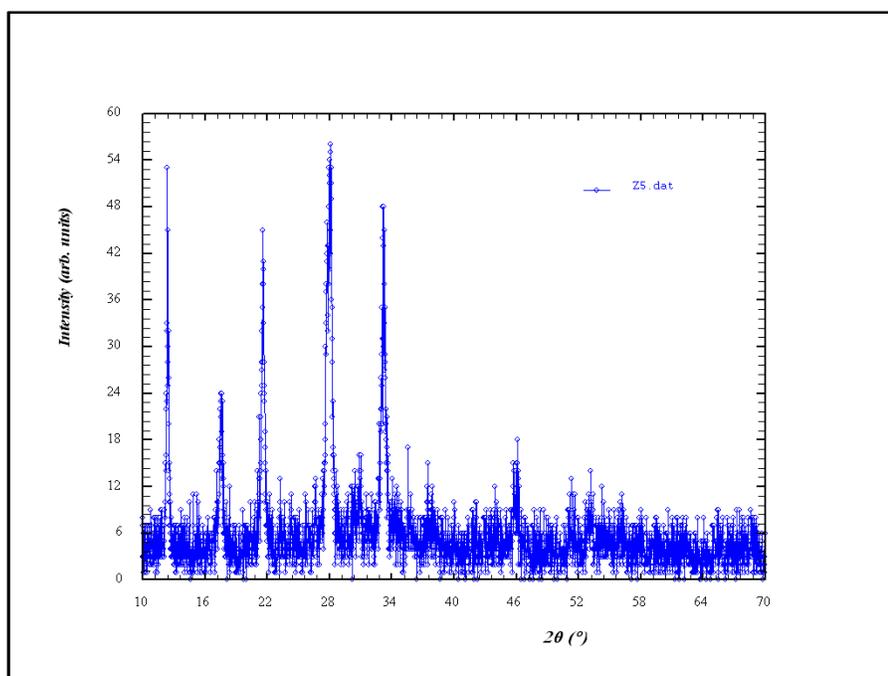


Figura A.5 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 48 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 5.

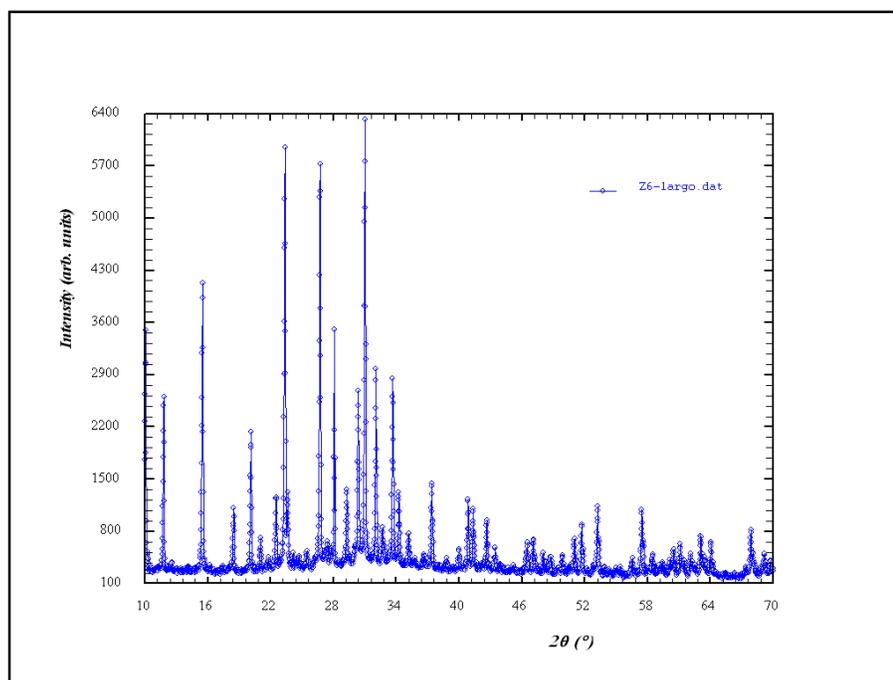


Figura A.6 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 48 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 6.

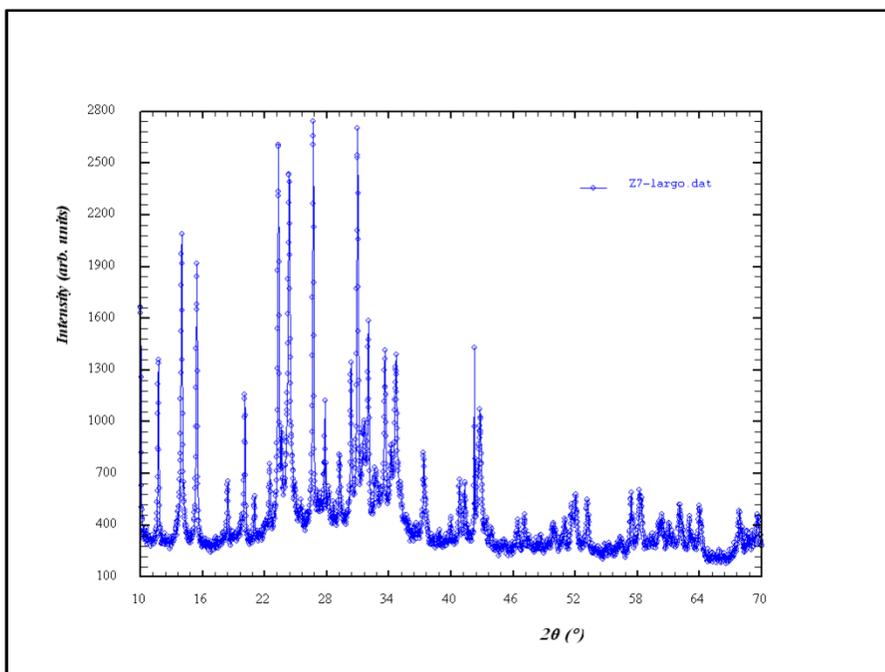


Figura A.7 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 48 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 7.

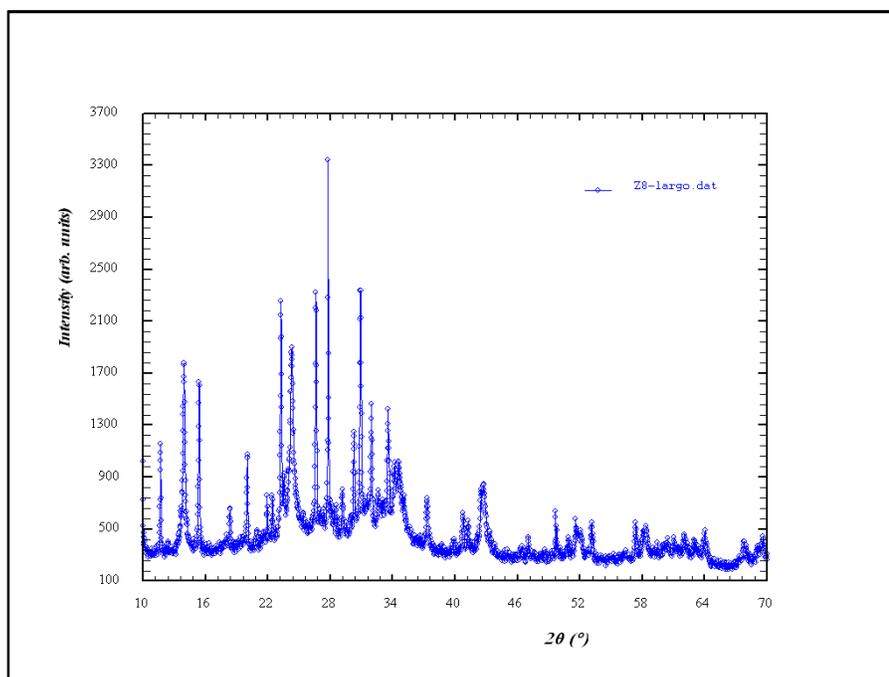


Figura A.8 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 18 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 8.

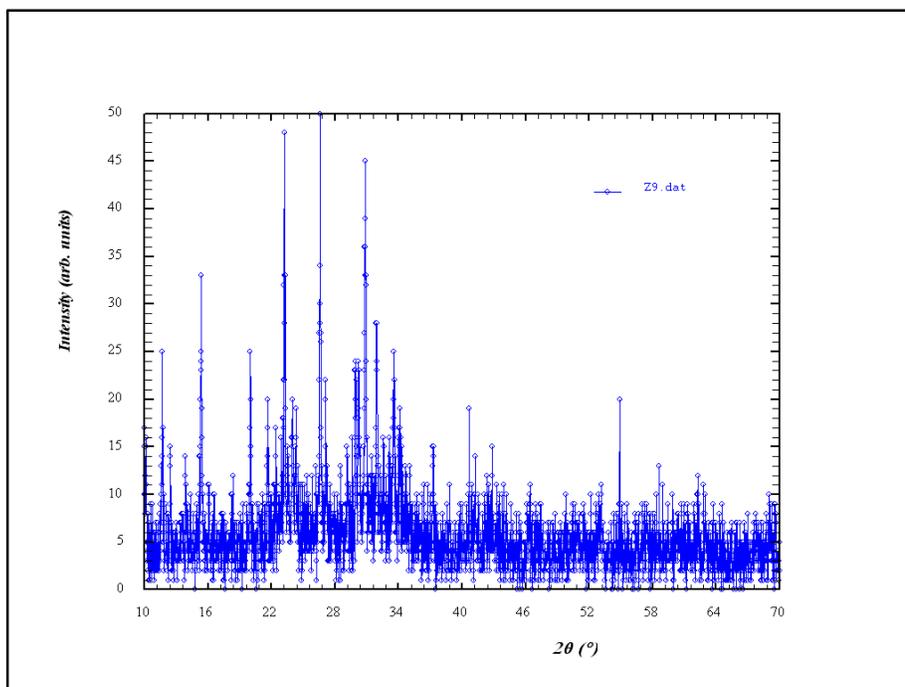


Figura A.9 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 18 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 9.

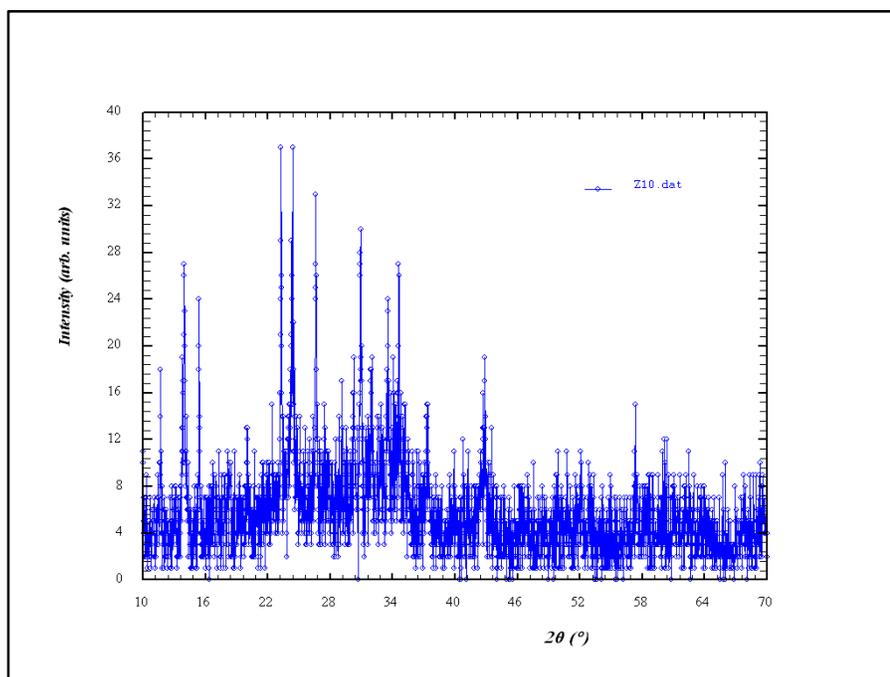


Figura A.10 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (74.5 °C, 33 horas y 0.185 g/mL), correspondiente al experimento 10.

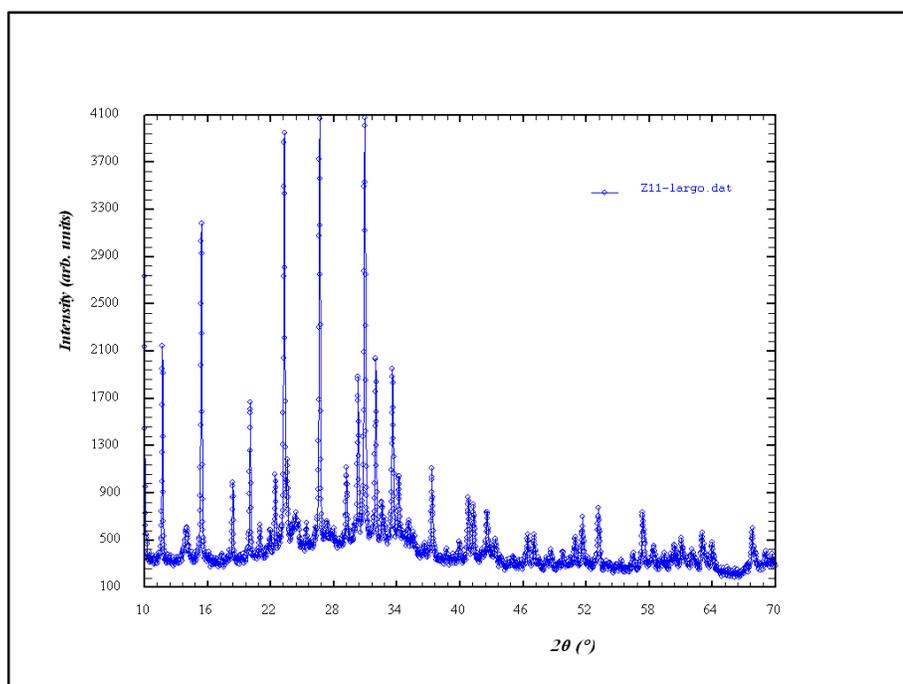


Figura A.11 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 18 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 11.

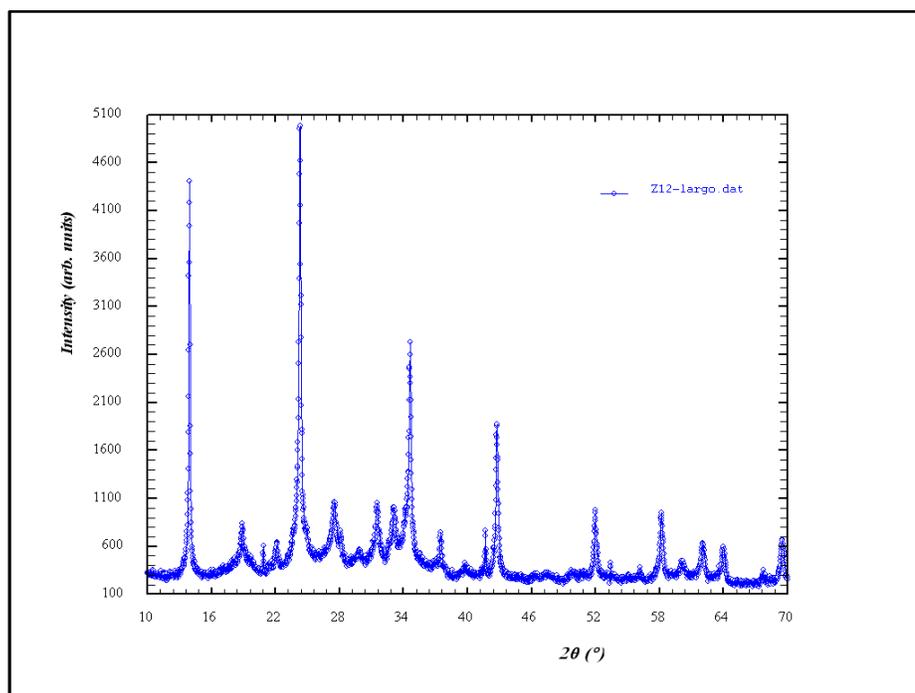


Figura A.12 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 48 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 12.

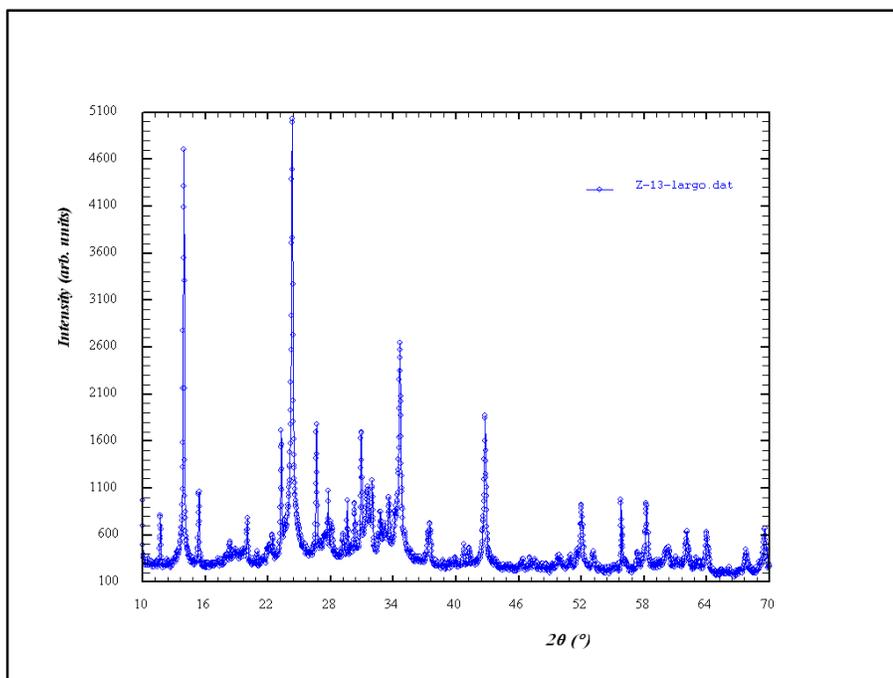


Figura A.13 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 18 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 13.

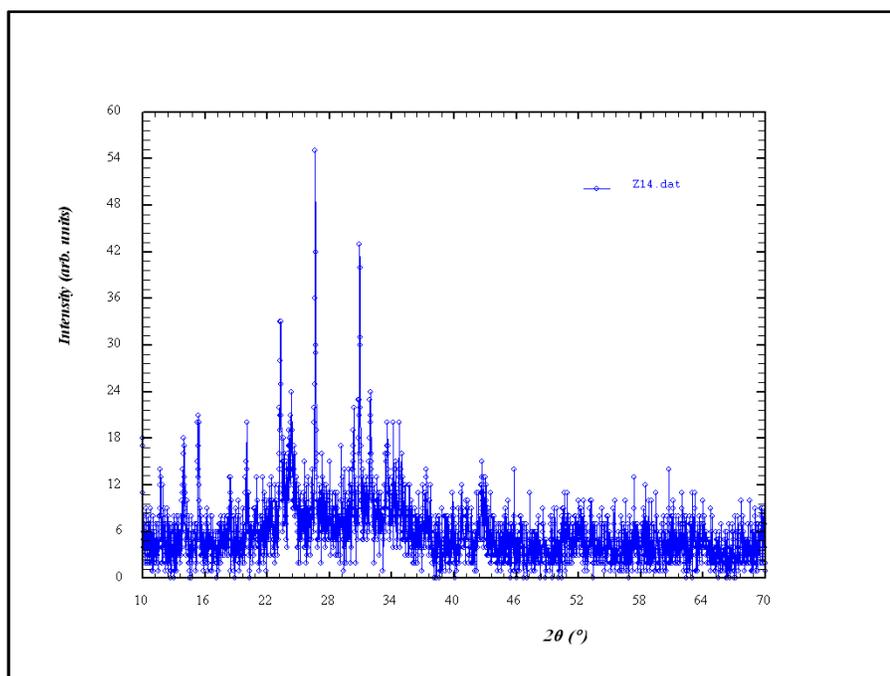


Figura A.14 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 48 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 14.

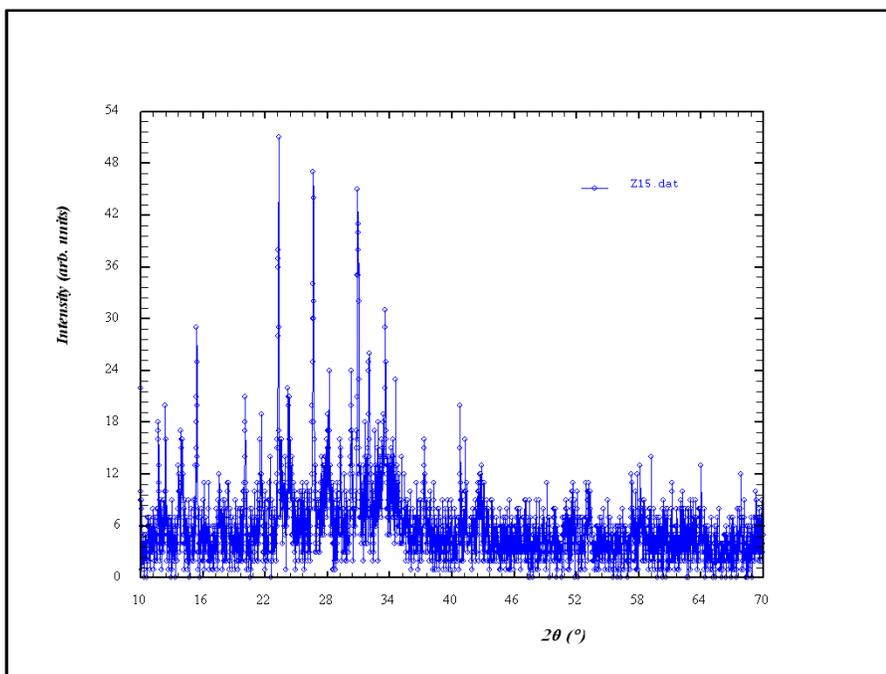


Figura A.15 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 48 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 15.

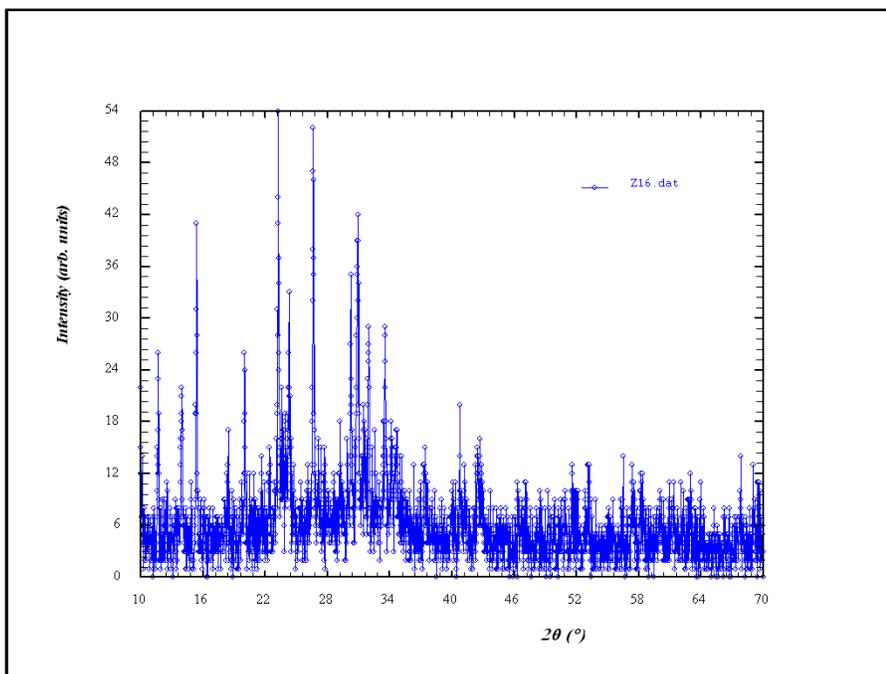


Figura A.16 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 48 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 16.

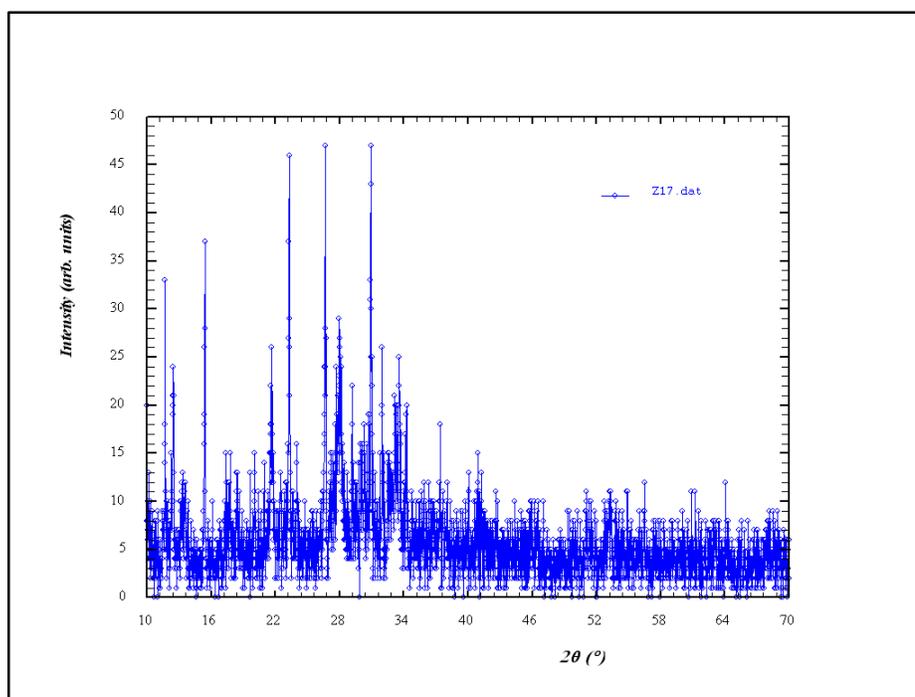


Figura A.17 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (86 °C, 18 horas y 0.12 g/mL), correspondiente al experimento 17.

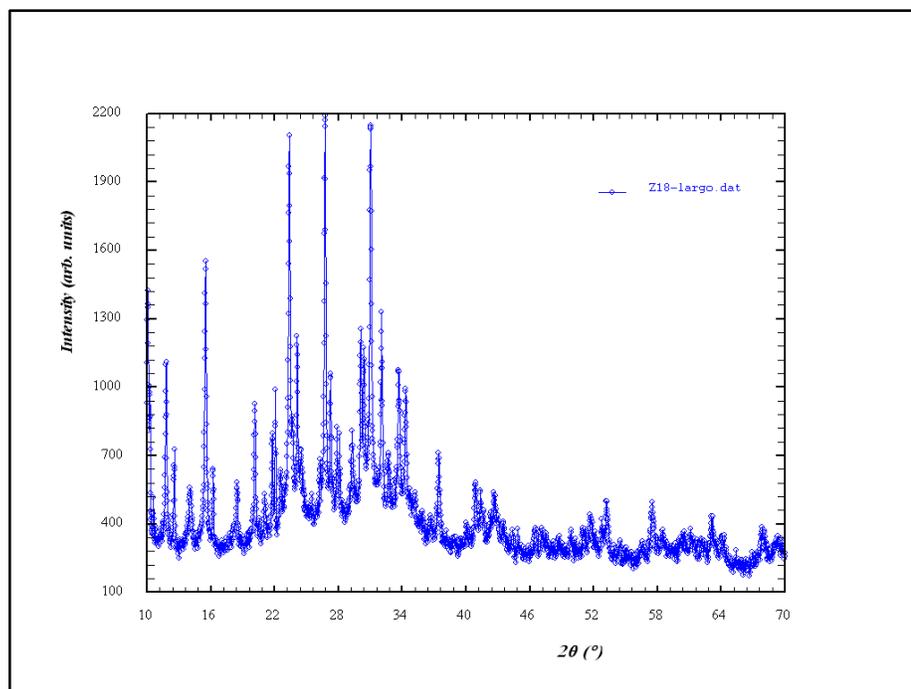


Figura A.18 Difractograma del material zeolítico producido a partir de lodos fisicoquímicos de una planta potabilizadora (63 °C, 18 horas y 0.25 g/mL), correspondiente al experimento 18.



ANEXO B

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS PRUEBAS DE REMOCIÓN METALES



❖ *Análisis estadístico para el Pb²⁺*

Tabla B.1 Tabla de ANOVA para los valores de porcentaje de remoción de plomo (Pb²⁺) con la zeolita sintetizada a partir de lodo generado en una planta potabilizadora.

Factor/combinación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor-F	Valor P
A:Tiempo	2.8013	1	2.8013	80.96	0.0121
B:Concentración Pb	2.8467	1	2.8467	82.28	0.0119
AA	0.1112	1	0.1112	3.22	0.2148
AB	0.2775	1	0.2775	8.02	0.1053
BB	0.2632	1	0.2632	7.61	0.1101
blocks	0.2311	1	0.2311	6.68	0.1227
Falta de ajuste	2.8533	11	0.2593	7.50	0.1235
Total error	0.0692	2	0.0346		
Total (corr.)	9.7177	19			

Ajuste del modelo = 69.926 %

Estadístico Durbin-Watson = 2.1288 (P=0.5536)

Lo anterior indica que los datos experimentales se ajustan al modelo matemático en un 69.926%. El valor del estadístico de Durbin-Watson, P= 0.5536, indica que, con un 95% de confianza, los valores de P experimentales por debajo de este valor, tendrán un efecto significativo en la remoción de plomo. Para este caso, los factores A y B (tiempo y concentración) tienen un efecto significativo en el valor del porcentaje de remoción de plomo. En la Figura B.1 se presenta el diagrama de Pareto donde se pueden observar los factores y la combinación de estos de mayor influencia sobre la remoción del ion plomo.

Diagrama de Pareto para el % de remoción de Pb

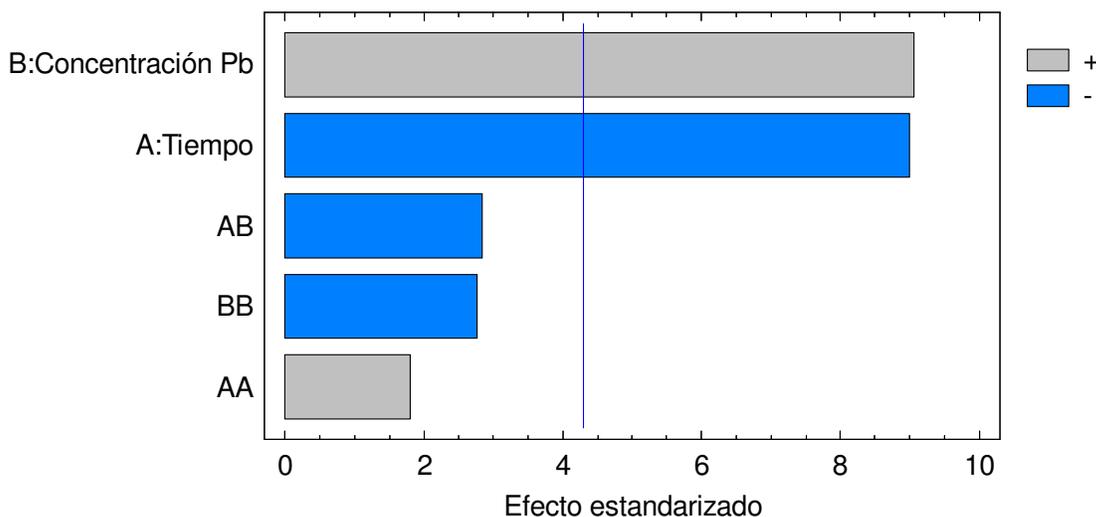


Figura B.1 Diagrama de Pareto de los datos del porcentaje de remoción de plomo (Pb²⁺).

De la Figura B.1 y del modelo (Ecuación B.1) se puede observar que el factor tiempo y las relaciones tiempo-concentración y concentración-concentración tienen un efecto negativo en la remoción del ion plomo (Pb²⁺), es decir, disminuyen el valor promedio de éste.

$$\% \text{ Remoción Pb} = 98.285 - 0.4184A + 0.4218B + 0.1103A^2 - 0.1862AB - 0.16968B^2 \dots \text{ Ecuación B.1}$$



En la Figura B.2 se puede apreciar la superficie de respuesta estimada para el porcentaje de remoción de Pb^{2+} . En ésta se puede apreciar que a menor tiempo y mayor concentración, el porcentaje de remoción aumenta. La superficie de respuesta fue construida manteniendo al factor B, en su valor codificado = 0.

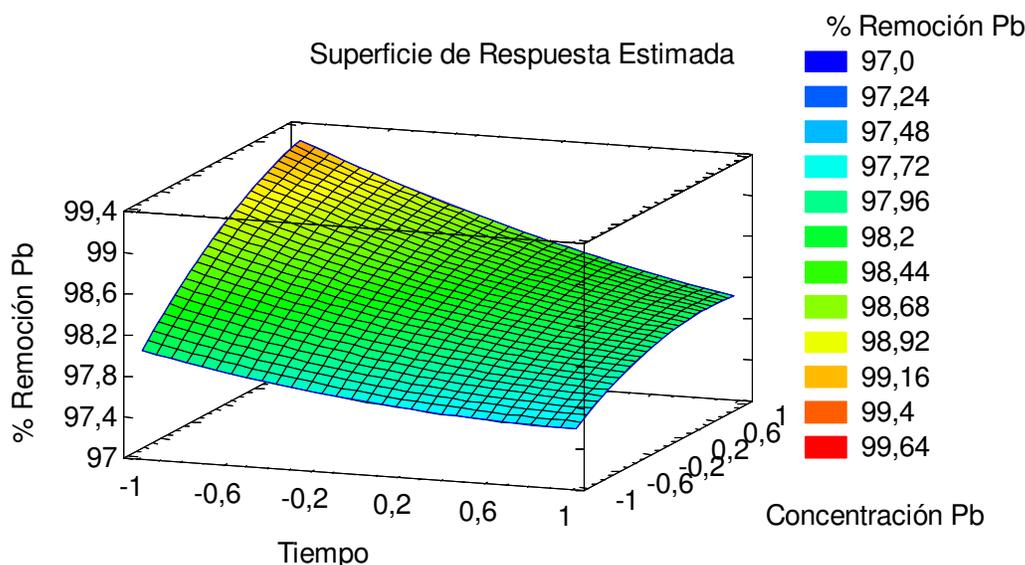


Figura B.19 Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción de Pb^{2+} .

Aplicando el modelo estadístico, se calcularon las condiciones bajo las cuales se podría obtener el mayor valor de porcentaje de remoción. Estas condiciones calculadas son las siguientes:

Valor máximo de % Remoción= 99.73 %

Tabla B.2 Condiciones para obtener el valor mayor de% remoción.

Factor	Valor bajo	Valor alto	Valor óptimo para obtener el mayor % Remoción	Valor real óptimo para obtener el mayor % remoción.
Tiempo (min)	-1.41	1.41	-1.41	10
Concentración Pb mg/L)	-1.41	1.41	1.41	200

❖ *Análisis estadístico para el Cd^{2+}*

Tabla B.3. Tabla de ANOVA para los valores de porcentaje de remoción de cadmio (Cd^{2+}) con la zeolita sintetizada a partir de lodo generado en una planta potabilizadora.

Factor/combinación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor-F	Valor P
A:Tiempo	448.426	1	448.426	91.20	0.0108
B:Concentraicón Cd	3007.16	1	3007.16	611.59	0.0016
AA	68.3275	1	68.3275	13.90	0.0650
AB	38.325	1	38.325	7.79	0.1079
BB	39.3652	1	39.3652	8.01	0.1055
blocks	7.5276	1	7.5276	1.53	0.3415
Falta de ajuste	232.562	11	21.142	4.30	0.2037
Total error	9.8338	2	4.9169		
Total (corr.)	3821.31	19			

Ajuste del modelo = 93.65 %



Estadístico Durbin-Watson = 2.3306 (P=0.6964)

Lo anterior indica que los datos experimentales se ajustan al modelo matemático en un 93.6567%. El valor del estadístico de Durbin-Watson, $P = 0.6964$, indica que, con un 95% de confianza, los valores de P experimentales por debajo de este valor, tendrán un efecto significativo en la remoción de cadmio. Para este caso, los factores A y B (tiempo y concentración) tienen un efecto significativo en el valor del porcentaje de remoción de cadmio. En la Figura B.3 se presenta el diagrama de Pareto donde se pueden observar los factores y la combinación de estos de mayor influencia sobre la remoción del ion cadmio.

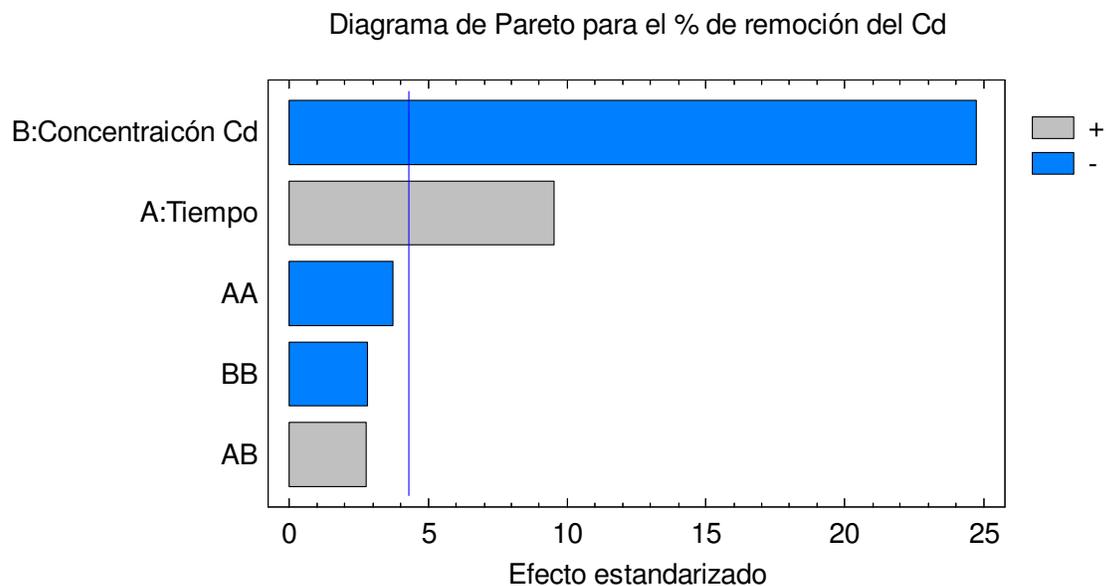


Figura B.3 Diagrama de Pareto de los datos del porcentaje de remoción de cadmio (Cd^{2+}).

De la Figura B.3 y del modelo (Ecuación B.2) se puede observar que el factor concentración y las relaciones tiempo-concentración y concentración-concentración tienen un efecto negativo en la remoción del ion cadmio (Cd^{2+}), es decir, disminuyen el valor promedio de éste.

$$\% \text{ Remoción Cd} = 86.6175 + 5.2940A - 13.7094B - 2.7337A^2 + 2.1887AB - 2.0749B^2 \dots \text{ Ecuación B.2}$$

En la Figura B.4 se puede apreciar la superficie de respuesta estimada para el porcentaje de remoción de Cd^{2+} . En ésta se puede apreciar que a menor tiempo y menor concentración, el porcentaje de remoción aumenta. La superficie de respuesta fue construida manteniendo al factor B, en su valor codificado = 0.

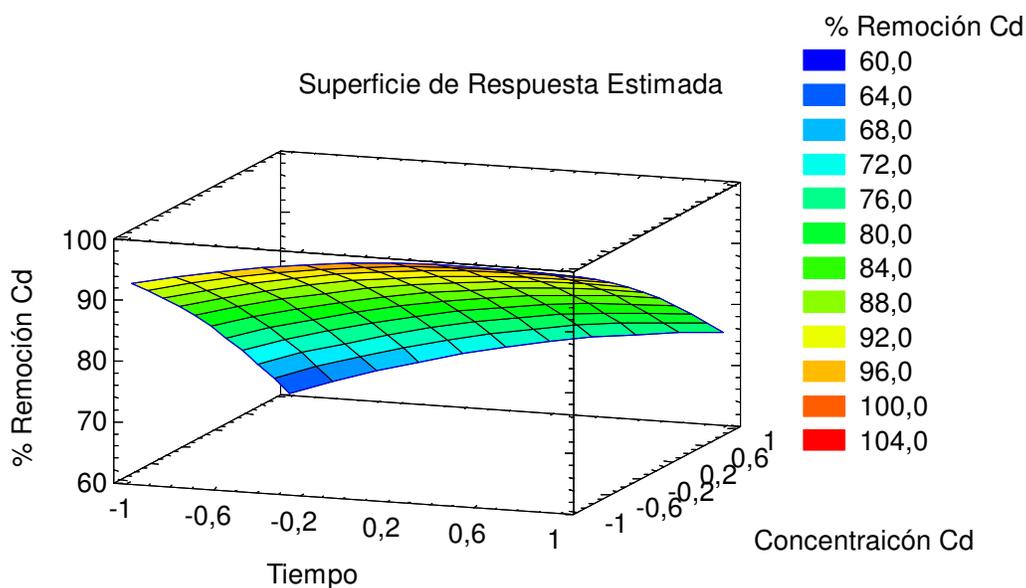


Figura B.4 Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción de Cd²⁺.

Aplicando el modelo estadístico, se calcularon las condiciones bajo las cuales se podría obtener el mayor valor de porcentaje de remoción. Estas condiciones calculadas son las siguientes:

Valor máximo de % Remoción= 100 %

Tabla B.4 Condiciones para obtener el valor mayor de% remoción.

Factor	Valor bajo	Valor alto	Valor óptimo para obtener el mayor % Remoción	Valor real óptimo para obtener el mayor % remoción.
Tiempo (min)	-1.41	1.41	0.9977	206.1337
Concentración Cd (mg/L)	-1.41	1.41	-1.1968	61.5294



❖ *Análisis estadístico para el Cu²⁺*

En seguida se presenta la Tabla de ANOVA (Tabla B.5) que permite estimar los efectos significativos de los factores experimentales y las combinaciones de éstos.

Tabla B.5. Tabla de ANOVA para los valores de porcentaje de remoción de cobre (Cu²⁺) con la zeolita sintetizada a partir de lodo generado en una planta potabilizadora..

Factor/combinación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor-F	Valor P
A:Tiempo	379.679	1	379.679	184.93	0.0054
B:Concentración	2042.24	1	2042.24	994.70	0.0010
AA: tiempo-tiempo	5.8098	1	5.8098	2.83	0.2346
AB: tiempo-concentración	0.2592	1	0,2592	0.13	0.7563
BB: concentración-concentración	21.3774	1	21,3774	10.41	0.0841
blocks	1.6245	1	1,6245	0.79	0.4676
Falta de ajuste	2269.9	11	206,354	100.51	0.0099
Total error	4.1062	2	2.0531		
Total (corr.)	4742.81	19			

Ajuste del modelo = 52.05 %

Estadístico Durbin-Watson = 3.1297 (P=0.9910)

Lo anterior indica que los datos experimentales se ajustan al modelo matemático en un 52.0537%. El valor del estadístico de Durbin-Watson, P= 0.9910, indica que, con un 95 % de confianza, los valores de P experimentales por debajo de este valor, tendrán un efecto significativo en la remoción de cobre. Para este caso, el factor B (concentración) tiene un efecto significativo en el valor del porcentaje de remoción de cobre. En la Figura B.5 se presenta el diagrama de Pareto donde se pueden observar los factores y la combinación de estos de mayor influencia sobre la remoción del ion cobre.

Diagrama de Pareto del % Remoción Cu

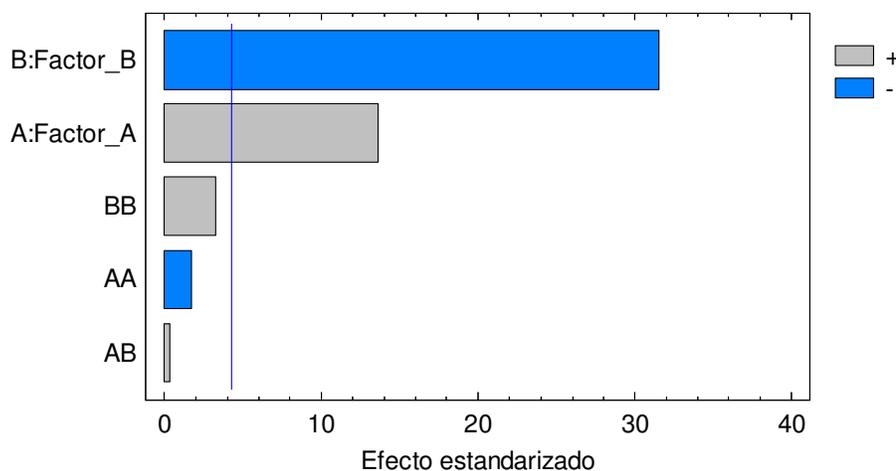


Figura B.5 Diagrama de Pareto de los datos del porcentaje de remoción de cobre (Cu²⁺).

De la Figura B.5 y del modelo (Ecuación B.3) se puede observar que la concentración y la relación tiempo-tiempo tienen un efecto negativo en la en la remoción del ion cobre (Cu²⁺), es decir, disminuyen el valor promedio de éste.



$$\% \text{ Rem de Cu}^{2+} = 61.9174 + 4.8713A - 11.2978B - 0.7971A^2 + 0.18AB + 1.5291B^2 \text{ ..Ecuación B.3}$$

En la Figura B.6 se puede apreciar la superficie de respuesta estimada para el porcentaje de remoción de Cu^{2+} . En ésta se puede apreciar que a menor tiempo y menor concentración, el porcentaje de remoción aumenta. La superficie de respuesta fue construida manteniendo al factor B, en su valor codificado = 0.

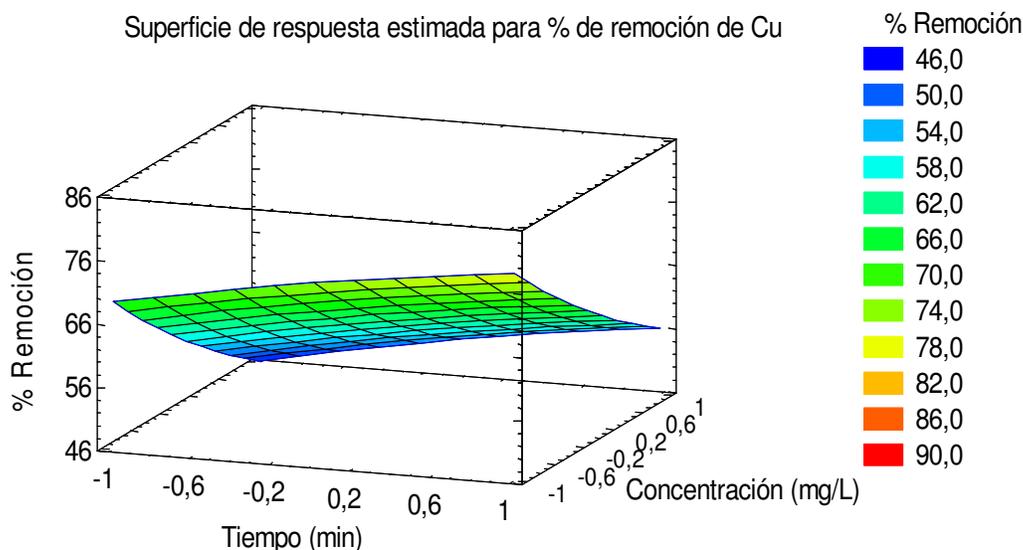


Figura B.6 Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción de Cu^{2+} .

Aplicando el modelo estadístico, se calcularon las condiciones bajo las cuales se podría obtener el mayor valor de porcentaje de remoción. Estas condiciones calculadas son las siguientes:

Valor máximo de % Remoción= 85.88 %

Tabla B.6 Condiciones para obtener el valor mayor de% remoción.

Factor	Valor bajo	Valor alto	Valor óptimo para obtener el mayor % Remoción	Valor real óptimo para obtener el mayor % remoción.
Tiempo (min)	-1.41	1.41	1.41	180
Concentración (mg/L)	-1.41	1.41	-1.41	30

❖ *Análisis estadístico para el Fe^{2+}*

Para el ion hierro (Fe^{2+}) se obtuvieron los siguientes resultados del diseño experimental tipo central compuesto, teniendo como variables: (A) tiempo (min) y (B) concentración (mg/L) y como factor de respuesta el porcentaje de remoción.

En seguida se presenta la Tabla de ANOVA (Tabla B.7) que permite estimar los efectos significativos de los factores experimentales y las combinaciones de éstos.

Tabla B.7 Tabla de ANOVA para los valores de porcentaje de remoción de hierro (Fe^{2+}) con la zeolita sintetizada a partir de lodo generado en una planta potabilizadora.



Factor/combinación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor-F	Valor P
A:Tiempo	221.412	1	221.412	29.64	0.0321
B:Concentración	3363.5	1	3363.5	450.31	0.0022
AA: tiempo-tiempo	35.9463	1	35.9463	4.81	0.1595
AB: tiempo-concentración	3.3930	1	3.3930	0.45	0.5698
BB: concentración-concentración	1217.5	1	1217.5	163.0	0.0061
Blocks	3.2240	1	3.2240	0.43	0.5787
Falta de ajuste	97.8432	11	8.8948	1.19	0.5423
Total error	14.9386	2	7.4693		
Total (corr.)	5459.44	19			

Ajuste del modelo = 97.93 %

Estadístico Durbin-Watson = 2.5908 (P=0.8045)

Lo anterior indica que los datos experimentales se ajustan al modelo matemático en un 97.9342%. El valor del estadístico de Durbin-Watson, P= 2.5908, indica que, con un 95% de confianza, los valores de P experimentales por debajo de este valor, tendrán un efecto significativo en la remoción de hierro. Para este caso, el factor tiempo, concentración y la relación concentración-concentración, tienen un efecto significativo en el valor del porcentaje de remoción de hierro. En la Figura B.7 se presenta el diagrama de Pareto donde se pueden observar los factores y la combinación de estos de mayor influencia sobre la remoción del ion hierro.

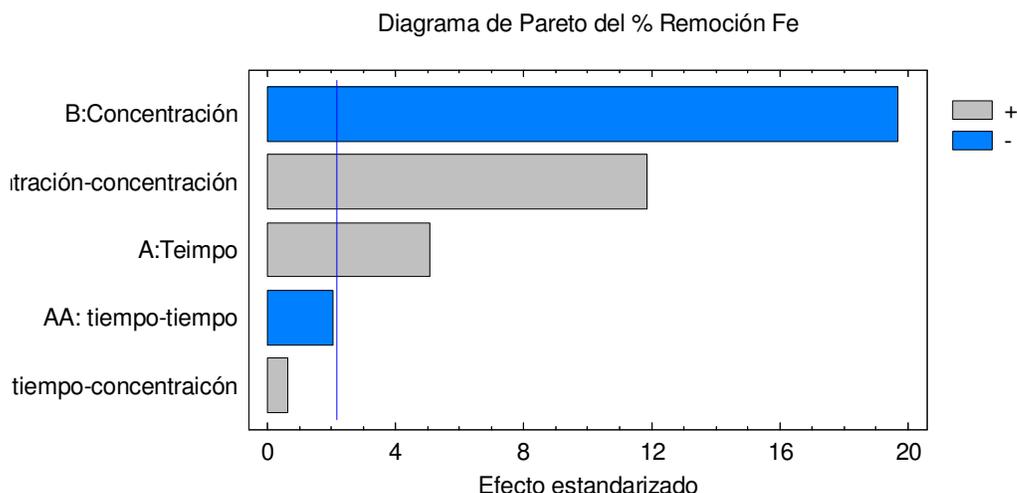


Figura B.7 Diagrama de Pareto de los datos del porcentaje de remoción de hierro (Fe²⁺).

De la Figura B.7 y del modelo (Ecuación B.4) se puede observar que la concentración y la relación tiempo-tiempo tienen un efecto negativo en la remoción del ion hierro (Fe²⁺), es decir, disminuyen el valor promedio de éste.

$$\% \text{ Rem de Fe}^{2+} = 33.985 + 3.7199A - 14.4989B - 1.9828A^2 + 0.6512AB + 11.5397B^2 \dots\dots \text{Ecuación B.4}$$

En la Figura B.8 se puede apreciar la superficie de respuesta estimada para el porcentaje de remoción de Fe²⁺. En ésta se puede apreciar que a menor tiempo y menor concentración, el porcentaje de remoción aumenta. La superficie de respuesta fue construida manteniendo al factor B, en su valor codificado = 0.

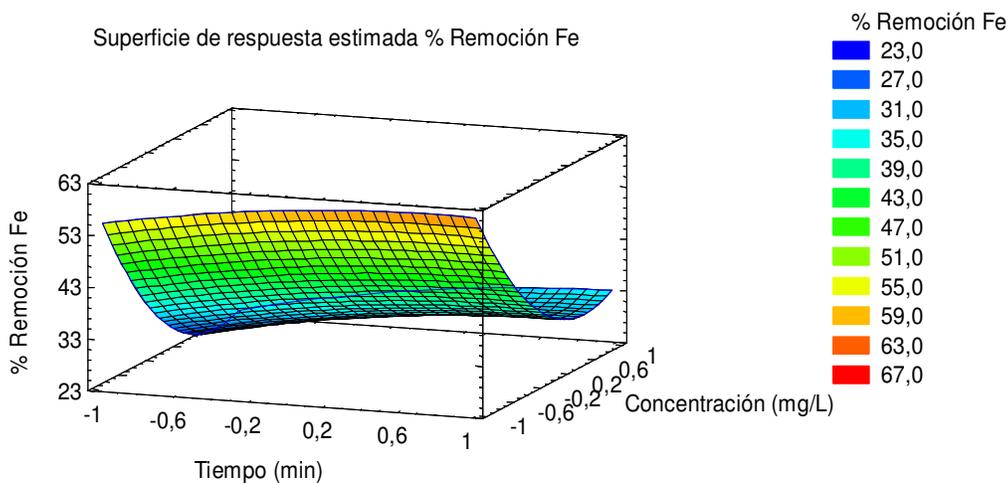


Figura B.8 Superficie de respuesta para el porcentaje de remoción de Fe²⁺.

Aplicando el modelo estadístico, se calcularon las condiciones bajo las cuales se podría obtener el mayor valor de porcentaje de remoción de Fe²⁺. Estas condiciones calculadas son las siguientes:

Valor máximo de % Remoción= 78.55 %

Tabla B.8 Condiciones para obtener el valor mayor de% remoción de Fe²⁺.

Factor	Valor bajo	Valor alto	Valor óptimo para obtener el mayor % Remoción	Valor real óptimo para obtener el mayor % remoción.
Tiempo (min)	-1.41	1.41	0.7059	182.38
Concentración (mg/L)	-1.41	1.41	-1.41	180