



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

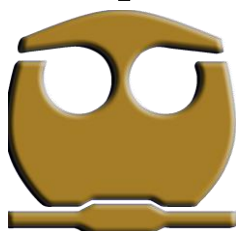
PROCESO DE INTERCAMBIO DE IONES METÁLICOS EMPLEANDO
UN MATERIAL ZEOLÍTICO PRODUCIDO CON JALES MINEROS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

OSCAR VENEGAS MARTÍNEZ



México, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: LANDY IRENE RAMIREZ BURGOS

VOCAL: ROLANDO SALVADOR GARCIA GOMEZ

SECRETARIO: ROSA MARIA RAMIREZ ZAMORA

1er. SUPLENTE: ALFONSO DURAN MORENO

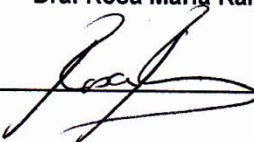
2° SUPLENTE: JOSE AGUSTIN GARCIA REYNOSO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Rosa María Ramírez Zamora



SUSTENTANTE:

Oscar Venegas Martínez





DEDICATORIAS

Por fin he terminado una de las etapas más importantes de mi vida, en la que hubo tropiezos, desvelos y alguno que otro problemita, pero también alegrías y satisfacciones, en fin hubo de todo. Logre terminar esta etapa gracias al apoyo de todas las personas que me quieren y estiman, que me ayudaron cuando más los necesite y doy gracias a dios por a haberme brindado esta oportunidad ya que muchas personas quisieran una, sin embargo por ciertas circunstancias no es posible.

Este trabajo lo dedico a mis padres Rosa y Fernando, que día y noche trabajaron para darme la oportunidad de estudiar, ya que me dieron todo el apoyo, cariño, sus consejos, su comprensión y todo lo que estaba en sus manos, porque gracias a esos esfuerzos he terminado mis estudios.

A mis hermanos Fer y Edu que siempre me apoyaron sin importar nada, porque aguantaban mis enojos y me acompañaron en momentos buenos y malos, siempre salimos adelante.

A mis abuelitos, tíos, tías y toda mi familia que me apoyo dándome palabras de aliento y consejos a lo largo de la toda mi vida.

Y por su puesto al amor de mi vida Yessica que a lo largo de la carrera me apoyo incondicionalmente dándome sus consejos y teniéndome mucha paciencia y también a todas esas palabras que me hacían reflexionar y gracias a esto me hicieron seguir adelante en los momentos más difíciles, y por su puesto al gran amor y cariño que me demuestra día a día "Te amo".

A mis amigos y amigas: Daniel, Potro, Zeta, Yogui, Chato, Omarsito, Topo, Cheques, Bony, Alfredo, Shaggyto, Borrego, Jimmi, Cecy, Víctor, Mónica, Javier, Josafat, Cano, Apo, Oswaldo Neftalí, Yamín, Cesar, Gaby, Lázaro por su apoyo, su compañía en las buenas y en las malas y por todos los consejos.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios profesionales en sus instalaciones, en la máxima casa de estudios.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM por la oportunidad y el apoyo para la realización de esta tesis.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora por darme la oportunidad, los consejos y la paciencia para poder realizar este trabajo.

A Fabricio por el apoyo y por sus explicaciones.

A los compañeros del Instituto por el apoyo y sus consejos: Yessy, Cecy, Bertha, Julian, Ariadna, Myriam, Oswaldo, Alejandro, Daniel, Gaby Ramírez, Olga, Víctor y Lety.



CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	7
ÍNDICE DE FIGURAS	9
NOMENCLATURA.....	10
RESUMEN	12
INTRODUCCIÓN	14
OBJETIVO GENERAL.....	17
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
HIPÓTESIS	17
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO	18
1.1 CONTAMINACIÓN DE IONES METÁLICOS	18
1.1.1. <i>Metales presentes en aguas residuales</i>	18
1.1.2. <i>Normatividad.....</i>	20
1.1.3. <i>Principales procesos de remoción de metales</i>	21
1.2. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS SINTÉTICAS.....	25
1.2.1. <i>Definición de Zeolita</i>	25
1.2.2. <i>Clasificación de las zeolitas.....</i>	26
1.2.3. <i>Síntesis de zeolitas.....</i>	27
1.2.4. <i>Usos de las zeolitas.....</i>	29
1.3. INTERCAMBIO IÓNICO	30
1.3.1. <i>Definición de intercambio iónico</i>	30
1.3.2. <i>Factores de influencia del intercambio iónico</i>	30
1.3.3. <i>Zeolitas como principales intercambiadores.....</i>	31
1.3.4. <i>Modelos del proceso de intercambio iónico.....</i>	31
1.3.4.1. Modelos Cinéticos	31
1.3.4.2. Modelos de Isotermas	33
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	37
2.1. MATERIALES Y REACTIVOS.....	37
2.1.1. <i>Zeolita.....</i>	37
2.1.2. <i>Reactivos para ajuste de pH.....</i>	37
2.1.3. <i>Reactivos para las pruebas de intercambio iónico de metales</i>	37
2.1.4. <i>Técnicas analíticas utilizadas en el desarrollo experimental</i>	38
2.2. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LAS PRUEBAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	38
<i>Diseño experimental para los metales individualmente</i>	39
<i>Diseño experimental para las mezclas de metales.....</i>	42
2.3. SISTEMAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	45
2.3.4. <i>Pruebas de intercambio iónico</i>	45

2.3.4.1. Remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+}	45
2.3.4.2. Pruebas de la mezcla Pb^{2+} - Cd^{2+}	46
2.3.4.3. Pruebas de la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+}	47
CAPÍTULO 3 RESULTADOS	49
3.1 PRUEBAS DE REMOCIÓN DE IONES INDIVIDUALES DE LOS IONES METÁLICOS	49
3.2 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS.....	66
3.3 CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS.....	79
3.3.1 <i>Modelo Cinético de Pseudo-Primer Orden</i>	79
3.3.2 <i>Modelo cinético de Pseudo-Segundo Orden</i>	80
3.4 CÁLCULO DE ISOTERMAS	82
3.4.1 <i>Modelo de Langmuir</i>	82
3.4.2 <i>Modelo de Freundlich</i>	83
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES	90
BIBLIOGRAFÍA	92
ANEXOS	100
ANEXO I.....	101
ANEXO II.....	105
ANEXO III.....	110

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1.1	Concentración de metales en distintos cuerpos de agua.	19
Tabla 1.2	Límites máximos permisibles de metales pesados y cianuros establecidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996.	20
Tabla 1.3	Ventajas y desventajas de los tratamientos fisicoquímicos. (Reyes <i>et al.</i> , 2006)	24
Tabla 1.4	Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de poros (Giannetto, 1991).	26
Tabla 1.5	Clasificación estructural de las zeolitas (Giannetto, 1991).	27
Tabla 2.1	Valores codificados y reales de los parámetros evaluados en las pruebas de intercambio iónico para el cadmio.	39
Tabla 2.2	Matriz de experimentos con los valores codificados y reales para cada metal de estudio.	41
Tabla 2.3	Valores codificados y reales para las pruebas de intercambio iónico de la mezcla Cd-Pb.	42
Tabla 2.4	Valores codificados y reales para las pruebas de intercambio iónico de la mezcla Cu-Fe.	42
Tabla 2.5	Matriz de experimentos con los valores codificados y reales para las pruebas de remoción de metales en mezcla empleando zeolita sintetizada con jales mineros.	44
Tabla 2.6	Diseño experimental de la mezcla Pb^{2+} - Cd^{2+}	46
Tabla 2.7	Diseño experimental de la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+}	48
Tabla 3.1	Combinaciones y resultados de remoción de Cu^{2+} con el material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico.....	50
Tabla 3.2	Porcentaje de remoción de Cd^{2+} y capacidad de intercambio del material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico.....	52
Tabla 3.3	Porcentaje de remoción de Pb^{2+} y capacidad de intercambio del material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico.....	55
Tabla 3.4	Porcentaje de remoción de Fe^{2+} y capacidad de intercambio del material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico.....	57
Tabla 3.5	Propiedades físico-químicas de Cd^{2+} y Pb^{2+}	59
Tabla 3.6	Resultados de remoción de la mezcla binaria Cd^{2+} - Pb^{2+}	61
Tabla 3.7	Resultados de la remoción de la mezcla binaria Cu^{2+} - Fe^{2+}	63
Tabla 3.8	Propiedades físico-químicas de Cu^{2+} y Fe^{2+}	64
Tabla 3.9	Concentraciones residuales de la mezcla binaria Fe^{2+} - Cu^{2+} después de tratamiento con zeolita P (producida con jales mineros).	65
Tabla 3.10	Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Pb^{2+}	69

Tabla 3.11	Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Cd^{2+}	70
Tabla 3.12	Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Cu^{2+}	71
Tabla 3.13	Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Fe^{2+}	72
Tabla 3.14	Cantidad de metal adsorbido para cada metal y sus condiciones.	73
Tabla 3.15	Parámetros cinéticos calculados para cada metal removido por la zeolita P (producida con jales mineros).....	81
Tabla 3.16	Parámetros de los modelos de isotermas calculados para cada metal removido por la zeolita P (producida con jales mineros).	84
Tabla 3.17	Propiedades físico-químicas de los metales evaluados en este estudio.....	84
Tabla 3.18	Parámetros de Langmuir de Cd^{2+} individualmente y en sistema binario Cd^{2+} - Pb^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros.	87
Tabla 3.19	Parámetros de Langmuir de Pb^{2+} individualmente y en sistema binario Cd^{2+} - Pb^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros.	87
Tabla 3.20	Parámetros de Langmuir de Cu^{2+} individualmente y en sistema binario Cu^{2+} - Fe^{2+} utilizando zeolita P sintetizada con jales mineros.	88
Tabla 3.21	Parámetros de Langmuir de Fe^{2+} individualmente y en sistema binario Cu^{2+} - Fe^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros.	88
Tabla 3.22	Resultados del modelo de Freundlich modificado para la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros.....	89
Tabla I.1	Porcentaje utilizado de cadmio en la industria en Estados Unidos (1995).....	102

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 3.1	Gráfica de porcentaje de remoción de Cu^{2+} y Cl (meq/g) vs No. de experimento.....	52
Figura 3.2	Gráfica de porcentaje de remoción de Cd^{2+} y Cl (meq/g) vs No. de experimento.....	54
Figura 3.3	Gráfica de porcentaje de remoción de Pb^{2+} y Cl (meq/g) vs No. de experimento.....	56
Figura 3.4	Gráfica de porcentaje de remoción de Fe^{2+} y Cl (meq/g) vs No. de experimento.....	58
Figura 3.5	Gráfica de capacidad de intercambio vs No. de experimento.	62
Figura 3.6	Gráfica de porcentaje de remoción de Cu-Fe vs No. de experimento.	64
Figura 3.7	Diagrama de Pareto del proceso intercambio con la zeolita P (producida con jales mineros) para el Cd^{2+} (meq/g de material). ..	67
Figura 3.8	Superficie de respuesta estimada para la capacidad de intercambio del ion Cd^{2+}	68
Figura 3.9	Diagrama de Pareto para el cadmio en mezcla con plomo.	74
Figura 3.10	Diagrama de Pareto para con zeolita P (producida con jales mineros) para el ion Pb^{2+}	75
Figura 3.11	Diagrama de Pareto para con zeolita P (producida con jales mineros) para el ion Cu^{2+}	76
Figura 3.12	Diagrama de Pareto para hierro	77
Figura 3.13	Comparación de la capacidad de intercambio de la zeolita P (producida con jales mineros) para los metales de estudio.....	79
Figura 3.14	Datos experimentales del sistema zeolita P (producida con jales mineros) y cuatro metales en la forma lineal del modelo cinético de Pseudo-primer orden.....	80
Figura 3.15	Datos experimentales del sistema zeolita P (producida con jales mineros) y cuatro metales en la forma lineal del modelo cinético de Pseudo-segundo orden	81
Figura 3.16	Gráficas de isotermas de Langmuir: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} y Cu^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros.	82
Figura 3.17	Gráficas de isotermas de Freundlich: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} y Cu^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros.	83
Figura 3.18	Sistema binario Cd^{2+} - Pb^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros	86
Figura 3.19	Isotermas de adsorción del sistema binario Cu^{2+} - Fe^{2+} utilizando la zeolita P producida con jales mineros.	88
Figura II.1	Gráfica de remoción de cadmio-plomo vs No. de experimento....	107
Figura II.2	Gráfica de porcentaje de remoción de cobre-hierro vs No. de experimento.....	109

NOMENCLATURA

Å	Amstrong
Al	Aluminio
AlO_4^{5-}	Tetraedro de aluminio
ANOVA	Análisis de varianza
Ca	Calcio
Cd	Cadmio
CdCl_2	Cloruro de cadmio
CdO	Óxido de cadmio
CdS	Sulfuro de cadmio
CdSO_4	Sulfato de cadmio
Ce	Concentración al equilibrio
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
Cu	Cobre
CuSO_4	Sulfato de cobre
DAM	Drenaje ácido de mina
DR	Dubinín Radushkevich
EPA	Environmental Protection Agency
Fe	Hierro
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato férrico
FeSO_4	Sulfato ferroso
g	Gramo
h	Hora
HNO_3	Ácido Nítrico
H_2S	Sulfuro de hidrógeno
K	Potasio
kJ	Kilojoules
L	Litro
m	Metro
M	Molar
meq	Miliequivalente
mg	Miligramo
Mg	Magnesio
min	Minuto
mL	Mililitro
Na	Sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NH_4	Amonio
Ni	Niquel
NOM	Norma Oficial Mexicana
OMS	Organización Mundial de Salud
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
Pb	Plomo
PbNO_3	Nitrato de plomo
PVC	Policloruro de vinilo
pH	Potencial de hidrógeno
q_e	Capacidad de adsorción



Q_{Lmix}	Capacidad de adsorción máxima para el metal en un sistema binario
RETC	Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes
RPM	Revoluciones por minuto
s	Segundo
SEMARNAT	Secretaría de medio ambiente y recursos naturales
Si	Silicio
SiO_4^{4-}	Tetraedro de silicio
T	Temperatura
t	Tiempo

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el proceso de intercambio iónico de metales presentes en agua, utilizando un material zeolítico sintetizado a partir de jales de un complejo minero de cobre. Este material, sintetizado por Mauricio, (2010), está compuesto por 94% de zeolita P y el resto por silicato de sodio y una capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 4.48 meq NH_4^+ /g.

En el capítulo 1 se presenta la revisión bibliográfica. Este capítulo está conformado por 3 subcapítulos: contaminación de iones metálicos, generalidades de las zeolitas sintéticas y del proceso de intercambio iónico.

En el capítulo 2 se detalla la metodología experimental aplicada en las pruebas de intercambio iónico desarrolladas en laboratorio con disoluciones preparadas en agua destilada y con sales inorgánicas de plomo, cadmio, cobre y hierro. Para estas pruebas se siguió un diseño experimental de tipo central compuesto con dos variables experimentales (tiempo de contacto y concentración inicial del metal) y como parámetro o factor de respuesta, es el porcentaje de remoción del metal en cuestión. La utilización de estas técnicas experimentales permitió realizar las pruebas de intercambio de iones metálicos con un número mínimo de experimentos pero sin dejar de ser estadísticamente representativos.

En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos. Después de realizar el análisis estadístico de los resultados, se obtuvo con éstos un modelo matemático que permitió el cálculo de valores teóricos de remoción de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} en función de las dos variables experimentales utilizadas, y se evaluó el ajuste de estos resultados a modelos de isothermas de adsorción de Freundlich y Langmuir y también a modelos cinéticos de pseudo primer y de pseudo segundo orden. A partir del análisis de los resultados de los modelos de isothermas se pudo comprobar que efectivamente se llevó a cabo el proceso de intercambio iónico del Cd^{2+} , Cu^{2+} y del Fe^{2+} presentes en agua con el Na^+ presente en la estructura de la zeolita P. Para el caso del Pb^{2+} , los resultados no presentaron un ajuste aceptable a ningún modelo ya que este metal tiene un comportamiento distinto a los otros evaluados. A partir del análisis de los resultados obtenidos para los modelos de cinéticas de intercambio iónico, se puede deducir que el mecanismo de remoción se está llevando por intercambio iónico, ya que los datos se ajustaron mejor al modelo de pseudo segundo orden.

Por último en el capítulo 4 con base en los resultados obtenidos se concluyó que el proceso de intercambio iónico de cuatro metales presentes en agua fue muy eficiente utilizando un material zeolítico, sintetizado a partir de jales de complejos mineros de cobre. La selectividad del material zeolítico fue: Cd^{2+}



$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$. En las mezclas de metales Cd^{2+} - Pb^{2+} se da la selectividad por el ion Pb^{2+} es decir que favorece la adsorción por este ion y para el caso de la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} se da un comportamiento similar existiendo una selectividad por el ion Cu^{2+} ; ésta se atribuye a las propiedades de los iones metálicos (radio iónico, carga, electronegatividad y peso atómico).

INTRODUCCIÓN

Debido al rápido desarrollo de diversas industrias y a las actividades humanas, una gran cantidad de aguas residuales se producen de manera significativa cada día. Las aguas residuales por lo general contienen muchos contaminantes, como aceite, sustancias orgánicas e inorgánicas, que resultan tóxicas para los ecosistemas (Wang, 2010).

Dentro de las industrias que representan un gran riesgo sanitario y ambiental, la minera suele ser una fuente importante de contaminación ya que se generan altas cantidades de metales pesados, por lo que es preciso remover o recuperar la mayor cantidad de éstos para evitar la contaminación de agua, aire y suelo.

Los iones metálicos como el plomo, cadmio y cobre son muy tóxicos a concentraciones de 0.5mg/L, 0.2mg/L, 4.0mg/L respectivamente, de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996, por otra parte el hierro es acumulable por los organismos que los adsorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser ingeridos por alguno de sus eslabones por ejemplo, las plantas y los animales.

El agua residual de la industria galvánica contiene hierro a concentraciones promedio de 168 mg/L (Soto *et al.*, 2006). Tanto el cadmio como el plomo, sus aleaciones o sus compuestos se han utilizado en distintos productos y procesos a lo largo de la historia, como parte de la industrialización de la economía. Sin embargo en épocas recientes se ha incrementado la preocupación con respecto a los problemas que ocasionan estos metales en la salud humana y al ambiente (Agarwal, 2006).

De acuerdo a algunos reportes se ha encontrado que en la fabricación de acumuladores se producen aguas residuales que contienen aproximadamente 60 mg/L de plomo (ANDESAPA, 1994). También se ha reportado que en una planta de desalinización se cuantificaron en el influente un contenido de cadmio igual a 1.4 mg/L), cobre de 15.9mg/L, hierro de 1362 mg/L y plomo de 4.2 mg/L (Abdul *et al.*, 2009). De acuerdo a la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, no es permitido descargar directamente esta agua a cuerpos de agua o bienes nacionales.

El tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados ha sido estudiado ampliamente y existen diversas metodologías de remoción, tales como son los procesos biológicos, adsorción, intercambio iónico y otros (Soto *et al.*, 2006). De estos procesos destaca el de intercambio iónico por su alta eficiencia y fácil implementación con materiales sintéticos, sin embargo, los



costos de estos materiales son altos por lo que se han iniciado estudios para sustituir estos materiales por otros más económicos, como son los producidos a partir de residuos.

El intercambio iónico es generalmente utilizado para suavizar aguas duras al intercambiar iones de calcio y magnesio por iones de sodio, también es utilizado ampliamente para remover metales de efluentes líquidos industriales. Este proceso presenta ventajas como la selectividad de los materiales que se quieren remover, la recuperación de los metales etc. El componente básico de cualquier sistema de intercambio iónico es el sólido insoluble, usualmente referido como el intercambio iónico (Wachinski y Etzel, 1997), denominados de manera específica como resinas y zeolitas sintéticas.

En esta tesis se llevó a cabo el proceso de intercambio iónico para la remoción de iones metálicos como el Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} , utilizando una zeolita sintetizada a partir de jales de un complejo minero de cobre. Debido a que los efluentes industriales presentan mezclas de diversos metales pesados, se realizaron pruebas de remoción realizando mezclas binarias de estos metales con el propósito de estudiar la capacidad de remoción de la zeolita así como su selectividad respecto a la remoción de esos cuatro metales evaluados.

En un estudio realizado por Al-Anber *et al.*, (2008) se utilizó una zeolita natural (filipsita) como intercambiador iónico para la remoción de hierro, y se obtuvo hasta un 75 % de remoción del metal. Otro estudio realizado por Pavón *et al.*, (2000), en el que se utilizó una zeolita natural (Clinoptilolita- heulandita) para la remoción de níquel y cadmio, reportan porcentajes de remoción de 37% y 93% respectivamente. También se han realizado estudios donde utilizan zeolitas sintéticas (zeolita A) donde remueven metales como cadmio, cobre y plomo, obteniendo porcentajes de remoción de 84, 93 y 78% respectivamente (Allen *et al.*, 1983). Otro estudio, en el que también se utilizó zeolita A para remover cadmio y zinc, se alcanzaron porcentajes de remoción entre 70 y 80% (El-Kamash *et al.*, 2005).

Por otra parte existen reportes donde utilizan zeolitas sintetizadas a partir de residuos como es el caso de Mauricio, (2010), que remueve cobre, obteniendo porcentajes de remoción mayores al 50%. En otro trabajo realizado por Sánchez (2010) también utiliza residuos para sintetizar zeolitas y éstas fueron empleadas para la remoción de metales tales como cadmio, plomo, cobre y hierro, obteniendo porcentajes de remoción de 69, 98, 54 y 39% respectivamente.

El proceso de intercambio iónico se puede describir con base en modelos de isotermas de adsorción que permiten determinar la distribución al equilibrio de

un soluto entre las fases líquida y sólida a una temperatura constante. Existen distintos modelos de isothermas para describir la distribución de adsorción de equilibrio. Se ha reportado que el modelo de Freundlich para el caso del cobre permite representar aceptablemente el proceso y a su vez el modelo teórico permite la determinación de la cantidad de material (zeolita sintética) necesaria para obtener el nivel deseado de remoción de metales (Sheng *et al.*, 2000). Por otra parte, se reporta que para la remoción de metales (hierro), los modelos de isothermas de Langmuir y Freundlich son utilizados para obtener la capacidad de adsorción de equilibrio (Meissam *et al.*, 2009). De acuerdo a los reportes revisados, para este estudio se utilizaron ambos modelos de isothermas: Langmuir y Freundlich

De manera adicional, se determinaron los parámetros cinéticos del proceso de intercambio iónico, como son la constante de velocidad (k), la capacidad de adsorción (q_e), y el tiempo involucrado para alcanzar el equilibrio de todos los metales estudiados y la zeolita aplicada en este trabajo.



OBJETIVO GENERAL

Evaluar en laboratorio el proceso de intercambio iónico de metales presentes en agua, utilizando un material zeolítico producido a partir de jales de un complejo minero de cobre.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar el porcentaje de remoción y la capacidad de intercambio para cuatro iones metálicos (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+}) del material zeolítico producido a partir de jales mineros (MZ).

Obtener los mejores valores de tiempo y de concentración inicial de ión metálico para la remoción de cadmio, plomo, cobre y hierro presentes en agua utilizando el material zeolítico producido a partir de jales mineros.

Evaluar la selectividad de MZ para el intercambio iónico de cuatro iones metálicos solos o en mezclas binarias $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, utilizando los modelos simples y extendidos de Langmuir Freundlich.

HIPÓTESIS

El proceso de intercambio iónico con el material zeolítico (zeolita P), producido a partir de jales de complejos mineros de cobre, presentará eficiencias de remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} similares a los valores reportados para una zeolita natural tipo clinoptilolita (la más abundante en México) o la zeolita P sintetizada con materiales convencionales.

Capítulo 1 Marco Teórico

1.1 Contaminación de iones metálicos

1.1.1. Metales presentes en aguas residuales

La contaminación ambiental ha aumentado considerablemente y por tal motivo hoy en día se realiza una investigación más intensa en el desarrollo de tecnologías sustentables. La introducción de tecnologías limpias en los procesos industriales ha logrado disminuir las descargas de sustancias contaminantes al ambiente. Sin embargo, en la mayoría de las empresas todavía se generan aguas residuales con concentraciones de sustancias contaminantes que son superiores a las establecidas para la legislación relacionada con agua potable y con aguas residuales para descarga o tratadas para reúso (Reyes *et al.* 2006).

En México como consecuencia del desarrollo industrial, se registra una creciente y preocupante contaminación ambiental, un ejemplo es la industria minera que es una de las actividades económicas de mayor tradición, la cual es mayoritariamente metálica y se dedica principalmente a la producción de cobre, zinc, plata y plomo. Esta actividad tiene un alto impacto ambiental, ya que afecta desde el subsuelo hasta la atmósfera, incluyendo suelos y cuerpos de agua (Monge *et al.*, 2008).

En los efluentes industriales uno de los contaminantes que más afectan son los metales pesados debido a su alta toxicidad a bajas concentraciones y a su no biodegradabilidad (Reyes *et al.*, 2006). Existen metales que son considerados como elementos tóxicos tales como el cadmio, el plomo, el cobre, el níquel, entre otros, debido a los problemas que ocasionan al ambiente y a los seres vivos. Por ejemplo. El cadmio puede provocar en los seres humanos problemas gastrointestinales, afectando de manera importante al hígado y al riñón (Ruiz, 2009). En el anexo 1 se puede encontrar las propiedades del cadmio así como las fuentes que lo generan. De igual forma el plomo y el cobre resultan ser materiales que afectan a la salud de los humanos así como al ambiente.

La contaminación de metales pesados es un problema técnico-económico debido a la compleja composición de contaminantes de las aguas residuales. Por ejemplo, existen industrias en las cuales puede haber la presencia simultánea de diferentes metales en las descargas de sus efluentes líquidos (Pagnanelli *et al.*, 2002). Se dan este tipo de casos en la fabricación de acumuladores, en la fundición de metales, en plantas de desalinización, en la industria de la minería, en rellenos sanitarios, etc. En la Tabla 1.1 se reportan las concentraciones de algunos metales más importantes considerando su



concentración, como son Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} y Cu^{2+} presentes en distintos cuerpos de agua.

Tabla 1.1 Concentración de metales en distintos cuerpos de agua.

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

ND=No detectable; NR=No reportado

Se puede observar que el Fe^{2+} es el metal, de los cuatro reportados, que se encuentra en mayor concentración (hasta 2500 mg/L en una planta de desalinización). En seguida, el Pb^{2+} llega a estar presente hasta en una

concentración de 159 mg/L en agua de una laguna. El Cu^{2+} llega a encontrarse hasta en una concentración de 178 mg/L en el drenaje ácido de minas y por último el Cd^{2+} , en menores concentraciones (1.4 mg/L para una planta de desalinización).

Debido a los problemas que pueden causar los metales pesados (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+}) a la salud y al medio ambiente, ha surgido la necesidad de establecer normas que regulen los límites máximos permisibles de metales presentes en agua, así como su tratamiento para mitigar los daños ocasionados al ambiente y a la salud.

1.1.2. Normatividad

La norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Define a los metales pesados como contaminantes tóxicos, ya que en concentraciones superiores a los valores límites establecidos en esa norma, pueden producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna. La Tabla 1.2 presenta los límites para los metales pesados que considera la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

Tabla 1.2 Límites máximos permisibles de metales pesados y cianuros establecidos por la NOM-001-SEMARNAT-1996.

Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros								
Parámetros	Ríos			Embalses naturales y artificiales		Aguas costeras		
	Uso en riego agrícola	Uso público urbano	Protección de vida acuática	Uso en riego agrícola	Uso público urbano	Explotación pesquera, navegación y otros usos	Recreación	Estuarios
Cadmio	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
Arsénico	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1
Cianuros	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	2.0	1.0
Cobre	0.4	0.4	0.4	0.4	4.0	4.0	4.0	4.0
Cromo	1	0.5	0.5	1	0.5	0.5	1.0	0.5
Mercurio	0.01	0.005	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01
Níquel	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Zinc	10	10	10	10	10	10	10	10
Plomo	0.5	0.2	0.2	0.5	0.2	0.2	0.5	0.2

Concentración en mg/L.



De acuerdo a lo anterior, para el caso de Pb^{2+} y Cd^{2+} , el Drenaje Ácido de Mina (Tabla 1.1) no podría ser descargado directamente a cuerpos de agua o bienes nacionales, de acuerdo a lo establecido en la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, ya que en la mayoría de los casos las concentraciones presentes rebasan los límites establecidos.

1.1.3. Principales procesos de remoción de metales

En el caso del tratamiento de efluentes líquidos que contienen metales pesados, existen diferentes métodos fisicoquímicos y biológicos, siendo los de mayor auge en la actualidad los siguientes: precipitación química, procesos de membranas (microfiltración y ósmosis inversa), flotación, adsorción y las variantes de ésta, como la biosorción e intercambio iónico. Estos procesos, han sido efectivos pero pueden tener algunas desventajas, por ejemplo, los costos elevados en términos energéticos y en el consumo de productos químicos (Monge *et al.*, 2008). A continuación se mencionan las características de cada uno de los procesos antes mencionados.

Precipitación química

Precipitación por medio de cal, carbonatos y sulfuros. Para el caso de agua potable, puede ser dudoso o imposible su uso para beber ya que la aplicación de cal y carbonato de sodio produce un ablandamiento que a menudo no es necesario. Y en el caso del uso de sulfuros, estos son sustancias tóxicas (Zhao *et al.*, 2002). La precipitación química aunque efectiva para la eliminación de metales pesados, crea un nuevo problema ambiental: el de los lodos que después tendrán que ser almacenados (Monge *et al.*, 2008). En un estudio realizado por Soto *et al.*, (2006), reporta concentraciones de metales pesados de agua residual de una industria galvánica, que contiene zinc (720 mg/L), hierro (168 mg/L) y níquel (24 mg/L). Para ese tipo de agua, el tratamiento utilizado fue precipitación química, usando sosa para ajustar el pH y cloruro férrico como aditivo coagulante en un equipo de prueba de jarras, las condiciones de trabajo fueron: 9.5 minutos para el tiempo de floculación, 30 rpm para la velocidad de agitación y 5.2 mL para la dosis de coagulante, alcanzando porcentajes de remoción por arriba del 90%.

Intercambio iónico

El intercambio iónico se lleva a cabo entre un ion en fase acuosa y entre otro presente en fase sólida. 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. Una de las ventajas del

intercambio iónico es que éste puede ser selectivo ya que los materiales pueden tener afinidad para cierto material. Los materiales más utilizados en el intercambio iónico son las resinas poliméricas y las zeolitas (Leyva *et al.*, 2004). En un estudio realizado por Leyva *et al.*, (2001), se trabajó con zeolitas naturales (clinoptilolita) a concentraciones iniciales de los iones metálicos de 100 mg/L. En este estudio se investigó el intercambio de algunos iones como el As^{3+} y Fe^{2+} , reportando porcentajes de remoción entre 3.8 y 10%. También se realizó el intercambio para Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} , reportando porcentajes de remoción de 72%, 34% y 23% respectivamente.

Ósmosis inversa

Se utiliza para la remoción de partículas, bacterias, coloides y macromoléculas orgánicas de la solución acuosa en las plantas de tratamiento de aguas. Convencionalmente se aplican los procesos de flujo cruzado, cuando son altas las tasas de corte en la superficie de la membrana. Esto se creó para evitar el ensuciamiento de las membranas de ultrafiltración o nanofiltración, ya que si se tiene una gran cantidad de contaminantes las membranas que se utilizan se pueden saturar más rápidamente. Este proceso elimina tanto cationes metálicos como especies aniónicas aunque presenta la desventaja de no ser selectivo (Zhao *et al.*, 2002). En un estudio realizado por Dydo *et al.*, (2005), se aplicó el proceso de ósmosis inversa para la eliminación de boro, con concentraciones iniciales de 26 mg/L. Aplicando las siguientes condiciones experimentales a pH (8-11), a una temperatura de 25°C y a flujos de 60-110 L/m²h, alcanzando porcentajes de recuperación de hasta un 50%.

Flotación

En el proceso de flotación, las distintas sustancias contaminantes son obligadas a colisionar y, finalmente, quedan atrapadas por el ascenso de aire (burbujas). Se trata de un proceso rentable para altas concentraciones de sustancias contaminantes que permite tasas de carga alta. Sin embargo, la eficiencia de remoción puede ser limitada, ya que algunas sustancias no pueden mantenerse en la espuma en forma permanente adjunta a las burbujas y permanecer en el seno de la disolución o efluente (Blocher *et al.*, 2003). En un estudio realizado por Blocher *et al.* (2003), se aplicó el proceso de flotación para el tratamiento de aguas residuales de la industria electrónica, que contenía metales como Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} , con concentraciones iniciales de 474, 3.3 y 167mg/L respectivamente. Aplicando las siguientes condiciones experimentales pH (8-10), tiempo de operación de 48 horas, dosis de zeolita 8-12mg/L, esas concentraciones se redujeron por debajo de los 0.05mg/L, alcanzando porcentajes de remoción por encima del 90%.



Adsorción

Existen dos tipos de adsorción: i) fisisorción y ii) quimisorción. La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida conserva su naturaleza química mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta (García y Pérez, 2002). En el caso de los metales pueden ser adsorbidos de las dos maneras, la ventaja de la fisisorción es que los metales permanecen como átomos metálicos y forman enlaces más débiles que en el caso de la quimisorción (Vianey, 2009). Este método es muy popular debido a la simplicidad y bajo costo. El carbón activado se utiliza frecuentemente como adsorbente general de compuestos inorgánicos y orgánicos, los adsorbentes alternativos han sido desarrollados para mejorar la eficacia para concentraciones muy bajas de contaminantes (Aguado *et al.*, 2009). Por ejemplo en el estudio realizado por Aguado *et al.*, (2009), se evaluó la adsorción con resinas para la remoción de metales (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+}), en un sistema por lotes en un tiempo de 24 horas, con una concentración inicial de 100 mg/L presentando porcentajes de remoción entre 80 y 90%.

Biosorción

Otra de las alternativas más utilizadas es la adsorción por medio de microorganismos ya que pueden actuar como procesos convencionales para la recuperación de metales de soluciones industriales. Se refiere a las interacciones fisicoquímicas entre la biomasa microbiana y el metal pesado. Esta alternativa presenta algunas desventajas como son la difícil separación final del efluente y la biomasa (Monge *et al.*, 2008). Por ejemplo, Monge *et al.*, (2008) realizaron pruebas de biosorción, que se llevaron a cabo en un sistema por lotes con una solución sintética de cobre a una concentración inicial de 50 y 100 $\text{mgCu}^{2+}/\text{L}$, las cuales presentaron un 73% de remoción del Cu^{2+} en 75 minutos.

A continuación se presenta la Tabla 1.3 con las ventajas y desventajas de los tratamientos fisicoquímicos.

Tabla 1.3 Ventajas y desventajas de los tratamientos fisicoquímicos. (Reyes *et al.*, 2006)

Método	Ventajas	Desventajas
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad de Operación 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento
	<ul style="list-style-type: none"> • Alto nivel de eliminación de metales pesados 	<ul style="list-style-type: none"> • No es selectivo
	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo costo de operación 	<ul style="list-style-type: none"> • Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente • Generación de lodos con alto costo de tratamiento
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> • Es posible la eliminación de metales a muy bajas concentraciones 	<ul style="list-style-type: none"> • La presencia de sodio, calcio y magnesio disminuye su rendimiento debido a que pueden saturar la resina
	<ul style="list-style-type: none"> • Presentan alta selectividad 	<ul style="list-style-type: none"> • La posible competencia entre metales pesados y otros cationes
	<ul style="list-style-type: none"> • Es posible la recuperación de los metales por electrolisis 	<ul style="list-style-type: none"> • Las resinas no son muy tolerantes al cambio de pH y su precio es alto
Osmosis Inversa	<ul style="list-style-type: none"> • Altos niveles de remoción 	<ul style="list-style-type: none"> • Mediana selectividad y tolerancia a cambios de pH
	<ul style="list-style-type: none"> • Es un proceso fácilmente automatizado 	<ul style="list-style-type: none"> • Bajo tiempo de vida en soluciones corrosivas
	<ul style="list-style-type: none"> • No hay cambio de la composición química de las aguas residuales 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere de presiones muy altas para su funcionamiento
		<ul style="list-style-type: none"> • Requiere de mantenimiento frecuente para evitar la saturación de la membrana • Alto costo por reemplazar la membrana
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente efectivo a muy bajas concentraciones del metal 	<ul style="list-style-type: none"> • El costo del adsorbente y su regeneración pueden ser muy altos
	<ul style="list-style-type: none"> • Fácil de operar 	<ul style="list-style-type: none"> • La capacidad de adsorción es altamente dependiente de pH
	<ul style="list-style-type: none"> • La recuperación de metales pesados es posible 	<ul style="list-style-type: none"> • Es necesario eliminar los materiales en suspensión antes de que el efluente sea tratado
	<ul style="list-style-type: none"> • El adsorbente puede ser regenerado 	

La remoción de metales pesados de efluentes líquidos, por el mecanismo de intercambio iónico, ha sido bastante estudiado a partir de materiales convencionales, tales como resinas de intercambio, sin embargo tienen la desventaja de tener alto costo (Leyva *et al.*, (2001); Inglezakis, (2004); Pavón, (2000)). Otro material que se emplea para este propósito son las zeolitas naturales, las cuales han sido aplicadas en varios estudios como intercambiadores iónicos (Leyva *et al.*, (2005); Mondale *et al.*, (1995); Rodríguez, (2006), etc.). Sin embargo, podría darse el caso de que los yacimientos de zeolitas naturales sean sobre explotados. Una alternativa de mitigación de este problema es la utilización de zeolitas sintéticas de bajo costo y alta eficiencia con la finalidad de hacer factible económicamente el empleo de estas en el tratamiento de aguas contaminadas con metales.



1.2. Generalidades de las zeolitas sintéticas

1.2.1. Definición de Zeolita

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados que poseen una estructura tridimensional. Esta estructura está formada por tetraedros de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ y de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que están conectados por un átomo de oxígeno compartido entre los tetraedros. Cuando el tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ es sustituido por un tetraedro de $[\text{AlO}_4]^{5-}$, aparece una carga negativa que es neutralizada por un catión llamado de compensación. Este catión de compensación suele ser un elemento alcalino o alcalinotérreo como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} (Wang *et al.*, 2008). La fórmula estructural de una zeolita está basada en la celda unitaria cristalográfica, la cual puede ser representada como (Van Bekkum *et al.*, 2001):



Donde:

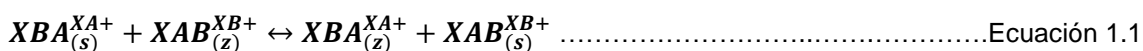
- M representa un catión intercambiable de valencia n y es generalmente un elemento del grupo I o II, aunque otro metal y cationes orgánicos pueden balancear la carga negativa creada por la presencia de Al en la estructura.
- x es el número de Al
- y es el número de Si
- w son moléculas de H_2O

La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares (Amstrongs, A°), en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microcristalina hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros o cavidades (Giannetto, 1991).

Una de las propiedades más importantes de las zeolitas es el intercambio iónico. El comportamiento del intercambio iónico de una zeolita depende de:

- a) El tipo de estructura
- b) El tamaño del ion y su carga
- c) La densidad de carga de la zeolita
- d) La concentración del ión en solución

Para el intercambio iónico binario en el que se involucran los iones A^{XA+} y B^{XB+} . La reacción química involucrada se puede expresar de la siguiente forma:



en donde:

XA y $XB \rightarrow$ son las cargas de los cationes de intercambio A y B
 z y $s \rightarrow$ corresponden a los cationes en el material sólido (zeolita) y en solución, respectivamente (Olguín, 2002).

1.2.2. Clasificación de las zeolitas

Las zeolitas pueden clasificarse por su estructura, por el tamaño de poro y por su contenido de Si y Al. De acuerdo a Giannetto (1991), en la Tabla 1.4 se presenta la clasificación de las zeolitas por su tamaño de poros.

Tabla 1.4 Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de poros (Giannetto, 1991).

Zeolita	Átomos de O que forman la abertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
Poros extra grande	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
Poros grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
Poros mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

Otra clasificación que hay es de acuerdo a su estructura, que está compuesta por una unidad básica o primaria de construcción tetraédrica de átomos de oxígeno alrededor de un átomo central que generalmente se trata de Si o Al. Dicha clasificación se presenta en la Tabla 1.5



Tabla 1.5 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	TO4	Si/Al	Zeolita	TO4	Si/Al	Zeolita	TO4	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 <th>24</th> <th></th> <th>Bametita <th>72</th> <th></th> </th>	24		Bametita <th>72</th> <th></th>	72	
Edingtonita	10		Liotita	36		Grupo C8 (Grupo de la Leumontita)		
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 molar Si/Al en el grupo estructural

1.2.3. Síntesis de zeolitas

Desde el punto de vista químico-estructural es factible obtener teóricamente por síntesis una gran variedad de sustancias zeolíticas, que dependerán de las concentraciones de silicio, aluminio y el catión de compensación, temperatura de síntesis, pH y tiempo de reacción, principalmente (Anpo, 2000; Bosch, 1995).

El mecanismo de formación de las estructuras de las zeolitas depende de muchos factores tales como la temperatura y la presión, la composición de la solución acuosa, la naturaleza de los cationes orgánicos e inorgánicos

presentes en el medio de la reacción, 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, como en el caso de la síntesis de zeolitas X o Y, o someterla directamente a la temperatura final, 60°C para el caso de la zeolita P y puede ser agitada durante la cristalización, formando zeolita A, o dejarse estática, para formar zeolitas X e Y (Gianneto, 1991).

Durante el proceso de síntesis de la zeolita se pueden diferenciar tres etapas durante la cristalización de zeolitas que se superponen en el tiempo, la nucleación, crecimiento y periodo de decaimiento de la concentración de las especies formadoras. También puede incluirse una etapa inicial de reorganización del gel de síntesis durante el calentamiento inicial (Corma, 2002).

Existen reactivos de grado analítico que se utilizan a nivel laboratorio, los más utilizados son soluciones de silicatos y aluminatos alcalinos que a la vez pueden ser productores de cationes de compensación. Sin embargo estos reactivos suelen ser muy costosos por lo que hoy en día se ha buscado utilizar otros materiales alternativos de menor costo. Con respecto a la literatura, se han reportado estudios donde utilizan materias primas con las características adecuadas para la síntesis, como jales mineros (Gaitán, 2008), cenizas volantes (Panday *et al.*, (1985); Héquet *et al.*, (2001); Somerset *et al.*, (2007), residuos volcánicos (Novembre, *et al.*, (2004)), lodos (Shih-Cheng Pan *et al.*, 2003), caolinita (Alkan *et al.*, 2008), cáscara de avellana (Demirbas *et al.*, 2007). Estos materiales no convencionales son residuos que se producen en distintos procesos industriales o naturales a los cuales se les puede dar un uso de acuerdo a su contenido de Si y Al.

En un estudio realizado por Gaitán (2008) se determinó que los jales mineros de cobre presentaron una alta factibilidad para ser utilizados como materia prima en la elaboración de materiales de intercambio iónico como zeolitas sintéticas. Posteriormente fueron probados estos materiales con resultados satisfactorios ya que permitieron la remoción eficiente de Cu^{2+} y NH_4^+ presentes en agua en un tiempo de contacto de una hora con un porcentaje de remoción del 84% y 97% respectivamente.

El proceso de síntesis de zeolitas con jales mineros de cobre fue optimizado por Mauricio (2010). En este estudio se determinaron los valores óptimos de los factores de síntesis de zeolita P, que fueron los siguientes: temperatura de reacción: 60°C; tiempo de reacción: 66 horas; relación másica 0.18 g/L (fusión jal de cobre con hidróxido de sodio/agua). Mediante las anteriores condiciones fue posible la obtención de zeolita P con una CIC de 4.48 meq/g.



1.2.4. Usos de las zeolitas

Existen tres usos principales de las zeolitas en la industria: catálisis, separación de gas e intercambiador de iones (Giannetto, 1991):

- Catálisis: las zeolitas pueden promover una serie de reacciones catalíticas incluyendo ácido-base y reacciones de metal inducido. Las zeolitas también pueden usarse como soporte para metales activos o reactivos. Estas pueden ser utilizadas como catalizadores debido a que el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica. Son extremadamente útiles como catalizadores para muchas reacciones importantes en química orgánica. Las reacciones más importantes son craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos.

Pueden ser utilizadas como catalizadores selectivos en cuanto a la forma, tanto por la selectividad del estado de transición o por exclusión de reactivos competidores en base al diámetro de la molécula. También se han utilizado como catalizadores de oxidación. Las reacciones tienen lugar dentro de los poros y cavidades de la zeolita, que permite un mayor grado de control del producto. Las zeolitas se utilizan ampliamente como catalizadores en la refinación del petróleo, producción de combustibles e industria petroquímica.

- Adsorción: La adsorción se define como la retención de las moléculas de un gas o de una sustancia en solución o en suspensión sobre la superficie de un sólido. Las zeolitas se utilizan en la adsorción de una gran variedad de compuestos debido a su alta área superficial superior a los 700 m²/g (García y Pérez, 2002), que depende de su volumen de poros y del diámetro de los poros y a su vez estos dependen de la estructura de la zeolita. Pueden remover agua a presiones parciales muy bajas, extraer compuestos químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y mezclar gases y pueden ser utilizadas como adsorbentes. Lo anterior incluye aplicaciones en secado, purificación y separación.
- Intercambio de iones: los cationes dentro de los poros de la zeolita están unidos débilmente y preparados para intercambiarse con otros cationes cuando se encuentran en un medio acuoso. Esta propiedad permite su aplicación como ablandadores de agua, para la remoción de iones amonio y metales pesados en aguas residuales y para la remoción de contaminantes radioactivos en aguas residuales (Leyva *et al.*, 2005).

En la última década las zeolitas se han utilizado en el tratamiento de aguas residuales industriales, debido a las propiedades de intercambio catiónico que presentan. Dentro de éstas destacan varias zeolitas de origen natural como por ejemplo la clinoptilolita y la chabazita. Sin embargo, la utilización de estas zeolitas, como materiales de intercambio iónico, puede resultar costosa. La utilización de una zeolita sintetizada con residuos, tales como los jales de cobre, resulta una opción interesante que puede disminuir los costos involucrados en la compra de material de intercambio iónico (Chutia *et al.*, 2009).

1.3. Intercambio iónico

1.3.1. Definición de intercambio iónico

El intercambio iónico se lleva a cabo entre un ion en fase acuosa y entre otro en fase sólida. 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. Este intercambio es el resultado de la considerable diferencia de concentración entre la fase sólida y la fase líquida (Inglezaki, 2005). La función primordial de las operaciones de intercambio iónico es la remoción de especies iónicas de una solución por otra especie iónica con el propósito de concentrar un material deseado en un volumen pequeño o simplemente para la remoción de una sustancia no deseada (Halbinger, 2004).

1.3.2. Factores de influencia del intercambio iónico

El intercambio iónico depende de varios factores (Barrón Mateo O., 2003)

- Naturaleza de los cationes: los intercambiadores iónicos fijan preferentemente los iones de mayor carga iónica, menor radio hidratado y mayor polarizabilidad (polarizabilidad: es la facilidad con que la nube electrónica de un ión se puede deformar por cargas vecinas). La deformación de la nube electrónica induce un dipolo en el ion. La atracción entre el dipolo inducido y la carga próxima aumenta la fuerza del enlace del ión con la resina (Harris, 2001).
- Temperatura: este factor es importante ya que a mayor temperatura el intercambio iónico se llevará con mayor eficiencia esto se debe a que las partículas a intercambiar se encuentran en mayor movimiento (proceso endotérmico). Sólo hay que verificar que el material de



intercambio no presente cambios en su estructura con el aumento de la temperatura.

- Concentración de los cationes en solución: los cationes se intercambiarán con el material sólido hasta que el proceso llegue a un equilibrio. Si hay concentraciones bajas del ión, el proceso se llevará completamente con porcentajes de remoción altos y si se encuentran altas las concentraciones, el proceso presentará porcentajes de remoción bajos.
- Características estructurales del material de intercambio: Depende de la estructura interior del material, su forma y su tamaño. Así como las características del ion a intercambiar, su carga y el total de iones a intercambiar.

1.3.3. Zeolitas como principales intercambiadores

Las zeolitas cuentan con varias propiedades una de las principales es el intercambio iónico. El intercambio iónico es una magnitud que da una medida de la cantidad de equivalentes de un catión que es capaz de retener por determinada masa de zeolita (Rodríguez y Rodríguez, 1997; Inglezakis, 2005).

La relación molar Si/Al de la zeolita es el principal factor ya que este valor permite establecer la capacidad de intercambio iónico teórica. La cantidad de aluminio presente está ligado directamente con la capacidad de intercambio iónico de una zeolita, por lo tanto, a una baja relación Si/Al, se tendrá una baja capacidad de intercambio iónico, es decir, cuanto menos átomos de aluminio haya, habrá menos cationes intercambiables (Olguín, 2002).

1.3.4. Modelos del proceso de intercambio iónico

1.3.4.1. Modelos Cinéticos

Los modelos cinéticos sirven para comprender los procesos de adsorción e intercambio iónico en términos de la constante de velocidad. Por otra parte sirve para determinar las condiciones óptimas de funcionamiento para un proceso por lotes a gran escala. Los modelos aplicados en este estudio son de pseudo- primer Orden, pseudo-segundo Orden y Elovich (Meissam *et al.*, 2009).

- I. *Modelo de pseudo- primer Orden*: o modelo de Lagergren de primer-orden que describe la rapidez de adsorción e intercambio iónico basado en la

capacidad de adsorción sugiere que el proceso de intercambio iónico es controlado por la difusión en la superficie (Meissam *et al.*, 2009).

Expresión del modelo de pseudo- primer orden es la siguiente:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.2}$$

Para obtener los valores de las constantes q_e y K_1 se tiene graficar $\log(q_e - q)$ vs $1/t$.

Donde:

$K_1 = m$, y es la constante de velocidad de pseudo-primer orden (1/min)

$q_e =$ capacidad de adsorción al equilibrio (mg/g)

II. *Modelo de pseudo-segundo Orden:* Este modelo describe el comportamiento de reacciones químicas de adsorción. Si el modelo lineal presenta buen ajuste de correlación de R^2 cercano a uno, el proceso de adsorción puede ser descrito como quimisorción.

La expresión del modelo de pseudo- segundo orden es la siguiente:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.3}$$

Donde:

$q_e = 1/m$, provienen de la gráfica de t/q_t Vs t .

$k_2 = m^2/b$, e la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g/mg-min.

III. *Modelo de Elovich*, esta ecuación cinética es otra ecuación de velocidad basada en la capacidad de adsorción (Meissam *et al.*, 2009). Se emplea para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, pero también se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas. Otro de los usos para los que se puede empleado para describir la cinética de adsorción de sistemas inorgánicos (Figuroa *et al.*, 2008).

Expresión del modelo de Elovich es el siguiente:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.4}$$

Donde:

α y β provienen de la gráfica de $\ln t$ Vs. q_t



- q_t → masa del ion adsorbido (mg/g)
- α → velocidad de adsorción inicial (mg/ g min)
- β → constante de desorción (g/mg)
- t → tiempo (min)

1.3.4.2. Modelos de Isotermas

Para construir una isoterma se considera la fracción equivalente del ion de intercambio en solución (C_e) como función de la fracción equivalente del mismo en la zeolita (q_e). La distribución de equilibrio entre los iones, el adsorbente y la solución son importantes en la determinación de la máxima capacidad de adsorción y para poder describir el equilibrio de distribución de un soluto entre las fases líquido y sólido. Los modelos aplicados comúnmente son: Langmuir, Freundlich y Dubinin Radushkevich (Al-Anber, 2007; Meissam *et al.*, 2009; Mendoza *et al.*, 2005).

I. *Isoterma de Langmuir.* Este modelo no lineal basado en un equilibrio cinético de primer orden que asume que todos los puntos de adsorción tienen la misma afinidad por las moléculas de adsorbato, debido a que todos los sitios de unión en la superficie tienen una energía uniforme de adsorción (Romero *et al.*, 2007). Y que la adsorción ocurre en una monocapa (estequiométricamente) en la superficie homogénea del sólido (Mendoza *et al.*, 2005). La expresión no linealizada de la Isoterma de Langmuir es la siguiente:

$$q_c = \frac{Q_0 b C_f}{(1 + b C_f)} \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.5}$$

Una forma de la expresión linealizada de esa ecuación es la siguiente:

$$\frac{1}{q_c} = \frac{1}{Q_0} + \left(\frac{1}{b Q_0}\right) \frac{1}{C_f} \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.6}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \left(\frac{1}{b Q_0}\right) \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.7}$$

Donde:

- q_c = cantidad de metal adsorbido por unidad de masa del material, a un tiempo “t” (mMol/g)
- Q_0 = cantidad máxima de metal que formaría una monocapa completa por unidad de masa del material, (mMol/g)
- C_f = concentración de metal en la disolución al alcanzarse el equilibrio (mMol/L)
- b = constante relativa de entalpía de adsorción (L/mMol)

II. *Isoterma de Freundlich*. La isoterma de Freundlich propone que la cantidad de sustancia adsorbida sobre la superficie del adsorbente es proporcional a la concentración en la fase gas o líquida (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. Como resultado, los sitios con una afinidad fuerte son los que se ocupan primero (Romero *et al.*, 2007). La expresión de la Isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$q_c = kC_f^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.8}$$

La expresión linealizada:

$$\log q_c = \log k + n \log C_f \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.9}$$

Donde:

k y n = constantes de Freundlich

k = Cte. de adsorción

n = Intensidad de adsorción, la cual está relacionada con la afinidad ó fuerza de unión.

k y 1/n = son determinados de la pendiente e intercepción resultantes de la gráfica de ln q_c vs ln C_f.

III. *Dubinin-Radushkevich (DR)*. Este modelo describe el equilibrio de distribución de un soluto entre las fases líquida y sólido. La forma linealizada de la ecuación o modelo de DR puede escribirse de la forma siguiente:

$$\ln q_e = \ln q_m + \beta \varepsilon^2 \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.10}$$

Donde:

q_e: es la cantidad del ion metálico adsorbido en el equilibrio

β: un constante relacionado con la energía de la adsorción

q_m: la capacidad de saturación teórica

ε: es el potencial Polanyi, igual a RT ln(1+1/C_e)

Al hacer la gráfica de ln q_e vs ε², se debe obtener una línea recta, con m=K (mol²/KJ²) y la intersección al eje b=q_m (mg/g). La energía libre de adsorción (E), cambia cuando un ion es transferido del seno de la solución hacia la superficie del sólido.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.11}$$



El valor de E es útil para estimar el tipo de adsorción. Si el intervalo oscila de 8-16 (kJ/mol) la remoción se produce por intercambio iónico, si el valor de E es menor a 8 (KJ/mol) se tiene una fisorción (fuerzas de Vander Waals) y si el valor de E es mayor de 16 KJ/mol se tiene adsorción química.

Por otra parte, para estudiar el intercambio de más de un metal en solución y un intercambiador sólido se pueden utilizar los modelos modificados ya que estos toman en cuenta la competencia de los iones para ocupar los lugares disponibles. La forma más sencilla de representar sistemas con parámetros múltiples es haciendo una predicción mediante ecuaciones matemáticas que contienen parámetros únicos obtenidos a partir de la isoterma para el caso del intercambio de un solo metal en solución (Pagnanelli *et al.*, 2002). A continuación se describen estos modelos modificados.

IV. *Langmuir Modificada*. El modelo de Langmuir se puede extender para poder describir un sistema multi-metal y es representado por la siguiente expresión: (Baig *et al.*, 2009).

$$q_{e,i} = \frac{q_i^0 b_i c_i}{(1 + \sum_{j=1}^n b_j c_j)} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.12}$$

Donde:

- $q_{e,i}$ = capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbato “i” en el sistema.
- C_i y C_j = concentraciones de los adsorbatos en el equilibrio.
- b_i y b_j = constantes de adsorción de Langmuir de cada componente individual.
- q_i^0 = capacidad de adsorción de Langmuir del adsorbato individual equivalente a Q_0 .

V. *Freundlich Modificado*. El modelo de Freundlich extendido o modificado a sistemas binarios puede ser representado por la siguiente expresión: (Baig *et al.*, 2009)

$$q_i = K_i C_i (\sum_{j=1}^k a_{ij} C_j)^{m_i-1} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.13}$$

Donde para un sistema binario las isotermas se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{1}{c_2} \beta_1 - a_{12} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.14}$$

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{1}{c_1} \beta_2 - a_{21} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.15}$$

$$\beta_i = \left(\frac{q_i}{K_i C_i} \right)^{\frac{1}{m_i-1}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.16}$$

Y donde a_{ij} es el coeficiente de competencia:

$$a_{ij} = \frac{1}{a_{ji}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.17}$$

Donde:

K_i y m_i = constantes de Freundlich del sistema de un solo componente.

Q_i y C_i = capacidad al equilibrio y la concentración de equilibrio de cada componente "i" respectivamente.



Capítulo 2 Metodología Experimental

A lo largo del presente capítulo se describe la metodología experimental utilizada en las pruebas de remoción de metales utilizando la zeolita P sintetizada a partir de jales mineros.

2.1. Materiales y reactivos

2.1.1. Zeolita

Se trabajó con un material de intercambio iónico (zeolita P), sintetizada por el proceso fusión-hidrotermal alcalino. Este material se sintetizó utilizando como materia prima un jal minero de la industria del beneficio del cobre. Previamente a las pruebas, se determinó que el material zeolítico tiene aproximadamente 94% de zeolita P, lo demás son impurezas tales como sales de hierro (hidróxidos principalmente) y silicato de sodio. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de esta zeolita fue de 4.28 meq/g, mediante el intercambio con iones NH_4^+ (Mauricio, 2010).

2.1.2. Reactivos para ajuste de pH

Para ajustar el pH de las disoluciones se empleó ácido nítrico (HNO_3) grado analítico con una pureza del 97.9%. Para controlar el pH se utilizó una solución 0.25M de ácido nítrico (HNO_3) grado analítico con una pureza del 97.9% marca Baker. Esto se utilizó para mantener el pH de las disoluciones en un intervalo comprendido de 5.3 a 5.7 ya que a pH menor a este intervalo, la zeolita pierde iones de Al y también puede haber competencia por iones H^+ en lugar de los iones a intercambiar, por ende puede disminuir su capacidad de intercambio iónico. A pH altos se pueden formar precipitados de sales de los metales y no podría evaluarse en sí la remoción de los metales mediante intercambio iónico, sino que también podría ocurrir la precipitación de los metales en forma de hidróxidos. Además a pH alto la estabilidad química de la zeolita disminuye y la estructura de ésta puede destruirse perdiendo su cristalinidad.

2.1.3. Reactivos para las pruebas de intercambio iónico de metales

Para las pruebas de remoción de metales se utilizaron los siguientes reactivos: nitrato de plomo (PbNO_3) marca Realyt's Productos Químicos con una pureza del 99.0%, sulfato de cadmio ($\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) marca REASOL con una pureza del 98.0%, sulfato cúprico ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) marca J. T. Baker con una pureza del

100%, sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) marca J. T. Baker con una pureza del 99.4%.

2.1.4. Técnicas analíticas utilizadas en el desarrollo experimental

Para la cuantificación de hierro (II) se utilizó el test de hierro marca Merck, que contiene un reactivo Fe-1(tioglicolato). Debido a que todos los iones hierro se reducen a iones hierro (II) éstos, en medio amortiguado con el reactivo Fe-1, forman con un derivado de triazina un complejo violeta rojizo que se determina fotométricamente con un espectrofotómetro NOVA 60 de la marca Merck, con un intervalo de medición de 0.005-5 mg/L.

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 amoniacal los iones cobre (II) forman con cuprizona un complejo azul que se determina fotométricamente con un espectrofotómetro NOVA 60 de la marca Merck, con un intervalo de medición de 0.02-6 mg/L.

Para la cuantificación de la concentración de Cd^{2+} y Pb^{2+} se utilizó el método analítico NMX-AA-051-SCFI-2001, Análisis de agua- determinación de metales por Absorción Atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas- método de prueba utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica.

2.2. Diseño experimental para las pruebas de intercambio iónico

Las técnicas estadísticas de diseños experimentales son de gran utilidad ya que reducen la variabilidad de las pruebas, el tiempo para desarrollarlas y el número de experimentos necesarios para obtener información útil que permite establecer las condiciones de mayor eficiencia en los procesos estudiados (Kavak, 2009). El diseño experimental que se utilizó para las pruebas de remoción de metales, utilizando zeolita P sintetizada con jales de cobre, fue un diseño experimental de tipo central compuesto con dos factores experimentales: tiempo de contacto y concentración inicial del metal y, como variable de respuesta, el porcentaje de remoción.

El número de experimentos se calculó de la siguiente manera:

$$N = 2^k + 2k + n_c \dots \dots \dots \text{Ecuación 2.1}$$



Donde:

N = número de experimentos a realizar

k = número de factores

n_c = número de réplica del experimento o punto central (valores intermedios de los valores extremos de las variables). Para dos factores y dos repeticiones el número de experimentos a realizar es:

$$N = 2^2 + 2(2) + 2 = 10 \dots\dots\dots \text{Ecuación 2.2}$$

Donde cada factor tuvo cinco niveles reales y codificados. La siguiente tabla muestra los valores reales de las condiciones experimentales para cada valor codificado.

Tabla 2.1 Valores codificados y reales de los parámetros evaluados en las pruebas de intercambio iónico para el cadmio.

Factores	Niveles				
	-1.41	-1	0	1	1.41
A=tiempo de contacto (min)	10	43.7	125	206.3	240
B=Concentración inicial del metal, (mg/L)	22.48	52.11	123.6	195.2	224.8

Los valores de concentración inicial para cada metal se seleccionaron de acuerdo a lo reportado en la literatura (Vaca *et al.*, (2000); Leyva *et al.*, (2001); Pitcher *et al.*, (2004); Rosales, (2003); Karsten, (2004); Abdul, (2009); RETC, (2006); Ríos *et al.*, (2008); Hyon, (2009)). Se tomaron los valores máximos y mínimos que presentaron los efluentes de acuerdo a los estudios revisados. Con estos valores y con ayuda del programa estadístico *Statgraphics Centurion XV*, se construyó la matriz de experimentos con los factores experimentales y sus niveles de tratamiento.

Para las pruebas de intercambio iónico de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} , se realizaron 10 experimentos con su duplicado. En seguida se presentan los diseños experimentales para cada metal estudiado.

Diseño experimental para los metales individualmente

La matriz de experimentos fue básicamente la misma para todas las pruebas realizadas en el presente estudio, es decir para las pruebas de remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} , sólo varió la concentración para cada uno de estos metales. En seguida se presenta la matriz de experimentos con los valores codificados y reales.

Las pruebas de remoción de metales en mezcla se realizaron para evaluar la selectividad que tiene la zeolita para diferentes metales evaluados. La matriz de experimentos se construyó realizando una revisión bibliográfica para

determinar los intervalos máximos y mínimos de cada una de los factores experimentales, tiempo de contacto, y concentración inicial de cada metal.



Tabla 2.2 Matriz de experimentos con los valores codificados y reales para cada metal de estudio.

Bloque	Experimento	Valores codificados Tiempo	Valores codificados Concentración	Cd ²⁺		Pb ²⁺		Cu ²⁺		Fe ²⁺	
				Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración	Tiempo	Concentración
				(min)	(mg/L)	(min)	(mg/L)	(min)	(mg/L)	(min)	(mg/L)
1	1	0	0	125	123.6	125	227.9	125	415	125	440
1	2	1	-1	206	52.1	206	96.1	206.3	142.8	206	256.2
1	3	-1	1	43	195.2	43	359.8	43.7	687.2	43	623.8
1	4	0	0	125	123.6	125	227.9	125	415	125	440
1	5	1	1	206	195.2	206	359.8	206.3	687.2	206	623.8
1	6	1.41	0	240	123.6	240	227.9	240	415	240	440
1	7	0	1.41	125	224.8	125	414.4	125	800	125	700
1	8	-1.41	0	10	123.6	10	227.9	10	415	10	440
1	9	0	-1.41	125	22.5	125	41.4	125	30	125	180
1	10	-1	-1	43	52.1	43	96.1	43.7	142.8	43	256.2
2	11	0	0	125	123.6	125	227.9	125	415	125	440
2	12	1	-1	206	52.1	206	96.1	206.3	142.8	206	256.2
2	13	-1	1	43	195.2	43	359.8	43.7	687.2	43	623.8
2	14	0	0	125	123.6	125	227.9	125	415	125	440
2	15	1	1	206	195.2	206	359.8	206.3	687.2	206	623.8
2	16	1.41	0	240	123.6	240	227.9	240	415	240	440
2	17	0	1.41	125	224.8	125	414.4	125	800	125	700
2	18	-1.41	0	10	123.6	10	227.9	10	415	10	440
2	19	0	-1.41	125	22.5	125	41.4	125	30	125	180
2	20	-1	-1	43	52.1	43	96.1	43.7	142.8	43	256.2

El diseño experimental que se utilizó para las pruebas de remoción de mezclas de metales, utilizando la zeolita P sintetizada, fue un diseño experimental tipo central compuesto con tres factores experimentales, tiempo de contacto, concentración inicial del metal 1 y concentración inicial del metal 2. La variable de respuesta fue el porcentaje de remoción. El número de experimentos se calculó de la siguiente manera:

$$N = 2^k + 2k + n_c \dots \dots \dots \text{Ecuación 2.3}$$

Donde:

N= número de experimentos a realizar

k= número de factores

n_c = número de réplica del experimento o punto central (valores intermedios de los valores extremos de las variables)

Para tres factores y dos repeticiones el número de experimentos a realizar es:

$$N = 2^3 + 2(3) + 2 = 16 \dots \dots \dots \text{Ecuación 2.4}$$

Donde cada factor tiene cinco niveles reales y codificados. Las tablas muestran los valores reales de las condiciones experimentales para cada valor codificado de cada mezcla de metales.

Tabla 2.3 Valores codificados y reales para las pruebas de intercambio iónico de la mezcla Cd-Pb.

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

Tabla 2.4 Valores codificados y reales para las pruebas de intercambio iónico de la mezcla Cu-Fe.

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

Diseño experimental para las mezclas de metales

Para el caso de las mezclas de metales con ayuda del programa estadístico *Statgraphics Centurion XV*, se construyó la matriz de experimentos con los



valores codificados y reales de cada combinación de niveles. Enseguida se presenta el diseño experimental para las mezclas Cd^{2+} - Pb^{2+} y Cu^{2+} - Fe^{2+} .

Tabla 2.5 Matriz de experimentos con los valores codificados y reales para las pruebas de remoción de metales en mezcla empleando zeolita sintetizada con jales mineros.

Bloque	Experimento	Concentración cadmio	Concentración plomo	Tiempo	Cd ²⁺ -Pb ²⁺			Cu ²⁺ -Fe ²⁺		
					Concentración [Cd ²⁺] (mg/L)	Concentración [Pb ²⁺] (mg/L)	Tiempo (min)	Concentración [Fe ²⁺] (mg/L)	Concentración [Cu ²⁺] (mg/L)	Tiempo (min)
1	1	0	-1.68	0	75	3	125	646	5	125
1	2	-1	-1	1	31	53	193	263	38	193
1	3	-1.68	0	0	1	126	125	3	86	125
1	4	-1	1	1	31	199	193	263	133	193
1	5	0	0	1.68	75	126	240	646	86	240
1	6	1.68	0	0	150	126	125	1288	86	125
1	7	1	1	1	119	199	193	1028	133	193
1	8	1	1	-1	119	199	56	1028	133	56
1	9	-1	1	-1	31	199	56	263	133	56
1	10	0	0	-1.68	75	126	10	646	86	10
1	11	1	-1	-1	119	53	56	1028	38	56
1	12	1	-1	1	119	53	193	1028	38	193
1	13	0	1.68	0	75	250	125	646	166	125
1	14	0	0	0	75	126	125	646	86	125
1	15	0	0	0	75	126	125	646	86	125
1	16	-1	-1	-1	31	53	56	263	38	56
2	17	0	-1.68	0	75	3	125	646	5	125
2	18	-1	-1	1	31	53	193	263	38	193
2	19	-1.68	0	0	1	126	125	3	86	125
2	20	-1	1	1	31	199	193	263	133	193
2	21	0	0	1.68	75	126	240	646	86	240
2	22	1.68	0	0	150	126	125	1288	86	125
2	23	1	1	1	119	199	193	1028	133	193
2	24	1	1	-1	119	199	56	1028	133	56
2	25	-1	1	-1	31	199	56	263	133	56
2	26	0	0	-1.68	75	126	10	646	86	10
2	27	1	-1	-1	119	53	56	1028	38	56
2	28	1	-1	1	119	53	193	1028	38	193
2	29	0	1.68	0	75	250	125	646	166	125
2	30	0	0	0	75	126	125	646	86	125
2	31	0	0	0	75	126	125	646	86	125
2	32	-1	-1	-1	31	53	56	263	38	56



2.3. Sistemas y técnicas experimentales

2.3.4. Pruebas de intercambio iónico

En el estudio realizado por Mauricio (2010), se empleó la zeolita P sintetizada a partir de jales mineros para remover cobre del agua, encontrando resultados en los cuales se pudo remover el ion Cu^{2+} obteniendo porcentajes de remoción de hasta un 60%. Por lo que se pretende, se pretende continuar con el estudio y evaluar el potencial de aplicación de esta zeolita como intercambiador iónico para la remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} presentes en agua. Para realizar las pruebas de intercambio iónico se utilizaron disoluciones que se prepararon a las concentraciones establecidas en el diseño experimental para cada caso (pruebas con un solo metal y pruebas con mezclas binarias de metales, Tabla 2.2 y 2.5 respectivamente).

2.3.4.1. Remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+}

Las pruebas de remoción de cada metal de manera individual se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de polimetilpentano de 250 mL. Se preparó una disolución del metal de estudio con una concentración de 10,000 mg/L del metal (disolución madre). A partir de la disolución madre, se prepararon diluciones a distintas concentraciones de cada metal. La dosis de zeolita fue de 2 g/L. Se colocó 0.1 g de zeolita en 50 mL de la disolución del metal de acuerdo a la concentración inicial indicada por el diseño experimental. El pH se mantuvo entre 5.3 a 5.7 controlándolo con la solución 0.25M de HNO_3 . Todas las pruebas se realizaron por duplicado colocando los reactores batch (matraces erlenmeyer) en un agitador orbital a una velocidad de 300 rpm. A determinado tiempo, establecido en el diseño experimental, se tomó una alícuota para determinar la concentración residual del metal.

La medición de la concentración residual del metal se realizó de la siguiente manera: se separó el sólido del líquido mediante centrifugación en una centrífuga marca SOLBAT modelo C-600 a 3000 rpm durante 3 minutos.

Para el caso de cobre y hierro se aplicó la siguiente metodología:

Terminado el tiempo de intercambio para cada experimento, se separó el sólido del líquido mediante centrifugación en una centrífuga marca SOLBAT modelo C-600 a 3000 rpm durante 3 minutos. La concentración final de la fase líquida se determinó fotométricamente, utilizando un test de cobre (II) y hierro respectivamente.

2.3.4.2. Pruebas de la mezcla Pb^{2+} - Cd^{2+}

Las pruebas de remoción se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de polimetilpentano. Se prepararon ambas soluciones de sulfato de cadmio ($CdSO_4$) y nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$) con una concentración de 10,000 mg/L. A partir de la solución, se prepararon diluciones a distintas concentraciones de acuerdo al diseño experimental (Tabla 2.6).

Tabla 2.6 Diseño experimental de la mezcla Pb^{2+} - Cd^{2+} .

Experimento	Tiempo (min)	Concentración Cd^{2+} (mg/L)	Concentración Pb^{2+} (mg/L)
1	125.0	75.60	3.0
2	193.4	31.36	53.07
3	125.0	1.20	126.50
4	193.4	31.36	199.93
5	240.0	75.60	126.50
6	125.0	150.0	126.50
7	193.4	119.84	199.93
8	56.6	119.84	199.93
9	56.6	31.36	199.93
10	10.0	75.60	126.50
11	56.6	119.84	53.07
12	193.4	119.84	53.07
13	125.0	75.60	250.0
14	125.0	75.60	126.50
15	125.0	75.60	126.50
16	56.6	31.36	53.07
17	125.0	75.60	3.0
18	193.4	31.36	53.07
19	125.0	1.20	126.50
20	193.4	31.36	199.93
21	240.0	75.60	126.50
22	125.0	150.0	126.50
23	193.4	119.84	199.93
24	56.6	119.84	199.93
25	56.6	31.36	199.93
26	10.0	75.60	126.50
27	56.6	119.84	53.07
28	193.4	119.84	53.07
29	125.0	75.60	250.0
30	125.0	75.60	126.50
31	125.0	75.60	126.50
32	56.6	31.36	53.07



Se empleó una dosis constante en todos los experimentos de 2 g/L de zeolita, esta dosis se fijó de acuerdo a estudios revisados en la literatura. Es decir, se pesó 0.1 g de zeolita y se colocó en un matraz Erlenmeyer de 250 mL de polimetilpentano a éste se le agregaron 50 mL de solución de sulfato de cadmio y nitrato de plomo a la concentración inicial indicada en el diseño experimental. El pH se mantuvo entre 5.3 a 5.7 controlándolo con la solución 0.25M de HNO₃. 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 podrían precipitar los iones metálicos (Qui *et al.*, (2009)). Las muestras se prepararon por duplicado y se colocaron en un agitador orbital oscilatorio a 300 rpm durante los diferentes tiempos de exposición. Terminado el tiempo de intercambio para cada experimento, se separó el sólido del líquido por centrifugación (centrífuga marca SOLBAT modelo C-600) a 3000 rpm durante 3 minutos. La fase líquida fue analizada.

2.3.4.3. Pruebas de la mezcla Cu²⁺-Fe²⁺

Las pruebas de remoción se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer. Se prepararon ambas soluciones de sulfato cúprico (CuSO₄ 5H₂O) y sulfato ferroso (FeSO₄ 7H₂O) con una concentración de 10,000 mg/L. A partir de la solución, se prepararon diluciones a distintas concentraciones de acuerdo el diseño experimental. Se empleó una dosis constante en todos los experimentos de 2 g/L de zeolita, es decir, se pesó 0.1 g de zeolita y se colocó en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. A este se le agregaron 50 mL de solución de sulfato cúprico y sulfato ferroso de acuerdo a la concentración inicial indicada por el diseño experimental (Tabla 2.7). El pH se mantuvo entre 5.3 a 5.7 controlándolo con la solución 0.25M de HNO₃.

Las muestras para la remoción se prepararon por duplicado y se colocaron en un agitador orbital oscilatorio a 300 rpm durante los diferentes tiempos de exposición.

Terminado el tiempo de intercambio para cada experimento, se separó el sólido del líquido mediante centrifugación (centrífuga marca SOLBAT modelo C-600) a 3000 rpm durante 3 minutos. La concentración final de la fase líquida se determinó fotométricamente, utilizando un test de hierro (II) y cobre (II).

Tabla 2.7 Diseño experimental de la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} .

Experimento	Tiempo (min)	Concentración Cu^{2+} (mg/L)	Concentración Fe^{2+} (mg/L)
1	125.0	5.57	646.09
2	193.4	38.19	263.96
3	125.0	86.04	3.43
4	193.4	133.88	263.96
5	240.0	86.04	646.09
6	125.0	86.04	1288.75
7	193.4	133.88	1028.22
8	56.6	133.88	1028.22
9	56.6	133.88	263.96
10	10.0	86.04	646.09
11	56.6	38.19	1028.22
12	193.4	38.19	1028.22
13	125.0	166.50	646.09
14	125.0	86.04	646.09
15	125.0	86.04	646.09
16	56.6	38.19	263.96
17	125.0	5.57	646.09
18	193.4	38.19	263.96
19	125.0	86.04	3.43
20	193.4	133.88	263.96
21	240.0	86.04	646.09
22	125.0	86.04	1288.75
23	193.4	133.88	1028.22
24	56.6	133.88	1028.22
25	56.6	133.88	263.96
26	10.0	86.04	646.09
27	56.6	38.19	1028.22
28	193.4	38.19	1028.22
29	125.0	166.50	646.09
30	125.0	86.04	646.09
31	125.0	86.04	646.09
32	56.6	38.19	263.96

Capítulo 3 Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de remoción de metales con la zeolita sintetizada con jales mineros de cobre. A partir de los resultados se construyeron modelos matemáticos estadísticos que permitieron calcular nuevos datos que se analizaron con base en modelos de Isotermas (Langmuir y Freundlich) y modelos cinéticos (pseudo-primer, pseudo segundo orden). A continuación se presentan los resultados obtenidos.

3.1 Pruebas de remoción de iones individuales de los iones metálicos

Los resultados obtenidos de acuerdo al diseño de experimentos se presentan a continuación.

➤ *Cobre*

La Tabla 3.1 presenta los resultados de las pruebas de remoción de Cu^{2+} con la zeolita, así como en la figura 3.1 se muestra el comportamiento del porcentaje de remoción de Cu^{2+} en estas pruebas. El mayor porcentaje de remoción se obtuvo en el experimento 9, (92%) con las siguientes condiciones: tiempo de contacto: 125 minutos; concentración inicial de $\text{Cu}^{2+} = 30 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{L}$.

En un estudio realizado por Mauricio (2010) en el que se utilizó el método clásico (prueba y error) para realizar pruebas de intercambio iónico y no un diseño de experimentos, para concentraciones iniciales bajas de cobre (30 mg/L), obtuvo porcentajes similares a los obtenidos en este estudio (90%). Lo mismo ocurrió para concentraciones altas (800 mg/L) debido a que se obtuvo un porcentaje de remoción de 25% en ambos estudios. Estos resultados mostraron que el diseño de experimentos permite obtener resultados similares a los del método de prueba y error o de variación de un factor a la vez. Esto podría aplicar para los otros iones metálicos con que se trabajó, siempre y cuando se elijan las condiciones de trabajo adecuadas (tiempo de contacto y concentración), además que el diseño de experimentos reduce el número de experimentos a realizar.

Tabla 3.1 Combinaciones y resultados de remoción de Cu^{2+} con el material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico.

Experimento	Tiempo (min)	Concentración Inicial Cu^{2+} (mg/L)	% Remoción	Concentración residual Cu^{2+} (mg/L)	Capacidad de intercambio (meq/g)
1	125	415	39.5	251.07	3.95
2	206	142.8	58.9	58.69	0.92
3	43	687.2	36.8	434.31	6.84
4	125	415	38.7	254.39	4.00
5	206	687.2	48.2	355.96	5.60
6	240	415	43.4	234.89	3.70
7	125	800	24.36	605.12	9.52
8	10	415	30.3	289.25	4.55
9	125	30	92.8	2.16	0.03
10	43	142.8	45.8	77.39	1.22
11	125	415	40.3	247.75	3.90
12	206	142.8	57.5	60.69	0.96
13	43	687.2	37.4	430.18	6.77
14	125	415	39.8	249.83	3.93
15	206	687.2	49.6	346.34	5.45
16	240	415	44.1	231.98	3.65
17	125	800	25.4	596.8	9.39
18	10	415	31.2	285.52	4.49
19	125	30	92.1	2.37	0.04
20	43	142.8	46.3	76.68	1.21

Para el caso de la remoción de Cu^{2+} con la zeolita, el máximo porcentaje de remoción fue del 92% aproximadamente, con una capacidad de intercambio baja de 0.04 meq/g y una concentración residual de Cu^{2+} de 2.26 mg/L, dicha concentración se encuentra dentro del límite permisible (15 mg/L promedio diario) que establece la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996. Cabe mencionar que el máximo porcentaje de remoción se obtuvo para el experimento de menor concentración inicial, lo que explica la capacidad de intercambio baja, como resultado de este mismo experimento. Por otra parte, no se descarta que a mayor tiempo de contacto y a una concentración inicial de Cu^{2+} también mayor, se podrían obtener mayores porcentajes de remoción para este metal o bien, otra alternativa es aplicar una mayor dosis de zeolita. Sin embargo al aumentar el tiempo de contacto sería poco factible técnicamente la utilización de esta zeolita en una planta de tratamiento debido a que los tiempos de residencia en las columnas de intercambio iónico serían muy prolongados, por lo que una alternativa sería aumentar la dosis de zeolita.

En la Figura 3.1 se presentan los datos del porcentaje de remoción de Cu^{2+} con la zeolita evaluada y la capacidad de intercambio que presentó en cada

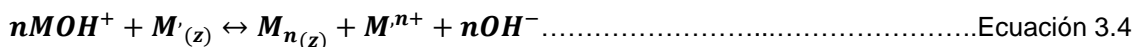
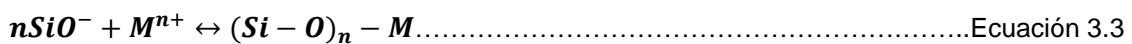
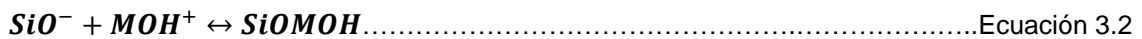
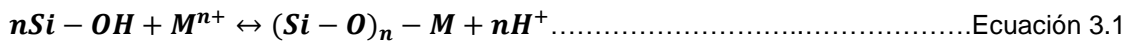


prueba del diseño de experimentos. También en la Figura 3.1 se observa que en la mayoría de los experimentos se obtuvieron porcentajes de remoción entre un 20 y un 60%, además se presentan las capacidades de intercambio. En un estudio realizado por Ouki *et al.*, (1997), reportaron una capacidad de intercambio de 0.12 meq/g, para una zeolita natural clinoptilolita y utilizando condiciones similares de experimentación que las utilizadas en esta tesis. De acuerdo a estos resultados, en comparación con los obtenidos en este estudio, se puede determinar que tiene una mayor capacidad de intercambio la zeolita utilizada en este trabajo (0.92 - 9.4 meq/g). Dichos porcentajes representan una remoción parcial de Cu^{2+} y lo deseado sería que se obtuviera mayores porcentajes.

Cabe mencionar que se obtuvieron altas capacidades de intercambio para el caso de los iones metálicos de hierro (6 meq/g) y cobre (9.5 meq/g), mayores a las que presenta la zeolita P con el ion amonio (4.28 meq NH_4^+ /g). (Qiu *et al.*, 2008).

Este comportamiento se puede explicar con ayuda de estudios, donde realizan el proceso de intercambio iónico. Los investigadores proponen que se está llevando a cabo la adsorción de los cationes de metales pesados debido a la reacción superficial con la terminal de los grupos hidroxilo en la zeolita, así como la combinación de cargas positivas del metal y cargas negativas en la superficie de la zeolita.

La reacción en la superficie puede ser descrita de la siguiente manera:



Donde $\text{M}_{(z)}$ es el catión en la estructura cristalina de la zeolita, MOH^+ es el catión del metal divalente hidrolizado y M^{n+} en solución acuosa.

Las Ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3, representan la reacción en la superficie (adsorción) y la Ecuación 3.4 representa el mecanismo de intercambio iónico (Qiu *et al.*, (2008)). De acuerdo a lo mencionado anteriormente se pueden llevar a cabo ambos procesos de adsorción e intercambio iónico para metales, por consecuencia las capacidades de intercambio resultaron ser mayores para el caso de los iones metálicos cobre y hierro respecto a la obtenida con el ión amonio.

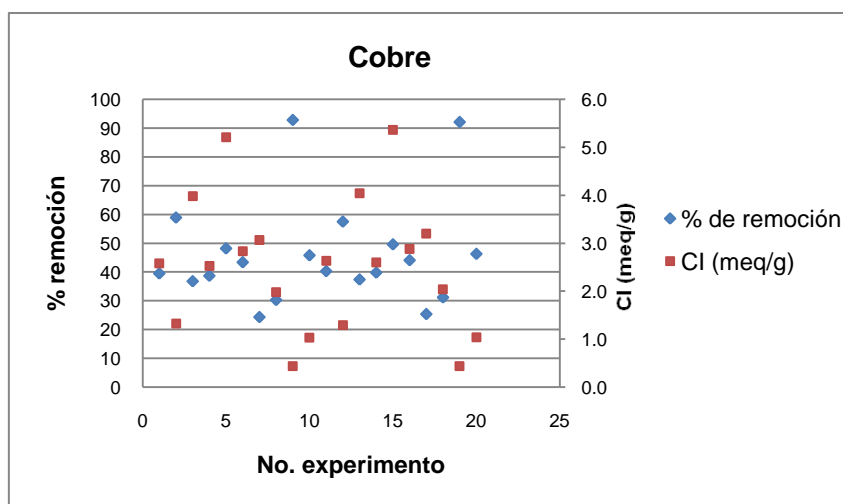


Figura 3.1 Gráfica de porcentaje de remoción de Cu^{2+} y CI (meq/g) vs No. de experimento.

➤ *Cadmio*

Las pruebas de remoción de Cd^{2+} se realizaron con base en un diseño experimental de tipo central compuesto. El número de experimentos realizados fue de 10, con su correspondiente réplica como se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Porcentaje de remoción de Cd^{2+} y capacidad de intercambio del material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico.

Experimento	Tiempo (min)	Concentración Inicial Cd^{2+} (mg/L)	% Remoción	Concentración residual, (mg/L)	Capacidad de intercambio (meq/g)
1	125	123.6	96.85	3.89	1.07
2	206	52.1	99.10	0.46	0.46
3	43	195.2	76.16	46.53	1.32
4	125	123.6	97.77	2.75	1.08
5	206	195.2	94.61	10.52	1.64
6	240	123.6	98.21	2.21	1.08
7	125	224.8	94.31	12.79	1.89
8	10	123.6	99.30	0.86	1.09
9	125	22.5	99.33	0.15	0.20
10	43	52.1	96.65	1.74	0.45
11	125	123.6	96.87	3.86	1.07
12	206	52.1	99.26	0.38	0.46
13	43	195.2	69.23	60.06	1.20
14	125	123.6	96.32	4.54	1.06
15	206	195.2	94.37	10.98	1.64
16	240	123.6	98.89	1.37	1.09
17	125	224.8	98.31	3.79	1.97
18	10	123.6	96.87	3.86	1.07
19	125	22.5	99.38	0.13	0.20
20	43	52.1	96.87	1.63	0.45



Salvo para concentraciones iniciales superiores a 195.2 mg Cd²⁺/L y tiempos de contacto de 43 minutos, se puede observar que en general se encontraron valores de porcentajes de remoción de Cd²⁺, por encima del 99%. Estos resultados son muy similares a los reportados en un estudio realizado por Pitcher *et al.*, (2004), donde trabajó con zeolita P y ion cadmio, obteniendo porcentajes de remoción entre 98 y 99%; sin embargo cabe mencionar que la dosis de zeolita utilizada por Pitcher fue mayor (10 g/L) en comparación con este estudio (2 g/L), para el caso de la concentración del ion metálico fue menor (25 µg/L) y el tiempo de contacto en este caso de 10 minutos. Adicionalmente se puede observar en el experimento 8 y 18 que al minuto 10 y a una concentración de 123 mg/L se obtienen porcentajes de remoción entre 97 y 99%. En comparación con los resultados obtenidos en este estudio con los obtenidos por Pitcher (2004), podemos mencionar que la zeolita utilizada en este trabajo arrojó resultados más satisfactorios ya que se trabajó a concentraciones más altas y con menores dosis de zeolita.

Sin embargo, de acuerdo a la NOM-002-SEMARNAT-1996, el límite máximo permitido para Cd²⁺ en aguas residuales es de 0.5 mg/L, sólo para los experimentos 9, 2 y sus réplicas, se logró estar por debajo del límite. Para los casos donde no se alcanzaron concentraciones de Cd²⁺ permitidas, una alternativa sería aumentar la dosis de zeolita.

Para los demás experimentos, la concentración de Cd²⁺ residual en las pruebas no satisface los requerimientos establecidos por la normatividad mexicana por lo que se considera que se podrían alcanzar concentraciones por debajo de lo establecido aumentando la dosis de zeolita. Otra alternativa sería estudiar a qué tiempo se alcanza el equilibrio de intercambio con el fin de conocer si se puede aumentar el tiempo de contacto entre la disolución y la zeolita para alcanzar los valores de concentraciones residuales requeridos por la normatividad. Este tiempo se podría calcular con los modelos de cinéticas que se calcularon en este estudio.

En la Figura 3.2 se muestra la variación del porcentaje de remoción de Cd²⁺ y la capacidad de intercambio (CI). En esta gráfica se puede apreciar que para la mayoría de los experimentos se alcanzaron porcentajes de remoción mayores al 90%, a excepción de dos de ellos. Para el caso de los valores de CI se encuentran entre 0.2 y 1.97 meq/g. En un estudio realizado por Pavón *et al.*, (1995), trabajando con zeolita natural clinoptilolita se obtuvo una capacidad de intercambio de 2.18 meq/g, lo que indica que se tiene una preferencia ligeramente mayor, para el valor más alto de la zeolita utilizada en esta tesis, por la zeolita natural clinoptilolita. En un estudio realizado por Ouki *et al.*, (1997), se obtuvo una capacidad de intercambio de 0.06 meq/g, para una

zeolita natural clinoptilolita a condiciones similares a las utilizada en este estudio. De acuerdo a estos resultados en comparación con los obtenidos en este estudio podemos apreciar que la capacidad de intercambio la zeolita utilizada en este trabajo fue significativamente superior ya que se alcanzaron capacidades de hasta 1.97 meq/g.

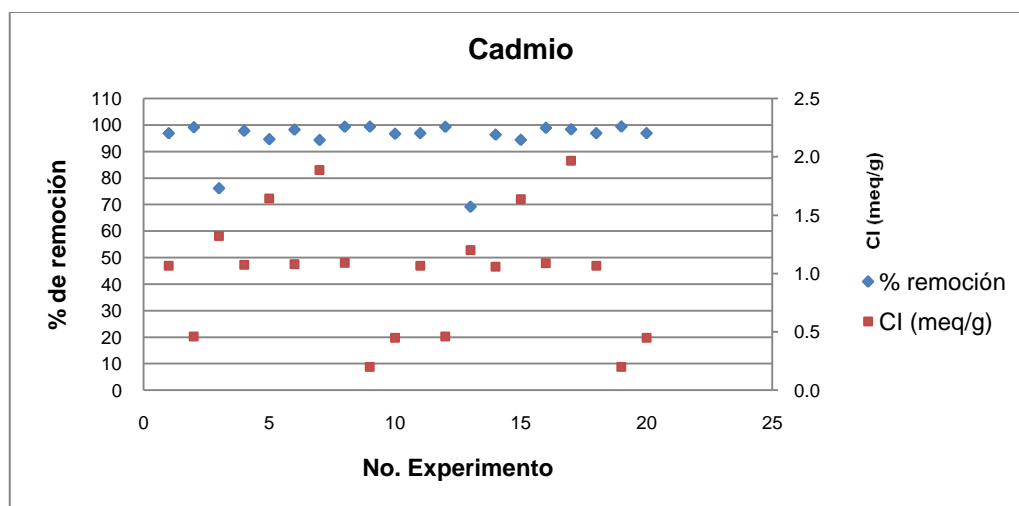


Figura 3.2 Gráfica de porcentaje de remoción de Cd²⁺ y Cl (meq/g) vs No. de experimento.

➤ Plomo

En la Tabla 3.2 se muestran las combinaciones y porcentajes de remoción para las pruebas de intercambio iónico de Pb²⁺ con la zeolita, así también en la Figura 3.2 se muestra el comportamiento del porcentaje de remoción de Pb²⁺ y de Cl. En comparación con un estudio realizado por Pitcher *et al.*, (2004), en el que trabajando con una zeolita P y ion plomo se obtuvieron porcentajes de remoción mayores al 98%, los cuales fueron muy similares a los obtenidos en este estudio; sin embargo cabe mencionar que la dosis de zeolita utilizada en ese estudio fue significativamente mayor (10 g/L) en comparación a la utilizada en este estudio (2 g/L). Además, la concentración del ion metálico del estudio de Pitcher *et al.*, (2004), fue menor (50 µg/L) y el tiempo de contacto de 10 minutos. Para este estudio se puede observar en el experimento 8 y 18 que al minuto 10 y a una concentración de 228 mg/L se obtuvieron porcentajes de remoción mayores al 99%. En comparación con los resultados obtenidos en este estudio con los obtenidos por Pitcher *et al.*, (2004), se puede decir que la zeolita utilizada en este trabajo permitió obtener resultados satisfactorios ya que se pudo trabajar a concentraciones más altas y a menores dosis de zeolita. Es importante mencionar que los experimentos 2 y 3 obtuvieron concentración de Pb²⁺ residual por encima del valor límite establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 que es de 1 mg/L.



De acuerdo a la Tabla 1.2, donde se reportan las concentraciones de Pb^{2+} para aguas residuales industriales, el valor máximo reportado es de 60 mg/L, que corresponde a un agua residual generada en una planta de acumuladores (ANDESAPA, 1994). Con el anterior valor y de acuerdo a las pruebas realizadas en este estudio, el tratamiento de este tipo de aguas con la zeolita estudiada podría estar por debajo del valor límite establecido por la normatividad para el caso de Pb^{2+} ; aunque los tiempos de contacto para alcanzar valores residuales por debajo de 1 mg/L, tendrían que ser mayores a 125 min, por lo que una alternativa sería aumentar la dosis de zeolita, sin embargo se tendría que probar lo anterior ya que el agua residual anteriormente mencionada puede contener otros metales y estos entrar en competencia con el ion Pb^{2+} en el proceso de intercambio iónico con la zeolita.

Tabla 3.3 Porcentaje de remoción de Pb^{2+} y capacidad de intercambio del material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico.

Experimento	Tiempo (min)	Concentración Inicial Pb^{2+} (mg/L)	% Remoción	Concentración residual (mg/L)	Capacidad de intercambio (meq/g)
1	125	227,9	99.96	0.091	1.10
2	206	96.1	93.58	6.170	0.43
3	43	359.8	97.77	8.024	1.70
4	125	227.9	99.57	0.980	1.10
5	206	359.8	99.89	0.396	1.73
6	240	227.9	99.96	0.091	1.10
7	125	414.4	99.89	0.456	2.00
8	10	227.9	99.75	0.570	1.10
9	125	41.4	98.57	0.592	0.20
10	43	96.1	99.95	0.048	0.46
11	125	227.9	99.96	0.091	1.10
12	206	96.1	99.96	0.038	0.46
13	43	359.8	99.77	0.828	1.73
14	125	227.9	99.69	0.706	1.10
15	206	359.8	99.89	0.396	1.73
16	240	227.9	99.82	0.410	1.10
17	125	414.4	99.97	0.124	2.00
18	10	227.9	99.84	0.365	1.10
19	125	41.4	98.74	0.522	0.20
20	43	96.1	99.82	0.173	0.46

Enseguida se presenta la gráfica para observar el comportamiento del valor del porcentaje de remoción de Pb^{2+} con la zeolita. En la Figura 3.3 se observa que en la mayoría de los experimentos se obtuvieron porcentajes de remoción por

encima del 97%. En un estudio realizado por Pavón *et al.*, (1995), trabajando con zeolita natural clinoptilolita se obtuvo una capacidad de intercambio de 1.78 meq/g, similares a las obtenidas en este estudio. Por otra parte, en un estudio realizado por Ouki *et al.*, (1997), donde obtuvo una capacidad de intercambio 0.05 meq/g, trabajando con zeolita natural clinoptilolita a condiciones similares. De acuerdo a estos resultados en comparación con los obtenidos en este estudio se puede determinar que la zeolita utilizada en este trabajo tiene una mayor capacidad de intercambio ya que se alcanzan capacidades de hasta 2 meq/g.

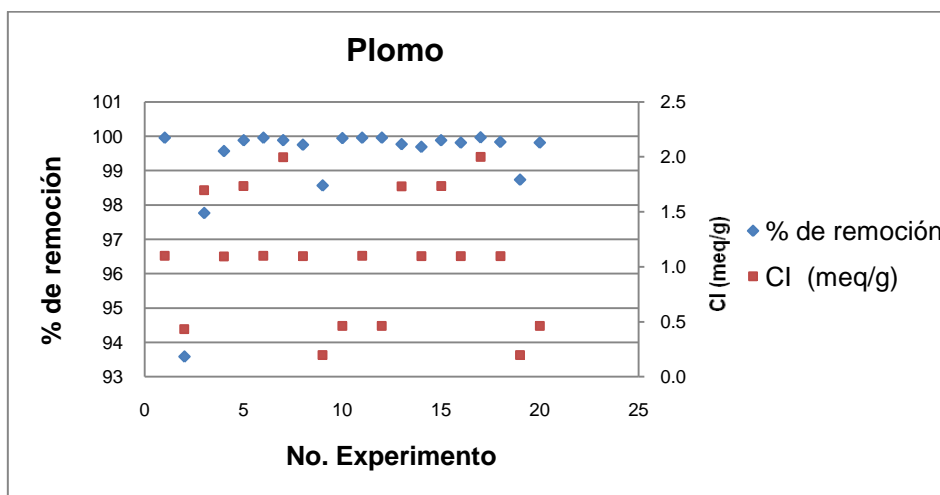


Figura 3.3 Gráfica de porcentaje de remoción de Pb^{2+} y CI (meq/g) vs No. de experimento.

➤ *Hierro*

En la Tabla 3.4 se presentan los resultados de las pruebas de remoción de Fe^{2+} con la zeolita. En la Figura 3.4 se muestra el comportamiento del porcentaje de remoción de Fe^{2+} .

Para las pruebas, el mayor porcentaje de remoción de Fe^{2+} obtenido fue de aproximadamente de 70%, con una concentración inicial de 180 mg/L y un tiempo de contacto de 125 min. Si se quisieran obtener menores concentraciones de Fe^{2+} en un agua residual se podría proponer un arreglo en serie de dos columnas empacadas con esta zeolita. Esto provocaría un aumento en la dosis de zeolita y de tiempo de contacto entre la solución del metal y la zeolita, lo que traería como consecuencia mayor tiempo de contacto y por lo tanto mayores gastos de operación. En Ecuador existe la Norma Oficial Ecuatoriana de calidad ambiental y descarga de efluentes: recurso agua, en esta norma existen valores generales para descarga de efluentes, por ejemplo: para el sistema de alcantarillado que es de 25 mg/L y para cuerpos de agua dulce el cual es de 10 mg/L, debido a que este ion metálico es bioacumulable, se puede acumular en los organismos de los seres vivos y puede resultar dañino en grandes cantidades (Ruiz, 2009). Otro problema que ocasiona la



presencia de hierro en agua a concentraciones elevadas, es la coloración rojiza y el sabor metálico.

Tabla 3.4 Porcentaje de remoción de Fe^{2+} y capacidad de intercambio del material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico.

Experimento	Tiempo (min)	Concentración inicial Fe^{2+} (mg/L)	% Remoción	Concentración residual Fe^{2+} (mg/L)	Capacidad de intercambio (meq/g)
1	125	440	35.27	284.81	2.78
2	206	256.2	58.55	106.19	2.69
3	43	623.8	33.25	416.38	3.71
4	125	440	36.34	280.10	2.86
5	206	623.8	42.05	361.49	4.70
6	240	440	40.22	263.03	3.17
7	125	700	48.04	363.72	6.02
8	10	440	20.65	349.14	1.63
9	125	180	72.25	49.95	2.33
10	43	256.2	31.64	175.13	1.45
11	125	440	36.13	281.02	2.85
12	206	256.2	58.18	107.14	2.67
13	43	623.8	37.35	390.81	4.17
14	125	440	38.49	270.64	3.03
15	206	623.8	41.08	367.54	4.59
16	240	440	35.05	285.78	2.76
17	125	700	51.96	336.28	6.51
18	10	440	22.58	340.64	1.78
19	125	180	68.06	57.49	2.19
20	43	256.2	43.64	144.39	2.00

En la Figura 3.4 se puede observar que el porcentaje de remoción de Fe^{2+} se situó entre un 20 y un 72%. Las capacidades de intercambio se encontraron en un intervalo de 1.4 a 6 meq/g en comparación con un estudio realizado por Pavón *et al.*, (1995), trabajando con zeolita natural clinoptilolita (4.95 meq/g), con una capacidad de intercambio similar a la zeolita utilizada en este estudio, se obtuvo una capacidad de intercambio 0.87 meq hierro/g de zeolita, menor a las obtenidas en este estudio.

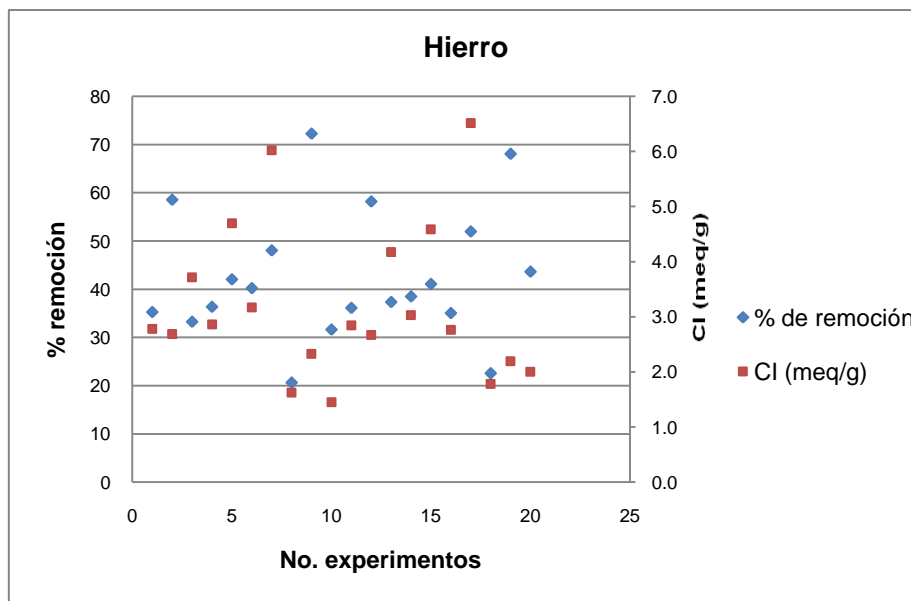
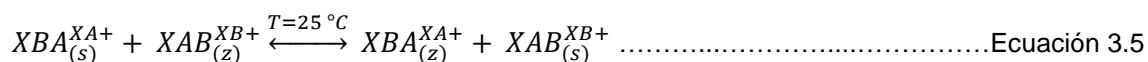


Figura 3.4 Gráfica de porcentaje de remoción de Fe²⁺ y Cl (meq/g) vs No. de experimento.

➤ Mezcla de Cd²⁺-Pb²⁺

Para el caso de las pruebas de remoción de metales en mezclas binarias Cd²⁺-Pb²⁺, se presentan los resultados de remoción de estos metales con la zeolita consultar anexo 2.

En las pruebas de remoción de mezclas de Cd²⁺-Pb²⁺ las mayores capacidades de intercambio se obtuvieron para el Pb²⁺ (Tabla 3.6). Este comportamiento se podría explicar de acuerdo al principio de Le Chatelier, el cual establece que el hecho de que un catión esté en mayor concentración, puede provocar una tensión en el sistema la cual será contrarrestada con el desplazamiento del equilibrio hacia el otro lado del sistema, es decir, en la zeolita. Considerando que el intercambio iónico se lleva cabo mediante la siguiente reacción:



Donde:

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

Se espera que este principio se confirme ya que cuando exista una mayor concentración de un catión en la solución, éste se intercambie en mayor proporción por otros cationes presentes en la zeolita.



En la Tabla 3.6 se puede apreciar la cantidad de meq intercambiados por gramo de zeolita para cada metal en las pruebas realizadas. En esta tabla se observa que cuando la concentración de un metal es mayor, la cantidad de meq intercambiados es mayor respecto al otro metal que se encuentra presente en la solución en menor concentración, este comportamiento se lleva a cabo de acuerdo al principio de Le Chatelier, que menciona “que cuando exista una mayor concentración de los cationes o de un catión en la solución”, éste se intercambie en mayor proporción por cationes disponibles en la zeolita. Sin embargo, para los experimentos 7, 8, 10, 14, 15, 23, 24, 26, 30 y 31, cuando los meq iniciales para ambos cationes son muy similares, existe una preferencia por el Pb^{2+} , es decir la cantidad de meq intercambiados de Pb^{2+} es mayor respecto a la cantidad de meq intercambiados de Cd^{2+} . Este comportamiento se puede dar debido a las propiedades del ion metálico a intercambiar tales como el radio iónico, la carga, electronegatividad, número de coordinación y peso atómico (Tabla 3.5).

De acuerdo a la estructura de la zeolita P, ésta tiene cavidades de dimensiones moleculares ($4.5 \times 3.1 \text{ \AA}$). Con base en los datos de la Tabla 3.5, tanto el Cd^{2+} como el Pb^{2+} entran sin un impedimento estérico por sus dimensiones. Sin embargo, ya que ambos cationes son divalentes se intercambiará cada ion de éstos por dos iones de Na^+ originalmente presentes en la zeolita. Aunque se desconocen las posiciones atómicas que conforman a la estructura de la zeolita P, la distancia que hay entre dos sitios ocupados por el Na^+ es tal que el ion de mayor radio iónico evaluado, es decir el Pb^{2+} , alcanza a estabilizar más adecuadamente la estructura de la zeolita. Se considera por lo tanto que el ion Cd^{2+} , de menor radio iónico, no alcanza a compensar electrostáticamente a dos tetraedros por la separación que hay entre éstos.

Tabla 3.5 Propiedades físico-químicas de Cd^{2+} y Pb^{2+}

Propiedad físico-química	Metal	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}
Peso atómico (g/mol)	112.41	207.2
Valencia	2 (+)	2 (+)
No. Coordinación	4	4, 6
Radio iónico (Å)	0.97	1.19
Electronegatividad (kJ/mol)	1.69	1.9

De acuerdo con lo establecido por Pérez *et al.*, (2008), el ion que tenga un mayor valor de electronegatividad, tendrá mayor facilidad para intercambiarse ya que cuenta con electrones no apareados por lo que se encuentra inestable y éste buscará la estabilidad enlazándose a átomos de oxígeno de la red cristalina de la zeolita P.

En la Tabla 3.6 se presentan las concentraciones iniciales en meq/L y los meq/g intercambiados de cada metal en cada prueba, de esta manera se puede observar mejor la selectividad de la zeolita P por el ion Pb^{2+} . En ésta tabla también se aprecia que los meq/g intercambiados son más para el caso del ion Pb^{2+} .

La selectividad puede ser el resultado de varios factores, un factor es el marco estructura de la zeolita. Las dimensiones del canal formado por las unidades tetraédricas que componen la zeolita, debe ser suficientemente grande para permitir el paso de iones metálicos (Álvarez *et al.*, 2003).

Otro factor son las propiedades específicas del metal en cuestión, es decir, entre mayor radio iónico y peso atómico se tenga, se tendrá una mayor selectividad de la zeolita por estos iones (Irha *et al.*, 2009). Esto se debe a que si el radio iónico es mayor, el radio de hidratación es menor ya que es inversamente proporcional, y de acuerdo a esta propiedad el ion con menor radio de hidratación entrará con mayor facilidad por las cavidades de las zeolitas, en cambio un ion con un menor radio iónico tendrá un mayor radio de hidratación y este para poder entrar a las cavidades de las zeolitas necesitará perder al menos algunas moléculas de agua de hidratación de los iones solvatados (Álvarez *et al.*, 2003). De acuerdo al peso atómico debido al ion de mayor peso atómico, se tendrá una mayor densidad de carga y por la tanto una mayor fuerza de atracción hacia la zeolita.

Tabla 3.6 Resultados de remoción de la mezcla binaria Cd^{2+} - Pb^{2+} .

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

En la Figura 3.5 se aprecia el comportamiento de la capacidad de intercambio para la mezcla Cd^{2+} - Pb^{2+} . En ésta se puede observar que el ion Pb^{2+} tiene mayores capacidades de intercambio que el ion Cd^{2+} . Y de acuerdo a estos resultados se identifica la selectividad por el ion Pb^{2+} . En comparación con un

estudio realizado por Pavón *et al.*, (1995), en donde obtuvo capacidades de intercambio de 0.05 meq/g y 0.31 meq/g de cadmio y plomo respectivamente, obteniendo mejores capacidades de intercambio para ambos metales en este estudio, los cuales se aprecian en la Figura 3.5.

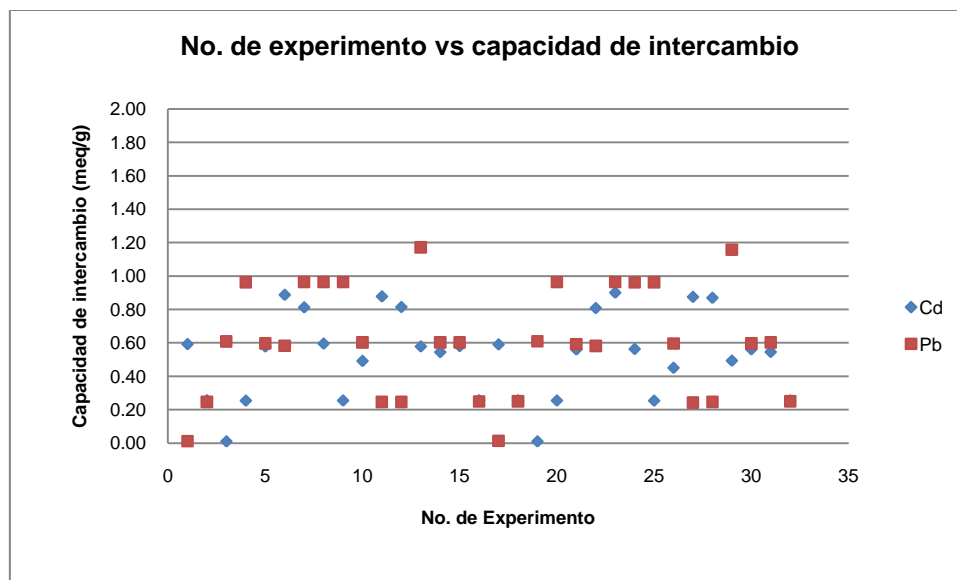


Figura 3.5 Gráfica de capacidad de intercambio vs No. de experimento.

➤ Mezcla $Cu^{2+}-Fe^{2+}$

Los resultados de las pruebas de remoción de metales en mezclas binarias $Cu^{2+}-Fe^{2+}$ con zeolita P, se encuentran en el anexo 2.

En este apartado se presentan los resultados de la mezcla $Cu^{2+}-Fe^{2+}$, donde las mayores capacidades de intercambio se obtuvieron para el ion Cu^{2+} . Aplicando el mismo criterio que se utilizó para analizar los resultados de la mezcla $Cd^{2+}-Pb^{2+}$ con zeolita P, se aprecia que se cumplió el principio de Le Chatelier, es decir cuando en la mezcla la concentración del ion Cu^{2+} o Fe^{2+} era mayor, este se intercambiaba en mayor proporción por los iones Na^+ presentes en la zeolita.

En la Tabla 3.7 se presenta la cantidad de meq intercambiados para cada metal en las pruebas realizadas. En esta Tabla se observa que cuando la concentración de un metal es mayor, la cantidad de meq intercambiados es mayor respecto al otro metal que está presente en la solución en menor concentración. Esto también sucede de acuerdo al principio de Le Chatelier, que establece que cuando existe una mayor concentración de los cationes o de un catión en la solución, éste se intercambie en mayor proporción por cationes disponibles en la zeolita.

Tabla 3.7 Resultados de la remoción de la mezcla binaria Cu^{2+} - Fe^{2+} .

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

De acuerdo a la estructura de la zeolita P, ésta tiene cavidades de dimensiones moleculares ($3.1 \text{ \AA} \times 4.5 \text{ \AA}$) (Baerlocher *et al.*, 2001). Con base en los datos de la Tabla 3.8, tanto el Cu^{2+} como el Fe^{2+} entran sin un impedimento estérico ocasionado por sus dimensiones (K.S. Hui *et al.*, 2005). Sin embargo, ya que ambos cationes son divalentes se intercambiará cada ion de éstos por dos

iones de Na^+ originalmente presentes en la zeolita. En comparación con los radios iónicos de Cd^{2+} y Pb^{2+} éstos son de mayor tamaño que los de Cu^{2+} y Fe^{2+} .

Considerando que el ion de menor radio iónico, no puede compensar electrostáticamente a dos tetraedros por la lejanía de éstos, es por eso que los porcentajes de remoción para el Cu^{2+} y el Fe^{2+} , son menores en comparación con los otros dos metales de estudio. En función de las propiedades específicas del metal en cuestión (radio iónico y peso atómico) (Irha *et al.*, 2009), se tendrá una mayor selectividad la zeolita por iones metálicos de mayor radio iónico y un mayor peso atómico.

Tabla 3.8 Propiedades físico-químicas de Cu^{2+} y Fe^{2+}

Propiedad físico-química	Metal	
	Cu^{2+}	Fe^{2+}
Peso atómico (g/mol)	63.54	55.84
Carga Valencia	2	2
Radio iónico (Å)	0.69	0.64
Electronegatividad (kJ/mol)	1.9	1.8

En la Figura 3.6 se puede observar el comportamiento de la capacidad de intercambio para la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} . En ésta se puede observar que el ion Fe^{2+} tiene mayores capacidades de intercambio que el ion Cu^{2+} . Sin embargo, en la Tabla 3.9 se observa que las concentraciones residuales son mayores para el ion Fe^{2+} , esto se debe a que las concentraciones iniciales son mucho mayores para el ion Fe^{2+} que para el ion Cu^{2+} .

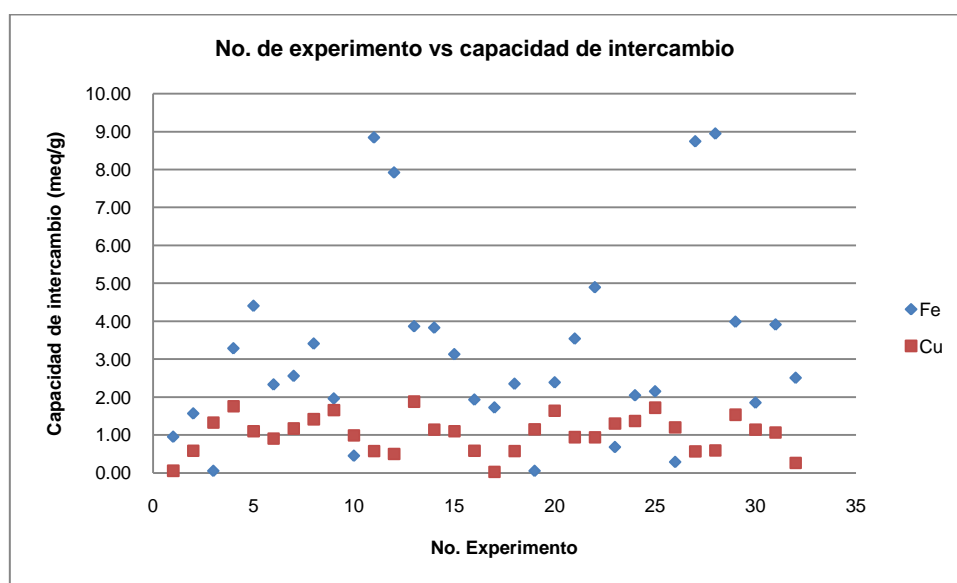


Figura 3.6 Gráfica de porcentaje de remoción de Cu-Fe vs No. de experimento.



Tabla 3.9 Concentraciones residuales de la mezcla binaria Fe^{2+} - Cu^{2+} después de tratamiento con zeolita P (producida con jales mineros).

Experimento	Concentración residual $[\text{Fe}^{2+}]$ (meq/L)	Concentración residual $[\text{Cu}^{2+}]$ (meq/L)
1	21.23	0.06
2	6.32	0.04
3	0.02	0.06
4	2.88	0.70
5	14.33	0.52
6	41.50	0.90
7	31.71	1.88
8	30.01	1.38
9	5.53	0.90
10	22.24	0.73
11	19.14	0.05
12	20.98	0.20
13	15.41	1.48
14	15.48	0.43
15	16.88	0.52
16	5.59	0.04
17	19.69	0.12
18	4.75	0.05
19	0.02	0.41
20	4.68	0.94
21	16.06	0.82
22	36.37	0.83
23	35.46	1.61
24	32.74	1.48
25	5.15	0.78
26	22.56	0.30
27	19.34	0.07
28	18.93	0.02
29	15.17	2.18
30	19.44	0.43
31	15.32	0.58
32	4.44	0.68

Después de obtener los resultados de las capacidades de intercambio y la remoción de metales, como siguiente paso, se realizó un análisis estadístico para determinar cual factor de los dos evaluados tuvo una mayor influencia en la capacidad de intercambio, si la concentración inicial de cada metal o el tiempo de contacto. Este análisis se realizó tanto para los metales individuales como para las mezclas binarias evaluadas.

3.2 Análisis estadístico de resultados

A continuación se presenta el análisis estadístico de los resultados de las pruebas de capacidad de intercambio de los iones metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} y Cu^{2+} con la zeolita sintetizada con jales de cobre. Primeramente se estimó, de los dos factores experimentales evaluados (tiempo de contacto y concentración inicial de metal), al factor de mayor influencia en el proceso de intercambio de metales. También, mediante el modelo matemático de segundo orden obtenido del análisis estadístico, se estimaron las condiciones para las cuales es posible obtener la mayor capacidad de intercambio (CI) en meq/g, dentro de los intervalos estudiados de tiempo de contacto y concentración inicial de metal. Además, se estimó la superficie de respuesta en la cual se observa el comportamiento de la capacidad de intercambio en el intervalo evaluado. Más adelante se presentan los datos analizados mediante los modelos de isotermas y los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Los modelos de isotermas de adsorción permitieron calcular la capacidad máxima de adsorción y los modelos cinéticos permitieron estimar la velocidad a la cual se da el proceso de adsorción.

Enseguida se presenta el análisis detallado de los resultados de las pruebas de capacidad de intercambio del ion Cd^{2+} con la zeolita sintetizada con jales de cobre. Posteriormente, se muestra la información resumida de las pruebas de capacidad de intercambio para cada metal individualmente.

A continuación se presentan los resultados de capacidad de intercambio para el ion Cd^{2+} . En este caso, el factor experimental que tuvo mayor influencia sobre la capacidad de intercambio fue la concentración inicial, en la Figura 3.7 se presenta el diagrama de Pareto correspondiente. Lo mismo ocurre para el caso del ion plomo y cobre el factor que tiene mayor influencia sobre la capacidad de intercambio es la concentración inicial de ion metálico; este comportamiento se puede observar en el diagrama de Pareto en la Tabla 3.10 y 3.12 respectivamente, esto es bueno para estos casos, ya que como se puede apreciar, el factor tiempo no tiene influencia significativa ya que a tiempos bajos se pueden alcanzar capacidades de intercambio altas. Para el caso del ion hierro los factores de mayor influencia sobre la capacidad de intercambio son la concentración inicial del ion metálico y el tiempo de contacto, para este caso el tiempo de contacto tiene influencia significativa ya que el intercambio se lleva de una manera más lenta en comparación con los otros iones metálicos.

Diagrama de Pareto Cd

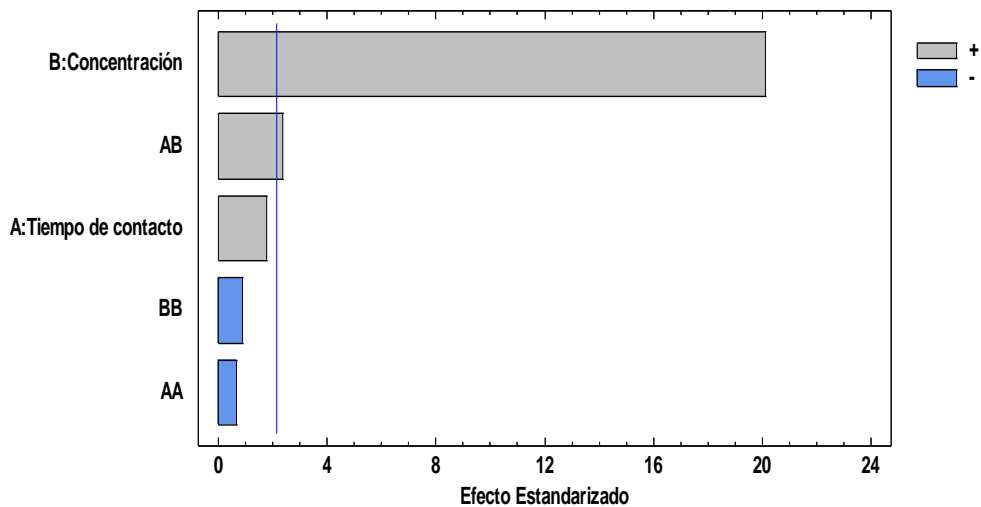


Figura 3.7 Diagrama de Pareto del proceso intercambio con la zeolita P (producida con jales mineros) para el Cd^{2+} (meq/g de material).

Para el Cd^{2+} , se aprecia en el diagrama de Pareto, que el factor experimental que tuvo mayor influencia es la concentración inicial del ion Cd^{2+} , el cual tuvo un efecto positivo en la capacidad de intercambio, es decir, a mayor concentración inicial de Cd^{2+} , mayor será la capacidad de intercambio. A partir del análisis de los datos, mediante el modelo matemático (ecuación 3.2), se calcularon las condiciones para las cuales se tendría la mayor capacidad de intercambio (1.9 meq/g). Estas condiciones fueron las siguientes: concentración inicial de Cd^{2+} : 224.8 mg/L; tiempo de contacto: 240 minutos.

$$C.I. Cd^{2+} = 1.07 + 0.05A + 0.55B - 0.02A^2 + 0.09AB - 0.03B^2 \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.6}$$

Donde:

CI Cd^{2+} = Capacidad de intercambio (meq/g)

A= tiempo de contacto, en valores codificados (de -1.41 hasta 1.41)

B= concentración inicial de Cd^{2+} , en valores codificados (de -1.41 hasta 1.41)

Se obtuvo la gráfica de superficie de respuesta (Figura 3.8). En ésta se observa el comportamiento de la capacidad de intercambio de Cd^{2+} con los dos factores experimentales evaluados. A partir de este gráfico se puede observar que al aumentar la concentración inicial de Cd^{2+} se obtienen mejores capacidades de intercambio, lo mismo ocurre para los iones metálicos plomo y cobre, y para el caso del cadmio y cobre al aumentar el tiempo de contacto se obtienen mejores capacidades de intercambio, lo que con el plomo no ocurre ya que en todo el intervalo se obtuvieron capacidades de intercambio altas, esto se debe a que el intercambio se está llevando de manera instantánea, este comportamiento se puede observar en la Tabla 3.10.

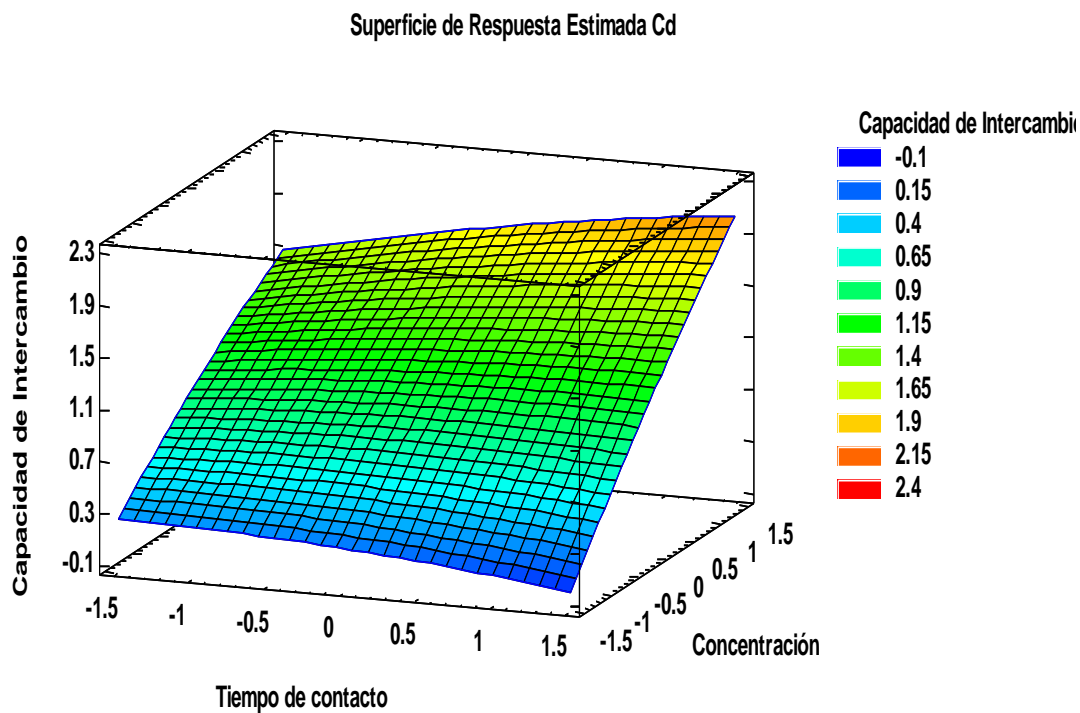


Figura 3.8 Superficie de respuesta estimada para la capacidad de intercambio del ion Cd^{2+} .

El análisis anterior también se realizó para los experimentos de intercambio de Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} , enseguida se presentan las Tablas con los datos obtenidos que contiene el diagrama de Pareto, la superficie de respuesta estimada, el modelo matemático calculado para la capacidad de intercambio (meq/g) y las condiciones teóricas a las cuales se obtendría la mayor capacidad de intercambio.

Tabla 3.10 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Pb^{2+} .

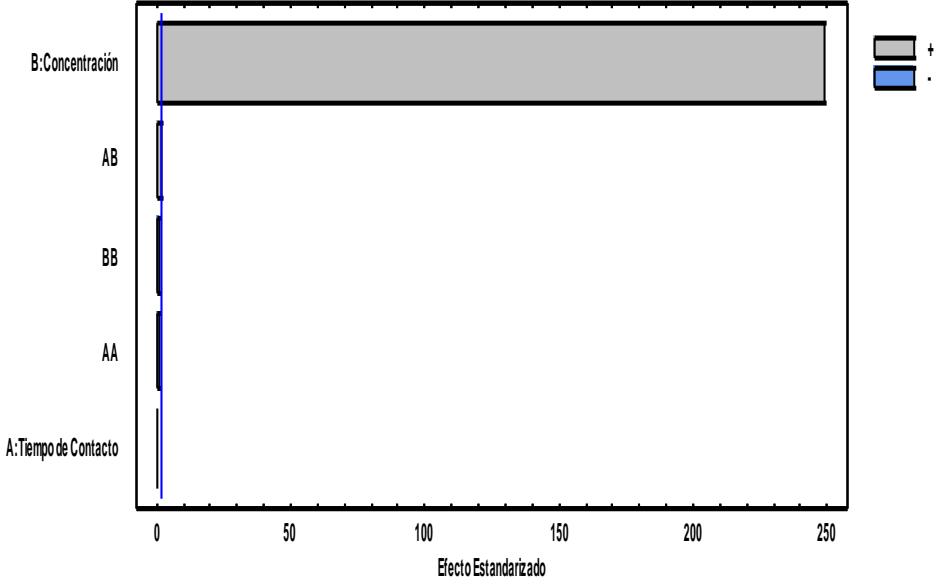
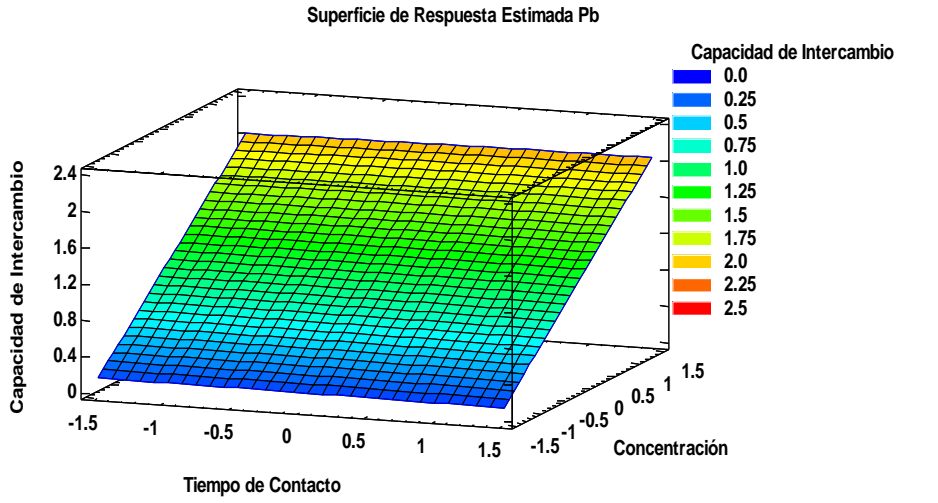
Metal	Información obtenida a partir del análisis estadístico
Pb^{2+}	<p style="text-align: center;">Gráfica de Pareto para CI de Pb^{2+}</p> <p style="text-align: center;">Diagrama de Pareto Pb</p> 
	<p style="text-align: center;">Superficie de Respuesta</p> <p style="text-align: center;">Superficie de Respuesta Estimada Pb</p> 
Modelo matemático calculado para la Capacidad de Intercambio de Pb^{2+}	
$CI_{Pb^{2+}} = 1.1 + 0.0A + 0.63B - 0.003A^2 + 0.007AB - 0.0035B^2 \dots \dots \dots$ Ecuación 3.7	
Condiciones para las cuales se obtiene la mayor Capacidad de Intercambio de Pb^{2+}	
Concentración inicial de Pb^{2+} : 414.4 mg/L; tiempo de contacto: 240 minutos. CI máxima estimada: 2 (meq/g)	

Tabla 3.11 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Cd^{2+} .

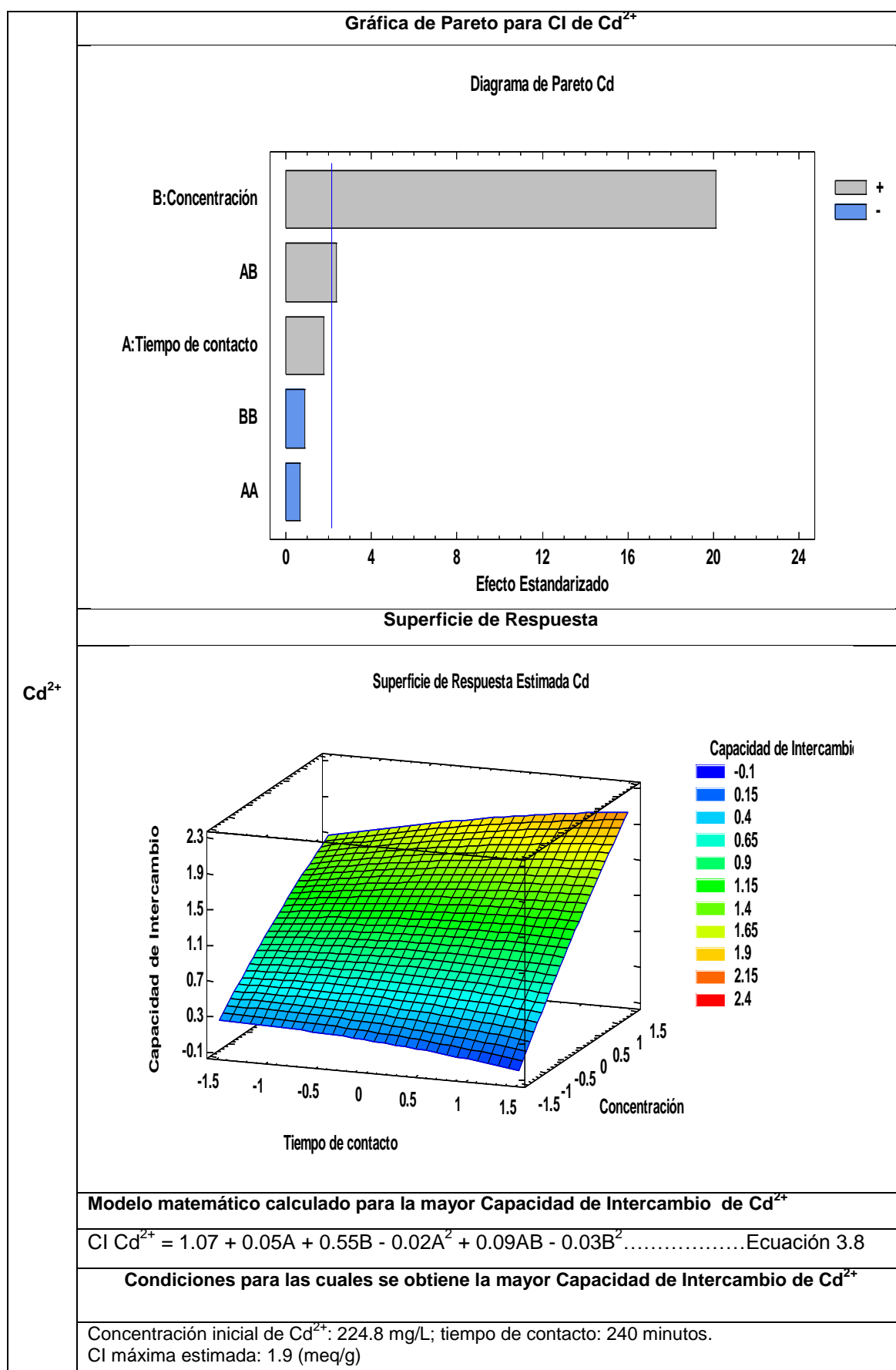


Tabla 3.12 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Cu²⁺.

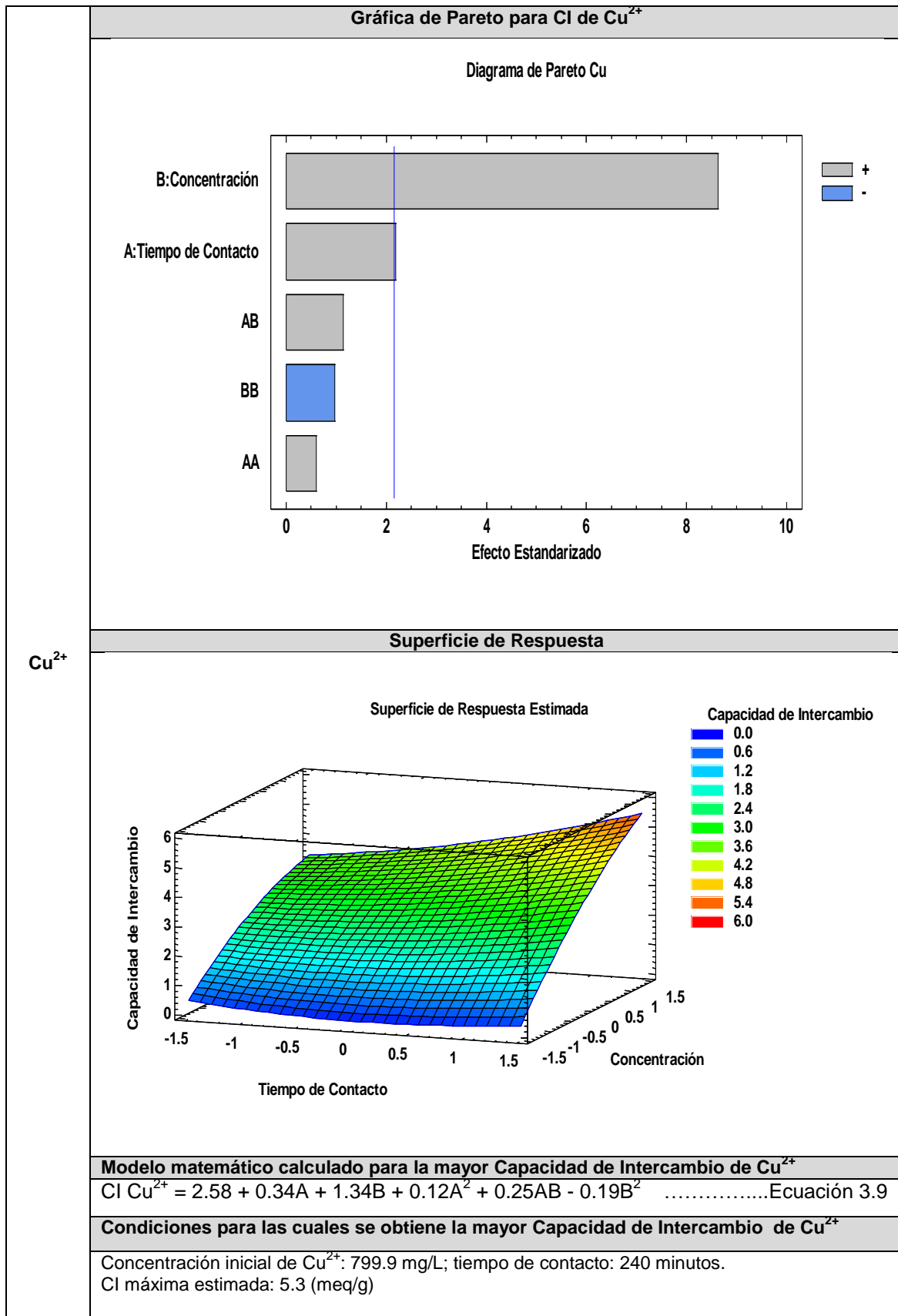
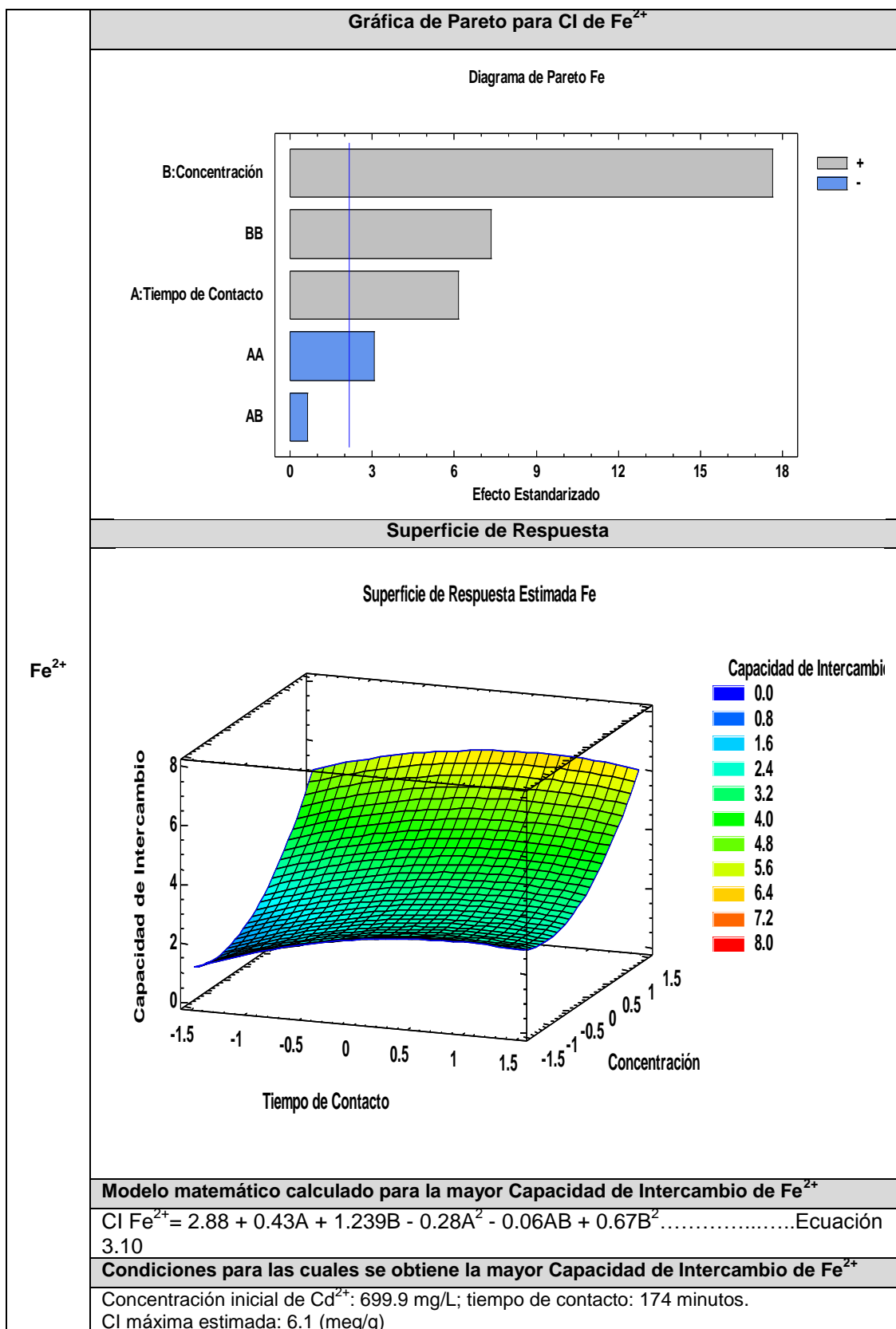


Tabla 3.13 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción del ion Fe^{2+} .



De acuerdo a la información obtenida del análisis estadístico para la capacidad de intercambio de los metales de estudio (Tabla 3.10 a 3.13). A continuación se presenta de manera resumida la cantidad de metal adsorbido por cada gramo de zeolita (la dosis de zeolita empleada en las pruebas fue de 2 g/L).

Tabla 3.14 Cantidad de metal adsorbido para cada metal y sus condiciones.

Metal	C _o (mg/L)	C _f (mg/L)	Capacidad de intercambio máximo calculado por el modelo (meq/g)	Tiempo de equilibrio (min)
Pb ²⁺	414.4	0.124	2	240
Cd ²⁺	224.8	5.56	1.9	240
Cu ²⁺	799.9	596.8	5.3	240
Fe ²⁺	699.9	363.7	6.1	174

C_o= Concentración inicial del metal (mg/L); C_f= Concentración final del metal (mg/L);

Se aprecia que el ion Pb²⁺ fue el catión que mayoritariamente adsorbido sobre la superficie de la zeolita y el Cu²⁺ fue el que se adsorbió en menor cantidad. De esta manera se puede ordenar la selectividad de la zeolita hacia los metales estudiados. Este orden quedó de la siguiente forma: Pb²⁺ > Cd²⁺ > Fe²⁺ > Cu²⁺. A partir del presente análisis se pudo establecer la selectividad de la zeolita sintetizada con jales de un complejo minero de cobre, sin embargo, el análisis se debe realizar bajo las mismas condiciones, es decir, misma concentración inicial de los cationes y a un mismo tiempo de contacto. Para tales efectos en la sección 3.3 y 3.4 se presentan los datos capacidad de intercambio, analizados con modelos de cinéticas y de isothermas de intercambio iónico respectivamente.

Para el caso de las mezclas se realizó un análisis similar al de los metales individuales, tomando en cuenta que en este análisis hay tres factores experimentales (tiempo de contacto, concentración inicial del metal 1 y concentración inicial del metal 2). A continuación se presenta el análisis estadístico de estos resultados.

➤ *Mezcla Cd²⁺ - Pb²⁺*

Primeramente se realizó el análisis de los resultados como si se tratara de un solo metal. Este análisis se realizó de esta manera ya que el programa requiere que los datos individuales se analicen por separado para obtener resultados. En este caso, fue la capacidad de intercambio, y posteriormente la capacidad de intercambio obtenida se analiza en el programa "Statgraphics". Posteriormente se realizó el análisis de los resultados de la mezcla binaria de metales. Para el análisis de cada metal se tomaron tres factores experimentales que fueron la concentración inicial de Cd²⁺, la concentración inicial de Pb²⁺ y el tiempo de contacto. La variable de respuesta fue la capacidad de intercambio de cada catión.

En seguida se presenta el análisis de los resultados de remoción de Cd^{2+} , primeramente se muestra el diagrama de Pareto, donde se puede apreciar los factores de mayor influencia en el valor de la capacidad de intercambio. En este caso el factor que tuvo una mayor influencia fue la concentración inicial de Pb^{2+} , este comportamiento se puede apreciar en la Figura 3.9.

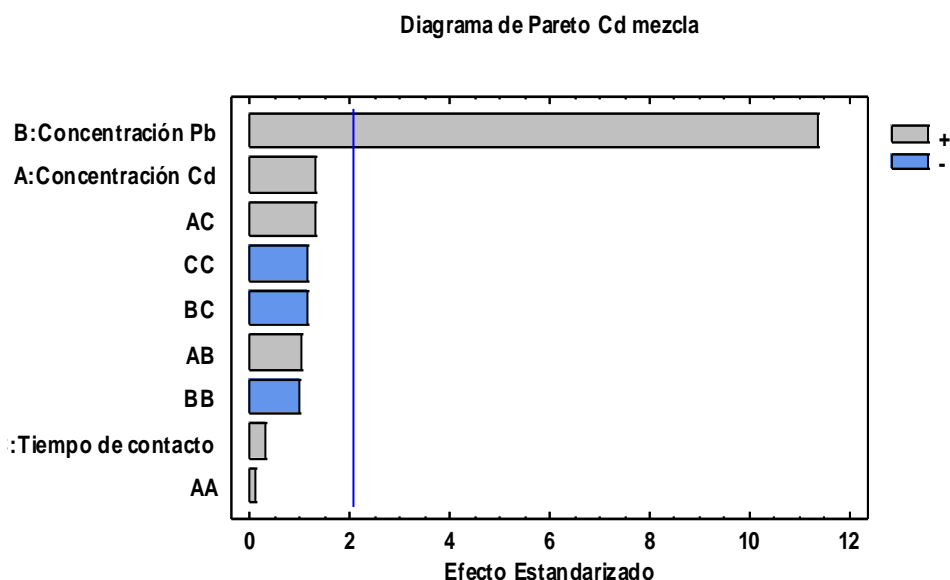


Figura 3.9 Diagrama de Pareto para el cadmio en mezcla con plomo.

Para el caso de Cd^{2+} , se apreciándose en el diagrama de Pareto que, a mayor concentración inicial de Pb^{2+} , la capacidad de intercambio fue mayor. Y por lo tanto se favoreció la selectividad por el ion Pb^{2+} . Este resultado concuerda con los resultados obtenidos cuando se llevó a cabo el proceso de intercambio iónico entre un solo catión y la zeolita, es decir, la zeolita presentó una mayor selectividad por el Pb^{2+} que por el Cd^{2+} . Esto pasa debido a dos factores: las dimensiones del canal formado por las unidades tetraédricas que componen la zeolita, deben ser suficientemente grandes para permitir el paso de iones metálicos (Álvarez *et al.*, 2003) y también por las propiedades específicas del metal en cuestión, es decir, entre mayor radio iónico y peso atómico, tendrá mayor selectividad la zeolita por estos iones (Irha *et al.*, 2009). Esto se debe a que si el radio iónico es mayor el radio de hidratación es menor ya que es inversamente proporcional, y de acuerdo a este comportamiento el ion con menor radio de hidratación tendrá un mejor acceso por las cavidades de las zeolitas; en cambio un ion con menor radio iónico tendrá un mayor radio de hidratación y éste para poder entrar a las cavidades de las zeolitas necesitará perder al menos algunas moléculas de agua de hidratación de los iones solvatados (Álvarez *et al.*, 2003).

De igual manera el programa estadístico *Statgraphics Centurion XV* permitió estimar los modelos matemáticos para poder obtener valores de concentración inicial y tiempo de contacto. Enseguida se presenta el modelo obtenido.

Ecuación para el Cd^{2+} :

$$CI Cd^{2+} = 0.5 + 0.03A + 0.2B + 0.007C + 0.003A^2 + 0.03AB + 0.04AC - 0.03B^2 - 0.03BC - 0.03C^2 \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.11}$$

Donde:

A- concentración inicial de Cd^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)

B- concentración inicial de Pb^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)

C- tiempo de contacto (valores codificados de -1.68 a 1.68)

Para el caso del ion Pb^{2+} se presenta el diagrama de Pareto, donde se pueden apreciar los factores de mayor influencia en el valor de la capacidad de intercambio para el Pb^{2+} . En este caso el factor que presentó una influencia positiva fue el tiempo de contacto.

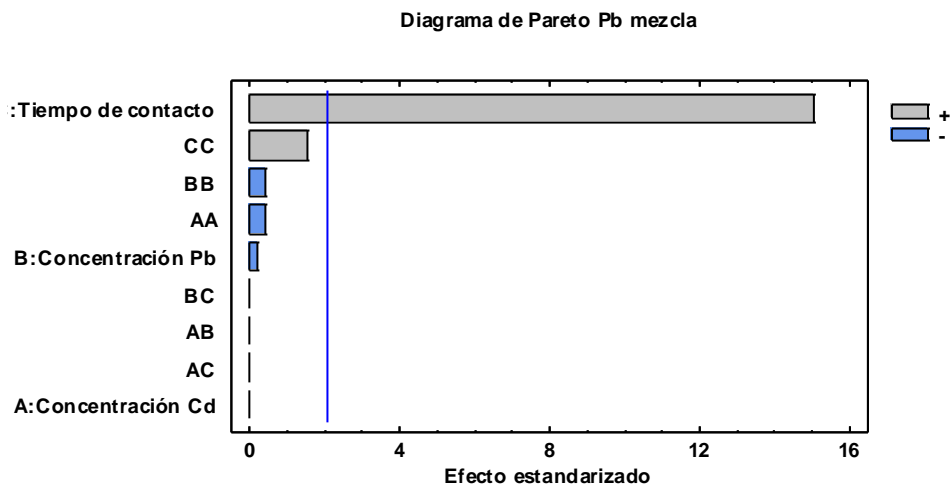


Figura 3.10 Diagrama de Pareto para con zeolita P (producida con jales mineros) para el ion Pb^{2+} .

Para este caso, Figura 3.10 se puede observar en el diagrama de Pareto, que el factor que tiene mayor influencia en la capacidad de intercambio es el tiempo de contacto ya que entre mayor sea el tiempo de contacto mayor será la capacidad de intercambio del ion Pb^{2+} ; este comportamiento se debe a que existe un efecto de competencia entre el ion plomo y el ion cadmio, y por lo tanto el tiempo para que se lleve el intercambio aumenta, esto se puede comparar ya que cuando se encontraba solo el ion plomo el intercambio ocurría en un tiempo muy pequeño.

De igual forma el programa estadístico *Statgraphics Centurion XV* permitió estimar los modelos matemáticos para poder obtener valores de concentración inicial de Pb^{2+} y tiempo de contacto. Enseguida se presenta el modelo.

Ecuación para el Pb^{2+} :

$$CI Pb = 0.60 - 0.0002A - 0.004B + 0.31C - 0.01A^2 + 0.0006AB - 0.0006AC - 0.01B^2 + 0.0006BC + 0.032 \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.12}$$

- A - concentración inicial de Cd^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)
- B - concentración inicial de Pb^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)
- C - tiempo de contacto (valores codificados de -1.68 a 1.68)

Con las ecuaciones desarrolladas se determinó que las mayores capacidades de intercambio para el caso de Cd^{2+} y Pb^{2+} fueron de 0.91 meq/g y 1.17 meq/g, respectivamente, de acuerdo con lo reportado por Pavón *et al.*, (1995), donde en un sistema similar utilizan zeolita natural (clinoptilolita), se obtuvieron capacidades de intercambio para el Cd^{2+} de 0.05 meq/g y para el Pb^{2+} de 0.31 meq/g, comparando los valores de capacidad de intercambio son mejores los resultados obtenidos en este estudio, sin embargo podemos observar que la selectividad por el ion Pb^{2+} es similar en ambos estudios.

Por último, se presenta la gráfica de superficie de respuesta estimada donde se puede observar que se favorece la remoción de Pb^{2+} cuando, se tienen concentraciones altas de plomo y tiempos de contacto altos.

➤ Mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+}

Para el caso de la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} el programa *Statgraphics Centurion XV*, proporciono los resultados para ambos metales. En seguida se presenta el análisis para cobre así como su diagrama de Pareto, donde se pueden apreciar los factores de mayor influencia en el valor de la capacidad de intercambio. En este caso el factor que tuvo mayor influencia positiva fue el tiempo de contacto, este comportamiento se debe a que existe un efecto de competencia entre el ion cobre y el ion hierro, esto hace que el tiempo de intercambio aumente, y por lo tanto el tiempo de contacto presenta la mayor influencia.

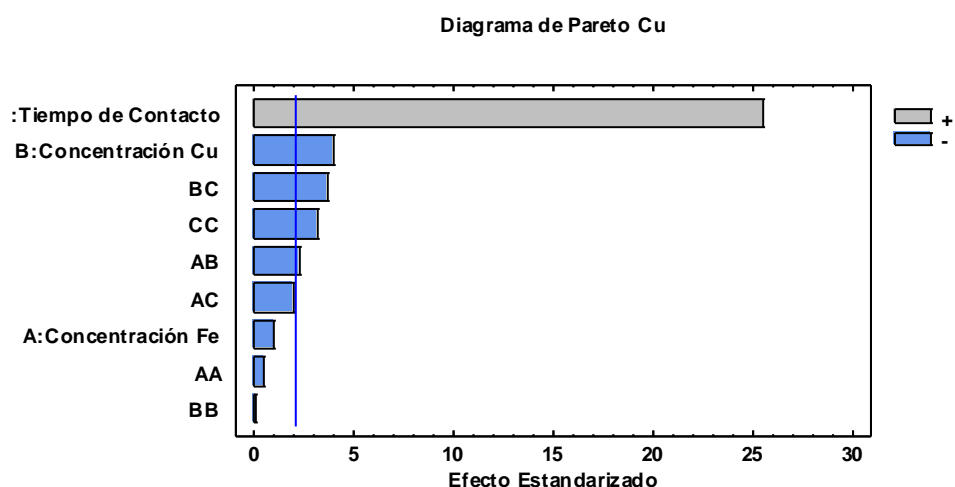


Figura 3.11 Diagrama de Pareto para con zeolita P (producida con jales mineros) para el ion Cu^{2+} .

Para el caso de remoción de Cu^{2+} , a mayor tiempo de contacto, la capacidad de intercambio será mayor.

De igual manera se presenta el modelo matemático para poder obtener los valores de concentración de Cu^{2+} y tiempo de contacto en la Ecuación 3.13.

Ecuación para el cobre

$$CI \text{ Cu}^{2+} = 1.10 - 0.01A - 0.07B + 0.49C - 0.01 A^2 - 0.06AB - 0.05AC - 0.003B^2 - 0.095BC - 0.075C^2 \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.13}$$

Donde:

A - concentración Fe^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)

B - concentración Cu^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)

C - tiempo (valores codificados de -1.68 a 1.68)

Para el Fe^{2+} se presenta el diagrama de Pareto, en el que se visualizan los factores de mayor influencia en la capacidad de intercambio de la zeolita utilizada respecto a este catión. En este caso, el factor que presentó mayor influencia positiva fue la concentración inicial de Cu^{2+} y otro factor que tuvo influencia negativa fue la interacción concentración de cobre y tiempo de contacto (BC).

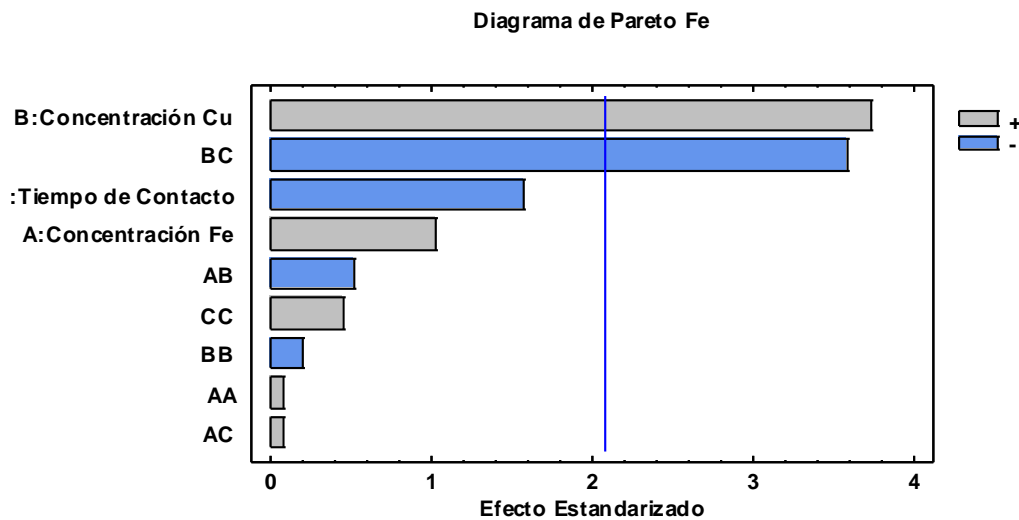


Figura 3.12 Diagrama de Pareto para hierro

Para el caso de hierro, se aprecia que a mayor concentración de cobre la capacidad de intercambio fue menor debido a su efecto positivo.

Enseguida se presenta el modelo matemático para poder obtener los valores de concentración y tiempo para la remoción de hierro.

Ecuación para el hierro.

$$CI_{Fe} = 3.01 + 0.37A + 1.35B - 0.57C + 0.03A^2 - 0.25AB - 0.03AC - 0.08B^2 - 1.69BC + 0.19C \dots \dots \dots \text{Ecuación 3.14}$$

Donde:

A - concentración Fe^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)

B - concentración Cu^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)

C - tiempo (valores codificados de -1.68 a 1.68)

De acuerdo con los modelos matemáticos obtenidos se calculan las mayores capacidades de intercambio, para el caso del ion Cu^{2+} fue de 1.9 meq/g y para el Fe^{2+} fue de 5.6 meq/g, respecto a lo reportado por Pavón *et al.*, (1995), en donde en un sistema similar utilizaron zeolita natural (clinoptilolita). En ese estudio se obtuvieron capacidades de intercambio para el Cu^{2+} de 0.01 meq/g y para el Fe^{2+} de 0.02 meq/g, comparando esos valores de capacidad de intercambio se concluye que son mejores los resultados obtenidos en este estudio.

De acuerdo a estos resultados podemos comentar que el material zeolítico removió mejor al ion Fe^{2+} , ya que se obtienen capacidades de intercambio mayores para este metal, este comportamiento fue similar cuando se trabajó con los iones metálicos individualmente.

En resumen se presenta la gráfica 3.13 que contiene la variación de las capacidades de intercambio en meq/g de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} con respecto al tiempo, calculados con los modelos matemáticos obtenidos del análisis estadístico de cada uno de ellos, estableciendo una concentración inicial igual para cada uno de ellos, de 205 mg/L.

De acuerdo con los resultados de capacidad de intercambio (CI) reportados en la Tabla II.2 (anexo 2) se realizó la siguiente gráfica donde se presenta cada uno de los metales de estudio.

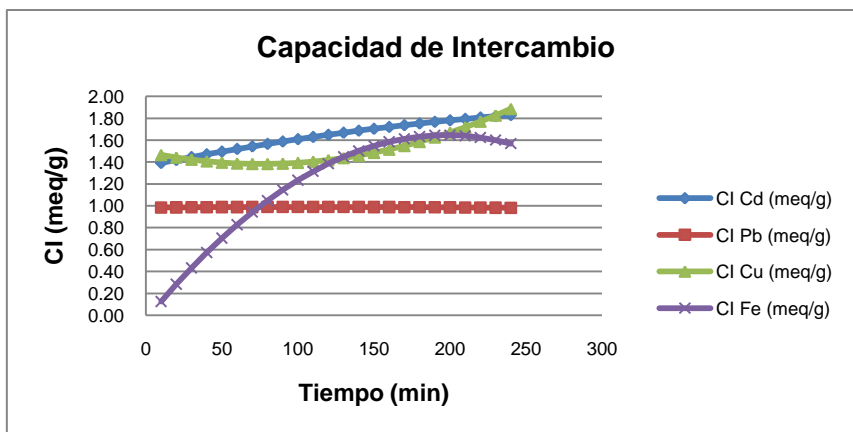


Figura 3.13 Comparación de la capacidad de intercambio de la zeolita P (producida con jales mineros) para los metales de estudio.

En la Figura 3.13 se aprecia el comportamiento de la capacidad de intercambio de cada metal de estudio. De estos metales el cadmio fue el que presentó mayores capacidades de intercambio. De acuerdo a los resultados obtenidos de estas pruebas se deduce que la selectividad de la zeolita para los iones involucrados es: $Cd^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{2+}$, sin embargo, no es el mismo orden que se estableció anteriormente ya que en esta parte se obtuvo la capacidad de intercambio con las mismas condiciones, es decir con la misma concentración inicial (205 mg/L).

3.3 Cálculo de parámetros cinéticos

De acuerdo a los valores óptimos que nos proporciona el modelo estadístico, se calcularon datos teóricos de capacidades de intercambio para después verificar si se ajustaban a los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Es decir, mediante la utilización del modelo matemático estadístico desarrollado con base en los resultados experimentales obtenidos, se calcularon datos teóricos de capacidades de intercambio manteniendo fija una concentración inicial y variando el tiempo de contacto. Enseguida se presentan los parámetros de cada modelo para los metales de estudio.

3.3.1 Modelo Cinético de Pseudo-Primer Orden

En la siguiente gráfica se observa el ajuste de los datos de cada metal utilizando la forma lineal de un modelo cinético de pseudo-primer orden, desarrollado por Lagergren (Meissam *et al.*, 2009). A continuación se presenta la ecuación lineal de este modelo:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \dots \dots \dots \text{Ecuación 3.15}$$

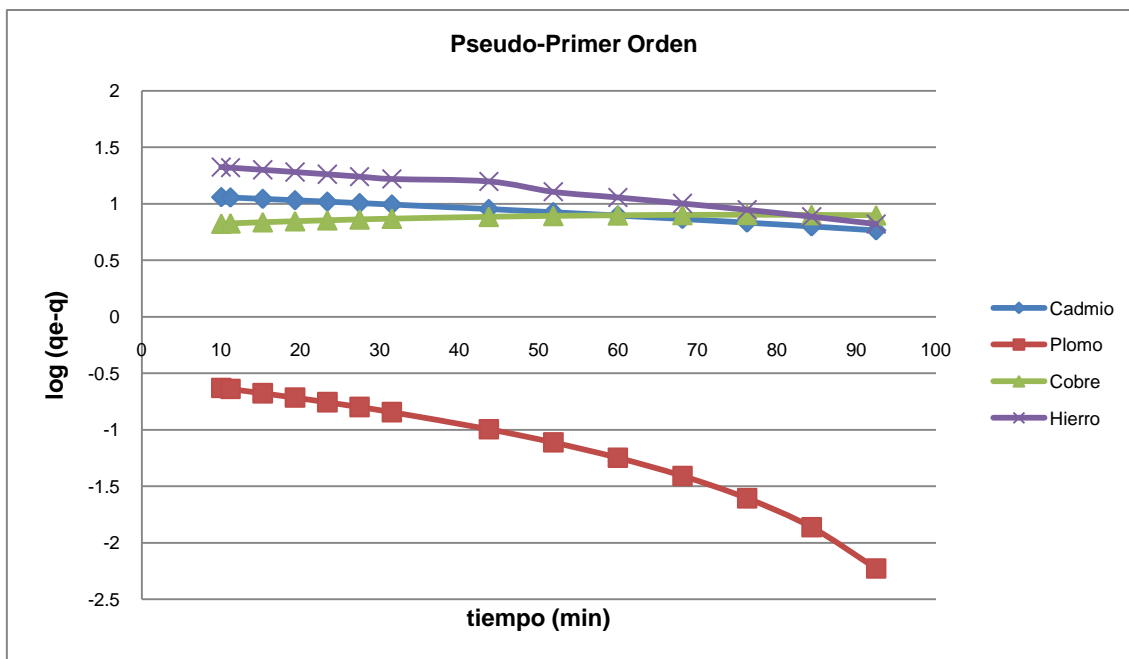


Figura 3.14 Datos experimentales del sistema zeolita P (producida con jales mineros) y cuatro metales en la forma lineal del modelo cinético de Pseudo-primer orden.

En la Figura 3.14 se observa que los datos se ajustan de manera similar para el modelo cinético de pseudo-primer orden para los iones metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} . De manera cualitativa parece ser que el ion metálico mejor removido es el hierro ya que fue la curva que se encuentra más arriba en la figura 3.15, lo cual nos indica que tendrá la capacidad de intercambio más alta de los cuatro metales de estudio y el ion plomo fue el de menor capacidad de intercambio, esto se pudo corroborar con los valores de la Tabla 3.15. El ion metálico que más rápidamente se intercambie, será el que tenga la mayor pendiente y por lo tanto la mayor constante (k).

3.3.2 Modelo cinético de Pseudo-Segundo Orden

Los datos se representaron gráficamente de acuerdo al modelo cinético de pseudo-segundo orden modelo dado por Ho (Meissam *et al.*, 2009), en seguida se presenta la ecuación lineal de este modelo:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots \text{Ecuación 3.16}$$

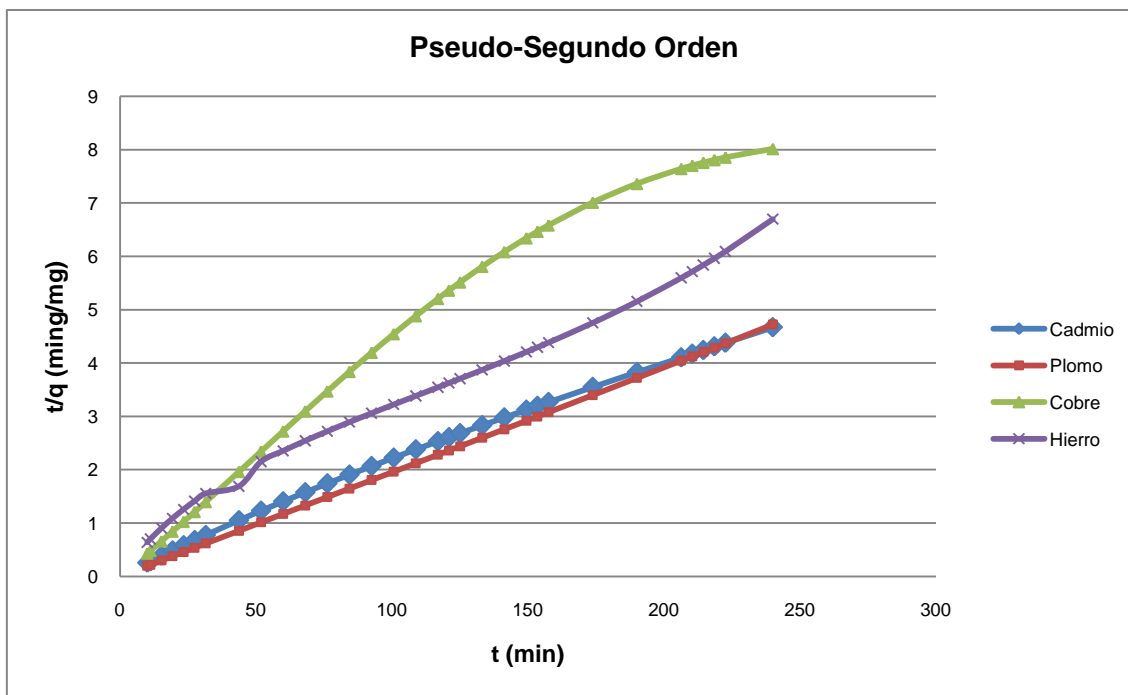


Figura 3.15 Datos experimentales del sistema zeolita P (producida con jales mineros) y cuatro metales en la forma lineal del modelo cinético de Pseudo-segundo orden

En la Figura 3.15 se aprecia que aparentemente los datos de los cuatro metales presentan un comportamiento lineal respecto a este orden de cinética. Los parámetros cinéticos para los dos modelos estudiados se pueden visualizar en la Tabla 3.15, en la cual se aprecia que los resultados obtenidos se ajustaron mejor al modelo de pseudo-segundo orden. Este modelo describe la cinética de adsorción de los metales sobre la zeolita el cual puede ser descrito como quimisorción (Herrejón y Limón, 2005). De acuerdo a los resultados de q_e se puede decir también que la selectividad de la zeolita por los iones con que se trabajó queda de la siguiente manera $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+}$.

Tabla 3.15 Parámetros cinéticos calculados para cada metal removido por la zeolita P (producida con jales mineros).

Metal	Pseudo-primero orden			Pseudo-segundo orden		
	k_1 (1/min)	q_e (meq/g)	R^2	k_2 (g/mg min)	q_e (meq/g)	R^2
Cd^{2+}	0.0081	0.225	0.997	0.007	0.816	0.998
Pb^{2+}	0.047	0.005	0.899	0.254	0.495	1
Cu^{2+}	0.005	0.315	0.581	0.0027	0.863	0.976
Fe^{2+}	0.021	1.241	0.931	0.0008	1.493	0.987

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

3.4 Cálculo de Isotermas

Las isotermas de adsorción permiten obtener una relación entre la concentración del adsorbato y su grado de adsorción en la superficie del adsorbente a una temperatura constante (Pavón *et al.*, 1995). Existen distintos modelos de isotermas para describir la distribución de adsorción de equilibrio. Para este estudio se utilizaron dos modelos: el modelo de Langmuir y el de Freundlich. Para realizar los estudios de las isotermas de adsorción, a partir del modelo estadístico, se varió la concentración inicial de cada metal de estudio y se estableció un tiempo de equilibrio para cada ion metálico de estudio. Las soluciones se colocaron en contacto con una dosis de 2 g/L de zeolita.

3.4.1 Modelo de Langmuir

En seguida se presentan los gráficos de las isotermas para las pruebas de adsorción para cada ion metálico.

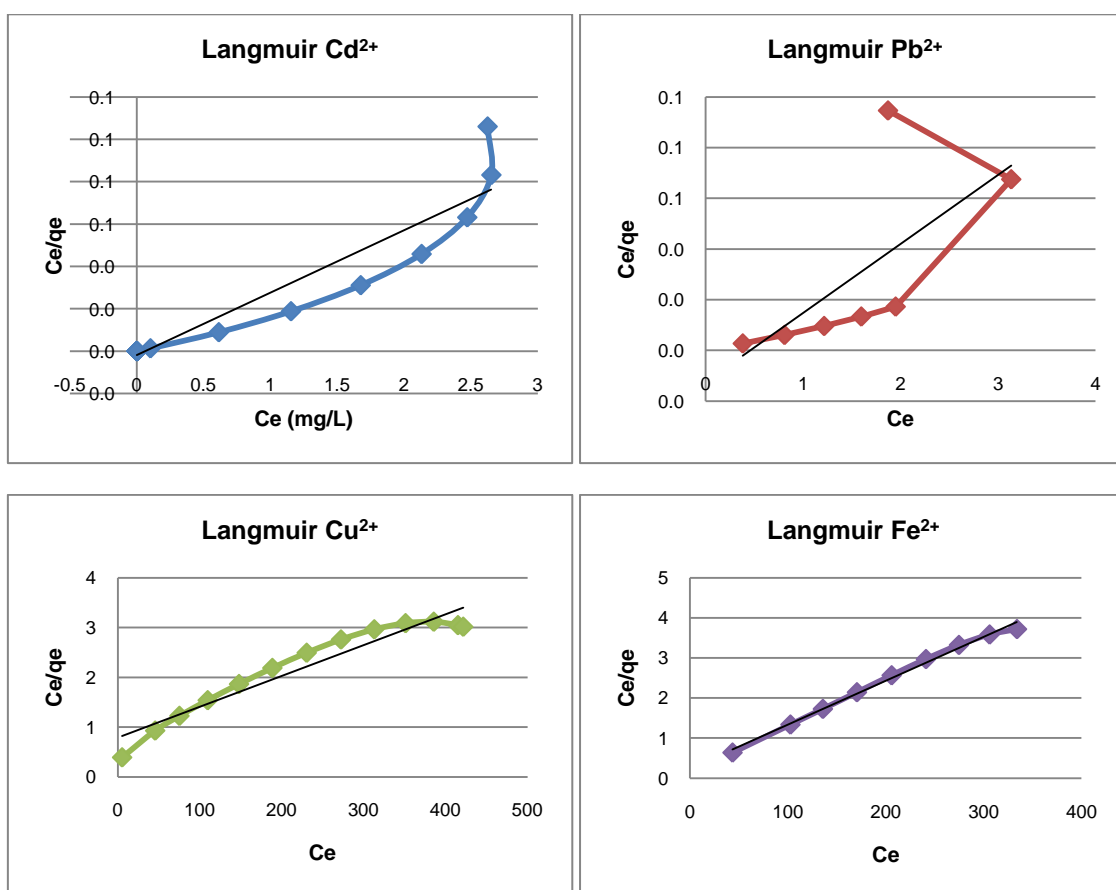


Figura 3.16 Gráficas de isotermas de Langmuir: Pb²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺ y Cu²⁺ utilizando zeolita P producida con jales mineros.

En la Figura 3.16 se constata que aparentemente los datos de los cuatro metales presentaron un comportamiento lineal respecto a este modelo de isoterma. Los parámetros para el modelo de Langmuir se pueden observar en la Tabla 3.16, en la cual se aprecia que el ion cadmio y hierro se ajustaron mejor al modelo de Langmuir.

Enseguida se presentan los resultados de las isotermas de Freundlich variando la concentración inicial de cada metal de estudio a un tiempo de equilibrio establecido para cada ion metálico de estudio.

3.4.2 Modelo de Freundlich

En seguida se presentan los gráficos de las isotermas de Freundlich para las pruebas de cada ion metálico.

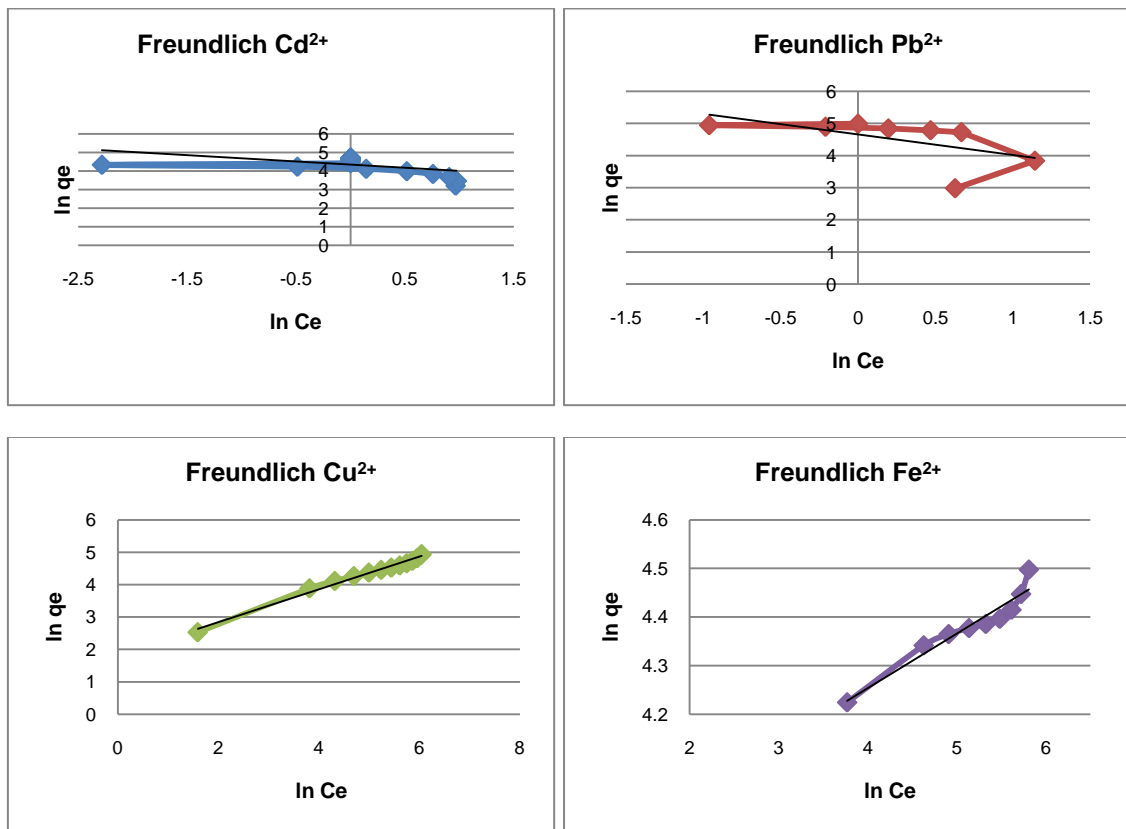


Figura 3.17 Gráficas de isotermas de Freundlich: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} y Cu^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros.

En la Figura 3.17 se puede observar que aparentemente los datos de los cuatro metales presentaron un comportamiento lineal respecto a este modelo de isoterma. Los parámetros para el modelo de Freundlich se pueden observar en la Tabla 3.16, en la cual se aprecia que el ion cobre se ajusto mejor al modelo de Freundlich.

A continuación se presentan los parámetros correspondientes a cada modelo de isothermas obtenidos para cada metal.

Tabla 3.16 Parámetros de los modelos de isothermas calculados para cada metal removido por la zeolita P (producida con jales mineros).

Metal	Langmuir			Freundlich		
	Q _L (mg/g)	b'(Lmg)	R ²	n	K _F	R ²
Cd ²⁺	33.89	-16.38	0.9059	-2.92	76.70	0.2658
Pb ²⁺	36.76	-2.17	0.4589	-1.56	104.58	0.3341
Cu ²⁺	161.29	0.007	0.9262	1.97	6.22	0.9866
Fe ²⁺	91.74	0.045	0.9935	8.89	44.87	0.9271

De la Tabla 3.16 se puede apreciar que los resultados de Cd²⁺ y Fe²⁺, se ajustaron mejor al modelo de isoterma de Langmuir. Para el caso de Cu²⁺ los datos se ajustaron al modelo de Freundlich. De acuerdo a los resultados anteriores, para el caso de la adsorción de Cd²⁺ y Fe²⁺, se asume que la adsorción se llevó a cabo en una monocapa ya que los datos se ajustaron mejor al modelo de Langmuir y este modelo asume que las moléculas son adsorbidas en sitios limitados y bien definidos y que cada sitio puede contener una molécula de adsorbato además que todos los sitios son enérgicamente iguales (Pavón *et al.*, 1995, Abo-Farha *et al.*, 2009, Ruhtven, 1984). También se observa que los valores para el caso de la adsorción de Pb²⁺, no se ajustan a ninguno de los dos modelos utilizados ya que en este caso el porcentaje de remoción disminuye conforme pasa el tiempo.

Este comportamiento se puede explicar con ayuda de las propiedades del ion, tales como el radio de hidratación el cual es inversamente proporcional al radio iónico por lo tanto a mayores radios iónicos mayor será la retención y por lo tanto menor será el radio de hidratación. Debido a que en los radios hidratados (rh) de los iones metálicos (rh Pb=4.01Å, rh Cu=4.19Å y rh Cd=4.26Å) el ion que entra con mayor facilidad en la zeolita será el plomo (ya que tiene el menor radio hidratado)(Álvarez *et al.*, 2003). En la Tabla 3.21 se aprecia que el radio iónico mayor lo tiene el ion plomo.

Tabla 3.17 Propiedades físico-químicas de los metales evaluados en este estudio.

Propiedades físico-químicas de los metales	Metal			
	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
Peso atómico (g/mol)	63.54	55.84	112.41	207.2
Valencia	2 (+)	2 (+)	2 (+)	2 (+)
Radio iónico (Å)	0.69	0.64	0.97	1.19
Electronegatividad (kJ/mol)	1.9	1.8	1.69	1.9



Para el caso de Cu^{2+} los resultados se ajustaron al modelo de Freundlich en el que se propone una distribución energética heterogénea para la actividad de los sitios de unión en la superficie con la interacción entre las moléculas del adsorbente y como resultado, los sitios con una afinidad fuerte fueron los que se ocupan primero (Romero *et al.*, 2007).

CÁLCULO DE ISOTERMAS PARA MEZCLAS

En el caso de las mezclas de los iones metálicos se utilizaron dos modelos de isothermas, el de Langmuir modificado y el de Freundlich modificado, a continuación se describe de manera breve cada uno de éstos.

En el cálculo de las isothermas de Langmuir para las mezclas se aplicó el modelo de Langmuir modificado utilizado por Baig *et al.*, (2009), este modelo permite analizar una completa competencia de los sitios de intercambio por solutos diferentes, la ecuación utilizada fue la siguiente, la cual se presentó de manera detallada en el capítulo I:

$$q_{e,i} = \frac{q_e^0 b_i C_i}{(1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j)} \dots \dots \dots \text{Ecuación 3.17}$$

Para el cálculo de las isothermas de Freundlich en la mezcla donde se puede analizar la competencia de los sitios de intercambio por solutos diferentes, se aplicó el modelo de Freundlich modificado utilizado por Baig *et al.*, (2009). La ecuación utilizada es la siguiente (ver capítulo I):

$$q_i = K_i C_i (\sum_{j=1}^k a_{ij} C_j)^{m_i-1} \dots \dots \dots \text{Ecuación 3.18}$$

➤ Mezcla Cd^{2+} - Pb^{2+}

Las isothermas de Langmuir modificado indicaron que los datos experimentales se ajustaron al modelo solo para el caso de Cd^{2+} de manera individual. En la Tabla 3.22 y 3.23 se muestran que los valores de Q_L fueron mayores cuando se trabajo con el metal de manera individual.

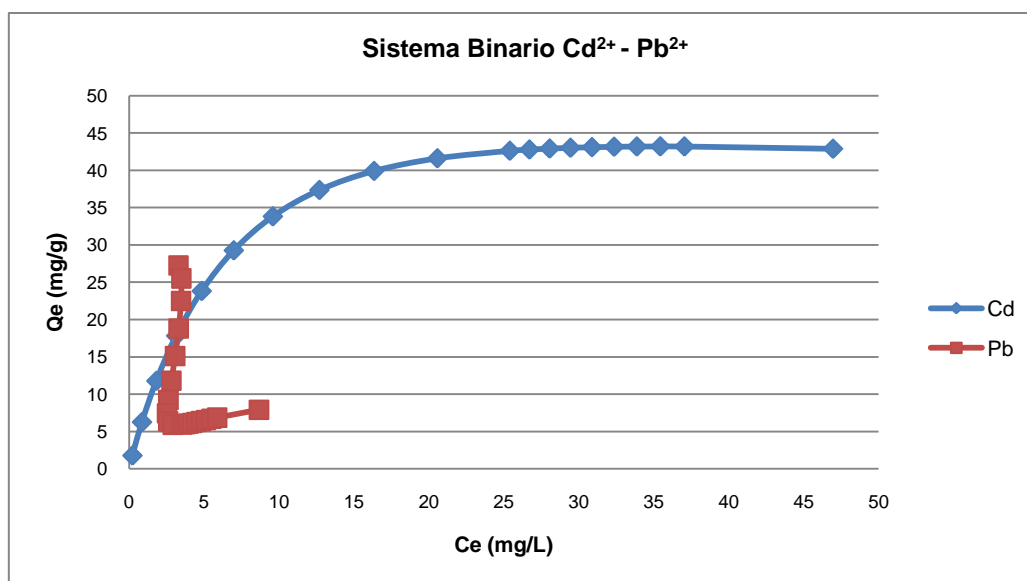


Figura 3.18 Sistema binario Cd²⁺-Pb²⁺ utilizando zeolita P producida con jales mineros

De acuerdo a un estudio realizado por Corami *et al.*, (2008), donde se realiza la remoción de metales utilizando hydroxyapatita, llevando a cabo sistemas simples y sistemas de multi-metales, es decir, en mezcla. Los resultados de ese se analizaron utilizando los valores obtenidos por los modelos de isoterma individuales y en mezcla, y se analizaron de la siguiente manera: la relación entre la Q_{Lmez} (capacidad de adsorción máxima para el metal en un sistema binario) y Q_L (capacidad de adsorción máxima del mismo metal, cuando se encuentra solo en solución), muestra el resultado de la competencia entre dos solutos. Cuando la relación

$$\frac{Q_{Lmez}}{Q_L} > 1$$

Significa que la adsorción es más fácil en presencia de otros metales. Cuando

$$\frac{Q_{Lmez}}{Q_L} = 1$$

Significa que los efectos sobre la competencia no son observables y cuando

$$\frac{Q_{Lmez}}{Q_L} < 1$$

la adsorción del metal se ve obstaculizada por la presencia de otros iones metálicos.



Tabla 3.18 Parámetros de Langmuir de Cd^{2+} individualmente y en sistema binario Cd^{2+} - Pb^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros.

Cd^{2+}				
Sistema	Q_L (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$Q_L \text{ mez}/Q_L$
Metal-solo	33.898	-16.389	0.91	0.036
Metal-binario	1.235	0.047	0.71	

Tabla 3.19 Parámetros de Langmuir de Pb^{2+} individualmente y en sistema binario Cd^{2+} - Pb^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros.

Pb^{2+}				
Sistema	Q_L (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$Q_L \text{ mez}/Q_L$
Metal-solo	36.765	-2.176	0.46	-0.021
Metal-binario	-0.781	-0.081	0.07	

Sin embargo para el caso de la mezcla Cd^{2+} - Pb^{2+} , los datos no se ajustaron al modelo de Langmuir modificado, ya que se presentan coeficientes bajos de correlación, los cuales se muestran en las Tablas 3.22 y 3.23.

Lo mismo ocurrió para el caso del modelo de Freundlich debido a que no se ajustan los datos a este modelo no fue posible aplicarlo al modelo de Freundlich modificado, ya que se utilizan los parámetros que se obtienen en el modelo para el caso de los metales individuales (Tabla 3.20).

Realizando un análisis similar al aplicado por Corami *et al.*, (2008), de acuerdo al valor de $Q_{L \text{ mix}}/Q_L$, que se observa en la Tabla 3.21 y 3.22 se puede decir que la presencia de otros iones metálicos afecta el intercambio de Cu^{2+} , y de igual manera se observa este comportamiento para el caso del Fe^{2+} , que en presencia de otros iones se ve afectado el intercambio de este.

➤ Mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+}

Para este caso los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir modificado excepto para la mezcla binaria de Fe^{2+} . En la Tabla 3.24 y 3.25 se observa que se sigue el mismo comportamiento que en la mezcla de Cd^{2+} - Pb^{2+} , los valores de Q_L fueron mayores cuando se trabajó con el metal de manera individual.

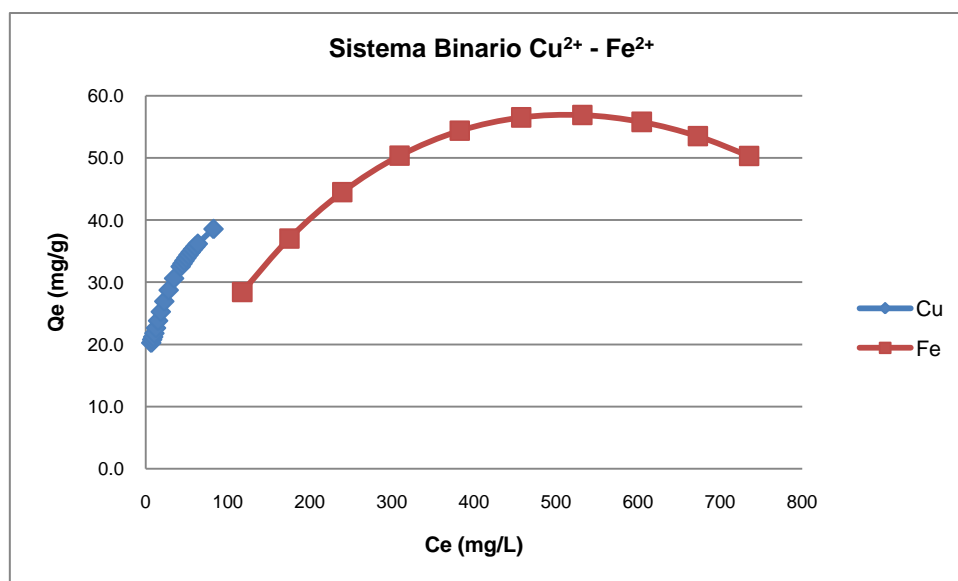


Figura 3.19 Isotermas de adsorción del sistema binario Cu^{2+} - Fe^{2+} utilizando la zeolita P producida con jales mineros.

Tabla 3.20 Parámetros de Langmuir de Cu^{2+} individualmente y en sistema binario Cu^{2+} - Fe^{2+} utilizando zeolita P sintetizada con jales mineros.

Cu^{2+}				
Sistema	Q_L (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$Q_L \text{ mez}/Q_L$
Metal-solo	161.29	0.008	0.93	0.023
Metal-binario	3.774	0.000013	0.96	

Tabla 3.21 Parámetros de Langmuir de Fe^{2+} individualmente y en sistema binario Cu^{2+} - Fe^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros.

Fe^{2+}				
Sistema	Q_L (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$Q_L \text{ mez}/Q_L$
Metal-solo	91.743	0.046	0.99	0.33
Metal-binario	30.303	0.001	0.56	

Por lo que la relación entre la Q_{Lmix} (capacidad de adsorción máxima para el metal en un sistema binario) y Q_L (capacidad de adsorción máxima del mismo metal, cuando se encuentra solo en solución), muestra el resultado de la competencia entre Cu^{2+} y Fe^{2+} . Cuando la relación Q_{Lmix}/Q_L es > 1 , la adsorción es más fácil en la presencia de otros metales, cuando $Q_{Lmix}/Q_L = 1$ los efectos sobre la competencia no son observables, cuando Q_{Lmix}/Q_L es < 1 , la adsorción del metal se ve obstaculizada por la presencia de otros iones metálicos (Corami *et al.*, 2008).

De acuerdo al valor de Q_{Lmix}/Q_L , que se observa en la Tabla 3.23 y 3.24 se puede decir que la presencia de otros iones metálicos afecta la adsorción de Cu^{2+} , este mismo comportamiento se observa para el caso del Fe^{2+} . Estos datos concuerdan con los resultados del análisis estadístico.



En seguida se presentan los resultados obtenidos del modelo de Freundlich donde se puede observar que los valores de los coeficientes de correlación fueron menores a los de Langmuir.

Tabla 3.22 Resultados del modelo de Freundlich modificado para la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} utilizando zeolita P producida con jales mineros.

Sistema Cu^{2+} - Fe^{2+}	K_F	n	R^2
Cu^{2+}	12.01	2.92	0.7857
Fe^{2+}	12.62	2.87	0.6932

Para el caso de la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} , se obtuvieron coeficientes bajos de correlación para el modelo de Freundlich y más altos para el modelo de Langmuir modificado. Este resultado sólo se presentó para el caso de Cu^{2+} , ya que para el Fe^{2+} se presentó un coeficiente bajo, por lo tanto el modelo de Langmuir modificado fue el que pudo describir mejor los resultados.

Capítulo 4 Conclusiones

En este trabajo se evaluó el proceso de intercambio iónico de metales presentes en agua, utilizando un material zeolítico producido a partir de jales de un complejo minero de cobre. Este material presentó eficiencias de remoción de cuatro iones metálicos presentes en agua, similares o mejores a los reportados para una zeolita natural denominada clinoptilolita.

Los valores de remoción de cada ion metálico de estudio (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+}) fueron los siguientes: Cd^{2+} entre 75% y 99%; para el Pb^{2+} superiores al 97%, para Cu^{2+} entre 46% y 61% y, para el caso del Fe^{2+} entre 39% y 70%.

La capacidad de intercambio iónico del material zeolítico se determinó mediante pruebas de laboratorio con las siguientes condiciones, tiempo de contacto 240 minutos y una concentración inicial de cada ion metálico presente en agua de 205 mg/L. Las mejores condiciones (tiempo de contacto, concentración inicial del ion metálico) para obtener la capacidad de adsorción máxima calculada por el modelo para cada ion metálico fueron las siguientes:

Ion metálico	Tiempo de contacto (min)	Concentración Inicial (mg/L)	Capacidad de Intercambio máxima (meq/g)
Cd^{2+}	240	224.8	1.9
Pb^{2+}	240	414.4	2
Cu^{2+}	240	799.9	5.3
Fe^{2+}	174	699.8	6.1

Estos valores, en comparación con los valores reportados para una zeolita natural tipo clinoptilolita (la más abundante en México) o la zeolita P sintetizada con materiales convencionales, presentaron mejores porcentajes de remoción así como mayores capacidades de intercambio.

En el caso de cada catión metálico individual, el orden de selectividad fue el siguiente: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$; este comportamiento obtenido se debe a las propiedades fisicoquímicas de cada catión ya que de acuerdo a su radio iónico el catión que presenta el mayor radio será el que mejor se intercambia, porque es mayor la interacción entre la superficie de la zeolita y el catión metálico en solución.

Utilizando los modelos de simples y extendidos de Langmuir y Freundlich se evaluó la selectividad de los iones metálicos en mezclas binarias $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, quedando de la siguiente para la mezcla binaria $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, la zeolita tuvo preferencia por el ion Pb^{2+} , y para la mezcla binaria $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ la zeolita mostró preferencia por el ion Fe^{2+} .



Recomendaciones

- Realizar pruebas de intercambio iónico, a nivel en piloto, y utilizando aguas provenientes de descargas industriales.
- Determinar las mejores condiciones del proceso de regeneración de la zeolita evaluada.
- Estimar costos de tratamiento por metro cúbico tratado de aguas provenientes de descargas industriales, utilizando la zeolita P (producida con jales mineros y una comercial), que incluya la regeneración y disposición de residuos generados.

Bibliografía

1. Abdul Wahaba, S., y Jupp, B. (2009). Levels of heavy metals in subtidal sediments in the vicinity of thermal power/desalination plants: a case study. *Desalination* 224 , 261-282.
2. Abo-Farha S.A., Abdel-Aal A.Y., Ashour I.A., Garamon S.E.,(2009), Removal of some heavy metal cations by synthetic resin puroliteC100, *Journal of Hazardous Materials* 169, 190-194.
3. Agarwal, R. (2006). *Panorama general: La situación actual aspectos relativos a la oferta y a la demanda; emisiones de productos*. Suiza: Swiss Confederation,6145-6161.
4. Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M., y Gascón, V. (2009). Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials* 163 , 213-221.
5. Al-Anber, M., y Al-Anber, Z. A. (2008). Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. *Desalination* 225 , 70-81.
6. Alkan, M., Kalay, B., Dogan, M., y Demirbas, O. (2008). Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design. *Journal of hazardous materials* , 867-876.
7. Allen Herbert, S. H. (1983). Ion exchange and hydrolysis of type a zeolite in natural waters. *Water Res. Vol. 17 No.12* , 1871-1879.
8. Álvarez Ayuso E., G.-S. A. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research* 37 , 4855–4862.
9. ANDESAPA. (1994). *Aguas residuales debidas a la fabricación de acumuladores electricos y celdas primarias*. Panamá: Asociacion andina de empresas e instituciones de servicio de agua potable y alcantarillado,17-19.
10. Baerlocher Ch., M. W. (2001). *Atlas of zeolite framework types*. Amsterdam: Elsevier.
11. Barrón Mateo O. (2003). *Intercambio iónico de plomo, zinc, níquel en una toba alterada por zeolitas*. Facultad de Química, UNAM: Tesis de licenciatura en Ingeniería química.
12. Blocher, C., Dorda, J., Mavrov, V., Chmiel, H., Lazaridis, N., y Matis, K. (2003). Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater. *Water Research* 37 , 4018-4026.



13. Bosch, P., y Schifter, I. (2003). *La zeolita. Una piedra que hierve*. México D.F.: Fondo de cultura economica,96-98.
14. Branch, C. (2008). Draft Final Review of Scientific Information on Cadmium. *United Nations Environment Programme* .
15. Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., y Satokawa, S. (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials* , 440-447.
16. Corami, A., Mignardi, S., y Ferrini, V. (2008). Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb +Zn+ Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science* 317 , 402-408.
17. Corma Canos, A., Peña López, M., Rey García, F., y Valencia Valencia, S. (2002). Síntesis de Zeolitas. *Oficina española de patentes y marcas*,69-75.
18. Demirbas, O., Karadag, A., Alkan, M., y Dogan, M. (2008). Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell. *Journal of hazardous materials*,125-134.
19. Dydo Piotr, Marian Turek, Jerzy Ciba, (2005). Boron removal from landfill leachate by means of nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination*, Vol.185, No.1-3, 131-137.
20. El-Kamash A.M., A. Z. (2005). Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium. *Journal of Hazardous Materials*, Vol.127, No.1-3 , 211-220.
21. Environmental Protection Agency, (2000). *Estándares del reglamento Nacional primario de agua potable*. México.
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, 75-78.
23. García, J., y Pérez, P. (2003). *Materiales Zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*,180-186.
24. Gianneto, G. (1991). *Zeolitas. características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: *Inovación tecnológica*, 211-214.
25. Gioco, L., y Maté, C. (2003). Cadmio un tóxico encubierto. *Gestión ambiental* .
26. Halbinger Flores, C. (2004). Evaluación de los procesos de desorción e intercambio iónico para eliminar amoniaco contenido en aguas

- residuales tratadas con fines de recarga artificial de acuíferos. *Tesis de licenciatura en Ingeniería Química*, 12-15.
27. Harris, D. (2001). Análisis Químico Cuantitativo. Estados Unidos: Reverté, 125-127.
28. Héquet, V., Ricou, P., Lecuyer, I., y Le Cloirec, P. (2001). Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash. *Fuel*, Vol.80, No. 6 , 851-856.
29. Hutton, M., Wadge, A., y Milligan, P. (1988). Environmental levels of cadmium and lead in the vicinity of a major refuse incinerator. *Atmospheric Environment* Vol.22 No. 2 , 411-416.
30. Inglezakis, V. J. (2005). The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 281 , 68-79.
31. Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* Vol. 68 , 167-182.
32. K.S. Hui, C. C. (2005). Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, Vol.127, No.1-3 , 89–101.
33. Kang, J.-H., Lee, Y. S., Jin Ki, S., Geun Lee, Y., Min Cha, S., Hwa Cho, K., (2009). Characteristics of wet and dry weather heavy metal discharges in the Yeongsan Watershed, Korea. *Science of the Total Environment* Vol. 407, No.11 , 3482-3493.
34. Karsten Oygard, J., Mage, A., y Gjengedal, E. (2004). Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metal content of the deposited waste and the leachate. *Water Research*, Vol.38, No.12 , 2851-2858.
35. Kavak, D. (2009). Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design. *Journal of Hazardous Materials*, Vol.163, No.1 , 308-314.
36. Kumar Jha, V., Nagae, M., Matsuda, M., y Miyake, M. (2009). Zeolite formation from coal fly ash and heavy metal ion removal characteristics of thus-obtained Zeolite X in multi-metal systems. *Journal of Environmental Management*, Vol.90, No.8 , 2507-2514.
37. Leyva Ramos, R., Mendoza, M. S., y Piña, J. M. (2004). Intercambio iónico de Pb(II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico. *Rev. Soc. Quím. Méx.* , 130-136.



38. Leyva Ramos, R., Sánchez Castillo, M., Hernández Sánchez, M., y Guerrero Coronado, R. (2001). Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. *Revista internacional de Contaminación Ambiental* , 129-136.
39. Mauricio, O. (2010). Optimización del proceso fusión hidrotérmica alcalina para la síntesis de zeolitas producidas con jales de cobre. México.
40. McNeely. (1979). Criterios de calidad de suelos y de aguas o efluentes tratados para uso en riego. 88-96.
41. Meissam, N., Khorasani, M., y Ahmadzadeh, P. (2009). Cyanide uptake from wastewater by modified natrolite zeolite–iron oxyhydroxide. *Journal of Hazardous Materials, Vol. 166, No. 1-3* , 1060-1066.
42. Mendoza, J., Díaz González, E., Angulo Jiménez, C., y Narro y Quesada, E. (2005). Equilibrios de distribución de metales pesados entre una fase acuosa y la superficie de lodos residuales, generados en plantas de tratamiento para aguas negras. *Secretaría de Marina*, 150-165.
43. Molina Domínguez, Alba; Gutierrez, Manuel Alonso; Rojas Chávez, Raúl; Julian Soto, Félix; Cruz Reyes, Marcela;. (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. 12, 7-8.
44. 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.
45. Mondale, K., Carland, R., y Aplan, F. (1995). The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. *Minerals Engineering, Vol. 8, No. 4-5* , 535-548.
46. Monge Amaya, O., Valenzuela García, J. L., Acedo Félix, E., Certucha Barragán, M. T., y Almendáriz Tapia, F. J. (2008). Biosorción de cobre en sistema por lote y continuo con bacterias aerobias inmovilizadas en zeolita natural (clinoptilolita). *Rev. Int. Contam. Ambient.* , 107-115.
47. Natalya Irhaa, E. S. (2009). Mobility of Cd, Pb, Cu, and Cr in some Estonian soil types. *Estonian Journal of Earth Sciences* , 209-214.
48. NMX-AA-051-SCFI-2001. (2001). análisis de agua - determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a la nmx-aa-051-1981).

49. NOM-001-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
50. NOM-052-SEMARNAT-2005. Establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación, y los listados de los residuos peligrosos.
51. NOM-CCA-031-ECOL/1993. (1993). Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urban.
52. Novembre, D., Sabatino, B., Gimeno, D., y Vall, G. (2004). Synthesis of Na-X zeolites from tripolaceous deposits (Crotone, Italy) and volcanic zeolitised rocks (Vico volcano, Italy). *Dipartimento di Scienze della Terra*, 155-168.
53. Olguin, M. (2002). Zeolitas. Características y propiedades. México D.F.
54. OMS, O. M. (2006). Guías para la calidad del agua potable. México.
55. Ouki Sabeha Kesraoui, Mark Kavannagh. (1997). Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal- contaminated effluents. *Waste Management y Research*, Vol. 15, 383-394.
56. Pagnanelli, F., Esposito, A., y Vegli "o, F. (2002). Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems. *Water Research*, Vol.36, No. 16 , 4095-4105.
57. Panday K.K., K., Prasad, G., y Sing, V. (1985). Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, Vol.19, No.7 , 869-873.
58. Pavón, T., Briones, R., y Llangovan, K. (1995). Evaluación del efecto de la temperatura en la remoción de cadmio, cobre, hierro, níquel, plomo y zinc del agua utilizando zeolita natural tipo clinoptilolita. Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 251-258.
59. Pérez-Marín A.B., Ballester A., González F., Blázquez M.L., Muñoz J.A., Sáez J., Meseguer Zapata V. (2008). Study of cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method. *Bioresource Technology*, Vol. 99, 8101-8106.
60. Petrus, R., y Warcho, J. K. (2005). Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems. *Water Research*, Vol.39, No.5 , 819-830.



61. Piña, A. L. (2009). Remoción de Cu (II) presente en agua aplicando escorias de cobre. México,56-58.
62. Pitcher, S., Slade, R., y Ward, N. (2004). Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *Science of The Total Environment*, Vol.334 , 161-166.
63. Qiu Wei, Zheng Ying. (2008). Removal of lead, copper, nickel, cobalt and zinc from water by a cancrinite - type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering journal*. Vol. 145, 483-488.
64. Ramos, K. (2008). Tratamiento de desechos líquidos tóxicos de una industria de recubrimiento metálico por precipitación e intercambio iónico.
65. (2006). RETC, Registro de Emisiones y Transferencias de Contaminantes. México D.F.
66. Reyes Toriz, E. D., Cerino Cordova, F. d., y Suárez Herrera, M. A. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingeniería Química*,59-64.
67. Ríos, C., Williams, C., y Fullen, M. (2009). Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite from two different methods. *Appliet Clay Science*, Vol.42, No.3 , 446-454.
68. Rodríguez Fuentes, G., y Rodríguez Iznaga, I. (1997). Eliminación de metales toxicos mediante zeolitas naturales. *Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas*,1-9.
69. Rodríguez Fuentes, G., Ávila García, P., Rodríguez Iznaga, I., Gener Batista, M., Concepción, B., Rebollar Barceló, M., y otros. (2006). Nuevos materiales zeolíticos para la adsorción de cromo (iii) y (vi) de residuales industriales. *Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, Habana, Cuba*,401-411.
70. Romero, F. A., Armienta, M., y Villaseñor, L. (2006). Evaluación de la peligrosidad potencial de jales mineros. *Geología y Geofísica Ambiental UNAM*,1-11.
71. Rosales Hoz, L., Cundy, A., y Bahena Manjarrez, J. (2003). Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcos estuary, Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol.58, No.1 , 117-126.

72. Ruiz López, V. (2009). Remoción de Cadmio y Zinc de aguas residuales de una industria minera mediante reactores biológicos que simulan un humedal artificial. México, 54-56.
73. Ruhtven Douglas M., (1984), Principles of adsorption and adsorption processes, *A wiley-Interscience publication*. New York.
74. Shahzad Baig, K., Doan, H., y Wu, J. (2009). Multicomponent isotherms for biosorption of Ni²⁺ and Zn²⁺. *Desalination, Vol.249, No.1* , 429-439.
75. Sheng H. Lin, S. L. (2000). Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process . *Journal of hazardous materials* , 139-153.
76. Somerset, V., Petrik, L., y White R.A., K. ,. (2007). The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. *Department of Chemistry*, 131-145.
77. Soto, E., Miranda, R., Sosa, C., y Loredo, J. (2006). Optimización del Proceso de Remoción de Metales Pesados de Agua Residual de la Industria Galvánica por Precipitación Química. *Información Tecnológica* , 33.
78. Su-Hsia, L., y Ruey-Shin, J. (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials, Vol.92, No.3* , 315-326.
79. Thair, F. (2004). Removal of Fe(II) from the wastewater of a galvanized pipe manufacturing industry by adsorption onto bentonite clay. *Environmental Protection Agency* , Pakistán.
80. Thelma B. Pavón, E. C. (2000). Remoción de níquel cadmio y zinc del agua utilizando clinoptilolita heulandita. *Ciencia Ergo Sum* , 251-258.
81. Vaca Mier, M. (1999). Remoción de metales y fenol con zeolita tipo clinoptilolita y establecimiento de series de copetencia. México.
82. Vaca Mier, M., López Callejas, R., y Jimenez Cisneros, B. J. (2001). Heavy metal removal with mexican clinoptilolite:: multi-component ionic exchange. *Water Research, Vol. 35, No. 2* , 373-378.
83. Valdés, H., Romeroa, J., Sanchez, J., y Bocquet, S. (2009). Characterization of chemical kinetics in membrane-based liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) from aqueous solutions. *Engineering Journal, Vol.151, No.1* , 333-341.



-
84. Van bekkum, H., Flanigen, E., y Jasen, J. (1991). Introduction to Zeolite Science and Practice. Elsevier.
 85. Wang, S., y Pengb, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, Vol.156, No.1 , 11-24.
 86. Zhao, X., H. oll, W. H., y Yun, G. (2002). Elimination of cadmium trace contaminations from drinking water. *Water Research*, Vol.36, No.4 , 851-858.

ANEXOS

Anexo I

Propiedades de los metales

- **Cadmio**

El cadmio es un elemento químico que se encuentra presente naturalmente en la corteza terrestre, generalmente en forma de mineral, combinado con otros elementos tales como, oxígeno (CdO), cloro (CdCl_2), o azufre (CdSO_4) (Instituto Nacional de Ecología, 2004).

La presencia de Cd^{2+} en agua se debe principalmente a procesos geológicos y antropogénicos. Dentro de los primeros se engloban procesos de erosión de rocas, la lixiviación y los fenómenos volcánicos en el fondo marino (Ruiz, 2009). Por otro lado, los aportes de origen antropogénico son provocados la generación de residuos en procesos desarrollados en la minería y en la industria como la galvanotecnia. A continuación se presentan algunas fuentes de contaminación de aguas por Cd^{2+} :

- Durante la producción de otros metales como el zinc, plomo y cobre (Jarup, 2003).
- Galvanotecnia, donde se utiliza como catalizador (hidrogenación y síntesis de metano), en la fabricación de esmaltes.
- Fabricación de electrodos negativos de baterías de Ni-Cd.
- Fotografía, tintorería y absorbente de H_2S : se usa CdCl_2 .
- Como pigmento amarillo, en pinturas y vidrio: se usa CdS .
- Se emplea en la mejora de la estabilidad de los materiales de PVC frente a la luz y los agentes atmosféricos: se usa estearato de cadmio.
- Silicatos y boratos de cadmio presentan fosforescencia y fluorescencia, y se usan como componentes de las sustancias fosforescentes de televisores blanco y negro y activadores para producir color azul y verde de tubos de TV color.
- Para el recubrimiento de cobre, hierro y acero por sus propiedades anticorrosivas. En aleaciones con cobre, níquel, oro, plata, bismuto y aluminio forma compuestos de fácil fusión.
- Soldadura de cañerías.
- Quema de combustibles fósiles, como el carbón o el petróleo, y la incineración de los residuos sólidos municipales.
- En los fertilizantes de fosfatos o en los excrementos de animales aplicados al cultivo de alimentos (Katuska, 2008).

Enseguida se muestra la Tabla I.1 en el cual se puede observar el porcentaje de cadmio que se utiliza en algunas industrias antes mencionadas (US, Environmental Protection Agency, 1995).

Tabla I.1 Porcentaje utilizado de cadmio en la industria en Estados Unidos (1995).

Industria	Porcentaje (%)
Recubrimiento y Revestimiento	20
Baterías	45
Pigmentos	16
Productos plásticos y Sintéticos (estabilizadores)	12
Aleaciones y otros usos	7

Cuando el agua contaminada con Cd^{2+} alcanza los cuerpos de agua aledaños, pueden ocurrir daños a los ecosistemas presentes, ocasionando la muerte de flora y fauna, además de la contaminación de los recursos hídricos, los cuales pueden ser dañinos para el consumo humano o bien para los propósitos agrícolas (Ruiz, 2009).

Otro problema que se ha encontrado es que el Cd^{2+} puede ser fácilmente absorbido por los animales marinos, y ya que éstos entran directamente en la cadena alimenticia humana, presentan así un alto riesgo de salud (Lin *et al.*, 2000; Chemicals Branch, 2008).

Debido a lo ya mencionado este metal es considerado como una de los mayores agentes tóxicos ya que presenta características peligrosas para el hombre y el medio ambiente ya que es bioacumulable y persistente en el medio ambiente, por lo que puede ocasionar problemas de salud como problemas gastrointestinales, afectando de manera importante al hígado y al riñón (Gieco, 2003; Ruiz, 2009).

- **Plomo**

El plomo es un metal que se presenta en forma natural en pequeñas cantidades en la corteza terrestre, se puede presentar debido a los procesos geológicos que pueden ser la erosión de rocas, la lixiviación y los fenómenos volcánicos en el fondo marino (Ruiz, 2009). O bien de procesos de origen antropogénico: quema de combustibles fósiles, explotación minera, producción de materiales industriales, operaciones de minería, producción de metales no ferrosos, producción de hierro y acero, combustión de carbón, combustión de la gasolina, incineración de residuos sólidos municipales; fabricación de fertilizantes, pinturas, acumuladores, baterías, en la elaboración de pieza de alfarería con esmaltado a base de sales de plomo, en pirotecnia, en la coloración de vidrios, en la elaboración de plaguicidas (Hutton *et al.*, 1989). También se emplea en la fabricación de municiones, recubrimientos de cables, recubrimientos de tanques, soldaduras y aleaciones (Vaca, 1999).

Este metal es muy tóxico y acumulable por los organismos que lo absorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias, al



ser ingeridos por alguno de sus eslabones y pueden llegar al hombre en el agua y alimentos contaminados por los compuestos de Pb^{2+} (Chemicals Branch, 2008).

De acuerdo a estudios realizados, se ha encontrado que provocan daño a la salud tales como daños en los riñones y el sistema inmunológico; causa anemia; afecta el sistema nervioso; causa ceguera y amnesia (Vaca, 1999; EPA, 2000). Específicamente, en bebés y niños puede ocasionar retardo en desarrollo físico o mental, déficit de atención y de capacidad de aprendizaje.

- **Cobre**

El cobre es un metal que se encuentra naturalmente en el ambiente en forma de minerales formando rocas volcánicas básicas, como el basalto; y en el suelo, en depósitos de sulfuros. La presencia de este metal en agua se debe a los procesos de origen geológico, como la erosión de depósitos naturales (EPA, 2000), y a procesos de origen antropogénico.

Este metal es muy utilizado debido a las propiedades que posee: es un buen conductor de electricidad, presenta una buena resistencia a la corrosión, muy buena ductilidad lo que permite transformarlo en alambres. Debido a lo anterior es usado en aplicaciones comerciales tales como en la fabricación de tuberías, válvulas y accesorios de fontanería; en la formación de revestimientos y aleaciones como bronce (cobre- estaño) y latón (cobre-cinc) (OMS, 2006); en industria del cableado eléctrico, utensilios de cocina, y también es utilizado en la fabricación de insecticidas, fertilizantes, colorantes y en el refinamiento del petróleo (McNeely *et al.*, (1979); Piña, (2009)).

Este es un elemento esencial para plantas animales e incluso para los seres humanos sin embargo, si se presenta en grandes cantidades, puede ser tóxico si se encuentra en grandes cantidades (mayores a 4mg/L), provocando daños a la salud (Piña, 2009). A corto plazo ocasionan molestias gastrointestinales y a largo plazo puede ocasionar lesiones graves en el sistema nervioso central e incluso daño permanente, anemia hemolítica, anormalidades neurológicas, lesiones hepáticas o renales y opacidad de la córnea (Mauricio, 2010; EPA, 2000).

- **Hierro**

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre. Este metal puede encontrarse en el agua debido a los procesos de origen geológico como la erosión de rocas y suelos. Por otra parte a los procesos de origen antropogénico debido a que este metal es ampliamente utilizado en la industria, por ejemplo, en la fabricación de tuberías galvanizadas (Thair, 2004). Uno de los principales problemas ocasionados por la presencia de hierro en agua en concentraciones elevadas, es la coloración rojiza y el sabor metálico que imparte, manchando productos como el papel, el cuero y la ropa.

Sin embargo, existen las necesidades diarias mínimas de este elemento en la alimentación. Estas necesidades varían en función de la edad, el sexo, el estado físico y la biodisponibilidad del hierro, y oscilan entre 10 y 50 mg/día (OMS, 2006), pero si se consume más de lo debido este resulta ser dañino para la salud. Otros de los problemas que pueden ocurrir es provocar alteraciones o daños a los ecosistemas, ocasionando la muerte de flora y fauna, además de la contaminación de recursos hídricos, ya que pueden tomarse daños para el consumo humano o los propósitos agrícolas (Ruiz, 2009).

Anexo II

Resultados de las capacidades de intercambio

En este apartado se encuentran los resultados de cada ion metálico así como los resultados de remoción de las mezclas binarias Cd^{2+} - Pb^{2+} con el material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L), con su capacidad de intercambio (meq/g) y su concentración residual respectivamente.

En resumen se presenta la Tabla II.1 que contiene la variación de las capacidades de intercambio en meq/g de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} con respecto al tiempo, calculados con los modelos matemáticos obtenidos del análisis estadístico de cada uno de ellos, estableciendo una concentración inicial igual para cada uno de ellos, de 205 mg/L.

Tabla II.1 Capacidad de intercambio de iones metálicos

t (Real)	CI Cd^{2+} (meq/g)	CI Pb^{2+} (meq/g)	CI Cu^{2+} (meq/g)	CI Fe^{2+} (meq/g)
10	1.39	0.99	1.46	0.13
20	1.42	0.99	1.44	0.28
30	1.44	0.99	1.42	0.43
40	1.47	0.99	1.41	0.57
50	1.50	0.99	1.40	0.70
60	1.52	0.99	1.39	0.83
70	1.54	0.99	1.38	0.94
80	1.57	0.99	1.38	1.05
90	1.59	0.99	1.39	1.15
100	1.61	0.99	1.39	1.23
110	1.63	0.99	1.40	1.31
120	1.65	0.99	1.42	1.39
130	1.67	0.99	1.44	1.45
140	1.69	0.99	1.46	1.50
150	1.70	0.99	1.48	1.55
160	1.72	0.99	1.51	1.58
170	1.74	0.99	1.55	1.61
180	1.75	0.99	1.58	1.63
190	1.77	0.99	1.63	1.64
200	1.78	0.99	1.67	1.65
210	1.79	0.98	1.72	1.64
220	1.81	0.98	1.77	1.62
230	1.82	0.98	1.83	1.60
240	1.83	0.98	1.88	1.57

Mezcla Cd²⁺ - Pb²⁺

En la Tabla II.2 se encuentran las combinaciones de tiempo de contacto y concentración inicial de cada ion metálico presente, también se presentan los resultados de capacidad de intercambio (meq/g), así como su respectiva concentración residual.

Tabla II.2 Combinaciones y resultados de remoción de la mezcla Cd²⁺ - Pb²⁺ con el material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico.

Exp.	Tiempo (min)	Concentración inicial Cd ²⁺ (mg/L)	Concentración inicial Pb ²⁺ (mg/L)	Capacidad de intercambio Cd ²⁺ (meq/g)	Capacidad de intercambio Pb ²⁺ (meq/g)	Concentración residual Cd ²⁺ (mg/L)	Concentración residual Pb ²⁺ (mg/L)
1	125	75.6	3	0.59	0.01	3.18	0.53
2	193	31.36	53.07	0.26	0.25	0.13	2.06
3	125	1.2	126.5	0.01	0.61	0.02	0.49
4	193	31.36	199.93	0.25	0.96	0.33	0.56
5	240	75.6	126.5	0.58	0.60	4.94	2.88
6	125	150	126.5	0.89	0.58	41.48	5.76
7	193	119.84	199.93	0.81	0.96	20.48	0.38
8	56	119.84	199.93	0.59	0.96	47.03	0.38
9	56	31.36	199.93	0.25	0.96	0.24	0.28
10	10	75.6	126.5	0.49	0.60	15.51	1.75
11	56	119.84	53.07	0.88	0.25	12.49	2.01
12	193	119.84	53.07	0.81	0.25	20.25	2.01
13	125	75.6	250	0.58	1.17	4.88	7.47
14	125	75.6	126.5	0.54	0.60	9.01	1.75
15	125	75.6	126.5	0.58	0.60	4.65	1.75
16	56	31.36	53.07	0.26	0.25	0.10	1.42
17	125	75.6	3	0.59	0.01	3.39	0.30
18	193	31.36	53.07	0.25	0.25	0.15	1.29
19	125	1.2	126.5	0.01	0.61	0.02	0.25
20	193	31.36	199.93	0.25	0.96	0.25	0.40
21	240	75.6	126.5	0.56	0.59	7.08	3.83
22	125	150	126.5	0.81	0.58	51.18	6.03
23	193	119.84	199.93	0.90	0.96	9.71	0.38
24	56	119.84	199.93	0.56	0.96	50.97	0.68
25	56	31.36	199.93	0.25	0.96	0.36	0.58
26	10	75.6	126.5	0.45	0.60	20.55	3.05
27	56	119.84	53.07	0.87	0.24	12.82	2.81
28	193	119.84	53.07	0.87	0.25	13.51	2.11
29	125	75.6	250	0.49	1.16	15.29	10.48
30	125	75.6	126.5	0.56	0.60	6.98	2.96
31	125	75.6	126.5	0.54	0.60	8.91	1.75
32	56	31.36	53.07	0.25	0.25	0.27	1.29

En la Tabla II.2 se puede observar que algunas concentraciones residuales de cadmio y plomo son menores y de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (tabla 1.2), los experimentos en los cuales se alcanzan concentraciones permitidas de cadmio, (menores a 0.2 mg/L) son los experimentos 2, 3, 16, 18 y 19, y para el plomo (concentraciones permitidas de 0.5 mg/L)son los experimentos 7, 8, 17, 19, 20 y 23.

La siguiente Figura nos muestra el porcentaje de remoción de cada experimento realizado para ambos iones metálicos en mezcla. En esta grafica se puede observar que se remueve mejor el ion Pb^{2+} ya que se observan mayores porcentajes de remoción.

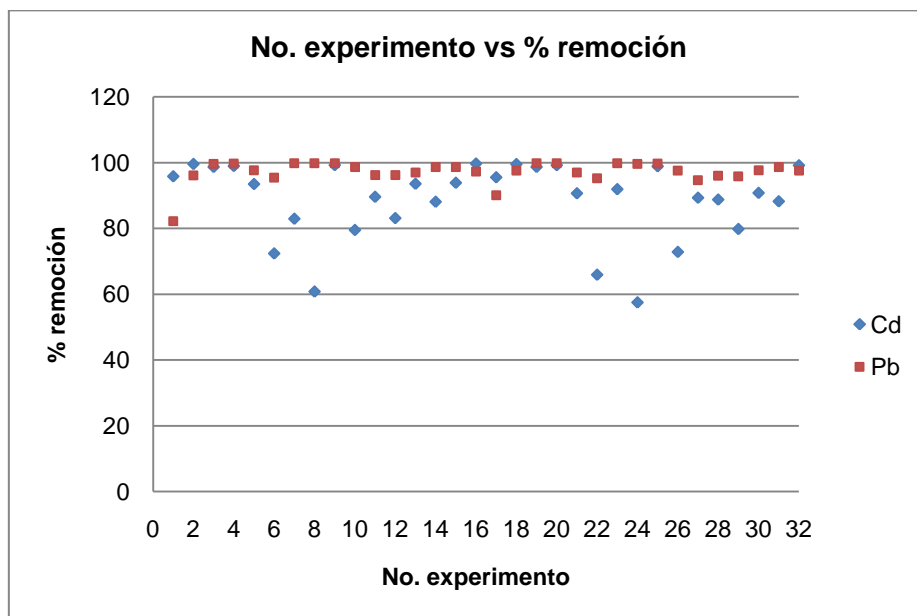


Figura II.1 Gráfica de remoción de cadmio-plomo vs No. de experimento.

Mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+}

En la Tabla II.3 se encuentran las combinaciones de tiempo de contacto y concentración inicial de cada ion metálico presente, también se presentan los resultados de capacidad de intercambio (meq/g), así como su respectiva concentración residual. Así mismo, en la Tabla II.3 se puede observar que las concentraciones residuales del cobre son menores y de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (Tabla 1.2), los experimentos en los cuales se alcanzan concentraciones permitidas, menores a 4 mg/L para descargar en embalses naturales y artificiales o aguas costeras son los experimentos 1, 2, 3, 11, 16,17, 18, 27 y 28.

Tabla II.3 Combinaciones y resultados de remoción de la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} con el material zeolítico (zeolita P 94%, 2 g/L) para cada experimento de intercambio iónico

Exp.	Tiempo (min)	Concentración Fe^{2+} (mg/L)	Concentración Cu^{2+} (mg/L)	Capacidad de intercambio Fe^{2+} (meq/g)	Capacidad de intercambio Cu^{2+} (meq/g)	Concentración residual Fe^{2+} (mg/L)	Concentración residual Cu^{2+} (mg/L)
1	125	646.09	5.57	0.95	0.06	592.85	2.05
2	193	263.96	38.19	1.57	0.58	176.46	1.30
3	125	3.43	86.04	0.05	1.33	0.45	1.78
4	193	263.96	133.88	3.29	1.76	80.51	22.09
5	240	646.09	86.04	4.41	1.10	400.06	16.43
6	125	1288.75	86.04	2.33	0.90	1158.59	28.68
7	193	1028.22	133.88	2.56	1.17	885.40	59.62
8	56	1028.22	133.88	3.41	1.42	837.79	43.93
9	56	263.96	133.88	1.96	1.66	154.42	28.60
10	10	646.09	86.04	0.45	0.99	620.83	23.20
11	56	1028.22	38.19	8.85	0.58	534.26	1.62
12	193	1028.22	38.19	7.92	0.50	585.88	6.34
13	125	646.09	166.5	3.87	1.88	430.17	47.12
14	125	646.09	86.04	3.83	1.14	432.23	13.53
15	125	646.09	86.04	3.13	1.10	471.32	16.43
16	56	263.96	38.19	1.93	0.58	156.05	1.30
17	125	646.09	5.57	1.72	0.03	549.82	3.81
18	193	263.96	38.19	2.35	0.58	132.72	1.52
19	125	3.43	86.04	0.05	1.15	0.46	13.10
20	193	263.96	133.88	2.39	1.64	130.66	29.90
21	240	646.09	86.04	3.54	0.94	448.39	26.10
22	125	1288.75	86.04	4.90	0.94	1015.41	26.29
23	193	1028.22	133.88	0.68	1.30	990.18	51.25
24	56	1028.22	133.88	2.05	1.37	913.98	47.07
25	56	263.96	133.88	2.15	1.72	143.86	24.70
26	10	646.09	86.04	0.29	1.20	630.00	9.67
27	56	1028.22	38.19	8.74	0.57	539.92	2.07
28	193	1028.22	38.19	8.95	0.59	528.51	0.72
29	125	646.09	166.5	3.99	1.53	423.45	69.11
30	125	646.09	86.04	1.85	1.14	542.65	13.53
31	125	646.09	86.04	3.91	1.07	427.65	18.37
32	56	263.96	38.19	2.51	0.26	123.96	21.70

La siguiente Figura nos muestra el porcentaje de remoción de cada experimento realizado para ambos iones metálicos en mezcla. En esta grafica se puede observar que se remueve mejor el ion Cu^{2+} ya que se observan mayores porcentajes de remoción.

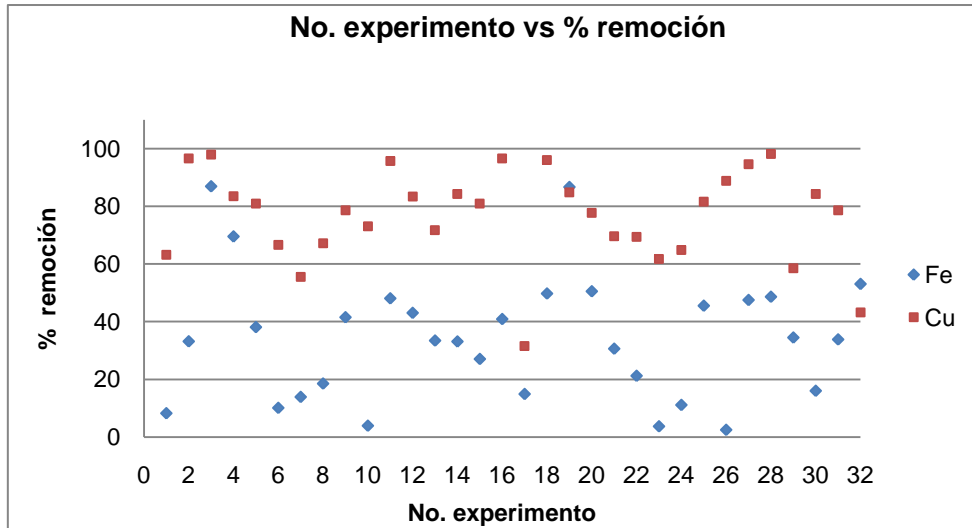


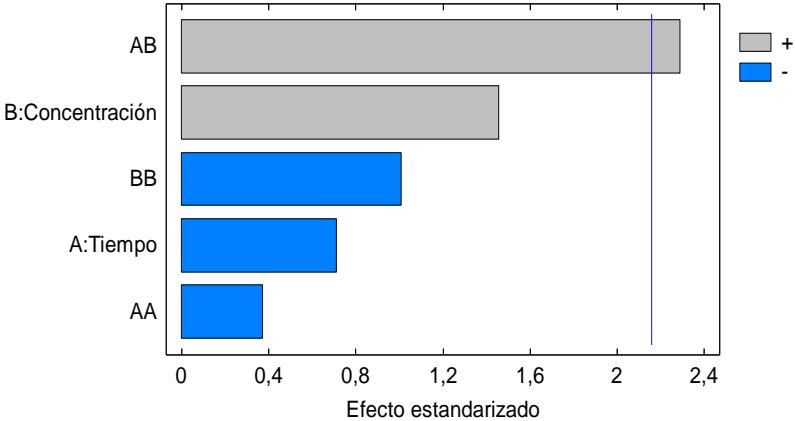
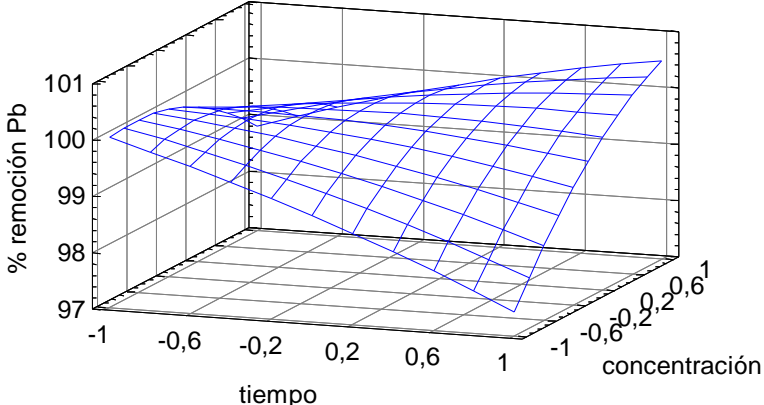
Figura II.2 Gráfica de porcentaje de remoción de cobre-hierro vs No. de experimento.

Anexo III

Análisis de resultados realizado en porcentaje de remoción.

A continuación se presenta el análisis estadístico de los resultados de las pruebas de remoción de metales con la zeolita sintetizada con jales de cobre realizado en porcentaje de remoción. El análisis se realizó para los experimentos de remoción de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{2+} , enseguida se presenta en la Tabla III.1 los datos obtenidos que contiene la gráfica de Pareto, la superficie de respuesta, el modelo matemático calculado para el porcentaje de remoción y las condiciones para las cuales se obtuvo el mayor porcentaje de remoción.

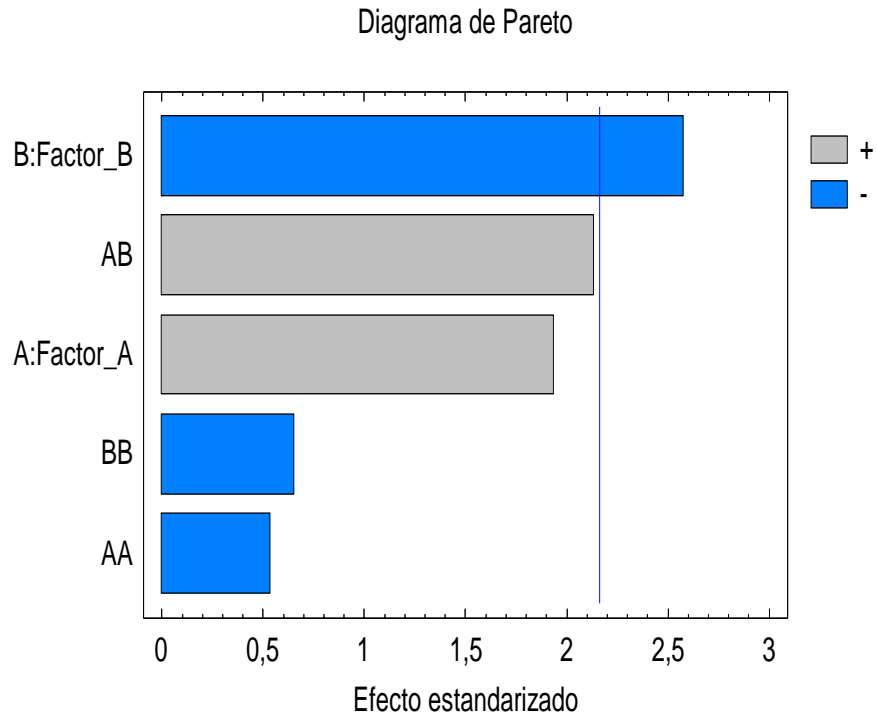
Tabla III.1 Información obtenida del análisis estadístico para la remoción de metales

Metal	Información obtenida a partir del análisis estadístico
Pb^{2+}	<p data-bbox="608 824 1098 857">Gráfica de Pareto para % remoción de Pb^{2+}</p> <p data-bbox="810 875 1002 902">Diagrama de Pareto</p> 
	<p data-bbox="491 1417 1114 1444">Superficie de respuesta estimada para % remoción Pb</p> 
	<p data-bbox="531 1877 1169 1906">Modelo matemático calculado para % remoción de Pb^{2+}</p>
	<p data-bbox="336 1910 1345 1939">% Remoción Pb^{2+} = 99.79 - 0.23A + 0.47B - 0.16A² + 1.05AB - 0.43B² Ecuación III.1</p> <p data-bbox="387 1939 1294 1962">Condiciones para las cuales se obtiene el mayor porcentaje de remoción de Pb^{2+}</p>



Concentración inicial de Pb²⁺: 305.81 mg/L; tiempo de contacto: 142.2 minutos.
Porcentaje de remoción máximo estimado: 99.84%

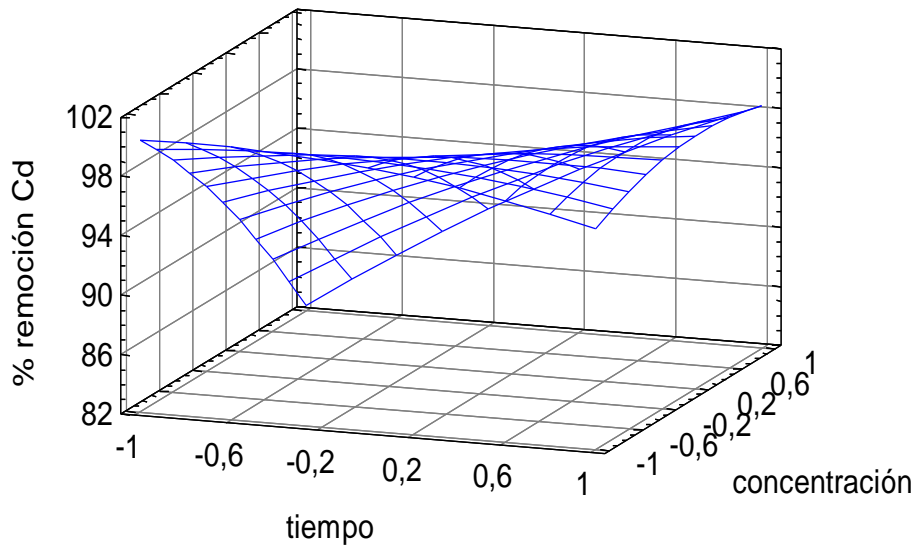
Gráfica de Pareto para % remoción de Cd²⁺



Superficie de respuesta estimada para % remoción Cd

Cd²⁺

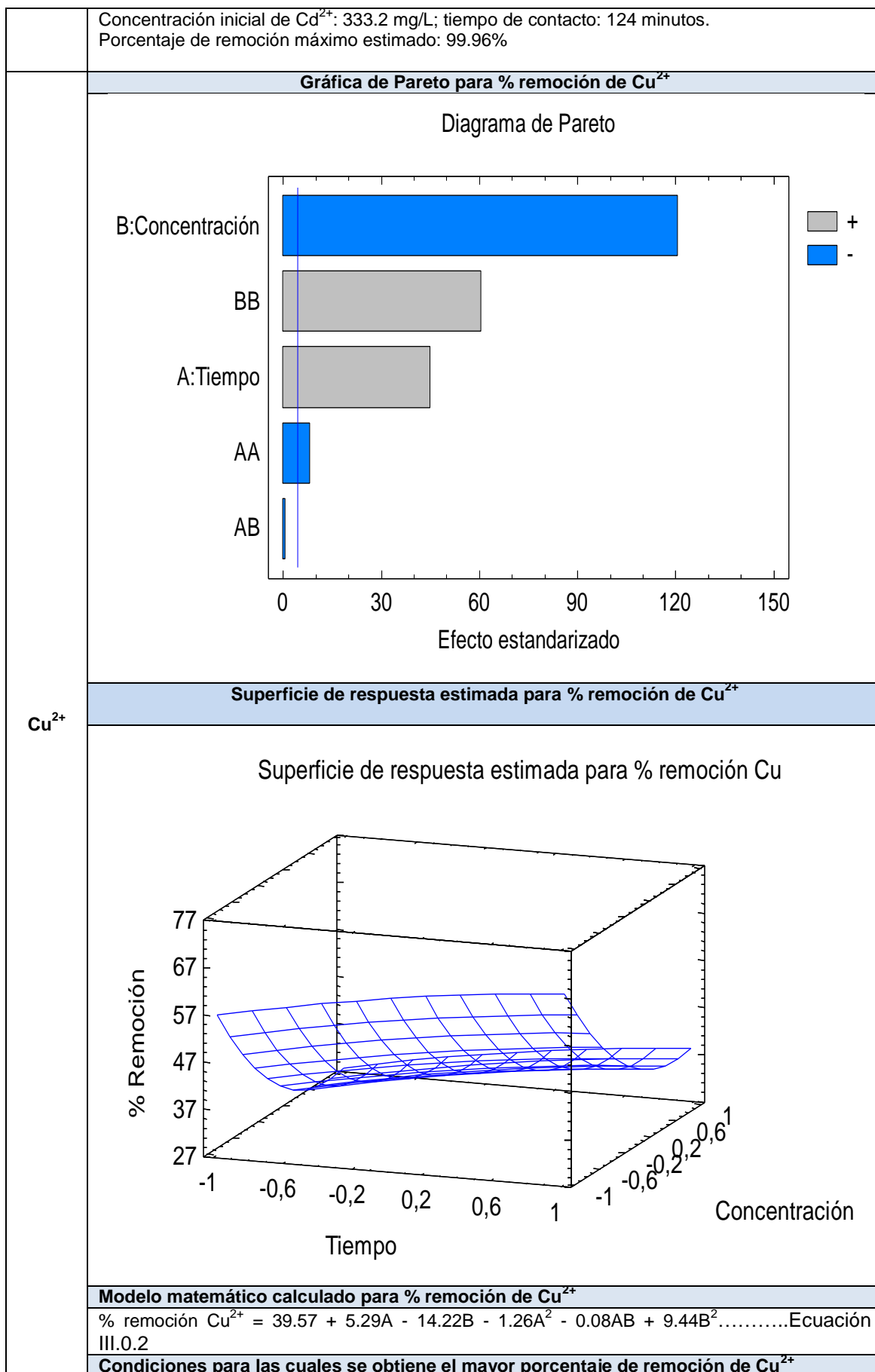
Superficie de respuesta estimada para % remoción Cd



Modelo matemático calculado para % remoción de Cd²⁺

% Remoción Cd²⁺ = 96.95+ 3.11A – 4.13B – 1.14A² + 4.84AB – 1.38B²..... Ecuación III.0.1

Condiciones para las cuales se obtiene el mayor porcentaje de remoción de Cd²⁺





	<p>Concentración inicial de Cu^{2+}: 30 mg/L; tiempo de contacto: 240 minutos. Porcentaje de remoción máximo estimado: 83.72%</p>																		
	<p align="center">Gráfica de Pareto para % remoción de Fe^{2+}</p> <p align="center">Diagrama de Pareto</p> <table border="1"> <caption>Data for Pareto Chart</caption> <thead> <tr> <th>Effect</th> <th>Standardized Effect</th> <th>Sign</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>BB</td> <td>~10.5</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>A:Tiempo</td> <td>~7.5</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>B:Concentración</td> <td>~7.2</td> <td>+</td> </tr> <tr> <td>AA</td> <td>~3.5</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>AB</td> <td>~3.0</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>	Effect	Standardized Effect	Sign	BB	~10.5	+	A:Tiempo	~7.5	+	B:Concentración	~7.2	+	AA	~3.5	-	AB	~3.0	-
Effect	Standardized Effect	Sign																	
BB	~10.5	+																	
A:Tiempo	~7.5	+																	
B:Concentración	~7.2	+																	
AA	~3.5	-																	
AB	~3.0	-																	
	<p align="center">Superficie de respuesta estimada para % remoción Fe</p>																		
Fe^{2+}	<p align="center">Superficie de respuesta estimada para % remoción Fe</p>																		
	<p>Modelo matemático calculado para % remoción de Fe^{2+}</p> <p>% remoción Fe^{2+} = $36.55 + 6.20A - 5.95B - 3.87A^2 - 3.61AB + 11.35B^2$..... Ecuación III.0.3</p>																		
	<p>Condiciones para las cuales se obtiene el mayor porcentaje de remoción de Fe^{2+}</p> <p>Concentración inicial de Cd^{2+}: 180 mg/L; tiempo de contacto: 240 minutos. Porcentaje de remoción máximo estimado: 75.93%</p>																		

➤ Mezcla Cd^{2+} - Pb^{2+}

En seguida se presenta el análisis de los resultados de remoción de Cd^{2+} , primeramente se muestra el diagrama de Pareto, donde se puede apreciar los factores de mayor influencia en el valor del porcentaje de remoción.

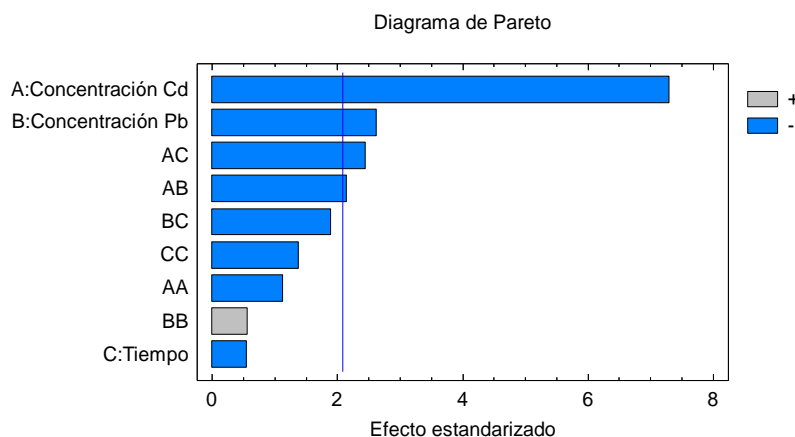


Figura III.1 Diagrama de Pareto para el cadmio.

A partir de estos datos, se calcularon las condiciones para las cuales se tendría el mayor porcentaje (99.0) de remoción de Cd^{2+} , siendo las siguientes:

Tabla III.2 Condiciones óptimas para el Cd^{2+}

Factor experimental	Valor óptimo codificado	Valor óptimo decodificado
Concentración inicial de Cd^{2+} (mg/L)	-0.96	32.77
Concentración inicial de Pb^{2+} (mg/L)	0.17	139.03
Tiempo de contacto (min)	0.27	144

Modelo matemático para poder estimar los valores óptimos de concentración inicial y tiempo de contacto.

Ecuación para el porcentaje de remoción de Cd^{2+} :

$$\% \text{ remoción } Cd^{2+} = 91.12 - 9.14A - 3.27B - 0.68C - 1.71A^2 - 3.5AB - 3.99AC + 0.85B^2 - 3.10BC - 2.10C^2 \dots \dots \dots \text{Ecuación III.5}$$

Donde:

A-concentración inicial de Cd^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)

B- concentración inicial de Pb^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)

C-tiempo de contacto (valores codificados de -1.68 a 1.68)

Para el porcentaje de remoción de Pb^{2+} se presenta el diagrama de Pareto, donde se pueden apreciar los factores de mayor influencia en el valor del porcentaje de remoción para Pb^{2+} .

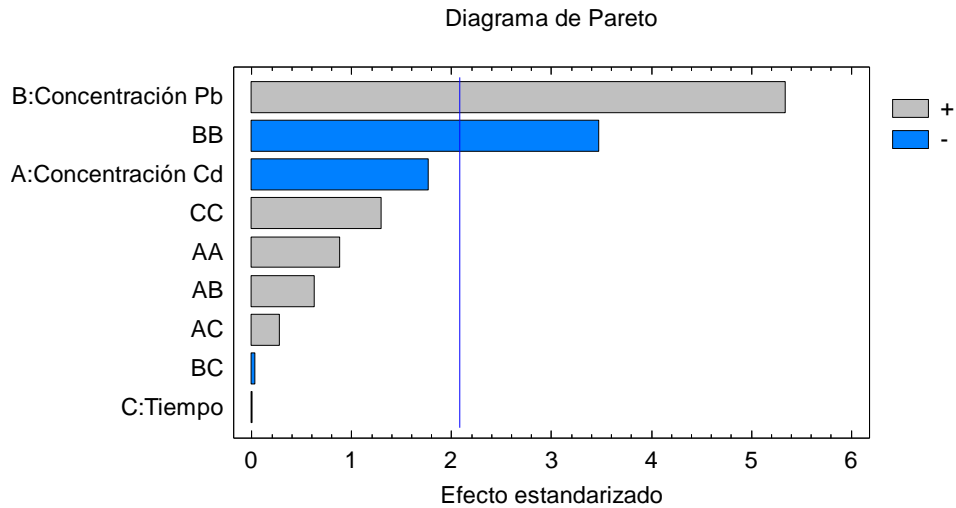


Figura III.2 Diagrama de Pareto para plomo

A partir de estos datos, se calcularon las condiciones para las cuales se tendría el mayor porcentaje de remoción (99 %), las cuales son las siguientes:

Tabla III.3 Condiciones óptimas para el Pb^{2+}

Factor experimental	Valor óptimo codificado	Valor óptimo decodificado
Concentración inicial de Cd^{2+} (mg/L)	-0.66	46.29
Concentración inicial de Pb^{2+} (mg/L)	0.50	163.78
Tiempo de contacto (min)	0.27	143

Modelo matemático para poder obtener los valores óptimos de concentración inicial de Pb^{2+} y tiempo de contacto.

Ecuación para el Pb^{2+} :

$$\% \text{ remoción } Pb^{2+} = 97.72 - 0.73A + 2.23B + 0.001C + 0.44A^2 + 0.34AB + 0.15AC - 1.76B^2 - 0.019BC + 0.66C^2 \dots \dots \text{Ecuación III.6}$$

Donde:

A-concentración inicial de Cd^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)

B- concentración inicial de Pb^{2+} (valores codificados de -1.68 a 1.68)

C-tiempo de contacto (valores codificados de -1.68 a 1.68)

De acuerdo al análisis multivariable realizado, donde se propone como variables de respuesta la remoción de Cd^{2+} y Pb^{2+} , se obtuvieron los siguientes resultados. Los mayores porcentajes de remoción para el caso de Cd^{2+} y Pb^{2+} fueron de 78% y 91%, respectivamente, con las siguientes condiciones experimentales (tabla III.4):

Tabla III.4 Condiciones óptimas de la mezcla Pb^{2+} - Cd^{2+} para los mayores porcentajes de remoción para ambos metales.

Factor experimental	Valor óptimo codificado	Valor óptimo decodificado
Concentración inicial de Cd^{2+} (mg/L)	1.68	149.75
Concentración inicial de Pb^{2+} (mg/L)	-1.59	9.40
Tiempo de contacto (min)	1.65	238

Por último, se presenta la gráfica de superficie de respuesta.

Superficie de respuesta estimada para la mezcla Cd-Pb
Tiempo=0,0

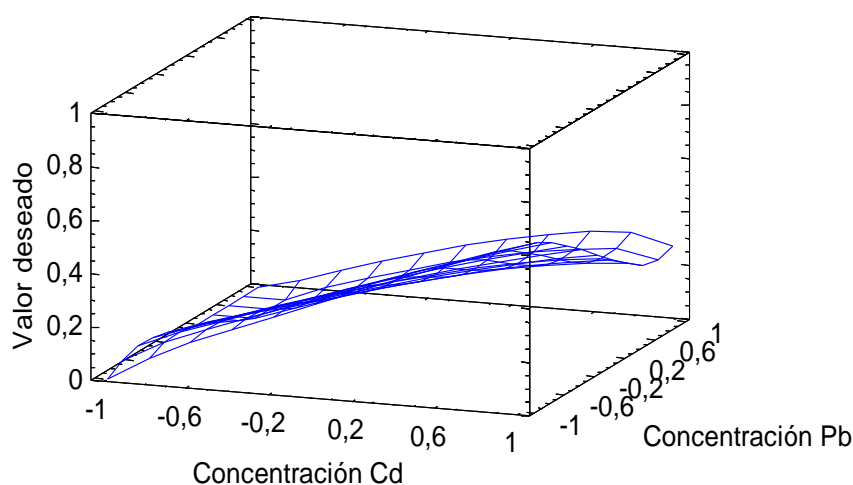


Figura III.3 Superficie estimada de respuesta de meq/g intercambiados para la mezcla cadmio-plomo utilizando un material zeolítico (zeolita P, 94% en peso) preparado con jales de un complejo minero de cobre.

En la Figura III.3 se puede observar el comportamiento del porcentaje de remoción para la mezcla Cd^{2+} - Pb^{2+} . Los mayores porcentajes de remoción fueron obtenidos para el Pb^{2+} , obteniendo valores superiores al 90%. Para el caso de Cd^{2+} los porcentajes de remoción se encuentran en un intervalo menor, entre 60 y 95%.

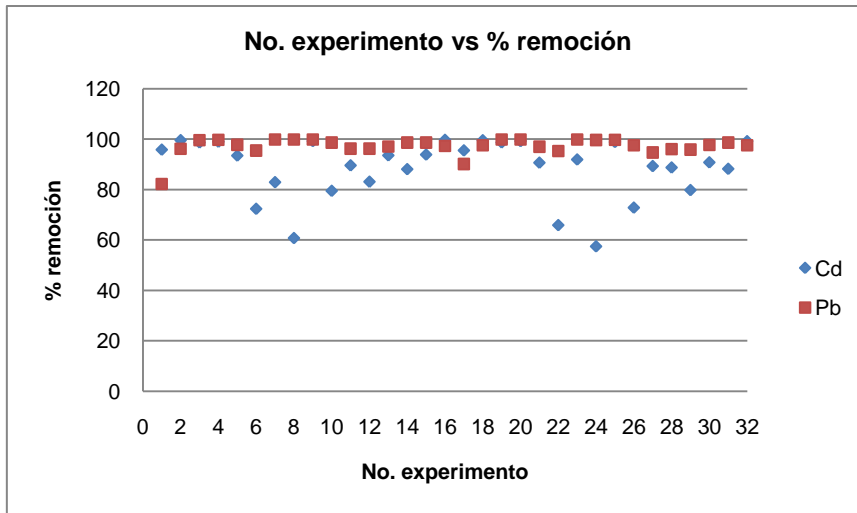


Figura III.4 Gráfica de remoción de cadmio-plomo vs No. de experimento

➤ Mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+}

Para el caso de la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} en seguida se presenta el análisis para cobre así como su diagrama de Pareto, donde se pueden apreciar los factores de mayor influencia en el valor del porcentaje de remoción.

Diagrama de Pareto

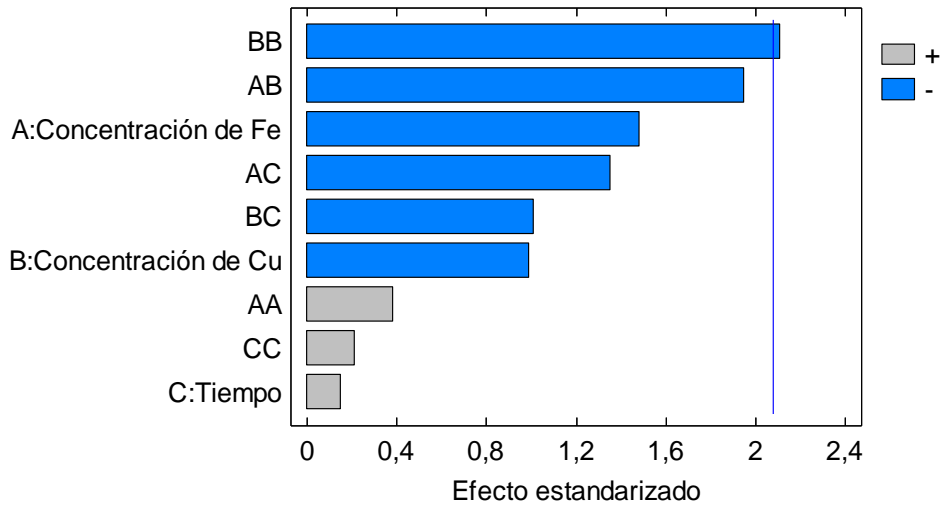


Figura III.5 Diagrama de Pareto para el cobre.

En seguida se presenta la tabla con las condiciones para las cuales se tendría el mayor porcentaje (99.0) de remoción.

Tabla III.5 Condiciones óptimas análisis múltiples respuestas para Cu²⁺

Factor experimental	Valor óptimo codificado	Valor óptimo decodificado
Concentración Fe ²⁺ (mg/L)	-1.46	88.18
Concentración Cu ²⁺ (mg/L)	0.73	120.74
Tiempo (min)	1.30	213

De igual manera se presenta el modelo matemático para poder obtener los valores óptimos de concentración de Cu²⁺ y tiempo de contacto.

Ecuación para remoción de cobre

$$\% \text{ remoción Cu}^{2+} = 81.15 - 4.06A - 2.71B + 0.41C + 1.27A^2 - 6.97AB - 4.84AC - 7.02B^2 - 3.61BC + 0.70C^2 \dots \dots \dots \text{Ecuación III.7}$$

Donde:

A-concentración Fe²⁺ (valores codificados de -1.68 a 1.68)

B- concentración Cu²⁺ (valores codificados de -1.68 a 1.68)

C-tiempo (valores codificados de -1.68 a 1.68)

Para el porcentaje de remoción Fe²⁺ se presenta el diagrama de Pareto, donde se pueden apreciar los factores de mayor influencia en el valor del porcentaje de remoción de este catión.

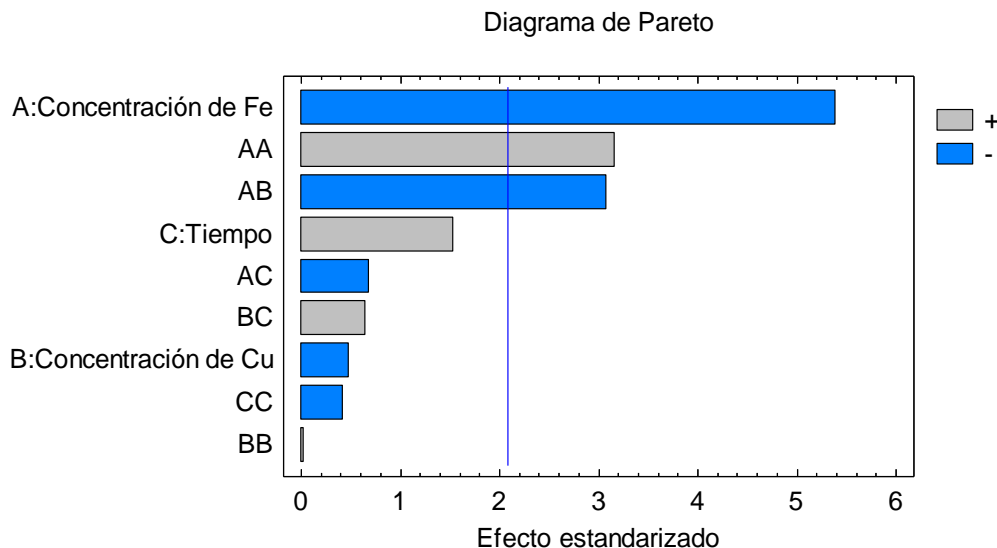


Figura III.6 Diagrama de Pareto para hierro

En seguida se presenta la tabla con las condiciones para las cuales se tendría el mayor porcentaje de remoción (99%), las cuales son las siguientes:

Tabla III.6 Condiciones óptimas para las pruebas de remoción de Fe²⁺

Factor experimental	Valor óptimo codificado	Valor óptimo decodificado
Concentración Fe ²⁺ (mg/L)	-1.677	5.41
Concentración Cu ²⁺ (mg/L)	0.77	122.69
Tiempo (min)	0.83	181

Enseguida se presenta el modelo matemático para poder obtener los valores óptimos de concentración y tiempo para la remoción de hierro.

$$\% \text{ Remoción Fe} = 26.76 - 14.22A - 1.26B + 4.05C + 10.13A^2 - 10.63AB - 2.36AC + 0.07B^2 + 2.24BC - 1.33C^2 \dots\dots \text{Ecuación III.8}$$

Donde:

A- concentración Fe²⁺ (valores codificados de -1.68 a 1.68)

B- concentración Cu²⁺ (valores codificados de -1.68 a 1.68)

C- tiempo (valores codificados de -1.68 a 1.68)

De acuerdo al análisis multivariable de respuesta realizado, donde se tiene como variables de respuesta la remoción de Cu²⁺ y Fe²⁺, se obtienen los siguientes resultados.

Tabla III.7 Condiciones óptimas análisis múltiples respuestas

Factor experimental	Valor óptimo codificado	Valor óptimo decodificado
Concentración Fe ²⁺ (mg/L)	-1.01	258.59
Concentración Cu ²⁺ (mg/L)	1.66	1165.24
Tiempo (min)	-1.45	25

De acuerdo a los condiciones óptimas de la tabla III.7 se obtienen los mayores porcentajes de remoción en el análisis multivariable de cada metal, para el Cu²⁺ es de 77% y para el Fe²⁺ es de 50%.

A continuación se presenta la gráfica de superficie de respuesta estimada donde se puede observar que se favorece la remoción de Cu²⁺, existen dos casos uno cuando en el sistema hay concentraciones bajas de Fe²⁺ y concentraciones altas de Cu²⁺, otro caso es cuando hay concentraciones bajas de ambos iones metálicos.

Claro para el primer caso podemos ver que el ion que se encuentra en mayor proporción es que presenta mayores porcentajes de remoción. Y en segundo caso se puede reafirmar que entre el material zeolítico y el ion Cu²⁺ existe cierta afinidad ya que al estar ambos iones en bajas concentraciones el ion que presenta mayor porcentaje de remoción es el Cu²⁺.

Superficie de respuesta estimada para la mezcla Cu-Fe

Tiempo=0,0

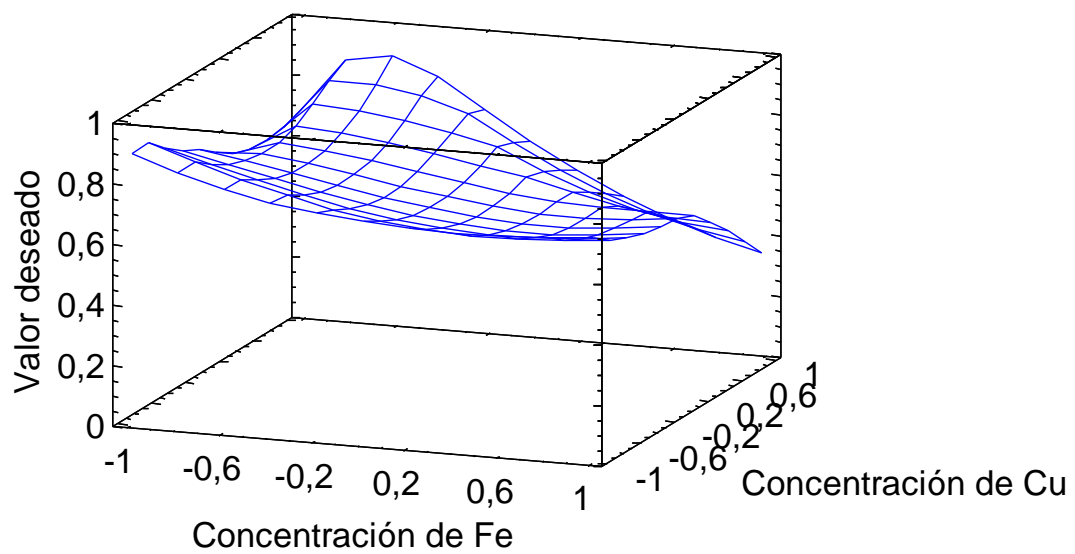


Figura III.7 Superficie estimada de respuesta para la mezcla Cu^{2+} - Fe^{2+} .