



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}) MEDIANTE UNA ZEOLITA
NATURAL TIPO CLINOPTILOLITA, EN UN SISTEMA EN
CONTINUO EN PRESENCIA DE CALCIO Y MAGNESIO”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA:

VERÓNICA SANABRIA VALENCIA

No. CONTROL: 0928M0130

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA

CO-DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MARÍA TERESA OLGUÍN GUTIÉRREZ



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Méx., **03/abril/2019**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-382/2019

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "Sorci3n de cadmio (Cd^{2+}) mediante una zeolita natural tipo clinoptilolita, en un sistema en continuo en presencia de calcio y magnesio", que como parte de los requisitos para obtener el grado acad3mico de Maestra en Ciencias en Ingenier3a Ambiental presenta la C. VER3NICA SANABRIA VALENCIA, con n3mero de control 0928M0130 para sustentar el acto de Recepci3n Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo re3ne las caracter3sticas de contenido y calidad necesario para proceder a la impresi3n del mismo.

ATENTAMENTE

Guadalupe Macedo Miranda

DRA. MA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA
DIRECTORA DE TESIS



Maria Teresa Olguin Gutierrez

DRA. MARÍA TERESA OLGUIN GUTIÉRREZ
CO DIRECTORA DE TESIS

Alfredo Garcia Mendieta

DR. ALFREDO GARCÍA MENDIETA
REVISOR

SECRETARÍA DE EDUCACION PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Julio César González Juárez

DR. JULIO CÉSAR GONZÁLEZ JUÁREZ
REVISOR

JLGR/magj



Av. Tecnol3gico S/N, Col. Agr3cola Bellavista, C.P. 52149,
Metepec, Estado de M3xico. Tels. Direcci3n (01722) 208 7205, Subd. Acad3mica 208 7207,
Subd. de Planeaci3n 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, **21 / mayo / 2019.**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-523/2019

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. VERÓNICA SANABRIA VALENCIA
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "Sorción de cadmio (Cd^{2+}) mediante una zeolita natural tipo clinoptilolita, en un sistema en continuo en presencia de calcio y magnesio" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencia"



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

JLGR/magj



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



ISO 9001:2015
CERTIFIED

El presente trabajo se desarrolló en las instalaciones del **Laboratorio de Investigaciones de Ingeniería Ambiental (LIIA) del Instituto Tecnológico de Toluca (ITT)** así como en el **Laboratorio de Química de la Gerencia de Ciencias Básicas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)**. Forma parte de la línea de investigación: “Desarrollo y evaluación de materiales, tratamientos fisicoquímicos y de oxidación novedosos para aplicación ambiental”. Así como del proyecto ININ-CB-802 Etapa II "Comportamiento de intercambiadores iónicos y adsorbentes de origen natural frente a especies nucleares, químicas o microbiológicas consideradas contaminantes del agua".

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** a través del proyecto SEP-CONACyT 254665.

Al **Laboratorio de Investigación de Ingeniería Ambiental** del Instituto Tecnológico de Toluca, por las facilidades prestadas e infraestructura que hicieron posible la realización del proyecto.

Al Laboratorio de Química de la Gerencia de Ciencias Básicas del **Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares**, por la caracterización de los materiales zeolíticos utilizados en esta investigación.

A mis asesoras de tesis, **Dra. Ma. Guadalupe Macedo Miranda** y la **Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez**, por la dirección y realización del proyecto así como apoyo incondicional tanto personal como profesionalmente.

A mis revisores e integrantes del jurado de este trabajo, **Dr. Alfredo García**, **Dr. Julio César González** y la **Dra. Mireya Martínez**, por sus valiosas recomendaciones en la realización de la tesis.

A mis compañeros de laboratorio de adsorción del Instituto Tecnológico de Toluca que hicieron posible una amistad y apoyo profesional, **Elvira**, **Armando**, **Katia**, **Jessica** y **Adriana**.

Principalmente agradezco el apoyo a mi familia **Israel Fredy Sánchez Salinas (espos)**, **padres** y **suegros** que me impulsan a ser cada día mejor persona y superarme en todo momento.

DEDICATORIAS

A **Jehová Dios**, por el amor infinito que me otorga día a día e instruirme en cada momento de mi vida, sin duda estoy en deuda por tantas bendiciones que me ha dado, un maravilloso esposo (Israel Fredy Sánchez Salinas) y en la espera de una bebé. De todo corazón, muchas gracias.

A mi esposo, **Israel Fredy Sánchez Salinas**, por enseñarme lo que es el verdadero amor y porque cada día me muestras con esos pequeños detalles que la familia y el amor son lo más importante. Me encanta crecer a tu lado tanto profesional, espiritual y personalmente. **TE AMO DEMASIADO MI ESPOSITO.**

A mis padres, **Félix Sanabria** y **Estela Valencia**, por ser las personas más amorosas y únicas, ya que su apoyo y consejos me han conducido a llegar más lejos, gracias por amarme y por ser el mejor ejemplo.

A mis suegros, **Pedro Sánchez** y **Rosaura Salinas**, por quererme como a una hija y apoyo incondicional, son los mejores suegros que Dios pudo haberme dado. Valoro mucho de sus sabios consejos y tiempo.

A mi hermano, **Iván Sanabria**, por ser el mejor ejemplo ya que de él he aprendido a ser fuerte y ser humilde en todo momento. También a **Juan Carlos Sánchez** y **Ángeles Cabrera**, aunque son mis cuñados han llegado a ser como unos hermanos ya que sus consejos y apoyo los tomo en cuenta.

RESUMEN

La zeolita clinoptilolita es un material en abundancia en México, posee propiedades de intercambio iónico y, por lo tanto, tiene aplicación en procesos de remoción de iones metálicos en aguas contaminadas. Una ventaja de la superficie externa de las zeolitas, es que puede modificarse con el objetivo de tener un material bifuncional para la remoción de contaminantes catiónicos, oxoaniónicos u orgánicos.

Por lo que el objetivo de este trabajo, fue evaluar el efecto que tiene la modificación de la superficie de una zeolita tipo clinoptilolita sobre su capacidad de sorción de cadmio en presencia de calcio y magnesio, en un sistema en columna.

En la presente investigación se utilizó un material zeolítico procedente del estado de Guerrero, para la remoción del ion cadmio presente en solución acuosa. A este material zeolítico se le caracterizó para determinar los principales grupos funcionales que lo conforman, la textura (área superficial específica, volumen de poro y diámetro de poro), la morfología y la composición elemental. Se consideró además, la cristalinidad del material, su composición mineralógica, así como la estabilidad térmica de éste.

El análisis de la zeolita natural, mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, permitió confirmar la presencia de Si y Al. Por el análisis BET, se encontró que el área superficial específica fue de 19.95 m²/g y al ser modificada con el NaCl, el área incrementó 1.07 veces. Con respecto al diámetro de poro (17.59 nm), el material es mesoporoso (2-50nm). Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido, se observó la morfología típica de las zeolitas en forma de lápida y por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X, se determinó que la zeolita natural de Guerrero era del tipo potásica-cálcica. Los resultados de difracción de rayos-X de los materiales zeolíticos determinaron la cristalinidad del material zeolítico, corroborando que la modificación con cloruro de sodio, no modifica su estructura. El análisis termogravimétrico, permitió determinar la estabilidad térmica, la cual fue cercana a 600

°C. Finalmente, el valor de pH en el punto de carga cero de la zeolita natural y la sódica estuvo entre 8 y 9.

Los resultados obtenidos de la sorción de cadmio en presencia de calcio y magnesio, en flujo continuo, se ajustaron al modelo Gupta, partiendo de las curvas de ruptura obtenidas, utilizando tres diferentes alturas de lecho.

Mediante las curvas de ruptura se observó, que la tendencia a que se obtenga la forma en "S", depende del tiempo que toma la solución acuosa de la sal de cadmio, en pasar a través del lecho del material zeolítico. Con una altura de lecho de 6 cm se obtuvieron los mejores resultados, en comparación con las alturas de 4 y 8 cm.

La remoción del cadmio (Cd^{2+}) de soluciones acuosas, por un lecho de zeolita natural del estado de Guerrero, alcanza un porcentaje del 90%, por lo que el material zeolítico es eficiente para llevar a cabo la eliminación de este metal pesado de soluciones acuosas en presencia de calcio y magnesio.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	3
1.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA	3
1.2. CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR METALES PESADOS	4
1.2.1. NORMATIVIDAD	5
1.2.2. TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS	5
1.2.3. CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR CADMIO (Cd^{2+}).....	6
1.3. MÉTODOS DE REMOCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+})	7
1.4. SORCIÓN	9
1.4.1. INTERCAMBIO IÓNICO	10
1.4.2. ADSORCIÓN	10
1.5. ZEOLITA (CLINOPTILOLITA)	13
1.6. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO	15
1.7. COLUMNAS DE ADSORCIÓN.....	18
1.8. MODELOS PARA SISTEMAS EN COLUMNA DE LECHO FIJO	22
1.8.1. MODELO DE GUPTA	23
1.8.2. MODELO DE THOMAS	26
2. METODOLOGÍA	28
2.1. MOLIENDA Y TAMIZADO	29
2.2. ACONDICIONAMIENTO DE LA ZEOLITA NATURAL (CLINOPTILOLITA)	29
2.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO NO MODIFICADO Y MODIFICADO	29
2.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS-X (EDS).....	30
2.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).....	30
2.3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	30
2.3.4. ANÁLISIS TEXTURAL (BET)	31
2.3.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	31
2.3.6. pH EN EL PUNTO DE CARGA CERO	31
2.4. PROCESO DE SORCIÓN DE Cd^{2+} POR UNA ZEOLITA CLINOPTILOLITA EN SU FORMA SÓDICA EN UN SISTEMA EN FLUJO CONTINUO	32
2.4.1. SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}).....	32
2.4.2. SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}) EN PRESENCIA DE CALCIO (Ca^{2+}).....	33

2.4.3. SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}) EN PRESENCIA DE MAGNESIO (Mg^{2+}).....	33
2.5. MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS A PROCESOS EN FLUJO CONTINUO ...	34
2.6 CURVAS DE DESORCIÓN DE SODIO.....	34
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO NO MODIFICADO Y MODIFICADO	35
3.1.1. MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN ELEMENTAL.....	35
3.1.2. COMPOSICIÓN MINERAL Y CRISTALINIDAD	37
3.1.3. GRUPOS FUNCIONALES CARACTERÍSTICOS.....	37
3.1.4. TEXTURA.....	40
3.1.5. ESTABILIDAD TÉRMICA.....	41
3.1.6. pH EN EL PUNTO DE CARGA CERO.....	44
3.2. PROCESO DE SORCIÓN DE Cd^{2+} POR UNA ZEOLITA NATURAL (CLINOPTILOLITA) MODIFICADA PARA UN SISTEMA EN FLUJO CONTINUO	45
3.2.1. SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}).....	45
3.2.2. SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}) EN PRESENCIA DE CALCIO (Ca^{2+}).....	49
3.2.3. SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}) EN PRESENCIA DE MAGNESIO (Mg^{2+}).....	51
3.3. MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS A PROCESOS EN FLUJO CONTINUO PARA LA SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+})	52
3.3.1. MODELO DE GUPTA	53
3.3.2. MODELO DE THOMAS	53
3.4. DESORCIÓN DE SODIO	55
CONCLUSIONES.....	58
REFERENCIAS	60
ANEXOS A.....	69
ANEXO B.....	70
ANEXO C.....	71
ANEXO D.....	72

RELACIÓN DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Efectos nocivos por metales pesados y metaloides.....	8
Tabla 1.2. Tecnologías para la remoción de metales pesados de cuerpos de agua.....	10
Tabla 1.3 Diferencias entre los procesos de adsorción.....	12
Tabla 1.4. Comparación entre los diferentes sistemas de flujo continuo y semicontinuo.....	23
Tabla 1.5. Modelos matemáticos para sistemas en flujo continuo.....	24
Tabla 3.1. Composición elemental de la zeolita natural clinoptilolita y modificada.....	38
Tabla 3.2. Asignación de las vibraciones de los grupos funcionales de la clinoptilolita.....	41
Tabla 3.3. Parámetros de textura de los materiales zeolíticos.....	42
Tabla 3.4. Etapas de la pérdida de masa en la ZGro.....	44
Tabla 3.5. Etapas de la pérdida de masa en la ZGroNa.....	45
Tabla 3.6. pH de la zeolita natural no modificada y modificada.....	46
Tabla 3.7. pH _{pocz} de diferentes zeolitas.....	46
Tabla 3.8. Porcentaje de remoción de Cd ²⁺ por ZGroNa en un sistema en flujo continuo a diferentes alturas de lecho.....	49
Tabla 3.9. Capacidad de sorción de la ZGroNa por el Cd ²⁺ en un sistema en flujo continuo a diferentes alturas de lecho.....	50
Tabla 3.10. Capacidad de sorción de diferentes zeolitas por el Cd ²⁺ , para sistemas en flujo continuo.....	51
Tabla 3.11. Porcentaje de sorción del Cd ²⁺ y Ca ²⁺ por ZGroNa, partiendo del sistema Cd-Ca, en flujo continuo.....	51
Tabla 3.12. Capacidad de sorción de la ZGroNa por el Cd ²⁺ y Ca ²⁺ , para el sistema Cd-Ca en flujo continuo.....	52
Tabla 3.13. Porcentaje de sorción del Cd ²⁺ y Mg ²⁺ por ZGro, partiendo del sistema Cd-Mg, en flujo continuo.....	54

Tabla 3.14. Capacidad de sorción de la ZGroNa por el Cd ²⁺ y Mg ²⁺ , para el sistema Cd-Mg en flujo continuo.....	54
Tabla 3.15. Parámetros del modelo de Gupta para el sistema de sorción de Cd ²⁺ por la ZGroNa en un sistema en continuo y diferentes alturas de lecho.....	55
Tabla 3.16. Parámetros del modelo de Thomas para el sistema de sorción de Cd ²⁺ por la ZGroNa en un sistema en continuo y diferentes alturas de lecho.....	56
Tabla 3.17. Capacidad de sorción del Cd ²⁺ por diferentes materiales, aplicando el modelo de Thomas.....	57

RELACION DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Proceso de transporte en el proceso de adsorción mediante un adsorbente.....	13
Figura 1.2. Esquema que muestra el perfil de concentración, transferencia de masa y la curva de ruptura de una columna empacada.....	20
Figura 1.3. Modelo de Gupta para describir la curva de ruptura.....	24
Figura 2.1. Sorción de cadmio en un sistema en flujo continuo.....	28
Figura 3.1. Imágenes MEB de: A) ZGro y B) ZGroNa.....	35
Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos-X de la ZGroNa, comparado con el de la clinoptilolita.....	37
Figura 3.3. Espectro IR de la ZGro.....	38
Figura 3.4. Espectro IR de la ZGroNa.....	39
Figura 3.5. Termograma de la ZGro.....	42
Figura 3.6. Termograma de la ZGroNa.....	43
Figura 3.7. Curvas de ruptura obtenidas de la sorción del Cd ²⁺ por ZGroNa a diferentes alturas de lecho.....	46
Figura 3.8. Curvas de ruptura obtenidas de la sorción del Cd ²⁺ y Ca ²⁺ , por la ZGroNa a una altura de lecho de 8 cm.....	49
Figura 3.9. Curvas de ruptura obtenidas de la sorción del Cd ²⁺ y Mg ²⁺ , por la ZGroNa a una altura de lecho de 8 cm.....	51
Figura 3.10. Desorción de Na ⁺ para el sistema de sorción de Cd ²⁺ en alturas de 4 y 6 cm de lecho.....	56
Figura 3.11. Desorción de Na ⁺ para el sistema de sorción de Cd ²⁺ en presencia de Ca ²⁺	57
Figura 3.12. Desorción de Na ⁺ para el sistema de sorción de Cd ²⁺ en presencia de Mg ²⁺	57

INTRODUCCIÓN

En vista de la problemática que el cadmio representa para el entorno y la salud de los organismos vivos, la presente investigación plantea un proceso de remoción de iones metálicos de cadmio en aguas subterráneas, utilizando materiales de la región. Si se desea recuperar el metal en cuestión, el uso de materiales que permiten la desorción es una alternativa para el tratamiento de dichos efluentes.

Los procesos de sorción pueden presentarse en una variedad de sistemas naturales, el intercambio iónico y la adsorción, puede tener lugar en todas las interfaces donde una fase acuosa entra en contacto con material sólido. Los procesos de sorción son capaces de remover especies disueltas de la fase acuosa y eventualmente llevan a la acumulación e inhibición de estas especies. Bajo ciertas condiciones, los procesos de sorción se pueden utilizar para tratamiento de agua residual que contenga contaminantes en concentraciones traza, como pueden ser los metales pesados.

Las zeolitas están presentes en la naturaleza con una amplia diversidad de composición. Tan sólo en México, los estados de Chihuahua, Guerrero, Oaxaca, San Luis Potosí y Sonora, han registrado yacimientos de materiales zeolíticos con una composición de la roca principalmente a base de clinoptilolita, erionita, mordenita y heulandita. Estos materiales han sido objeto de estudio de numerosas investigaciones; no sólo en procesos de sorción, para remover metales pesados, sino también como catalizadores, debido a sus propiedades altamente selectivas, ya sea en forma natural o modificando su superficie.

Por lo tanto, el estudio de los materiales zeolíticos han sido de gran importancia en los procesos de sorción de metales pesados, por ello, en esta investigación el objetivo fue establecer el proceso de sorción del ión de cadmio (Cd^{2+}) en un sistema en continuo empleando una zeolita natural tipo clinoptilolita modificada procedente del estado de Guerrero a tres diferentes alturas, en ausencia y presencia de iones calcio y magnesio.

Dentro del proyecto se empleó una varilla de vidrio de 0.9 mm de diámetro interno haciéndose pasar el influente (Cd^{2+}) en sentido de la gravedad, a las diferentes alturas del material zeolítico, en un flujo constante de 1 mL/min. Una vez analizados los resultados, se continuó la investigación para conocer el efecto de la concentración del calcio y del magnesio, sobre la capacidad de sorción del material zeolítico por el Cd^{2+} . La remoción del Cd^{2+} por el material zeolítico fue bueno, aún en la presencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} , en comparación con otras zeolitas, debido a la procedencia del material, a su composición química y a su capacidad de intercambio catiónico.

1. FUNDAMENTOS

1.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Desde tiempo atrás, el recurso hídrico ha sido un elemento fundamental en el desarrollo de las sociedades humanas, sin embargo, el uso de este recurso ha estado creciendo en forma exponencial con los consecuentes problemas de contaminación (Alonso, 2013).

De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (2009), el 97.5% del agua del mundo es salada y solamente el 2.5% es dulce. Casi toda el agua dulce del mundo existe en glaciares y capas de hielo, mientras que menos del 1% está disponible para beber y el mayor porcentaje se encuentra en aguas subterráneas, pero dependiendo de la zona geográfica donde se encuentren presentan un cierto grado de dureza. De acuerdo a la disposición del agua dulce provoca una preocupación por el crecimiento de población (Sandoval *et al.*, 2014).

Existen dos tipos de agua, superficial y subterránea que suele ser la principal fuente de agua potable para el consumo humano, teniendo una baja concentración de minerales (Visscher *et al.*, 1992).

Es importante el análisis de calidad de agua subterránea sobre todo si estos son pozos de abastecimiento público ya que puede tener gases, elementos orgánicos en solución o suspensión y microorganismos patógenos que ponen en riesgo la salud humana y acuática (Burgos y Agudo, 2015).

El agua subterránea proporciona la cuarta parte de toda el agua dulce siendo destinada a la industria, agricultura y consumo humano. Se encuentra bajo la superficie del terreno o dentro de las rocas, en zonas húmedas a metros de profundidad, en desiertos a cientos de metros. El agua subterránea que proviene de rocas

consolidadas como caliza, lava, roca fracturada, están más contaminadas (Duque, 2000).

1.2. CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR METALES PESADOS

Dentro de los contaminantes presentes en el agua, se pueden clasificar como orgánicos (como los colorantes y los plaguicidas) e inorgánicos (como los iones sulfato, metales pesados, metaloides, entre otros). Entre los contaminantes se encuentran los tóxicos y persistentes, cuya presencia en el medio representa una amenaza para los seres vivos (Molina *et al.*, 2014).

Los metales pesados, son aquéllos que tienen una densidad 5 veces superior a la del agua y varios de ellos son tóxicos, incluso en concentraciones bajas, algunos ejemplos son el mercurio (Hg), cromo (Cr), plomo (Pb), cobre (Cu), níquel (Ni), zinc (Zn) y cadmio (Cd), así como los metaloides como el arsénico (As) (Lucho *et al.*, 2005; NOM-001-SEMARNAT1996).

Los metales pesados son no biodegradables, tienen a acumularse en los organismos vivos (bioacumulación). Aunque los contaminantes son retenidos pueden liberarse, en general, la retención es benéfica porque así se disminuye la disponibilidad del contaminante como la absorción de éste por los seres vivos, término que se conoce como biodisponibilidad (Llanos *et al.*, 2016).

Otro fenómeno relacionado con la bioacumulación es la biomagnificación. Éste se produce cuando un ser vivo consume un alimento contaminado y éste a su vez es ingerido por otro organismo superior. Un claro ejemplo de ello se produce en el caso del cadmio cuya concentración es las especies depredadoras (peces), son consumidas posteriormente por la población humana, incluida la infantil (Olmedo *et al.*, 2013).

En muchos países se han recomendado normas y directrices estrictas para restringir la contaminación por metales pesados con el fin de disminuir daños severos para los seres vivos (Nguyen *et al.*, 2015).

1.2.1. NORMATIVIDAD

La Organización Mundial de la Salud (OMS, 2008) ha establecido un límite máximo de cadmio de 0.003 mg/L en agua potable. Mientras que la legislación mexicana (NOM-127-SSA-2000), el límite máximo permisible para la concentración de cadmio en agua potable es de 0.005 mg/L (ver anexo A).

1.2.2. TOXICIDAD DE LOS METALES PESADOS

Se ha determinado que los metales pesados son peligrosos para la salud humana ya que pueden llegar a causar severos daños en el riñón, el sistema nervioso, el sistema reproductivo, el hígado y el cerebro (Karnib *et al.*, 2014). También pueden causar cáncer en el tracto digestivo y en los pulmones, diarrea severa y hemorragia, entre otros (Bansal *et al.*, 2009).

Además de causar daños a la salud humana, los metales pesados pueden generar graves daños en el ambiente, especialmente en la fauna presente en los ecosistemas acuáticos (Bohli *et al.*, 2015).

En la tabla 1.1, se presentan los efectos nocivos por exposición a ciertos metales pesados y metaloides (Correa, 2016; Nguyen *et al.*, 2013; Caviedes *et al.*, 2015; Gutierrez *et al.*, 2014; Uechi, 2016; Barregard *et al.*, 2013).

Tabla 1.1. Efectos nocivos por metales pesados y metaloides.

Metales pesados y metaloides	Efectos nocivos
As	Alteración vascular, hipertensión, alteraciones en el sistema nervioso central.
Mn	Cuadro neurológico similar a la enfermedad de Parkinson, disminución en la fertilidad, alteraciones en el desarrollo fetal.
Hg	Efectos crónicos dañando el sistema nervioso central, deterioro pulmonar y renal, artritis reumatoide.
Pb	Alteraciones gastrointestinales, reducción en la cantidad y movilidad de los espermatozoides, enfermedades renales y neuronales.
Cd	Daño renal y crónico, vómito, diarrea, sistema inmune, producción de progesterona y testosterona, enfermedades pulmonares y cardiovasculares, bronquiolitis, enfisema, hígado y efectos carcinógenos.

1.2.3. CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR CADMIO (Cd²⁺)

El cadmio (Cd) fue descubierto en 1817, por Stromeyer, en Alemania (Saldívar *et al.*, 1997). Es un elemento químico de color blanco, maleable, altamente tóxico, y pertenece al grupo de los metales de transición, se puede encontrar en toda la corteza terrestre (Minaya, 2014). Sin embargo, no se encuentra en la naturaleza como elemento puro, sino que se asocia por afinidad química a otros metales como el zinc, plomo o cobre (Madeddu, 2005).

El cadmio puede existir en forma de ión hidratado, las formas solubles de este elemento se movilizan en el agua, mientras que las insolubles son inmóviles y se adsorben en los sedimentos (ATSDR, 2017).

Las dos principales causas de fuentes de contaminación por cadmio son de manera natural y antropogénico, describiéndose a continuación.

Fuente natural. El cadmio es liberado a la atmósfera a través de la descomposición de las rocas y volcanes (REEFC, 2007). Aunque generalmente se encuentra como mineral, combinado con otros elementos como el oxígeno (óxido de cadmio), cloro (cloruro de cadmio), o azufre (sulfato de cadmio, sulfuro de cadmio) (ATSDR, 2017). El agua, al pasar por estos minerales, los disuelve y los constituyentes de éstos se transportan en las aguas subterráneas, y de ésta manera las contaminan. De esta manera, el cadmio es ingerido por los organismos y transportado a todos los eslabones de la cadena alimenticia (Badillo, 1985).

Fuente antropogénica. Los principales usos del cadmio incluyen las baterías de NiCd, pigmentos de cadmio, recubrimientos, aleaciones y compuestos electrónicos (ICA, 2017). Otras actividades en las que se ha utilizado ampliamente este metal es en la fabricación de pilas, fotografía, como reactivo químico, etcétera (Correa, 2016).

El Cd se considera uno de los mayores agentes tóxicos asociado a la contaminación del ambiente y de la industria, por poseer cuatro características que se mencionan a continuación (Ramírez, 2002):

- I) Efectos adversos para el hombre y el ambiente
- II) Bioacumulación
- III) Persistencia en el ambiente
- IV) Es transportado a grandes distancias con el viento y los cursos de agua

1.3. MÉTODOS DE REMOCIÓN DE CADMIO (Cd²⁺)

El cadmio como contaminante, se ha convertido en un foco de preocupación mundial en las últimas décadas, por ser considerado como un carcinógeno, produciendo efectos letales sobre los seres vivos y el ambiente. Para disminuir dicho problema ambiental, se han desarrollado métodos de remoción de cadmio en aguas (tabla 1.2) (Sobhanardakani *et al.*, 2013), a continuación se menciona la clasificación en 3 categorías de los diferentes métodos.

Categoría I. Métodos químicos como intercambio iónico, oxidación, precipitación electroquímica, electroflotación, precipitación química, coagulación y floculación. Estas metodologías tienen limitaciones que radican en su alto costo de operación y en la generación de subproductos, como lodos contaminantes (Ali, 2013).

Categoría II. Métodos físicos como filtración por membrana (nanofiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis); su corto tiempo de vida útil los convierte en un proceso poco atractivo para ser utilizado a gran escala (Ahmaruzzaman, 2011).

Categoría III. Métodos biológicos como la utilización de microorganismos como algas, levaduras, bacterias y hongos, los cuales sirven para acumular y degradar diferentes contaminantes; sin embargo, requieren de grandes áreas para su ejecución y se ven limitados por variaciones ambientales (Llanos *et al.*, 2016).

Tabla 1.2. Tecnologías para la remoción de metales pesados de cuerpos de agua.

Método	Ventajas	Desventajas
Oxidación	Proceso rápido de remoción	Alto costo energético y formación de subproductos
Intercambio iónico	Buena remoción de una amplia gama de metales pesados	El adsorbente requiere regeneración o adecuada disposición
Filtración por membrana	Buena remoción de metales pesados	Producción de lodos y alto costo
Coagulación/floculación	Económico y factible	Producción de lodos
Tratamiento electroquímico	Proceso rápido y efectivo para ciertos metales	Altos costos energéticos y formación de subproductos
Tratamiento biológico	Factible en la remoción de algunos metales	Tecnología que aún no está establecida y comercializada

Adsorción	Factible y económico	Su eficacia está relacionada con el tipo de material adsorbente empleado
-----------	----------------------	--

Fuente: Sobhanardakani *et al.*, 2013

A partir de los métodos descritos, se han generado alternativas de bajo costo e impacto ambiental, que reduzcan las concentraciones de metales pesados (Khan *et al.*, 2004). Tales alternativas involucran procesos de adsorción donde diversos materiales, han sido usados con el fin de remover contaminantes presentes en cuerpos de agua. Dentro de los materiales más utilizados son el carbón activado y las zeolitas naturales, pero por el costo y regeneración, las zeolitas tienen más ventaja como materiales adsorbentes.

1.4. SORCIÓN

El término sorción engloba los procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico (Slejko, 1985). El proceso de adsorción consiste en la extracción de las partículas de un fluido (sorbato) y su respectiva concentración en la superficie de un sólido (sorbente). El material que se concentra en la superficie se llama adsorbato y la fase donde se retiene se llama adsorbente. La adsorción ha adquirido importancia mundial para minimizar el problema de contaminación del agua y el aire (Bhattacharyya y Gupta 2008). Tiene ventajas adicionales, por ejemplo, puede ser aplicable a soluciones de baja concentración, adecuadas para usar procesos discontinuos y continuos, facilidad de operación, poca generación de lodo, posible regeneración y reutilización (Lesmana *et al.*, 2009).

Los procesos de adsorción dependen de la naturaleza de los adsorbentes a extraer, de la estructura, características y de las condiciones experimentales como el pH, concentración de adsorbato, tamaño de partícula y competencia con otros iones (Zhang *et al.*, 2011).

La mayoría de los sólidos no tienen una superficie homogénea, por lo general el adsorbente debe ser un sólido poroso (cualquier material que contenga cavidades, canales o intersticios) (Araiza, 2014). Dentro de los materiales utilizados en el proceso de adsorción se encuentra el carbón activado, arcillas naturales, resinas de intercambio iónico, zeolitas naturales, entre otros.

1.4.1. INTERCAMBIO IÓNICO

Es el proceso a través del cual los iones en solución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez liberan iones de un tipo diferente, pero de la misma carga. El intercambio iónico es un proceso de separación física en la que los iones intercambiados no se modifiquen químicamente. Las principales ventajas de intercambio iónico son la recuperación del valor del metal, la selectividad, menos volumen de lodos producidos y la reunión de las especificaciones de descarga estrictas (Zewail y Yousef, 2015).

1.4.2. ADSORCIÓN

Para comprender los fundamentos generales de la adsorción es importante distinguir entre adsorción física y adsorción química. En la adsorción física las fuerzas intermoleculares implicadas son relativamente débiles, mientras que la adsorción química implica la formación de un enlace químico entre la molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente (Sanz, 2012). Las principales diferencias entre ambos tipos de adsorción se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Diferencias entre los procesos de adsorción.

Adsorción física	Adsorción química
Bajo calor de adsorción	Alto calor de adsorción
No específica	Altamente específica
Formación de monocapa o multicapa	Formación de monocapa
Sin disociación de las especies adsorbidas	Puede existir disociación de las especies adsorbidas

Importante únicamente a bajas temperaturas	Posible en un amplio intervalo de temperatura
Rápida, no activada, reversible	Activada, puede ser lenta e irreversible
No hay transferencia de electrones	Hay transferencia de electrones

Fuente: Sanz, 2012.

La adsorción es un proceso de transferencia de masa por el cual una sustancia se transfiere desde la fase líquida a la superficie de un sólido. Recientemente, la adsorción se ha convertido en uno de las técnicas alternativas de tratamiento para las aguas residuales contaminadas con metales pesados (Nghah *et al*; 2011).

Adsorción por lotes

La adsorción por lotes, se suele usar para adsorber solutos de disoluciones líquidas cuando las cantidades tratadas son pequeñas, como en la industria farmacéutica. Al igual que en muchos otros procesos, se necesita una relación de equilibrio como las isothermas de Freundlich o de Langmuir y un balance de materia.

Adsorción por columnas de lecho fijo

Los sistemas en continuo son muy usados, para la adsorción de solutos líquidos o gaseosos, emplea un lecho fijo de partículas granulares. El fluido que se va a tratar se hace descender a través del lecho empacado, a una tasa de flujo constante. Las concentraciones del soluto en la fase fluida y en la fase adsorbente sólida cambian con el tiempo y también con la posición en el lecho fijo conforme prosigue la adsorción. En la entrada del lecho se supone que el sólido no tiene soluto al principio del proceso, a medida que el fluido entra en contacto con la del lecho, se realiza la mayor parte de la transferencia de masa y de la adsorción. Cuando el fluido pasa a través del lecho, su concentración va disminuyendo muy rápidamente con la distancia hasta llegar a cero, mucho antes del final del lecho (Rojas *et al.*, 2012).

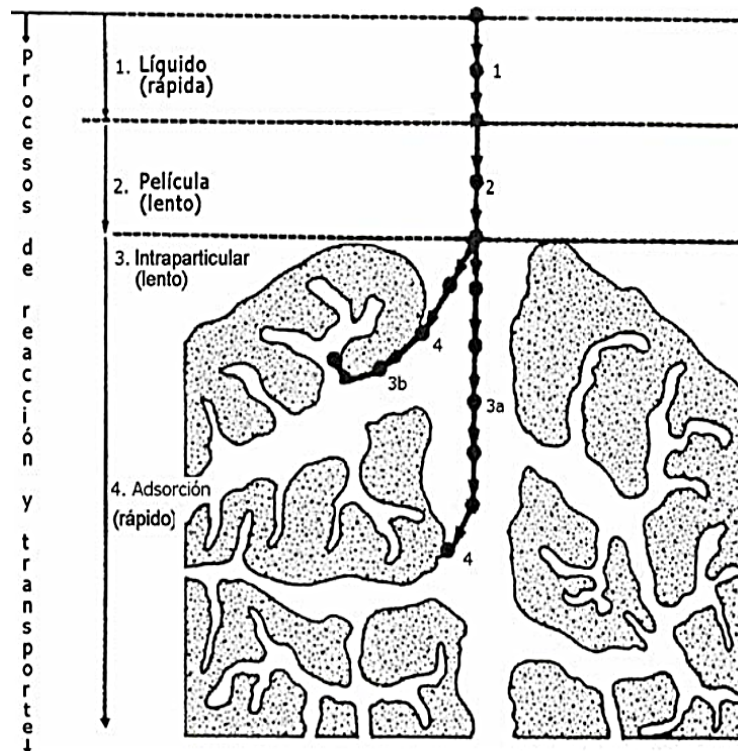
El proceso de adsorción sobre adsorbentes porosos, se lleva a cabo en cuatro etapas de transporte de masa describiéndose a continuación (figura 1.1) (Slejko, 1985; Weber, 1972; Tchobanoglous *et al.*, 1992):

i) Transporte del adsorbato en la fase líquida hacia la frontera de la película de líquido que rodea al adsorbente. Esta transferencia se lleva a cabo por difusión y/o convección y usualmente es rápida, debido a la agitación.

ii) Transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del adsorbente (difusión de película).

iii) Difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente (difusión de poro), exceptuando la pequeña cantidad de adsorción que ocurre en la superficie externa del adsorbente, después del transporte a través de la capa exterior. La difusión en el poro puede llevarse a cabo de dos maneras: difusión en el líquido dentro del poro (difusión porosa) y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial).

Adsorción es la adhesión del adsorbato en la superficie interna del adsorbente. Las interacciones adsorbato-adsorbente pueden ser de dos tipos: sorción física que se basa en las fuerzas intermoleculares débiles (Van de Waals o electrostáticas), cuyos efectos son reversibles y la sorción química que se basa en las fuerzas de naturaleza covalente con efectos casi siempre irreversibles.



Fuente: Weber y Smith ,1987.

Figura 1.1. Proceso de transporte en el proceso de adsorción mediante un adsorbente.

1.5 ZEOLITA (CLINOPTILOLITA)

Las zeolitas se descubrieron por primera vez en 1756, por el mineralogista sueco Cronstedt. Este científico reconoció a las zeolitas como una nueva clase de minerales, que consisten en aluminosilicatos hidratados, alcalinos o alcalinotérreos. Pueden encontrarse en la naturaleza; comúnmente en áreas volcánicas, sedimentos alcalinos en lagos desérticos y suelos o suelos marinos sedimentarios. Dependiendo de su origen, las zeolitas presentan diferentes características y propiedades que es necesario conocer, para determinar los usos que se les puede dar (Englert y Rubio, 2004).

Existen alrededor de 45 especies de zeolitas naturales, y más de 100 sintéticas (Martínez y Corma, 2013). Las zeolitas naturales contienen pequeñas cantidades de otros minerales, como el cuarzo, los feldespatos, la calcita, el yeso o minerales arcillosos. Por lo que cada yacimiento, contiene zeolitas de diferente tipo mezcladas

en diversas proporciones con otros materiales (Tsitsishvili *et al.*, 1992; Bosch *et al.*, 2011).

Una definición general de la zeolita propuesta por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) es que: “Una zeolita está caracterizada por una estructura de 10 tetraedros enlazados, que contiene cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes”.

Las zeolitas presentan tres propiedades únicas ya que son adsorbentes, intercambiadores y tamices moleculares.

- i) En la adsorción, la zeolita es capaz de retener componentes de gases o líquidos, resultando en la formación de una película sobre la superficie de los poros.
- ii) El intercambio iónico se da gracias a que los poros, generalmente llenos de agua y cuyos enlaces forman canales y cavidades, le permiten ganar y perder agua reversiblemente e intercambiar los cationes de su estructura, sin que ésta se altere.
- iii) La propiedad de tamiz molecular es debida, a que su estructura cavernosa asegura una enorme área en su interior (500-1000 m²/g) y el paso a través de ésta, se limita a moléculas de un determinado tamaño (Olguín, 2003).

Algunas aplicaciones que se le han dado a las zeolitas naturales han sido: en la construcción, como fertilizantes y complemento de alimento para animales, en la retención de metales pesados y radiactivos del agua y suelo, para la separación de gases y eliminación de olores, entre otros (Velázquez, 2014).

La clinoptilolita, es una zeolita que pertenece a la familia de la heulandita, este grupo de minerales es el más ampliamente distribuido en la naturaleza. La composición química de las series heulita-clinoptilolita se caracteriza por cambios marcados en la

relación Si/Al, así como la presencia de cationes intercambiables. Para la heulandita la relación Si/Al es <4 mientras que para la clinoptilolita es >4 (Colella y Wise, 2014).

La clinoptilolita es muy estable a la deshidratación y por lo tanto, el agua se adsorbe con facilidad al igual que el CO₂. Su estabilidad térmica al aire es de aproximadamente 700 °C, es decir que cuando se alcanza esta temperatura su estructura no se colapsa.

Usualmente se caracteriza por tener 72 átomos de oxígeno (n=36) y 24 moléculas de agua con K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y Na⁺ como los cationes presentes de una celda unitaria. La fórmula química de la clinoptilolita sódica-potásica es (Gutiérrez, 2015):



La modificación de zeolita natural tipo clinoptilolita con NaCl, permite obtener la forma homoiónica del material zeolítico, que eventualmente aumenta la capacidad de intercambio catiónico, para la remoción de metales pesados (Macedo y Olguín, 2007).

1.6. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO

Para conocer las propiedades morfológicas, superficiales y térmicas de los materiales utilizados en el proceso de adsorción es importante conocer las técnicas de caracterización: microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de energía dispersiva de rayos-x (EDS), difracción de rayos-x (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), análisis BET y análisis termogravimétrico (TGA).

A continuación, se presenta el fundamento de cada una de las técnicas de caracterización empleadas para el material zeolítico no modificado y modificado.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos-x (EDS): es una técnica capaz de producir imágenes de alta resolución utilizando las interacciones materia-electrón. En un microscopio electrónico

de barrido se focaliza el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Este “spot” es desplazado línea a línea como si se barriera la superficie, sincrónicamente se realiza un barrido análogo en la pantalla de observación. Los electrones del haz que pasan cerca de un núcleo atómico sufren desviaciones de gran ángulo, y pueden volver a salir de la muestra sin haber perdido energía (electrones dispersados elásticos). Los electrones primarios pueden colisionar con los electrones de la muestra y extraerlos, originándose los verdaderos electrones secundarios. Los electrones secundarios son emitidos por encima de la muestra, es decir por el lado del haz, por donde también se emiten los electrones retrodispersados, con la diferencia de que estos proceden del haz primario y tienen mayor energía (Peña, 2017).

La técnica de caracterización de **Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)** utiliza los rayos X característicos provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella. Consiste en bombardear al objeto con electrones primarios los cuales si tienen la energía apropiada generan la emisión de rayos X característicos provenientes de la muestra bajo análisis. Cuando el haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra, expulsa electrones de las capas internas dejando vacancias. Con esto se tiene un átomo ionizado el cual regresa a su estado fundamental emitiendo fotones de rayos X característicos. Estas transiciones electrónicas en forma de fotones de rayos X corresponden a transiciones entre capas externas y la capa K. Esta espectroscopia se realiza habitualmente en un microscopio electrónico (Aguilar, 2012).

Difracción de rayos X: es una técnica que ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. Es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el

sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X, y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica (Skoog, 2001).

La técnica de **Espectrofotometría Infrarroja con Transformada de Fourier** (FTIR) tiene como objetivo en la excitación de las moléculas cuando absorben radiación infrarroja. La energía absorbida aumenta la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, provocando que las moléculas se sitúen en un estado vibracional excitado. El enlace de una molécula puede experimentar dos tipos de vibraciones, una es por alargamiento y la otra por flexión (Largo, 2013). Hoy en día esta técnica se ha utilizado para conocer la estructura química de materiales ya sea en su estado natural, sintético así como modificado, cabe destacar que con la técnica de FTIR identifica grupos funcionales en una determinada banda con una longitud de onda característica.

Para la caracterización y análisis superficial, se utiliza el método **BET** (desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller) ya que permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción/desorción de un gas inerte, generalmente N_2 , a baja temperatura (77 K). El análisis BET ayuda a determinar el tamaño de partícula, el área superficial, porosidad, tamaño y volumen de poro y distribución del tamaño de poro de los materiales porosos mediante isothermas de adsorción que representan la relación de la concentración y la cantidad de adsorbato adsorbido. Esta teoría permite estimar

el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa (Maldonado, 2016; Sánchez, 2016; Acosta, 2014).

Los parámetros determinados por la fisisorción de nitrógeno (análisis BET), son de gran importancia para el diseño del proceso de adsorción. Las zeolitas naturales cambian la estructura de sus microcanales, al ser sometidas a diferentes pretratamientos, debido al aumento de los microporos (Korkuna *et al.*, 2006).

La caracterización detallada de la estructura de los poros en un material adsorbente, es de gran importancia para sus aplicaciones posteriores. La información completa sobre el poro (tamaño, distribución, volumen total de poro e interconectividad entre los poros) es especialmente importante, debido a que afecta los fenómenos de transporte, velocidad de difusión y gobierna la selectividad en las reacciones catalizadas (Thommes, 2015).

El **Análisis Termogravimétrico** (ATG) o por sus siglas en inglés TGA (Thermogravimetric Analysis), se fundamenta en la variación de masa (pérdida o ganancia) de una muestra en función del tiempo o de la temperatura, cuando se somete a un determinado tratamiento térmico en una atmósfera en particular (O_2 , N_2 , H_2 o He). Algunos de los procesos en los que se aplica la técnica de TGA son: reacciones de descomposición, reacciones de oxidación, vaporización, sublimación, desorción, estudios de estabilidad térmica y análisis de los productos e identificación de materiales, etcétera (Sánchez, 2016; Bonifacio, 2013).

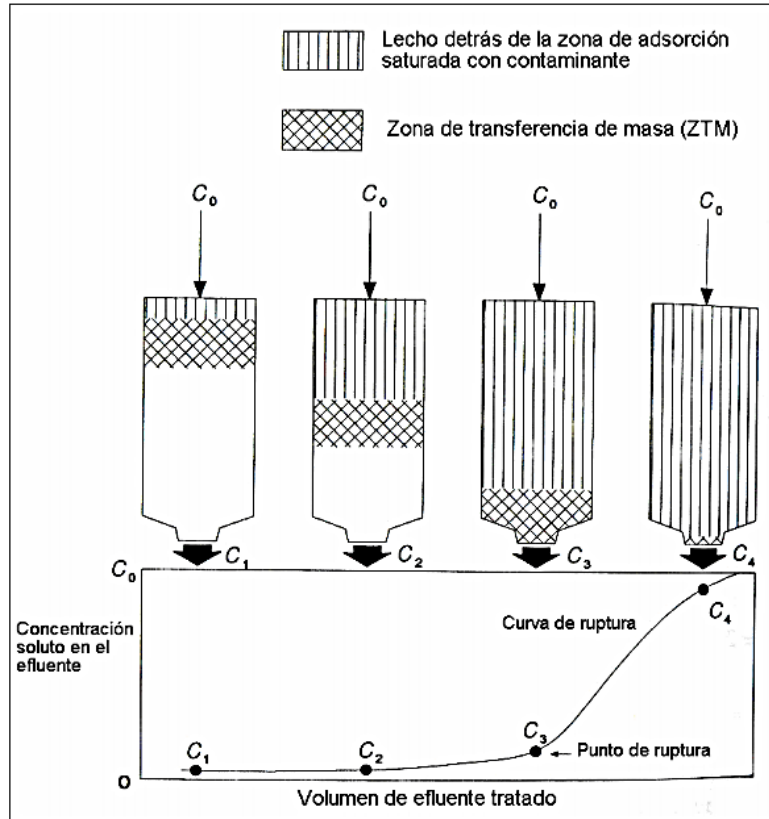
1.7. COLUMNAS DE ADSORCIÓN

El objetivo de las operaciones en columna, es reducir la concentración en el efluente para que no exceda un valor predeterminado de ruptura. Las columnas de flujo continuo presentan algunas ventajas respecto a los reactores tipo lote, ya que las velocidades de sorción dependen de la concentración del soluto, en la solución a tratar.

En este tipo de columnas, una capa determinada de adsorbente se encuentra en contacto continuo con solución de determinada concentración; consecuentemente, la concentración de la solución en contacto con el sólido, es relativamente constante y alta, lo cual da como resultado una capacidad máxima de adsorción del sólido según lo previsto por las isothermas.

Bajo las condiciones de operación mencionadas, el contaminante adsorbido se acumula en la parte superior de la capa fija de adsorbente hasta que la misma cantidad se encuentre en equilibrio con la concentración de contaminante en el influente. En este momento, dicha parte del adsorbente está cargada a su máxima capacidad, lo que indica que está agotada. Por debajo de esta zona, se encuentra una segunda zona, en donde ocurre la adsorción dinámica, llamada zona de transferencia de masa, y su profundidad depende de varios factores, como del contaminante en cuestión, características del adsorbente y factores hidráulicos, entre otros.

Una vez formada, la zona de transferencia de masa se mueve hacia abajo a través de la columna, hasta que alcanza el fondo y la concentración de contaminante en el efluente comienza a incrementarse (figura 1.2). Una vez que ocurre esto, se produce la “ruptura” del contaminante, que puede apreciarse como un incremento en la concentración del efluente, C . La gráfica de C/C_0 vs. tiempo, o vs. volumen de agua tratada, describe el incremento en la relación de las concentraciones del influente y efluente, conforme se va moviendo la zona de transferencia a través de la columna; la gráfica descrita se conoce como curva de ruptura (figura 1.3) y en la mayoría de los procesos de sorción, muestra una típica forma de “S”, aunque con cierto grado de variación de la pendiente y la posición del punto de ruptura (Gupta *et al.*, 2000; Faust y Aly, 1999; Weber, 1972).



Fuente: Crittenden y Thomas, 1998.

Figura 1.2. Esquema que muestra el perfil de concentración, transferencia de masa y la curva de ruptura de una columna empacada.

Para la operación de este tipo de sistemas se requiere que el agua a tratar se encuentre libre de sólidos suspendidos y sedimentables, ya que pueden ocasionar pérdida de carga hidráulica excesivas en el sistema. En este sentido, el tamaño de partícula es un factor importante (Cortés, 2006).

En la tabla 1.4 se muestra las ventajas y desventajas de los diferentes sistemas, para la remoción de contaminantes mediante materiales adsorbentes.

Tabla 1.4. Comparación entre los diferentes sistemas de flujo continuo y semicontinuo.

Sistema	Ventajas	Desventajas
Lecho fluidizado	Maneja suspensiones No requiere separar al sólido del líquido	Incrementa el volumen del reactor Se necesita energía para la fluidización Pérdida y desgaste del adsorbente La regeneración del adsorbente es menos eficaz y más compleja
Reactor de mezcla completa	Maneja suspensiones Es posible la combinación de flujos	La saturación en el equilibrio es baja Baja remoción Necesaria la separación del adsorbente Desgaste y pérdidas del adsorbente
Columna de lecho fijo	Configuración más efectiva de operar Virtualmente ilimitado al escalamiento No se necesita separar sólido del líquido La regeneración y lavado es in situ	No puede manejar suspensiones Se escala mediante la multiplicación de columna Sensible a la caída de presión

Fuente: Pérez, 2013.

1.8. MODELOS PARA SISTEMAS EN COLUMNA DE LECHO FIJO

Para investigar el mecanismo de adsorción de metales, se han desarrollado diferentes modelos que permiten describir la dinámica de la adsorción de soluto, así como el tiempo de adsorción de adsorbato en la interfase. A través del modelado matemático, se obtienen ecuaciones que representan las variables fundamentales de diseño de una columna; relacionan datos de concentración, tiempo y longitud de la columna, por lo que con éstos se logra predecir el comportamiento del sistema con otros caudales y concentraciones iniciales, sin necesidad de realizar otros ensayos adicionales. En la siguiente tabla 1.5, se presenta algunos de los modelos matemáticos más utilizados para sistemas en flujo continuo.

Tabla 1.5. Modelos matemáticos para sistemas en flujo continuo.

Modelo	Ecuación	Descripción
Tiempo de Servicio del Lecho	$\frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 + \exp[K_{BDST}C_0 \left(\frac{N_0L}{vC_0}\right) - t]}$	<p>Usado en adsorción de metales pesados empleando columnas de lecho empacado.</p> <p>Estima la profundidad del lecho requerida para un tiempo dado.</p>
Adams-Bohart	$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(K_{AB}C_0t)}{\exp\left(\frac{K_{AB}N_0L}{v}\right) - 1 + \exp(K_{AB}C_0t)}$	<p>Usado para la descripción inicial de la curva de ruptura por encima del punto de ruptura.</p> <p>Describe entre 10-50% del comportamiento.</p> <p>Asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad de adsorción y</p>

		a la concentración de la especie adsorbida.
Yoon-Nelson	$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})}{1 + \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})}$	Se relaciona al igual que el modelo de Thomas.
Dosis-Respuesta	$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 Q t}{q_{0x}}\right)^a}$	Usado comúnmente en farmacología para describir diferentes tipos de procesos. Describe la bioadsorción en columnas.
Thomas	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{Th}}{Q}(q_0 x - C_0 V)\right]}$	Tipo dinámico. Sigue la cinética de adsorción de Langmuir. La dispersión axial es despreciable en el lecho, ya que la fuerza impulsora obedece a una cinética de segundo orden con reacción reversible.

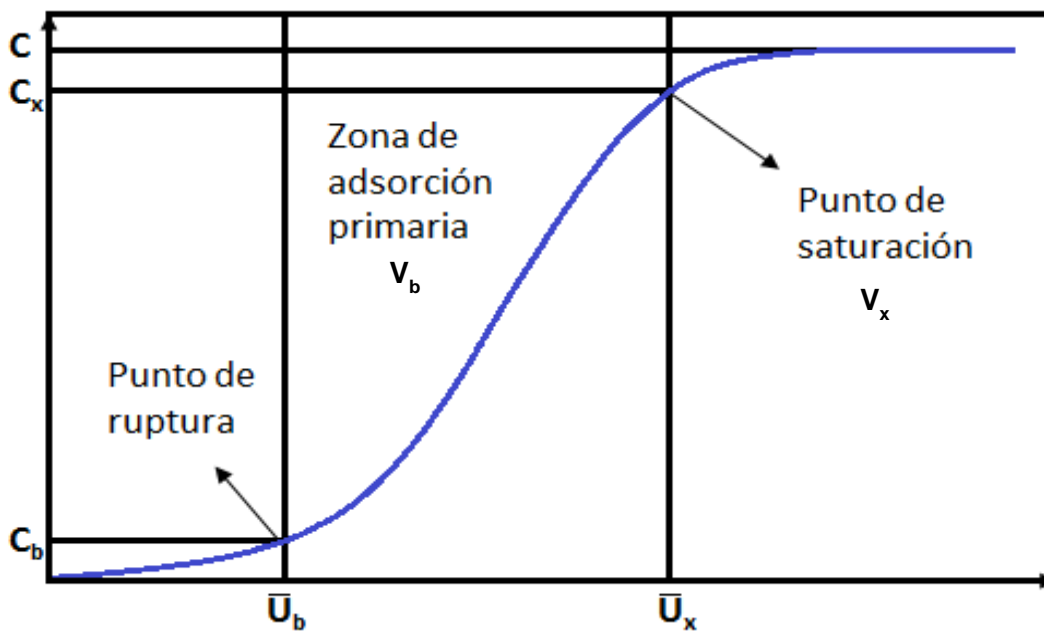
Fuente: Lara *et al.*, 2016.

1.8.1. MODELO DE GUPTA

Un modelo gráfico utilizado, para determinar el porcentaje de saturación del adsorbente empacado en columnas es el reportado por Gupta y colaboradores (2000).

Una curva de ruptura (figura 1.3) es la representación gráfica de la concentración del adsorbato en la solución eluida por la columna (C), con respecto al volumen de solución que ha pasado a través de ella (\tilde{U}). Una forma análoga de obtener la curva de ruptura es graficar la relación C/C₀ como una función del volumen eluido o del tiempo, donde C₀ es la concentración inicial del adsorbato.

Una vez construida la curva con los datos experimentales, es posible determinar gráficamente el punto de ruptura, en el cuál la concentración del adsorbato en la solución eluida por la columna, deja de ser cercana a cero para alcanzar un valor C_b , cambiando con ello la inclinación de la curva cuando ha pasado por la columna un volumen de solución \bar{U}_b . Gráficamente también se puede elegir el punto de saturación, en el que la concentración del adsorbato del efluente C_x es cercana a la inicial C_0 (mg/L) y ha pasado por la columna una cantidad \bar{U}_x de solución.



Fuente: Gupta *et al.*, 2000.

Figura 1.3. Modelo de Gupta para describir la curva de ruptura.

La sección de la curva comprendida desde el punto de ruptura hasta el punto de saturación, se denomina zona de adsorción primaria y conociendo la velocidad de flujo de la solución, se puede determinar el tiempo t_r requerido para que esta zona se forme, ya que corresponde al tiempo que se tarda en llegar al punto de ruptura (\bar{U}_b , C_b).

La altura de la columna de adsorbente, D, así como el área de la sección transversal del recipiente que la contiene, se utilizan para calcular la masa por unidad de área en los puntos de ruptura V_b y de saturación V_x :

$$V_b = \frac{U_b * \left(\frac{C_0}{100}\right)}{A} \quad (\text{mg/cm}^2) \quad (1)$$

$$V_x = \frac{U_x * \left(\frac{C_0}{100}\right)}{A} \quad (\text{mg/cm}^2) \quad (2)$$

El tiempo que tarda en formarse la zona de adsorción primaria, bajar por la columna y salir del lecho, se asigna como t_x y se puede obtener gráficamente como:

$$t_x = 2(t_f + t_\delta) \quad (\text{min}) \quad (3)$$

Donde:

t_δ : es el tiempo que tarda en descender la zona de adsorción primaria a través de la columna, hasta la zona correspondiente al punto de saturación, esto es de \tilde{U}_b a \tilde{U}_x .

La velocidad de flujo de masa F_m , se obtiene mediante la ecuación:

$$F_m = \frac{V_x}{t_x} \quad (\text{mg/cm}^2 \text{ min}) \quad (4)$$

Otra forma de determinar t_δ es:

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad (\text{min}) \quad (5)$$

La longitud de la zona de adsorción primaria δ se obtiene con la ecuación:

$$\delta = \frac{t_{\delta}}{t_x - t_f} * D \quad (\text{cm}) \quad (6)$$

La capacidad fraccional del material adsorbente es:

$$f = 1 - \frac{t_f}{t_{\delta}} \quad (7)$$

La integral del área sobre la zona de adsorción primaria, M_s , es la cantidad de adsorbato removido por el sólido en ésta zona. Finalmente, el porcentaje de saturación de la columna después del proceso de adsorción, se obtiene mediante la ecuación:

$$\% \text{ saturación} = \left[1 + \frac{\delta(f-1)}{D} \right] * 100 \quad (8)$$

Las pruebas en columnas aportan datos de mucha utilidad para el diseño y escalamiento de equipos de adsorción y los sistemas en lote, no siempre aportan datos precisos para el escalamiento a sistemas en lecho fijo, esto se debe a que la adsorción en columna no se realiza al equilibrio. Los materiales granulares utilizados en procesos comerciales, raramente llegan a su agotamiento total, además de que las isotermas no pueden predecir cambios químicos o biológicos ocurridos en el adsorbente, ni permiten conocer los efectos de su reutilización (Gupta *et al.*, 2000).

1.8.2. MODELO DE THOMAS

El modelo de Thomas, es uno de los modelos empíricos más generales y utilizados para predecir la curva de ruptura y determinar la capacidad de sorción máxima del sorbente. Tanto el modelo de Bohart-Adams como el de Thomas, consideran insignificantes la difusión a través de la columna y la resistencia a través de la capa líquida, durante la transferencia de masa. Sin embargo, el modelo de Thomas asume un proceso de sorción reversible mediante la isoterma de Langmuir y reacciones de

segundo orden (Borba *et al.*, 2008; Chu, 2010; Velázquez, 2018). Cuando la isoterma de sorción es altamente favorable, el modelo de Thomas se reduce al modelo de Bohart-Adams (Chu, 2010).

El modelo de Thomas, es uno de los modelos más utilizados para conocer el rendimiento teórico de una columna. La ecuación matemática, en su forma lineal es la siguiente:

$$\ln \left(\frac{C_o}{C_e} - 1 \right) = \frac{K_{Th} q_e M}{Q} - K_{Th} t C_o \quad (9)$$

Donde:

C_o concentración inicial (mg/L)

C_e concentración en el equilibrio (mg/L)

K_{Th} constante de velocidad del modelo de Thomas (L mg⁻¹min⁻¹)

q_e capacidad de adsorción en el equilibrio (mg g⁻¹)

M masa del adsorbente (g)

Q caudal (mL min⁻¹)

2. METODOLOGÍA

Las etapas de las principales actividades de la presente investigación, se muestran en la figura 2.1:

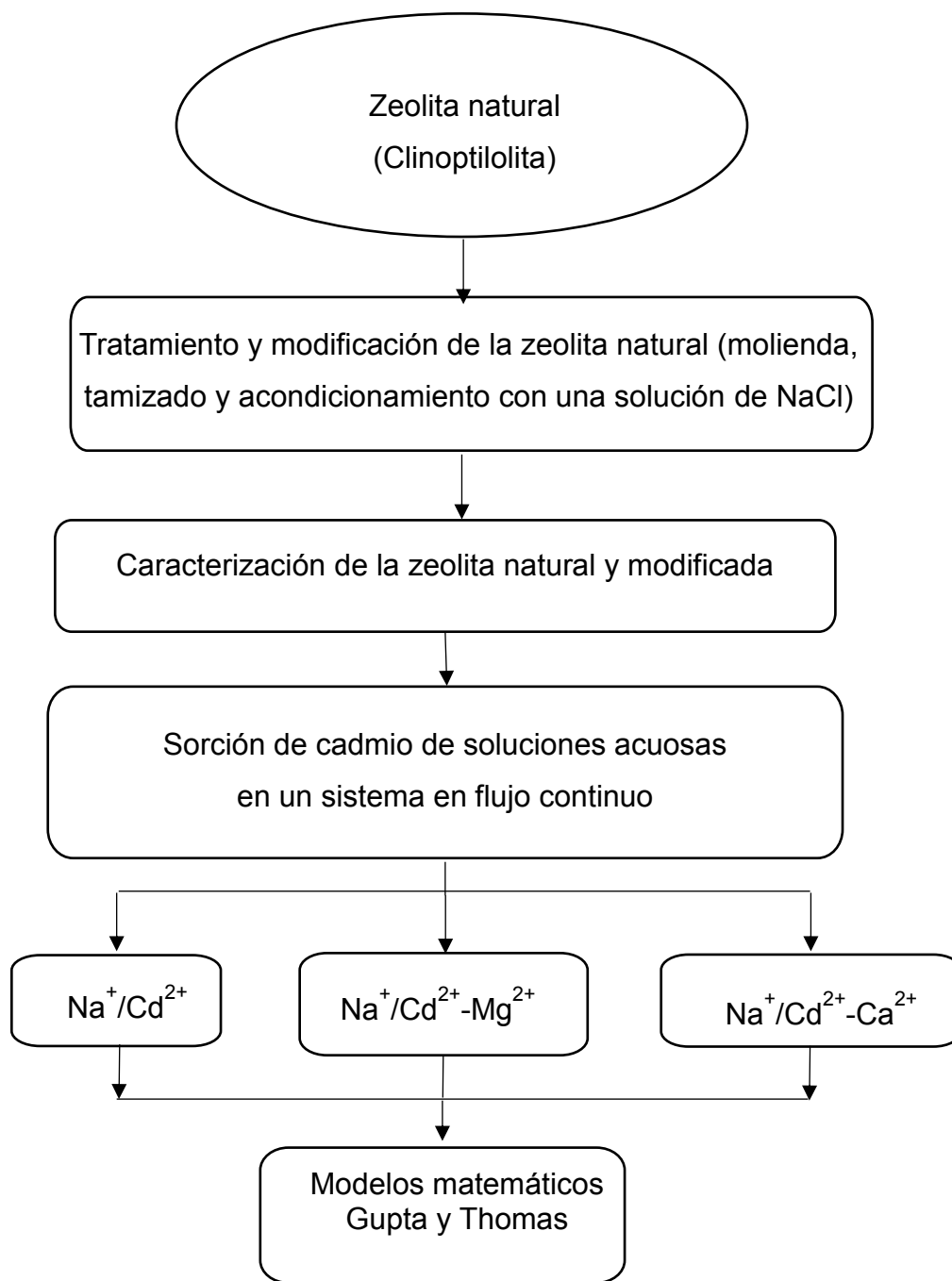


Figura 2.1. Sorción de cadmio en un sistema en flujo continuo.

2.1. MOLIENDA Y TAMIZADO

La roca zeolítica proveniente del estado de Guerrero, se molió en un mortero de ágata y posteriormente se tamizó para obtener un tamaño de grano de malla 20, para ello se colocaron los tamices correspondientes (Nº 18, 20 y 30) acoplados verticalmente, colocando el tamiz más pequeño en el fondo y el más grande en la parte superior. La muestra se colocó en el tamiz superior y el conjunto se sometió a movimientos verticales y horizontales.

2.2. ACONDICIONAMIENTO DE LA ZEOLITA NATURAL (CLINOPTILOLITA)

Para el acondicionamiento de la zeolita natural, a una determinada masa se le adicionó NaCl a una concentración de 0.3 M (en una relación 1:6.5, zeolita-solución), la mezcla se puso bajo reflujo durante doce horas (Macedo y Olguín, 2007). Posteriormente se decantó la solución, para realizar el segundo reflujo, manteniendo las mismas condiciones y usando una nueva solución de NaCl, de la misma concentración. Al terminar con el acondicionamiento sódico, la fase sólida se lavó con agua desionizada, para eliminar los iones cloruro en exceso, verificando lo anterior con una solución de nitrato de plata (AgNO_3) 0.1 M, en donde los cloruros al reaccionar con los iones Ag^+ , dan un precipitado de aspecto lechoso en la solución. Posteriormente se colocó la zeolita sódica en un recipiente y se secó a 40°C , durante 8 horas. A esta zeolita se le denominó ZGroNa (Zeolita de Guerrero modificada con sodio).

2.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO NO MODIFICADO Y MODIFICADO

La caracterización de la zeolita natural sin modificar (ZGro) y la modificada con la solución de NaCl (ZGroNa), se llevó a cabo mediante diferentes técnicas para conocer la morfología, composición elemental, composición mineral, cristalinidad, grupos

funcionales característicos, textura, estabilidad térmica y la carga de la superficie del material zeolítico.

2.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS-X (EDS)

Los materiales zeolíticos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (MEB) y análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) para conocer la morfología y composición elemental. Estos análisis se realizaron en un microscopio electrónico de bajo vacío JSM-5900LV, con una sonda marca Oxford. La zeolita de tamaño de partícula malla No.20, se colocó directamente en el portamuestras de aluminio y se analizaron tres zonas a 500X de amplificación, para el análisis elemental. Para conocer la morfología de la ZGro y ZGroNa fueron tomadas imágenes a 2000X.

2.3.2. DIFRACCION DE RAYOS-X (DRX)

Se realizó el análisis de difracción de rayos-X, a las muestras de ZGro y ZGroNa empleando un difractómetro Siemens D5000. Se utilizó un blanco de cobre de alta pureza a una longitud de onda de 1.5406 Å, para la calibración del equipo. Se leyeron a intervalos de 5 minutos y con variación de ángulo 2θ de 0.05. Finalmente se compararon los patrones de difracción de rayos-X obtenidos con el de la tarjeta JCPDS 25-1349, que corresponde a la zeolita tipo clinoptilolita.

2.3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

La técnica de espectroscopía de infrarrojo se empleó para identificar la presencia de grupos funcionales en los materiales ZGro y ZGroNa. Las muestras se secaron previamente a 12 h, a una temperatura de 50°C. El equipo que se utilizó para el análisis

por IR fue el espectrómetro Varian 640-IR con transformada de Fourier, en la región de infrarrojo de 4000 a 500 cm^{-1} .

2.3.4. ANÁLISIS TEXTURAL (BET)

Para determinar el área superficial específica, diámetro promedio y el volumen de poro de las zeolitas ZGro y ZGroNa, se utilizó un analizador BELSORP-28SA. Previamente a las muestras se les realizó un pretratamiento a 80 °C por 50 h. Posteriormente para asegurar que se eliminara por completo el agua, se calentaron a 100 °C por 4 h. A los resultados, se les aplicó el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) para obtener los parámetros correspondientes. Los análisis se realizaron con una relación P/Po de 0.96.

2.3.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Para determinar la pérdida de masa de los materiales zeolíticos (ZGro y ZGroNa) se les realizó un análisis termogravimétrico, empleando un equipo TGA STA PT 1600 marca LINSEIS, bajo 1 atm de aire y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, hasta llegar a una temperatura de 800 °C. Las muestras zeolíticas se colocaron en un crisol de alúmina, soportado por una balanza de precisión y finalmente se colocaron al interior de un horno termostatzado

2.3.6. pH EN EL PUNTO DE CARGA CERO

Para determinar el pH en el punto de carga cero de los materiales zeolíticos (ZGro y ZGroNa) se utilizó el método “drift” pH modificado (Faria *et al.*, 2004). Para ello se pesaron 250 mg de cada muestra y se pusieron en contacto con 25 mL de una solución 0.01 M NaCl, a pH inicial de 3 a 9. El pH de las soluciones se ajustaron con 0.01 M HCl o NaCl según el caso. Las muestras se mantuvieron por 24 h con agitación y a temperatura ambiente (24 °C). Al final de las 24 h, las soluciones se decantaron y se leyeron los valores de pH. El valor de pH para el punto de carga cero se obtuvo al

graficar el pH inicial contra el pH final, siendo el punto en donde se intercepta con la línea en donde $pH_i = pH_f$.

2.4. PROCESO DE SORCIÓN DE Cd^{2+} POR UNA ZEOLITA CLINOPTILOLITA EN SU FORMA SÓDICA EN UN SISTEMA EN FLUJO CONTINUO

2.4.1. SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+})

Se realizaron experimentos en columna de lecho fijo a flujo continuo, con la zeolita de Guerrero modificada con NaCl a tres diferentes alturas (4, 6 y 8 cm), que correspondieron a una masa de adsorbente de 2.7, 3.9 y 4.7, respectivamente. Se utilizó una columna de vidrio de 0.9 cm de diámetro interno en sentido vertical, conservando 10 cm de altura de agua (a tratar) sobre el lecho. Se partió de una solución de 34.6 mg/L de Cd^{2+} , a un valor de pH 5 y una velocidad de flujo del efluente de 1 mL/min. La solución acuosa de cadmio a travésó la columna por la acción de la gravedad. Se tomaron muestras del efluente a los 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 y 60 min y posteriormente cada dos horas hasta 40, 50 y 68 h. Las muestras se acidificaron a pH menor a 2, utilizando ácido nítrico (grado INSTRA) y se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis. Cabe mencionar que los experimentos de sorción de cadmio, cadmio-calcio y cadmio-magnesio se realizaron por duplicado. Se determinó la concentración de Cd por espectrofotometría de absorción atómica, en una longitud de onda de 228.8 nm mediante el método de flama y finalmente se midió la concentración inicial mediante una curva de calibración con estándares de Cd^{2+} en concentraciones de 0.4, 0.8, 1.2, 1.5 y 2.0 mg/L. Con los resultados de concentración obtenidos, se obtuvieron las curvas de ruptura graficando C/C_0 contra tiempo y se determinaron los parámetros del modelo Gupta.

2.4.2. SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}) EN PRESENCIA DE CALCIO (Ca^{2+})

Para determinar la influencia del ión calcio (Ca^{2+}) sobre la sorción del cadmio (Cd^{2+}), se realizaron experimentos en columna de lecho fijo a flujo continuo, con la zeolita del estado de Guerrero modificada con sodio (ZGroNa), a una altura de 8 cm. Se partió de una solución de 33.9 mg/L de Cd^{2+} la cual contenía además 51.17 mg/L de ion Ca^{2+} . Se eligió una velocidad de flujo de 1 mL/min en sentido de la gravedad y se tomaron muestras del efluente tratado a los 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 y 60 min y posteriormente cada 2 h hasta las 60 h. Las muestras se acidificaron a pH menor a 2, utilizando ácido nítrico (grado INSTRA) y se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis. Se determinó la concentración de Cd y Ca por espectrofotometría de absorción atómica, a una longitud de onda de 228.8 y 422.7 nm, respectivamente. Se prepararon previamente las curvas de calibración tanto para Cd^{2+} como para el Ca^{2+} (1 a 5 mg/L) y de esta manera realizar la cuantificación. Con esta información se obtuvieron las curvas de ruptura graficando C/C_0 contra el tiempo, a fin de calcular el porcentaje de saturación del material, en el punto de ruptura.

2.4.3. SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}) EN PRESENCIA DE MAGNESIO (Mg^{2+})

Las condiciones para llevar a cabo la sorción de Cd^{2+} en presencia de Mg^{2+} con la zeolita ZGroNa en un sistema en flujo continuo, son iguales que aquéllas para la sorción de Cd^{2+} en presencia de Ca^{2+} . En este caso la concentración de Mg fue de 50.75 mg/L. De igual manera se determinó la concentración de Cd y Mg por espectrofotometría de absorción atómica mediante el método de flama, a una longitud de onda de 228.8 y 741.7 nm, respectivamente. Se prepararon las curvas de calibración con estándares de Mg^{2+} en concentraciones de 1, 2, 4, 6, 8 y 9 mg/L. La curva de calibración para Cd se preparó de la misma manera que la descrita en el inciso 2.4.1.

2.5. MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS A PROCESOS EN FLUJO CONTINUO

Con los resultados obtenidos de la sorción de Cd^{2+} por los diferentes lechos (4, 6 y 8 cm) de la ZGroNa, se construyeron las curvas de ruptura, C/C_0 vs. t , las cuales se analizaron aplicando el modelo de Gupta para obtener los parámetros que las describen (punto de ruptura, punto de saturación, porcentaje de saturación, entre otros). Además, utilizando la ecuación 9 (ver inciso 1.8.3), se determinó la capacidad de adsorción máxima al equilibrio mediante el modelo de Thomas.

2.6 CURVAS DE DESORCIÓN DE SODIO

Se determinó la desorción de sodio después del proceso de sorción de Cd^{2+} , Cd^{2+} - Mg^{2+} y Cd^{2+} - Ca^{2+} por la ZGroNa en un sistema en flujo continuo. Las determinaciones del sodio se realizaron en cada una de las muestras de los efluentes a los tiempos seleccionados para las diferentes curvas de ruptura (ver incisos 2.4.1, 2.4.2 y 2.4.3). El equipo que se empleó fue un espectrofotómetro de absorción atómica marca, seleccionando una lámpara de cátodo hueco para sodio y una longitud de onda de 589.6 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO NO MODIFICADO Y MODIFICADO

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización de los materiales zeolíticos (ZGro y ZGroNa), los cuales se analizaron mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, análisis BET, análisis termogravimétrico (TGA), pH en el punto de carga cero de la superficie de los materiales zeolíticos. La metodología de cada análisis, ya se describió en el inciso 2.

3.1.1. MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN ELEMENTAL

La morfología típica de la clinoptilolita, contenida en el material zeolítico del Estado de Guerrero, antes (ZGroO) y después de su acondicionamiento con una solución de NaCl (ZGroNa), se aprecia en las siguientes imágenes de MEB a 2000X (figura 3.1).

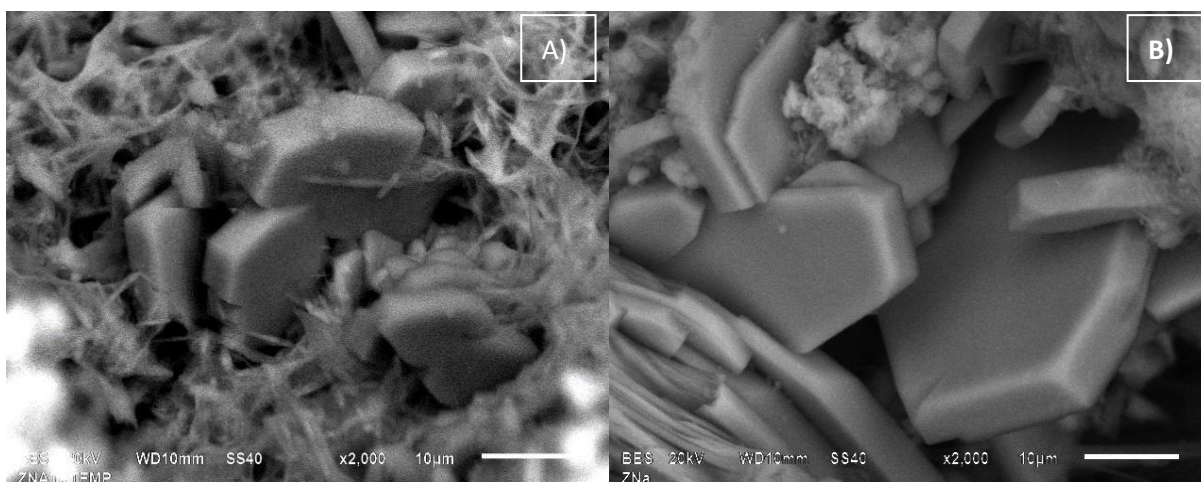


Figura 3.1. Imágenes MEB de: A) ZGro y B) ZGroNa.

En general, la morfología de la zeolita clinoptilolita es euhedral, semejante a una lápida. Como se observa en las imágenes de MEB, para ambos materiales zeolíticos, la forma de lápida es visible aunque también se puede apreciar otras morfologías indefinidas y se pueden deber, a componentes asociados a la roca zeolítica como la mordenita, que tiene formas de agujas. Al observar la imagen de la ZGroNa, se pueden apreciar más los cristales de la clinoptilolita debido al proceso de acondicionamiento del material, con la solución de NaCl a reflujo (Dávila, 2016).

De acuerdo con la cantidad de K y Ca en la ZGro, se trata de una zeolita natural potásica-cálcica (Tabla 3.1). El contenido de sodio incrementa en la zeolita ZGroNa posterior a su acondicionamiento con la solución de NaCl, disminuyendo la cantidad presente de potasio en un 32.5%.

Tabla 3.1. Composición elemental de la zeolita natural clinoptilolita y modificada.

Muestra	%Peso							
	Si	Al	O	Na	K	Ca	Mg	Si/Al
ZGro	28.7±0.7	5.4±0.2	53.5±2.1	0	4.0±0.9	1.4±0.6	1.0±0.08	5.31
ZGroNa	27.7±0.7	5.4±0.3	59.0±0.2	1.7±0.2	2.7±0.5	1.4±0.6	0.8±0.2	5.13

Se puede observar que el silicio, aluminio y oxígeno no sufren modificación en los valores porcentuales para ambas zeolitas (ZGro y ZGroNa), debido a que éstos tres elementos, son los componentes de la estructura primaria de la zeolita, mientras que la cantidad de potasio (K^+) disminuye, ya que el Na^+ se intercambi6 por el K^+ al momento de realizarse el acondicionamiento de la zeolita con la solución de NaCl. Las diferencias en la composición elemental, pueden afectar sobre el proceso de intercambio catiónico, debido a que los iones de intercambio ubicados en la red cristalina de la zeolita tipo clinoptilolita, juegan un papel determinante en los procesos de remoción de contaminantes del agua (Díaz *et al.*, 2005).

3.1.2. COMPOSICIÓN MINERAL Y CRISTALINIDAD

En la figura 3.2, se presenta el patrón de difracción de rayos-X de la zeolita natural de Guerrero en su forma sódica y como se aprecia, las reflexiones son características de la clinoptilolita, de acuerdo con el patrón de referencia de la tarjeta JCPDS 25-1349. Aunque es importante señalar, que las intensidades de las reflexiones varían, probablemente debido a la presencia del Na⁺ en los sitios de intercambio de la red cristalina. Se observan también otras reflexiones menos intensas, que pueden corresponder a otras fases minerales contenidas en la roca zeolítica, como cuarzo y mordenita (JCPDS 3-0427 y JCPDS 29-1257, respectivamente).

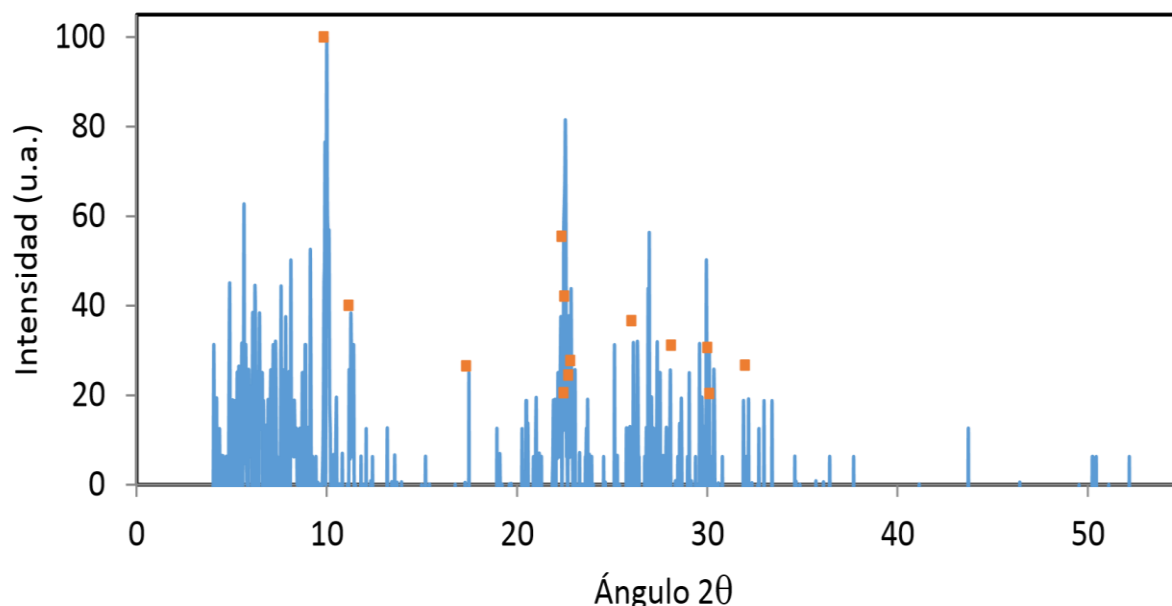


Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos-X de la ZGroNa, comparado con el de la clinoptilolita.

En la misma figura 3.2 se aprecia que las reflexiones son estrechas, lo que indica que el material es cristalino y con tamaño de grano > a 100 nm (Costafreda, 2014).

3.1.3. GRUPOS FUNCIONALES CARACTERÍSTICOS

En las figuras 3.3 y 3.4, se muestran los espectros IR de los materiales zeolíticos ZGro y ZGroNa. La banda a 3451.79 cm^{-1} está relacionada con los grupos hidroxilo Si-OH o

Al-OH y a la vibración del enlace hidrógeno de los grupos hidroxilo, respectivamente (Yang *et al.*, 1997; Doula, 2007). La vibración de deformación del agua absorbida está asociada a la banda en 1638.08 cm^{-1} (Jevic *et al.*, 2012). En el número de onda 1047.43 cm^{-1} , es atribuida a la vibración de alargamiento asimétrico del grupo TO_4 y ésta corresponde a la presencia de Si y Al en el armazón de la clinoptilolita (Doula *et al.*, 2003). Finalmente, se atribuye al enlace interno del TO_4 y a la vibración de alargamiento simétrico del grupo tetraédrico TO_4 , el número de onda 588.87 cm^{-1} (Doula, 2007). Es importante hacer notar, que no existen diferencias significativas entre las vibraciones observadas tanto para la ZGro como para la ZGroNa.

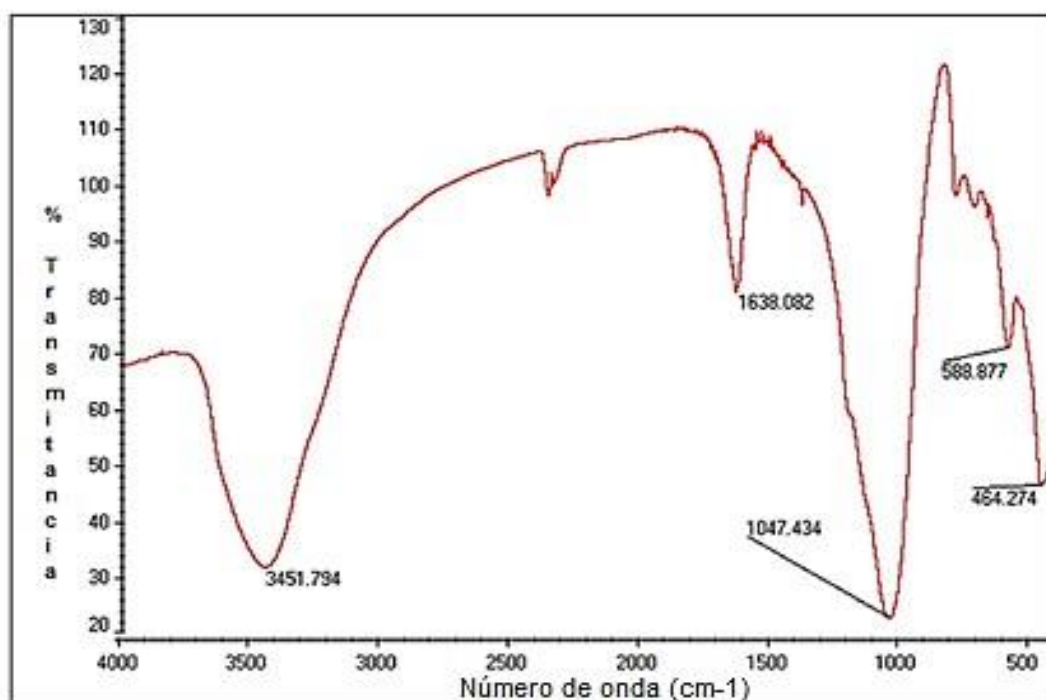


Figura 3.3. Espectro IR de la ZGro.

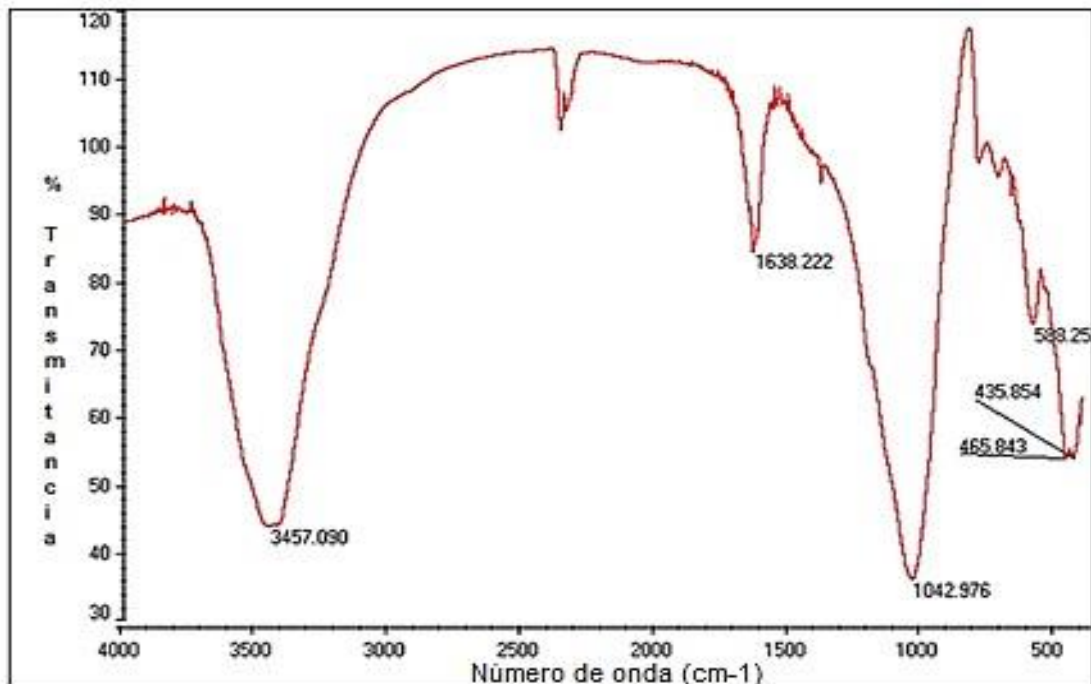


Figura 3.4. Espectro IR de la ZGroNa.

En la tabla 3.2, se presentan los tipos de vibración de acuerdo al grupo funcional de la clinoptilolita.

Tabla 3.2. Asignación de las vibraciones de los grupos funcionales de la clinoptilolita (Jevic *et al.*, 2012; Doula, 2007, Doula 2003, Yang *et al.*, 1997).

Grupo funcional	Tipo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
OH	Vibración del enlace de H	3452
OH	Vibración de deformación	1638
TO ₄	Vibración de alargamiento asimétrico Si y Al	1047
TO ₄	Vibración de alargamiento simétrico y enlace interno del TO ₄	589

Aunque los materiales zeolíticos presentan espectros típicos, tienen características espectrales comunes, que contienen el mismo tipo de unidad estructural, por ejemplo el agrupamiento de tetraedros (Bhardwarj *et al.*, 2012).

Existen dos tipos de frecuencias de vibración en los materiales zeolíticos: vibraciones de T-O y vibraciones de enlaces externos entre los tetraedros, esto se debe a la topología y arreglo de la estructura (Rodríguez *et al.*, 1998).

Es importante enfatizar que no se asignan vibraciones individuales para los grupos SiO_4 y AlO_4 , sino a los enlaces TO_4 y T-O, de forma que las frecuencias de vibración representan un promedio de la composición Si/Al y de las características del enlace central T.

3.1.4. TEXTURA

Se encontró que la zeolita natural del estado de Guerrero, cuyo contenido mineral mayoritario es la clinoptilolita, tiene una superficie específica de $19.95 \text{ m}^2/\text{g}$ y al ser modificada con una solución de NaCl 0.3 M, el área se incrementó ligeramente (1.07 veces). En la tabla 3.3, se muestran los resultados del diámetro de poro, el volumen total de poro y el área superficial específica, para los materiales zeolíticos (ZGro y ZGroNa).

Tabla 3.3. Parámetros de textura de los materiales zeolíticos.

Zeolita	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Volumen total de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diámetro promedio de poro (nm)	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
ZGro	4.6	0.0877	17.59	19.95
ZGroNa	4.9	0.0950	17.75	21.41

De acuerdo con los resultados de diámetro de poro, la zeolita natural del estado de Guerrero es un material mesoporoso (2-50 nm).

Los parámetros determinados por la fisisorción de nitrógeno (análisis BET), son de gran importancia para el diseño del proceso de adsorción. Las zeolitas naturales cambian la estructura de sus microcanales, al ser sometidas a diferentes pretratamientos, debido al aumento de los microporos (Korkuna *et al.*, 2006).

La caracterización detallada de la estructura de los poros en un material adsorbente, es de gran importancia para sus aplicaciones posteriores. La información completa sobre el poro (tamaño, distribución, volumen total de poro e interconectividad entre los poros) es especialmente importante, debido a que afecta los fenómenos de transporte, velocidad de difusión y gobierna la selectividad en las reacciones catalizadas (Thommes, 2015).

3.1.5. ESTABILIDAD TÉRMICA

En el termograma que se presenta en la figura 3.5 y que corresponde a la ZGro, existen 3 etapas de pérdida de masa, la primera etapa se presenta a 55.15 °C y se atribuye al agua de hidratación. La segunda etapa a los 121.13°C, corresponde a la pérdida del agua intersticial. Finalmente, la tercera etapa, a los 294 °C se elimina el agua químicamente combinada, que continúa perdiéndose conforme aumenta la temperatura, siendo el agua cristalina, la que se elimina a mayor temperatura (Díaz, 2006). Cabe mencionar, que la temperatura máxima (T max.) correspondiente a la mayor cantidad de la pérdida de masa en cada etapa, se obtuvo mediante la derivada de la curva de pérdida de masa (DTG).

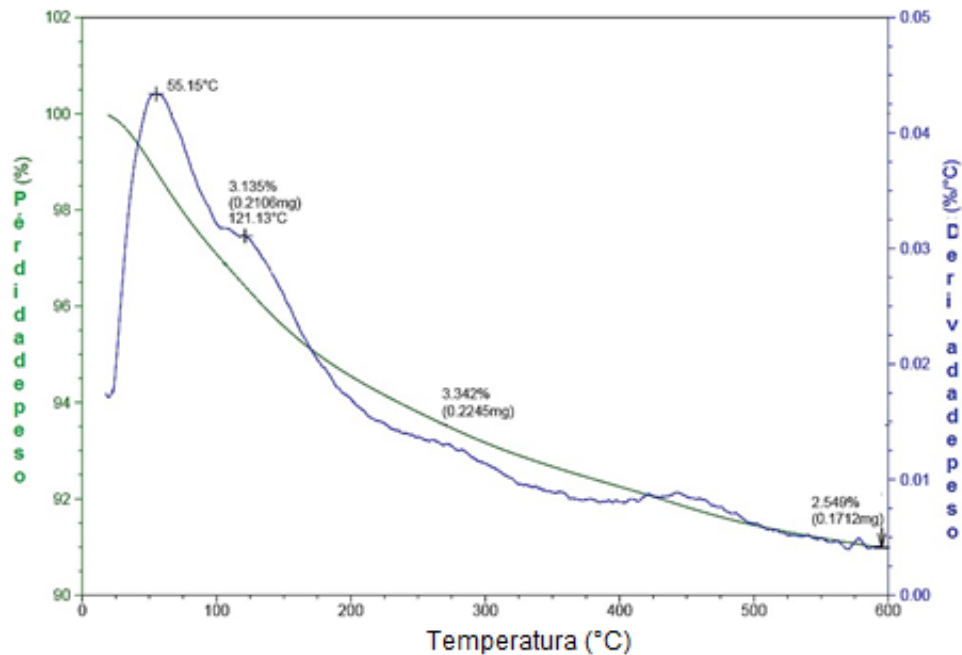


Figura 3.5. Termograma de la ZGro.

El análisis termogravimétrico permite registrar, de forma continua, la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal, desde la temperatura ambiente hasta 1600 °C (Bonifacio, 2013). También se observa, que a temperatura mayor de 400 °C, se alcanza una estabilidad térmica de los materiales zeolíticos, lo que representa una ventaja para el proceso de adsorción (Velázquez, 2017). A continuación en la tabla 3.4, se presenta las etapas de la pérdida de masa de los materiales zeolíticos, con su temperatura correspondiente.

Tabla 3.4. Etapas de la pérdida de masa en la ZGro.

Etapas	T max. (°C)	Peso (%)	Tipo de agua
1	55.15	3.13	Humedad
2	121.13	3.42	Agua intersticial
3	298	2.54	Agua cristalina

Bajo condiciones normales, las moléculas de agua se encuentran en los espacios de los canales y los vacíos de la estructura de la zeolita (Tsitsishvili, 1992).

En la figura 3.6, se aprecian 3 etapas en la pérdida de masa de la ZGroNa, al igual que como para el caso anterior (ZGro). Sin embargo, las temperaturas fueron distintas así como el porcentaje de pérdida de masa, lo que refleja que el acondicionamiento con la solución de NaCl, afecta el proceso de degradación térmica de la zeolita del estado de Guerrero.

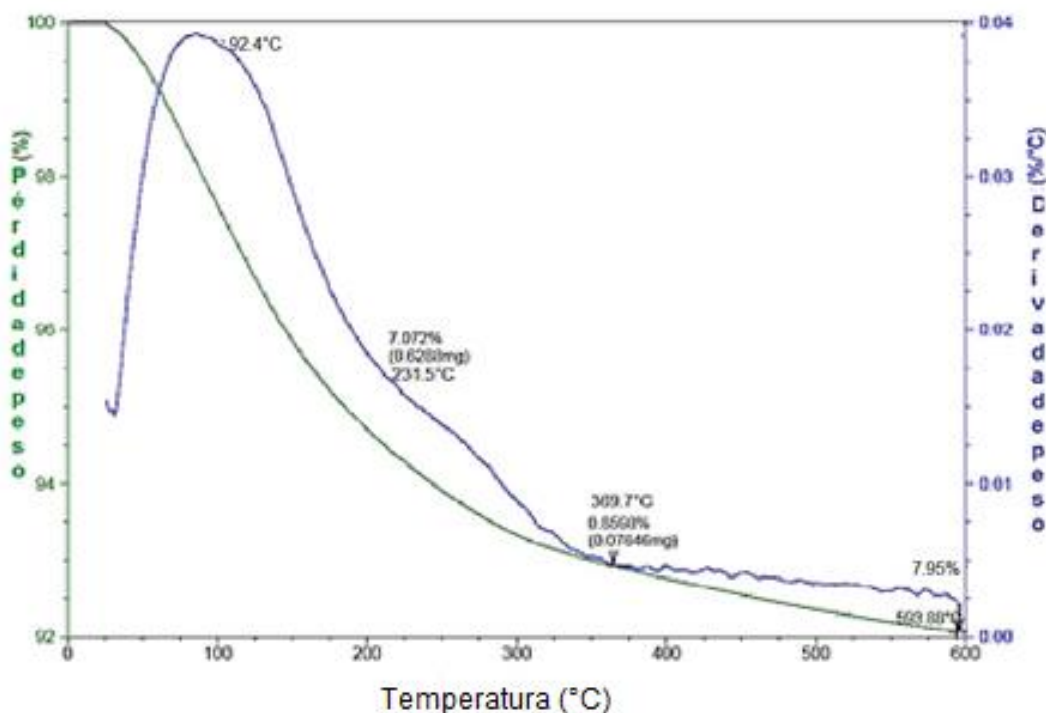


Figura 3.6. Termograma de la ZGroNa.

La tabla 3.5 corresponde a las etapas de la pérdida de masa en la ZGroNa indicando el tipo de agua que se desprende del material zeolítico.

Tabla 3.5. Etapas de la pérdida de masa en la ZGroNa.

Etapas	T máx. (°C)	Peso (%)	Tipo de agua
1	92.4	7.07	Humedad
2	231.5	0.85	Agua intersticial
3	369.7	7.95	Agua cristalina

3.1.6. pH EN EL PUNTO DE CARGA CERO

Los resultados del pH_{pcz} muestran, que el valor para la ZGroNa es 0.91 unidades mayor que el de la ZGro, como lo muestra la tabla 3.6. El pH_{pcz} indica, que por debajo de ese valor de pH, la superficie del material tiene una carga positiva y no es favorable que interaccione con especies catiónicas, por lo que se favorece la remoción de contaminantes aniónicos, mientras que por encima de ese valor, la superficie tiene carga negativa y se espera que se remuevan especies contaminantes catiónicas (Polatoglu, 2005).

Tabla 3.6. pH de la zeolita natural no modificada y modificada.

Muestra	pH_{pcz}
ZGro	8.13
ZGroNa	9.04

A continuación, en la tabla 3.7 se presentan los resultados del pH_{pcz} para algunas zeolitas naturales y modificadas, observando que los valores para la ZGro y ZGroNa son mayores, en comparación con otros autores, lo que repercute en los procesos de adsorción de contaminantes tanto aniónicos como catiónicos. Sin embargo, se debe considerar que la zeolita además de ser un adsorbente también es un intercambiador iónico, por lo que ambas propiedades entran en juego en los procesos de descontaminación del agua.

Tabla 3.7. pH_{pcz} de diferentes zeolitas.

Autor(es)	Muestra zeolítica Natural/modificada	Estado	pH_{pcz}
Barragán, 2016	Zeolita natural	Sonora	8.25
	Zeolita sódica		8.80
Velázquez, 2018	Zeolita natural	Oaxaca	5.1
	Zeolita férrica		8.1
Nguyen <i>et al.</i> , 2015	Zeolita natural	Australia	2.2

	Zeolita férrica		5.6
Proyecto actual	Zeolita natural	Guerrero	8.13
	Zeolita sódica		9.04

3.2. PROCESO DE SORCIÓN DE Cd²⁺ POR UNA ZEOLITA NATURAL (CLINOPTILOLITA) MODIFICADA PARA UN SISTEMA EN FLUJO CONTINUO

A continuación, se presentan los resultados del proceso de sorción de Cd²⁺ por una zeolita natural (clinoptilolita) modificada con una solución de NaCl, empleando un sistema en flujo continuo.

3.2.1. SORCIÓN DE CADMIO (Cd²⁺)

Las curvas de ruptura obtenidas para la sorción de cadmio, a partir de experimentos en columna empacada con la zeolita sódica a diferentes alturas, se puede observar en la figura 3.7, donde se graficó C/C₀ vs. tiempo. Se puede notar que las curvas tienden a seguir el perfil en forma de “S”, característico en sistemas ideales de adsorción, comportamiento que se asocia con adsorbatos de diámetro molecular pequeño y estructura simple (Markovska *et al.*, 2001).

Además, se obtuvo un aumento rápido de la concentración en el punto de ruptura para el caso de la altura de 4 cm por lo que la forma de “S” es menos evidente. Cuando se reduce la altura de lecho, los fenómenos de dispersión axial predominan en la transferencia de masa y reducen la difusión de los iones metálicos, saturando de esta manera el material zeolítico (Taty-Costodes *et al.*, 2005).

También puede observarse, que a mayor altura del lecho el tiempo de ruptura es mayor, por tener mayor tiempo de contacto el Cd²⁺ en solución con la ZGroNa al recorrer una mayor longitud, incluso la tendencia de tomar la forma de “S” es más

notoria, como se puede apreciar en la figura 3.7 para las columnas de 6 y 8 cm. Esto se puede explicar por el desplazamiento del frente de adsorción conforme aumenta la altura e involucran a fenómenos de transferencia de masa que suceden en el proceso, así como a la cantidad de sitios activos del material zeolítico en su forma sódica.

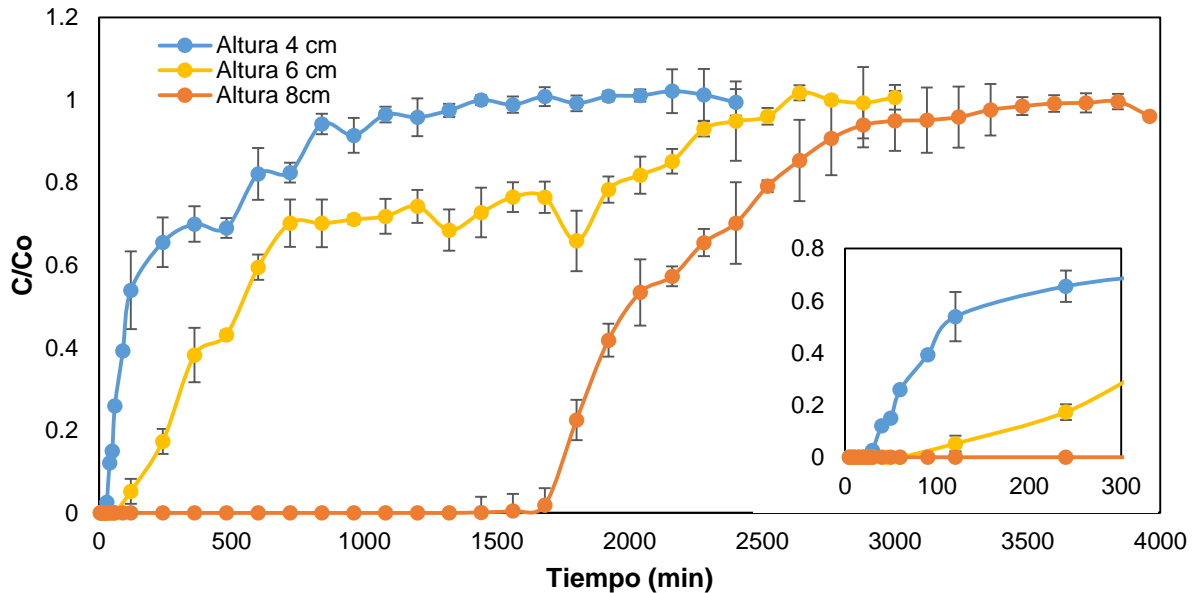


Figura 3.7. Curvas de ruptura obtenidas de la sorción del Cd²⁺ por ZGroNa a diferentes alturas de lecho.

Para determinar el porcentaje de remoción del Cd²⁺, para las columnas de sorción se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%R = \left(\frac{C_f - C_o}{C_o}\right)(100) \quad (10)$$

En donde:

C_f es la concentración del Cd²⁺ en el efluente a un tiempo de ruptura (mg/L)

C_o es la concentración inicial del Cd²⁺ (mg/L)

En la tabla 3.8 se presentan los porcentajes de remoción de cadmio para los sistemas de columna empacadas con la muestra ZGroNa a alturas de 4, 6 y 8 cm, observando que el aumento de la altura del lecho también incrementa el porcentaje de remoción.

Tabla 3.8. Porcentaje de remoción de Cd²⁺ por ZGroNa en un sistema en flujo continuo a diferentes alturas de lecho.

Altura del lecho Z (cm)	Tiempo de ruptura (min)	%Remoción
4	40	87.9
6	120	94.8
8	1920	98.1

El Cd²⁺ no tiene el tiempo suficiente para difundirse en toda la masa de adsorbente y consecuentemente se observa una reducción importante en el tiempo (o volumen de solución tratada) al punto de ruptura, cuando la altura del lecho disminuye de 8 a 4 cm. Además, hay un incremento en la capacidad de adsorción (q_b), al punto de ruptura, conforme aumenta la altura del lecho (ecuación 11). Dicho incremento, se puede deber al aumento de la superficie específica de la ZGroNa, la cual provee más sitios activos de adsorción para llevar a cabo el proceso. Es por ello que el tiempo de ruptura es el parámetro determinante en el proceso, ya que mientras sea grande su valor, los fenómenos intraparticulares y la capacidad de adsorción del lecho son mejores (Cortés, 2006).

$$q_b = \frac{Q_v t_{10\%} c_0}{m_C} \quad (11)$$

En donde:

q_b cantidad de Cd²⁺ adsorbido a la ruptura (mg/g adsorbente)

$t_{10\%}$ tiempo de servicio (min) obtenido cuando la concentración del Cd²⁺ en el efluente alcanzó 10% de la concentración de Cd²⁺ en el influente

c_0 concentración de Cd²⁺ en el influente (mg/L)

Q_v flujo volumétrico del efluente (L/min)

m_c masa de la ZGroNa (g)

De acuerdo a los parámetros señalados en la ecuación 11, se determinó la capacidad de adsorción para las alturas de lecho de 4,6 y 8 cm, en donde C_0 fue de 34.6 mg/L, Q_v de 0.001 L/min y el tiempo de servicio obtenido cuando la concentración del efluente alcanzó el 10%, de la concentración del influente. Para dichas alturas del lecho, se determinó la capacidad de adsorción que se muestran en la tabla 3.9. Es importante mencionar, que a mayor altura de la cama del material zeolítico en su forma sódica, la capacidad de sorción de este material por el Cd, es mayor también.

Tabla 3.9. Capacidad de sorción de la ZGroNa por el Cd²⁺ en un sistema en flujo continuo a diferentes alturas de lecho.

Altura de lecho Z (cm)	Masa de adsorbente m_c (g)	Volumen tratado V_b(mL)	Tiempo de ruptura t (min)	Capacidad de sorción del lecho q_b(mg/g)
4	2.7	40	40	0.51
6	3.9	120	120	1.07
8	4.7	1920	1920	1.23

La capacidad de sorción obtenida de la ZGroNa, se comparó con trabajos reportados previamente y que se muestran en tabla 3.10. Se encontró una mayor capacidad de sorción a medida que se aumenta la masa del material zeolítico. Esto se explica, por el aumento en la cantidad de sitios de intercambio iónico disponibles en la ZGroNa. Es importante mencionar, que se esperaban que la ZGroNa tuviera una mayor capacidad de sorción para el Cd²⁺ de soluciones acuosas, que la encontrada por Barragán (2016). Sin embargo, la naturaleza de las zeolitas es determinante en los procesos de sorción de especies contaminantes como el Cd²⁺, que puede estar presente en el agua.

Tabla 3.10. Capacidad de sorción de diferentes zeolitas por el Cd^{2+} , para sistemas en flujo continuo.

Autor	Masa de adsorbente (g)	Altura (cm)	Zeolita modificada	Capacidad de adsorción (mg/g)
Cortés, 2006	12.3	5	Sódica	0.94
Nguyen <i>et al.</i> , 2015	40	12	Férrica	1.82
Barragán, 2016	2.8	4.5	Sódica	10.08
Proyecto actual	4.7	8.0	Sódica	1.23

3.2.2. SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}) EN PRESENCIA DE CALCIO (Ca^{2+})

En la figura 3.8, se muestra la curva de ruptura para el sistema de sorción de Cd^{2+} en presencia de Ca^{2+} , empleando la ZGroNa y una altura de lecho de 8 cm. Se puede observar, que las curvas no definen claramente la forma de “S”. Probablemente se deba, a que se establece una competencia entre el Cd^{2+} y el Ca^{2+} , por los sitios de intercambio iónico del material zeolítico. Es importante mencionar, que la curva de ruptura del Ca^{2+} describe un comportamiento de sorción diferente al del Cd^{2+} , a partir de los 400 min.

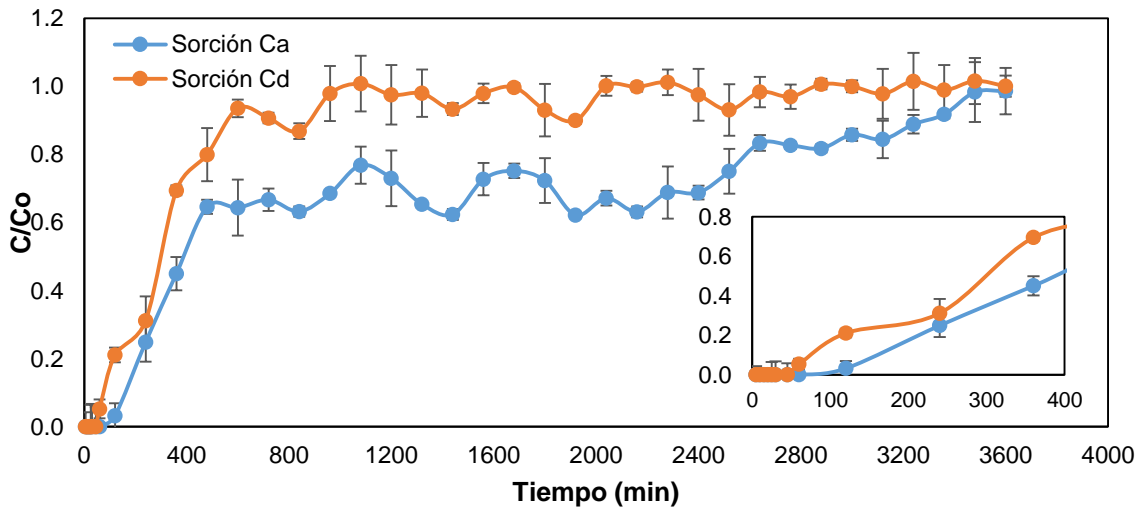


Figura 3.8. Curvas de ruptura obtenidas de la sorción del Cd^{2+} y Ca^{2+} , por la ZGroNa a una altura de lecho de 8 cm.

Para conocer el porcentaje de sorción de los cationes metálicos Cd^{2+} y Ca^{2+} por la ZGroNA, partiendo de un influente con ambos componentes metálicos (sistema Cd-Ca), se realizó el cálculo de acuerdo con la ecuación 11, mostrándose los resultados en la tabla 3.11. Se observa que el Cd^{2+} no se sorbió en su totalidad, debido a la competencia que estableció con el Ca^{2+} .

Tabla 3.11. Porcentaje de sorción del Cd^{2+} y Ca^{2+} por ZGroNa, partiendo del sistema Cd-Ca, en flujo continuo.

Componente	Altura del lecho Z (cm)	Tiempo de saturación (h)	%Remoción
Cd^{2+}	8	60	96.46
Ca^{2+}	8	60	85.47

Los resultados de la capacidad de sorción del lecho de la ZgroNa, en el punto de ruptura para el sistema Cd-Ca, se muestran en la tabla 3.12, encontrando que la presencia de Ca^{2+} influye notablemente sobre la capacidad de adsorción del Cd^{2+} por el lecho, cuando se parte de un influente que contiene ambas especies metálicas, que cuando se tiene un influente sólo con el Cd^{2+} ($q_b=1.23$ mg/g).

Tabla 3.12. Capacidad de sorción de la ZgroNa por el Cd^{2+} y Ca^{2+} , para el sistema Cd-Ca en flujo continuo.

Componente	Altura de lecho Z (cm)	Masa de sorbente m_c (g)	Volumen tratado V_b(MI)	Tiempo de ruptura (min)	Capacidad de sorción del lecho q_b(mg/g)
Cd^{2+}	8	4.6	60	60	0.44
Ca^{2+}	8	4.6	60	60	0.68

3.2.3. SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+}) EN PRESENCIA DE MAGNESIO (Mg^{2+})

En la figura 3.9, que corresponde a las curvas de ruptura del Cd^{2+} y Mg^{2+} , partiendo de un influente con los dos componentes a la vez (sistema Cd-Mg), se observó que en el intervalo de 120 a 960 el Mg^{2+} llegó a un valor de C/C_0 igual a 1, lo que indicó la saturación de la ZgroNa. Sin embargo, después de los 960 min, el valor de C/C_0 disminuye hasta llegar a un valor de 0.6, esto refleja la competencia que existe entre el Mg^{2+} y el Cd^{2+} por los sitios de intercambio iónico del material zeolítico, de igual manera que para el caso del Ca^{2+} . Mientras que para el Cd^{2+} , la curva de ruptura es diferente, apreciándose que hasta los 3000 min, se alcanzó el punto de saturación. La curva de ruptura del Cd^{2+} es más cercana a una forma de S que la obtenida para el Mg^{2+} . Cabe hacer mención, para este sistema se eligió una altura de lecho de 8 cm, para fines de comparación.

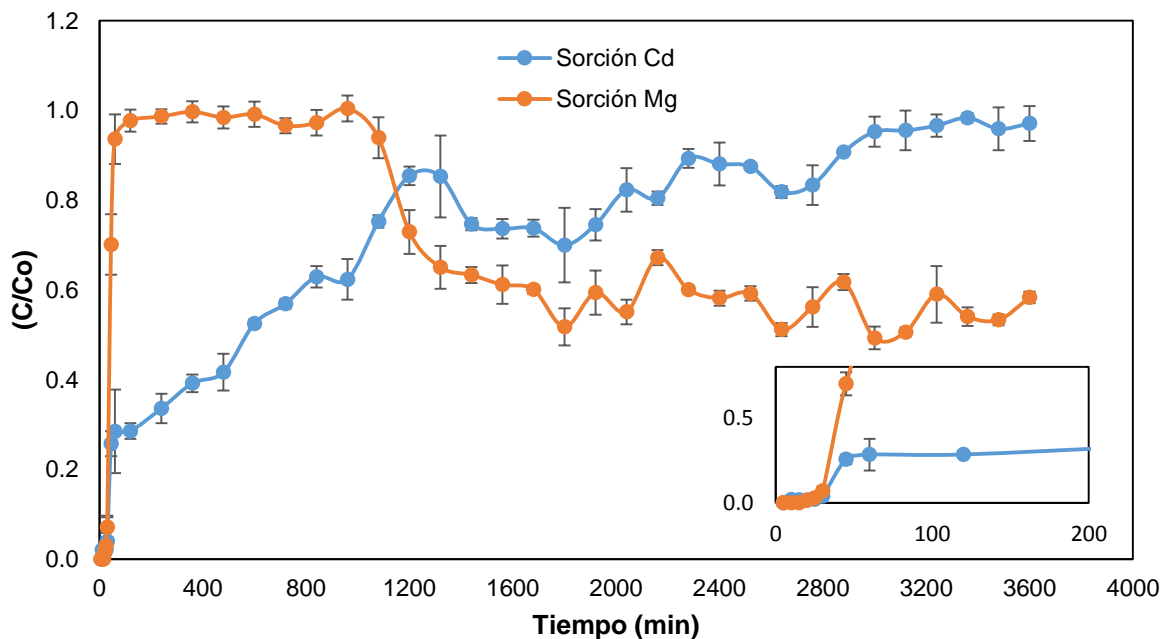


Figura 3.9. Curvas de ruptura obtenidas de la sorción del Cd^{2+} y Mg^{2+} , por la ZgroNa a una altura de lecho de 8 cm.

El porcentaje de remoción de los dos metales involucrados para el sistema Cd-Mg fue eficiente, mayor del 97%. Dicho valor fue ligeramente mayor que para el caso del sistema Cd-Ca como se pueden apreciar en las tablas 3.13 y 3.14.

Tabla 3.13. Porcentaje de sorción del Cd^{2+} y Mg^{2+} por ZgroNa, partiendo del sistema Cd-Mg, en flujo continuo.

Componente	Altura del lecho Z (cm)	Tiempo de ruptura (min)	% Remoción
Cd^{2+}	8	60	97.07
Mg^{2+}	8	60	84.90

La capacidad de adsorción del Cd^{2+} en presencia del Mg^{2+} , se observó que disminuyó y fue ligeramente menor su valor que para el caso del sistema Cd-Ca, que de igual manera se atribuye a la competencia de ambos iones por los sitios de intercambio de la ZgroNa (tabla 3.14).

Tabla 3.14. Capacidad de sorción de la ZgroNa por el Cd^{2+} y Mg^{2+} , para el sistema Cd-Mg en flujo continuo.

Componente	Altura de lecho Z (cm)	Masa de adsorbente m_c (g)	Volumen tratado V_b(mL)	Tiempo de ruptura (min)	Capacidad de sorción del lecho q_b(mg/g)
Cd^{2+}	8	4.6	45	45	0.30
Mg^{2+}	8	4.6	45	45	0.49

3.3. MODELOS MATEMÁTICOS APLICADOS A PROCESOS EN FLUJO CONTINUO PARA LA SORCIÓN DE CADMIO (Cd^{2+})

Los resultados obtenidos de los procesos de sorción del Cd^{2+} por la ZGroNa, en sistemas en columna con lechos de 4, 6 y 8 cm, se ajustaron a los modelos de Gupta y Thomas.

3.3.1. MODELO DE GUPTA

Una vez construida la curva de ruptura con los datos experimentales (figura 3.6), fue posible determinar gráficamente el punto de ruptura, que corresponde al punto en donde la concentración del Cd^{2+} en la solución eluida por la columna, deja de ser cercana a cero, cambiando con ello la inclinación de la curva.

Gráficamente también se determinó el punto de saturación, cuando la concentración del Cd^{2+} en el efluente, fue cercana al valor de la concentración inicial. En la tabla 3.15, se presentan los valores de los parámetros del modelo de Gupta, en donde se puede observar que la longitud de la zona primaria, δ , presenta un ligero cambio debido a la altura del lecho de la ZGroNa. También se observó, que existe un cambio significativo en el porcentaje de saturación, ya que el tiempo que necesita la solución en pasar por la columna varía, con respecto a la altura del lecho.

Tabla 3.15. Parámetros del modelo de Gupta para el sistema de sorción de Cd^{2+} por la ZGroNa en un sistema en continuo y diferentes alturas de lecho.

Altura del lecho (cm)	tx (min)	tf (min)	ts (min)	δ (cm)	f	S (%)
4	1740	30	840	3.92	0.96	97.67
6	1680	120	2640	3.38	0.83	81.13
8	10320	1920	3240	3.08	0.41	77.14

3.3.2. MODELO DE THOMAS

Mediante la ecuación (9) se graficó el $\ln(Co/Ce-1)$ como una función del tiempo (Sekhula *et al.*, 2012). En la tabla 3.16, se presentan los resultados para la sorción del Cd^{2+} por la ZGroNa en un sistema en columna con lechos variables.

De acuerdo al modelo de Thomas el mejor desempeño para la remoción de Cd^{2+} fue para la columna de altura 8 cm de la ZGroNa, con una capacidad de adsorción de 33.3 mg g^{-1} , teniendo un factor de determinación de 0.94.

Tabla 3.16. Parámetros del modelo de Thomas para el sistema de sorción de Cd^{2+} por la ZGroNa en un sistema en continuo y diferentes alturas de lecho.

Altura (cm)	q_e (mg/g)	K_{Th} [L/(mg min)]	R^2
4	26.0	5.32	0.93
6	28.4	3.33	0.96
8	33.3	4.55	0.94

Se encontraron valores pequeños para la constante K_{Th} , especialmente para la altura de 6 cm. Un valor pequeño de K_{Th} significa que hay mayor resistencia para que se difunda el Cd^{2+} en el lecho de la ZGroNa. Siempre que se tenga un bajo gradiente de concentración entre el sorbato y el sorbente, disminuye la tasa de sorción, es decir, cuando se tienen caudales bajos o cuando la concentración en el influente es baja (Chatterjee y Schiewer, 2011).

En la tabla 3.17, se presentan algunas investigaciones en donde se reporta la sorción del cadmio (Cd^{2+}), en sistemas de columnas empacadas con diversos materiales a diferentes alturas de lecho. Sin embargo, cabe mencionar que las condiciones de operación de la columna, limitan la comparación de los resultados con dichas investigaciones.

Tabla 3.17. Capacidad de sorción del Cd²⁺ por diferentes materiales, aplicando el modelo de Thomas.

Material	Altura de lecho (cm)	Velocidad de flujo (mL/min)	q _e (mg/g)	Referencia
Boro reutilizado	5	1	85.82	Atar <i>et al.</i> , 2012
Zeolita australiana acondicionada con hierro	12	8	1.82	Nguyen <i>et al.</i> , 2015
Residuos de cacao	4	6	1.52	Velázquez <i>et al.</i> , 2016
Zeolita de sonora acondicionada con sodio	3	2	35.47	Barragán <i>et al.</i> , 2017
Zeolita de Guerrero acondicionada con sodio	8	1	33.3	Proyecto actual

3.4. DESORCION DE SODIO

Se observó la presencia de Na⁺ en los efluentes, después de los procesos de sorción del Cd²⁺, Cd²⁺-Ca²⁺ y Cd²⁺-Mg²⁺ por la ZGroNa, en sistemas en flujo continuo. Esto se explica, por los procesos de intercambio iónico que se llevan a cabo cuando, los influentes fluyen a través de las columnas empacadas con el material zeolítico. Las reacciones que se proponen son las siguientes:



De acuerdo a la figura 3.10, se observa una disminución de concentración de Na^+ en el tiempo 0 hasta los 2280 min, para el sistema de sorción de Cd^{2+} en alturas de 4 y 6 cm de lecho, debido al intercambio de cationes que existe entre el ión Na^+ y el ión Cd^{2+} , cabe mencionar que la concentración de Na^+ en el efluente depende significativamente de la altura de lecho del material zeolítico, ya que se atribuye a la cantidad de muestra de ZGroNa presente en los sistemas de sorción.

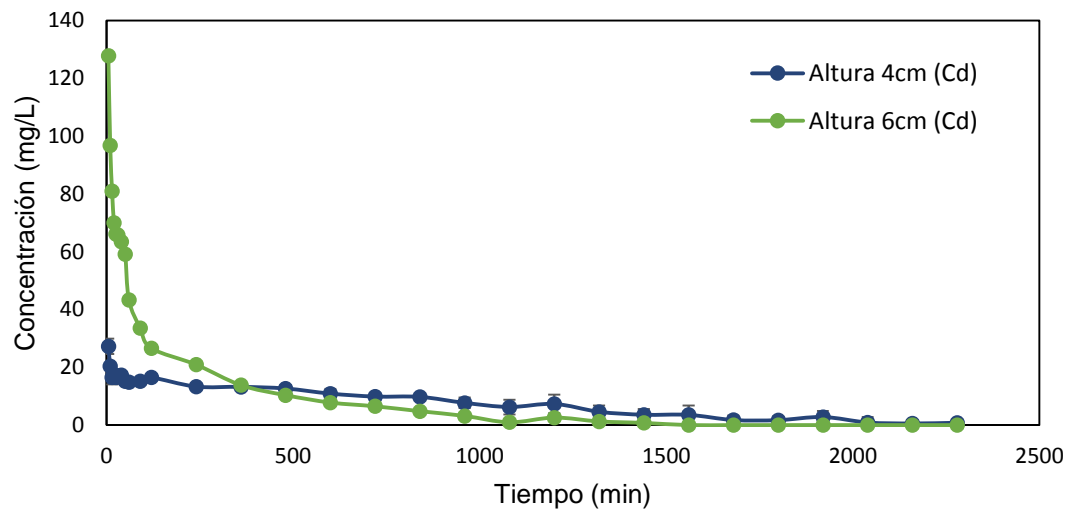


Figura 3.10. Desorción de Na^+ para el sistema de sorción de Cd^{2+} en alturas de 4 y 6 cm de lecho.

Para el sistema de sorción de Cd^{2+} en presencia del ión Ca^{2+} en la altura de 8 cm de lecho, se puede observar una concentración inicial de 122.6 mg/L del ión Na^+ y al tiempo de 1680 minutos ya no hay presencia de sodio, tal como se muestra en la figura 3.11, debido al intercambio del ión Na^+ y los cationes presentes en el sistema (Cd^{2+} - Ca^{2+}).

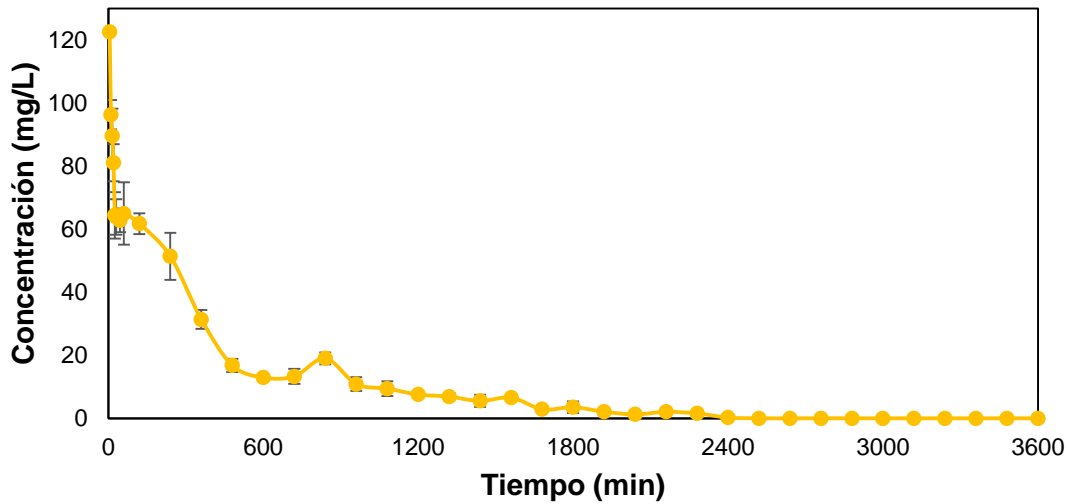


Figura 3.11. Desorción de Na^+ para el sistema de sorción de Cd^{2+} en presencia de Ca^{2+} .

En la figura 3.12 se puede observar la curva de desorción del sodio en el sistema de sorción de Cd^{2+} en presencia de Mg^{2+} a una altura del lecho de 8cm, considerando una concentración inicial de 182.76 mg/L del ión Na^+ , de igual manera se observa una disminución del sodio con respecto al tiempo de sorción. Y al tiempo de 2040 min ya no existe presencia de sodio, debido al intercambio que existe entre el ión Na^+ y los cationes Cd^{2+} y Mg^{2+} .

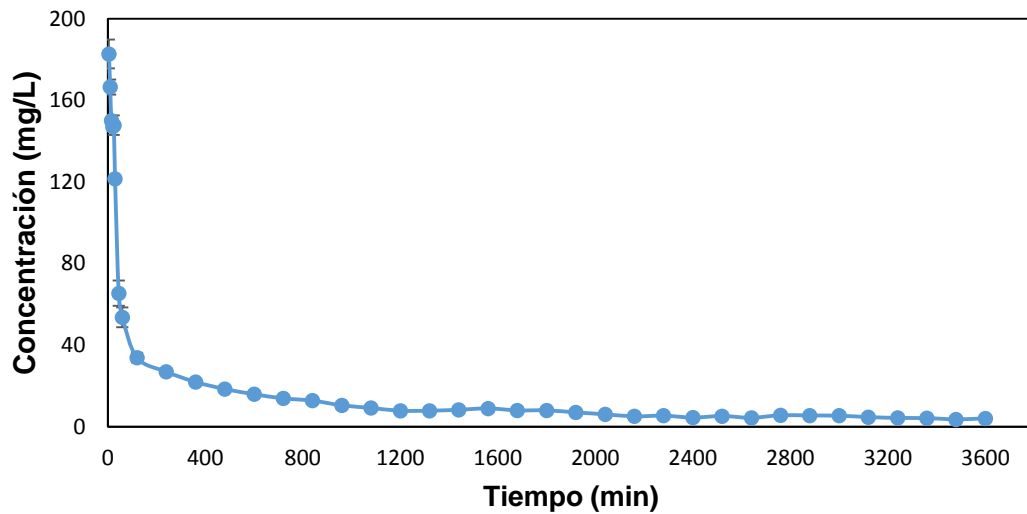


Figura 3.12. Desorción de Na^+ para el sistema de sorción de Cd^{2+} en presencia de Mg^{2+} .

CONCLUSIONES

Mediante la técnica de MEB se observó la morfología típica de la zeolita clinoptilolita, y de acuerdo a la composición elemental, la zeolita natural procedente del Estado de Guerrero es potásica-cálcica.

Las reflexiones del patrón de difracción de rayos-x de la zeolita natural del estado de Guerrero son características de la clinoptilolita de acuerdo con el patrón de referencia (JCPDS 25-1349). También se observó que las reflexiones son estrechas indicando que el material es cristalino.

Los resultados del análisis BET muestran que el material es mesoporoso con un área específica de 19.95 y 21.41 m²•g⁻¹ para la ZGro y ZGroNa respectivamente.

De acuerdo a los valores de pH_{pcz} 8.13 y 9.4, se determinó el límite superior los materiales ZGro y ZGroNa, respectivamente, en que se puede llevar a cabo el intercambio de cationes presentes en el proceso de sorción de cadmio en presencia de calcio y magnesio.

La capacidad de adsorción del lecho al punto de ruptura aumenta con el incremento de la altura del lecho ya que la transferencia de masa se mejora notablemente utilizando mayor altura del lecho, observándose que en el caso de la altura de 4 cm la forma de “S” es menos evidente, por lo tanto el tiempo de ruptura es un factor principal en la determinación de la capacidad de adsorción.

Gráficamente se determinaron los parámetros de Gupta, observándose que la masa de adsorbente, flujo volumétrico, altura del empaque, diámetro de la columna y el tipo de acondicionamiento del adsorbente son factores para obtener la concentración del adsorbato en la solución eluida por la columna.

La presencia de calcio y magnesio para los distintos sistemas de sorción con el cadmio influyeron significativamente debido a la por los sitios de intercambio en la zeolita sódica de Guerrero, ya que los radios iónicos son muy próximos al de Cd^{2+} .

El modelo de Thomas se ajustó satisfactoriamente al proceso de sorción de cadmio a las alturas de 4, 6 y 8 cm, dando coeficientes de correlación de 0.93, 0.96 y 0.94 respectivamente, indicando que el material permitió una buena adsorción en el contaminante.

REFERENCIAS

Acosta Herrera K. P., 2014. Adsorción de flúor en zeolitas modificadas con óxidos de magnesio. Tesis de maestría. Centro de Investigación en Materiales Avanzados Departamento de Estudios de Posgrado. Chihuahua, Chihuahua.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. FAQs™ for Cadmium. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=47&tid=15>. Fecha de consulta: 27 noviembre 2017.

Ahmaruzzaman M. 2011. Industrial wastes as lowcost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 166(1-2) pp 36–59.

Ali N. 2013. Removal of heavy metals from drainage waters using sugar cane bagasse. *Egy J aquac*. Vol. 3(4) pp 39–53.

Alonso J., 2013. Evaluación de calidad de las aguas del arroyo Aguapey mediante el empleo del Índice Simplificado de Calidad de Agua. *Revista sobre Estudios e Investigaciones del Saber Académico*. ISSN 2078-5577. No 7, pp 9-13.

Araiza, A. 2014. Adsorción: ¿Que es Adsorción? [Adsorcionfesc.blogspot.mx](http://adsorcionfesc.blogspot.mx). Retrieved 28 September 2015. <http://adsorcionfesc.blogspot.mx/2014/03/que-esadsorcion.html>

Badillo Germán, José.F. 1985. Capítulo 12: cadmio. pp. 205-229. <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/eco/016750/016750-cadm.pdf>.

Bansal, M., Garg, U., Singh, D. y Garg, V. K. 2009. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: a case study of rice husk. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 162(1) pp 312–20.

Barragán Peña P., 2016. Remoción de cadmio en aguas residuales urbanas con sistemas a base de zeolita tipo Clinoptilolita. Tesis doctoral. Instituto Tecnológico de Toluca. Metepec, Estado de México, México.

Barregard L., Bergström G., Fagerberg B. 2013. Cadmium exposure in relation to insulin production, insulin sensitivity and type 2 diabetes: A cross-sectional study in women. *Environmental Research* 121, 104-109.

Bhattacharyya K., y Gupta S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 140, pp 114 –131.

Bibiano Cruz L., Garfias J., Salas G. J., Martel R., Llanos H. 2016. Batch and column test analyses for hardness removal using natural and hominoc clinoptilolite: breakthrough experiments and modeling. *Sustainable Water Resources Management*, 2(2), 183-197. DOI 10.1007/s40899-016-0050-y

Boada Sánchez Priscila J., 2015. Estudio del proceso de bioadsorción de contaminantes en efluentes acuosos mediante cilantro (*coriandrum sativum*). Tesis de licenciatura. Universidad Central del Ecuador. Quito, Ecuador.

Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N. y Villaescusa, I. 2015. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *Comptes Rendus Chimie*. Vol. 18(1), pp 88–99.

Burgos M., Agudo V. 2012. Análisis de la eficiencia de filtros a base de zeolita para la remoción de contaminantes en el agua proveniente de dos pozos de abastecimiento público en el Recinto Tres Postes, Cantón. Tesis de licenciatura. Escuela Superior Politécnica del Litoral. Guayaquil, Ecuador.

Carpio Morales, H., Villavicencio, B., Cruz Bejerano, M., y Leyva Mormul, A., 2015. Remoción de metales pesados en soluciones sintéticas empleando zeolita natural cubana. En: memorias, trabajos y resúmenes, VI Convención Cubana de Ciencias de la Tierra (Geociencias' 2015), Sociedad Cubana de Geología, La Habana.

Caviedes, D. I., Calderón, R. A. M., Gualtero, A. P., Acosta, D. R. Sandoval, J. 2015. Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. Ingeniería y Región. Vol. 13(1) pp 73- Chichester, Reino Unido: Ellis Horwood Limited.

Correa G. 2016. Ecotoxicología del cadmio, riesgo para la salud por la utilización de suelos ricos en cadmio. Tesis de licenciatura. Facultad de farmacia. Universidad Complutense de Madrid.

Cortés Martínez Raúl. 2007. Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería. Centro Interamericano de recursos del agua. Universidad Autónoma del estado de México.

Crittenden, B. y Thomas, W.J. 1998. Adsorption technology and design. 1a ed., Butterworth-Heinemann, Great Britain. 50(1) pp 113–120. 90.

Díaz Nava M. C., 2006. Organo-minerales mexicanos (zeolíticos y arcillosos) como adsorbentes de fenol, contaminante del agua. Tesis doctoral. Centro de investigación en materiales avanzados, s.c. Chihuahua, Chihuahua.

Duque G. 2000. Agua subterránea. Recuperado el 18 de Abril de 2014, de <http://www.bdigital.unal.edu.co/1572/21/geo18.pdf>. España.

Faust, S.D. y Aly, O.M. 1999. Chemistry of Water Treatment. 2ª ed., Lewis Publishers. USA.

Gupta, V.K.; Srivastava, S.K. and Tyagi, R., 2000. Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). *Water Research*. 34(5), 1543-1550.

Gutiérrez Bazán J. J., 2015. Remoción del colorante rosa brillante sobre zeolita activada con surfactante. Tesis de licenciatura. Facultad de ciencias químicas. International Cadmium Association. Cadmium Applications.

Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H. Olama, Z., 2014. Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia*. Vol 50, pp 113-120.

Lara José, Tejada Candelaria, Villabona Ángel, Arrieta Alfonso, Granados Clemente; 2016. Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao. *Revista Ion*, vol. 29, núm. 2, pp. 113-124. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

Lesmana S., Febriana N., Soetaredjo F., Sunarso J., e Ismadji S. 2009. Review. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal*. Vol. 44 pp 19–41.

Llanos, O. P., Navarro, A. R., Páez, C. A. J., Herrera, L. F. R., 2016. La cascarilla de arroz como una alternativa en procesos de descontaminación. *Producción+ Limpia*. Vol. 11 No 2. Pp 150-160.

Lucho C., Álvarez M., Hernández R., Prieto F. y Poggi P. 2005. A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater. *Environment International*. Vol. 3(3) pp. 313-323.

Macedo M.G., Olguín M.T. 2007. Arsenic sorption by modified clinoptiloliteheulandite rich tuffs. *J. Incl. Phenom. Macro.* 59, 131-142.

Madeddu R. 2005. Estudio de la influencia del cadmio sobre el medioambiente y el organismo humano: perspectivas experimentales, epidemiológicas y morfofuncionales en el hombre y en los animales de experimentación. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Granada, España.
<http://digibug.ugr.es/bitstream/10481/728/1/15518231.pdf>.

Markovska, L.; Meshko, V. y Noveski, V., 2001. Adsorption of basic dyes in a fixed bed column. *Korean Journal of Chemical Engineering*. Vol. 18 No. 2, pp 190- 195.

Márquez M. S., Jiménez R. M., Solache R. M., Gutiérrez S. E. 2012. Fluoride removal from aqueous solutions by a carbonaceous material from pyrolysis of sewage sludge. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, 1959-1971.

Minaya V., Johann A. 2014. Importancia de los minerales en la tecnología e industria y su impacto ambiental.<http://www.academia.edu/15449342/MINERALES>.

MODIFICACION a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, modificación 2000. Con fecha de publicación en el Diario Oficial de la Federación 20 de Junio de 2000. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

Molina V. I. 2015. Análisis de arsénico y metales pesados (cadmio, manganeso, mercurio y plomo) en orina y cabello de población infantil residente en huelva. Tesis doctoral. Universidad de Granada. Facultad de medicina. Granada, España.

Muhamad, H. H. Doan, A. 2010. Lohi, Batch And Fixed-Bed Column Biosorption Of Cd^{2+} and Cu^{2+} Onto Wheat Straw, *Chemical Engineering Journal*. 158(3),369– 377.

Ngah, W. W., Teong, L. C., & Hanafiah, M. A. K. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate polymers*. Vol. 83 No. 4, pp 1446-1456.

Olmedo P., Pla A., Hernández A.F., Barbier F., Ayouni L., Gil F.. 2013. Determination of toxic elements (mercury, cadmium, lead, tin and arsenic) in fish and shellfish samples. Risk assessment for the consumers. *Environ Int*. 59: 63-72.

Pérez M. J., 2013. Bioadsorción de azul de metileno por salvinia mínima en un sistema en columnas empacadas. Tesis para acreditar la experiencia educativa. Universidad Veracruzana. Facultad de ciencias químicas. Xalapa, Veracruz. Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú.

Nguyen T. C., Loganathan P., Nguyen T. V., Vigneswaran S., Kandasamy J., Naidu R. 2015. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an ironcoated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal* Vol. 270, pp 393-404.

Nguyen, T; Ngo, H; Guo, W; Zhang, J; Liang, S; Yue, Q; Li, Q; Nguyen, T; 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*. 148, 574-585.

Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR España). 2007. Cd: cadmio y compuestos. España. <http://www.prtr-es.es/Cd-Cadmio-y-compuestos,15605,11,2007.html>.

Rojas N., Villanueva Díaz, P., Campos Medina, E., y Velázquez Rodríguez, A. (2012). Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales. *Quivera*. Vol. 14, No. 1, pp. 109-129.

Saldívar O., Tovar T. Fortoul. 1997. Contaminantes inorgánicos: cadmio. México.

Sandoval J., Jara S., Toscano S. 2014. Comparative study of the efficiency of phosphate and galvanized pipes PVC softening groundwater. *Revista de Investigación Universitaria*. Vol 3 (2) pp 67-73.

Sanz de Juan Abel. 2012. Diseño de ciclos PSA para la captura de CO₂ de gases de combustión con adsorbentes comerciales. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. NMX-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación (DOF)* 24 de diciembre de 1996.

Sekhula Mahlatse M., Okonkwo Jonathan O., Zvinowanda Caliphs M., Agyei Nana N., Chuadhary Abdul J. 2012. Fixed bed column adsorption of Cu(II) onto maize tassel-PVA beads. *Journal of Chemical Engineering and Process Technology* 3, 131-136.

Slejko, F. (1985). *Adsorption technology: A step-by-step approach to process evaluation and application*. Nueva York, Estados Unidos: Marcel Dekker, Inc.

Sobhanardakani S., Parvizmosaed H. y Olyaie E. 2013. Heavy metals removal from wastewaters using organic solid waste rice husk. *Environmental Science and Pollution Research*. Vol. 20(8) pp 5265-5271.

Solache Ríos M., Olguin M. T., García Sosa I. y Jiménez Becerril J. 2004. Evaluation of the sorption properties of a Mexican organo clinoptilolite-heulandite for phenol and 4-chlorophenol. *Environmental Technology*. 25 (7). 819-824.

Stefanakis, A. I., Tsihrintzis, V. A. 2012. Use of zeolite and bauxite as filter media treating the effluent of Vertical Flow Constructed Wetlands. *Microporous and Mesoporous Materials*, 155, 106-116. doi:10.1016/j.micromeso.2012.01.022.

Taty-Costodes, V.C.; Fauduet, H.; Porte, C. y Ho, Y.S. (2005). Removal of lead(II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: adsorption on a fixed bed column. *Journal of Hazardous Materials*, B123, 135-144.

Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2003). *Wastewater engineering. treatment and reuse* (4a Ed.). Metcalf & Eddy Inc., McGraw-Hill.

Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. 1992. *Natural zeolites*.

Uech L. 2016. Estudio del proceso de adsorción de cadmio y cromo presentes en soluciones acuosas utilizando carbones activos modificados. Tesis de maestría. Universidad Veracruzana. Xalapa, Veracruz.

Velázquez Peña, G. C. 2014. Influencia de los Aniones presentes en el Agua sobre la Adsorción del Ion Fluoruro mediante una Zeolita modificada. Tesis maestría. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, Estado de México

Visscher J., Paramasivam R., Raman A., y Heijnen, H. 1992. Filtración lenta en arena: tratamiento de agua para comunidades: planeamiento, diseño, construcción, operación y mantenimiento (Vol. 24). Lima, Perú. Recuperado el 6 de Noviembre de 2014, de <http://www.ircwash.org/node/36222>.

Weber W.J., McGinley P.M., Katz L.E. 1992. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environment Science & Technology*, 26, 1955-1962.

Weber, W.J. 1972. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. 1ª ed., Editorial Wiley Interscience. USA.

Weber, W.J. Jr. y Smith E.H. 1987. Simulation and Design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology*, 21 (11), 1040-1050.

Zewail, T; Yousef, N; 2015. Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed, *Alexandria Engineering Journal*,54, 83-90.

Zhang Z., Tan Y., Zhong M. (2011). Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite. *Desalination*, 276, 246-252.

Zhao Giuxia, Wu, X., Tan, X., Wang, X. 2011. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review. *Open Coll. Sci. J.* 4, 19-31.

ANEXOS A

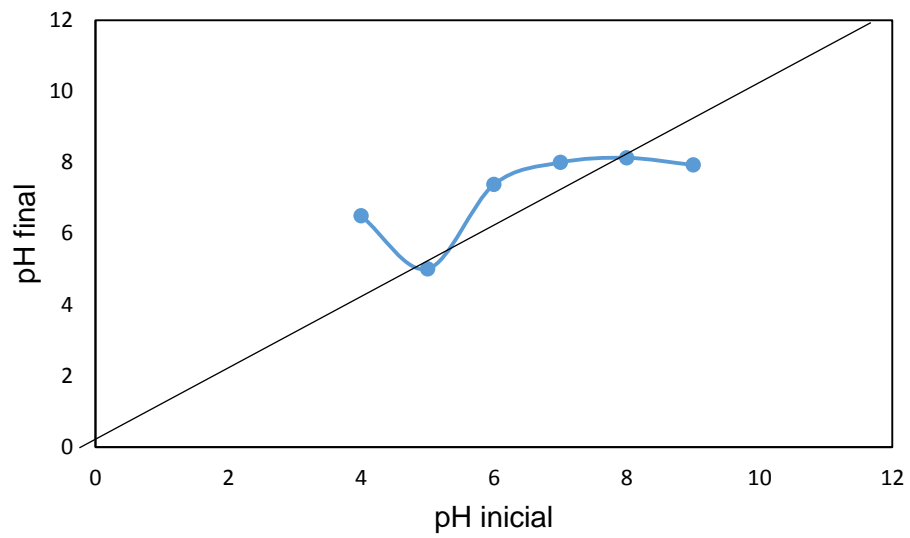


Figura A1. pH del punto de carga cero para la ZGro.

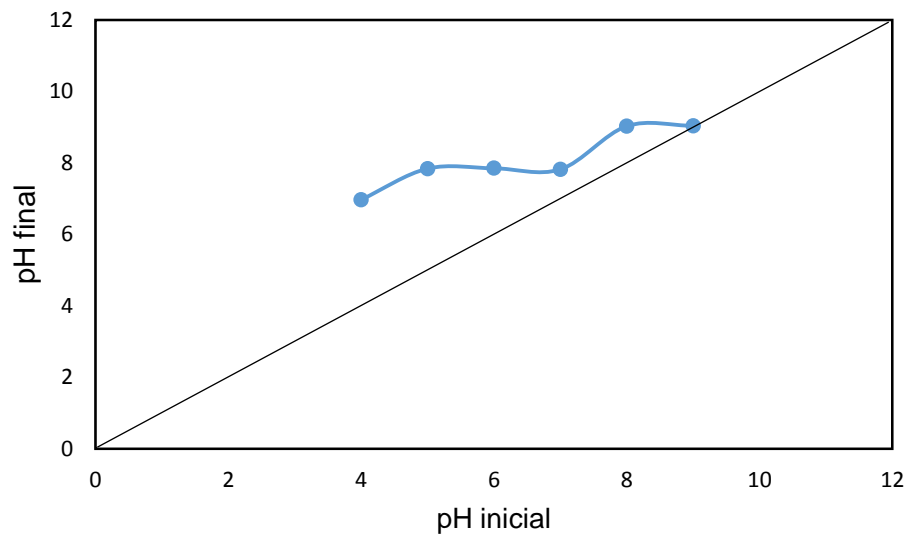


Figura A2. pH del punto de carga cero para la ZGroNa.

ANEXO B

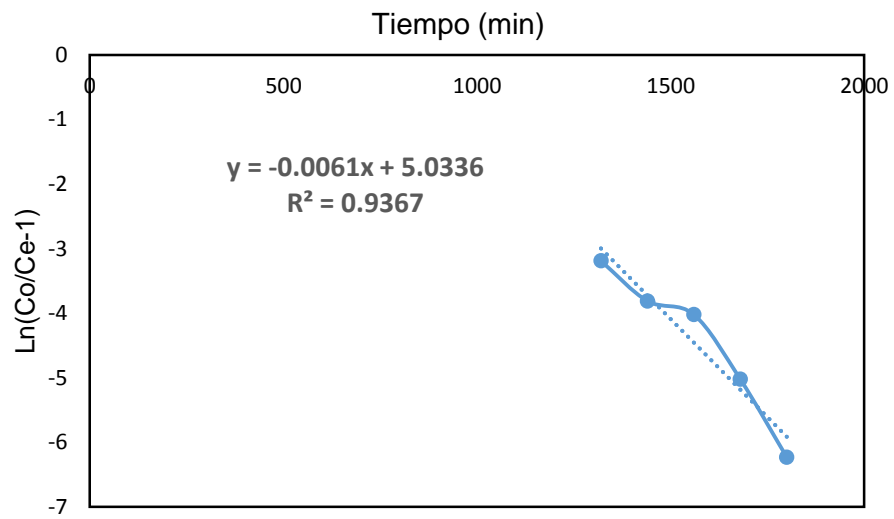


Figura B1. Modelo de Thomas aplicado a la sorción de Cd^{2+} por la ZGroNa para una altura de lecho de 4 cm.

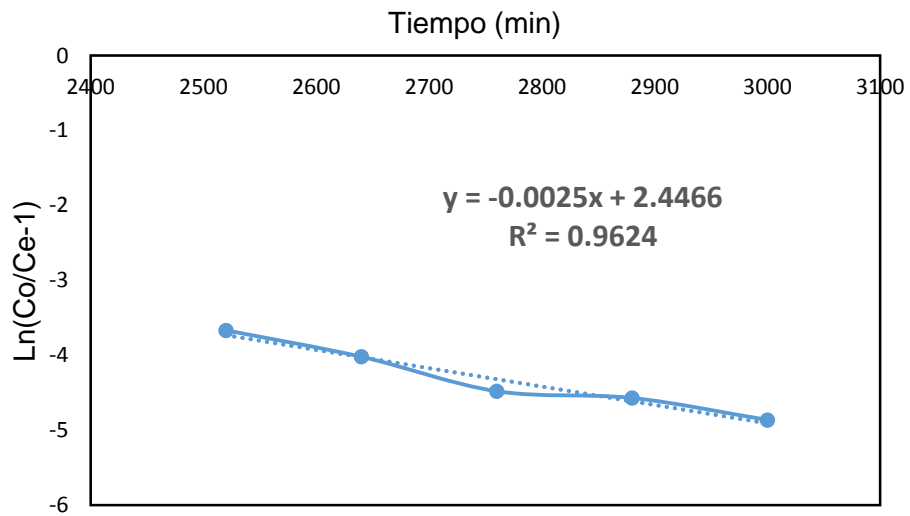


Figura B2. Modelo de Thomas aplicado a la sorción de Cd^{2+} por la ZGroNa para una altura de lecho de 6 cm.

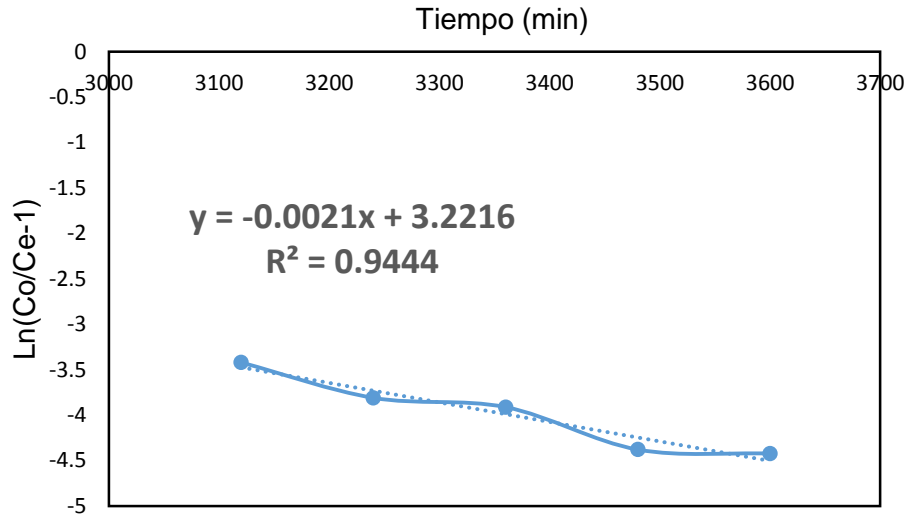


Figura B3. Modelo de Thomas aplicado a la sorción de Cd^{2+} por la ZGroNa para una altura de lecho de 8 cm.

ANEXO C

Tabla C1. Límites máximos permisibles de metales pesados y metaloides en el agua para su potabilización.

Metales pesados y metaloides	Límite máximo permisible (mg/L)
Zn	5.00
Cr	0.05
As	0.05
Pb	0.01
Cd	0.005
Hg	0.001

ANEXO D

Tabla D1. Radios iónicos y atómicos de los iones Cd^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Elemento	Radio iónico (Å)	Radio atómico (Å)
Cd^{2+}	0.97	1.55
Ca^{2+}	0.99	1.8
Mg^{2+}	0.65	1.5