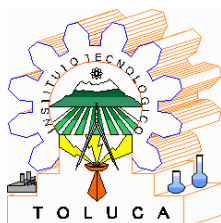


SEP

SNEST

DGEST



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

REPORTE FINAL DEL PROYECTO DE AÑO SABATICO

**Zeolitas naturales modificadas para la remoción
de cromatos y Adsorbentes Sintéticos para la
remoción de contaminantes orgánicos como los
colorantes tipos azo.**

Presenta:

Dra. Ma. Guadalupe Macedo Miranda

Metepec, Estado de México, Agosto de 2011

RESUMEN

El estudio de la remoción de contaminantes presentes en agua, es un problema de gran importancia ambiental. La búsqueda de alternativas de solución para la remoción de estos contaminantes origina el estudio de nuevos materiales y métodos de tratamientos para tal fin, que sean técnica y económicamente viables.

En la presente investigación se realizó la modificación de zeolitas naturales de Chihuahua con el surfactante hexadeciltrimetilamonio. El mecanismo de la modificación corresponde a un intercambio del catión HDTMA⁺ por el Na⁺ presente en la superficie de la zeolita. Las zeolitas naturales modificadas con hexadeciltrimetil amonio (HDTMA) se utilizaron para la remoción de la especie metálica cromo (VI). Se encontró que estos materiales remueven este metal ensayando en soluciones acuosas y que esta remoción es dependiente del pH de la solución, en donde la mayor eficiencia se observó a pH de 3.

Se reporta además la síntesis y aplicación de un material adsorbente obtenido mediante tratamiento por pirolisis de lodos residuales provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales y su aplicación para la remoción de compuestos orgánicos (colorante rojo-80) e inorgánicos, como el cromo.

INDICE

1	ANTECEDENTES	1
1.1	Contaminación de agua con cromo (VI)	1
1.2	Toxicología y daños a la salud	2
1.3	Tratamientos de remoción de cromo	3
1.4	Zeolitas	3
1.4.1	Acondicionamiento con cloruro de sodio	5
1.4.2	Zeolitas modificadas con surfactantes catiónicos	5
1.5	Colorantes en la industria textil	7
1.6	Carbón activado	7
2	METODOLOGIA	9
2.1	Modificación química de los minerales zeolíticos	10
2.1.1	Molienda y tamizado	10
2.1.2	Zeolita acondicionada con cloruro de sodio	10
2.1.3	Zeolita acondicionada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMABr)	10
2.2.	Síntesis del carbón activado sintético (CAS) mediante pirolisis de lodos residuales	11
2.3	Caracterización de los materiales zeolíticos modificados y del material pirolizado (CAS)	12
2.3.1	Caracterización de los materiales zeolíticos	12
2.3.1.1	Microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (MEB) y análisis elemental (EDS)	12
2.3.1.2	Difracción de Rayos-X	12
2.3.2	Caracterización del material pirolizado (CAS)	13
2.3.2.1	Caracterización del lodo residual antes del proceso de pirólisis	13
2.4	Remoción del Cr(VI) en soluciones acuosas utilizando la zeolita	13

	modificada. Efecto del pH.	
2.5	Remoción de colorantes tipo azo con el CAS. Efecto del pH.	14
2.5.1	Preparación de soluciones	14
2.5.2	Determinación de la longitud de onda (λ) óptima	15
2.5.3	Remoción de azul de metileno o de rojo 80 a diferentes valores de pH mediante la aplicación del CAS	15
2.6	Cinética de Sorción de cromo (VI) por la zeolita modificada	16
2.7	Cinética de Sorción de colorantes azo por el CAS	16
2.8	Modelo de Sorción de Cr(VI)	17
2.9	Modelo de Sorción de colorantes azo9 por el CAS	17
2.10	Presentación de 1 trabajo en congreso	18
2.11	Envío de 1 artículo a una revista indexada	18
3	RESULTADOS	19
3.1	Caracterización de los materiales zeolíticos modificados y del material pirolizado (CAS)	19
3.1.1	Microscopía electrónica de barrido	19
3.1.2	Difracción de Rayos-X	22
3.2	Síntesis del carbón activado sintético (CAS) mediante pirolisis de lodos residuales	25
3.2.1	Secado de lodos residuales	25
3.2.2	Pirólisis de los lodos secos	27
3.2.3	Rendimiento ³¹	29
3.3	Caracterización del material pirolizado (CAS)	29
3.3.1	Determinación de humedad del lodo residual	29
3.3.2	Determinación de humedad final de los lodos secados al medio ambiente	30
3.3.3	Determinación del % de materia orgánica y % de carbono orgánico	30
3.4	Remoción del cromo(VI) de soluciones acuosas utilizando la zeolita modificada. Efecto del pH	31

3.4.1	Influencia del pH en la adsorción	31
3.4.2	Remoción de cromo (VI) utilizando el carbón activado sintético (CAS)	34
3.5	Remoción de colorantes tipo azo con el CAS. Efecto del pH	35
3.5.1	Determinación de la longitud de onda óptima	
3.5.2	Remoción de los colorantes azul de metileno y rojo-80 utilizando el CAS	36
3.6	Cinética de Sorción de cromo (VI) por las zeolita modificada	37
3.7	Cinética de Sorción de colorantes azo por el CAS	39
3.8	Modelo de Sorción de Cr (VI)	40
3.9	Modelo de Sorción de colorantes azo por el CAS	41
3.10	Presentación de 1 trabajo en un Congreso Nacional	42
3.11	Envío de 1 artículo a una revista Indexada	42
	CONCLUSIONES	43
	RECOMENDACIONES	44
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
	ANEXOS	47

Indice de Figuras

Figura 1.1	Estructura de la clinoptilolita	4
Figura 1.2	Rojo directo 80	7
Figura 3.1	Imagen de MEB de la ZChNat	19
Figura 3.2	Espectro de energías de la ZChNat	20
Figura 3.3	Imagen de MEB de la roca zeolítica del Estado de Chihuahua en su forma sódica (ZChNa)	20
Figura 3.4	Imagen de MEB de la roca zeolítica del Estado de Chihuahua acondicionada con HDTMABr (ZChHDTMA)	21
Figura 3.5	Patrón de difracción de rayos-X de la ZChNat comparado con el de la clinoptilolita (JCPDS 25-1349)	23
Figura 3.6	Patrón de difracción de rayos-X de la ZChNa	24
Figura 3.7	Patrón de difracción de rayos-X de la ZChHDTMA	25
Figura 3.8	Dispositivo para el secado de los lodos	26
Figura 3.9	Reactor para la pirolisis-1	27
Figura 3.10	Reactor para la pirolisis-2	28
Figura 3.11	Sistema refrigerante en el proceso de pirólisis	28
Figura 3.12	Diagrama de especiación de cromo	32
Figura 3.13	Formación de una bicapa en la ZChHDTMA y la remoción de contaminantes	33
Figura 3.14	Longitud de onda máxima para la lectura del azul de metileno mediante UV-Vis.	35
Figura 3.15	Longitud de onda máxima para la lectura del colorante rojo-80 mediante UV-Vis.	35
Figura 3.16	Remoción de los colorantes azul de metileno y de rojo 80 por el carbón activado sintético.	37

Figura 3.17	Remoción de por ZChHDTMA, en función del tiempo.	38
Figura 3.18	Remoción del colorante rojo 80 por el CAS, como una función del tiempo.	39
Figura 3.19	Ajuste de los datos experimentales del proceso de remoción del colorante rojo 80 por el CAS, al modelo de Ho.	40
3.20	Ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir en el proceso de remoción del colorante rojo-80 por el CAS.	42

Indice de tablas

Tabla 2.1	Cronograma de actividades	9
Tabla 3.1	Porcentaje en peso de cada uno de los elementos de la roca zeolítica del estado de Chihuahua natural, sódica y la modificada con HDTMA.	22
Tabla 3.2	Concentración removida de Cr(VI), partiendo de una solución de cromato de potasio.	
Tabla 3.3	Resultados de la remoción de Cr(VI) utilizando carbón sin activar.	
Tabla 3.4	Porcentaje de remoción de los colorantes azul de metileno y rojo 80 utilizando el CAS	36
Tabla 3.5	Resumen de los valores del coeficiente de correlación de los diferentes modelos y sus respectivos parámetros, aplicados a la cinética de cromatos	38
Tabla 3.6	Valores del coeficiente de correlación de los diferentes modelos y sus respectivos parámetros a los que se ajustó la isoterma de cromatos	40
Tabla 4.2	Resultados de la remoción de Cr(VI) utilizando carbón sin	

activar

1. ANTECEDENTES

Los procesos de adsorción en fase líquida se utilizan con buena eficiencia en la purificación de aguas residuales de industrias que pueden contener colorantes, fragancias y en general contaminantes orgánicos o inorgánicos (Tseng et al., 2003). Los procesos de urbanización e industrialización que se han realizado en forma general en todos los países y que han aportado grandes beneficios a la población, han generado también, muchas veces por falta de planeación, serios problemas ambientales como son la alteración de los ecosistemas, el manejo inadecuado de recursos naturales, la contaminación ambiental y daños a la salud de la población humana. Las descargas de los efluentes que contienen compuestos tóxicos, aun en bajas concentraciones, han ocasionado la contaminación de los suelos, los mantos freáticos, los acuíferos profundos, las aguas continentales y costeras. Las aguas residuales que contienen metales y compuestos orgánicos tóxicos representan una fuente importante de contaminación (Moreno-Piraján, 2007).

1.1 Contaminación de aguas con cromo (VI).

La contaminación de aguas con metales pesados, como el cromo, es un problema ambiental prioritario. El cromo es sumamente importante en los cuerpos de agua en su forma iónica Cr (III) poco soluble y muy estable por ser un elemento traza esencial y como Cr (VI) menos estable pero más soluble, por ser un contaminante ambiental tóxico. En los sistemas acuáticos, la toxicidad de los compuestos solubles del cromo varía según la temperatura, pH y dureza del agua y según las especies de organismos que las pueblan. Los compuestos del cromo VI se disuelven con facilidad, pero en condiciones naturales y en presencia de materia orgánica oxidable, se reducen rápidamente a compuestos de cromo (III) más estables y menos solubles.

A nivel industrial el cromo tiene gran aplicación en sus diversos estados de oxidación, generalmente las industrias textiles, mineras, productoras de acero, cemento y curtido de pieles descargan cromo a cuerpos de agua, como resultado de su proceso. La industria del curtido de pieles es reconocida como una de las industrias más contaminantes debido a que utilizan sales de cromo en el proceso. El uso de este elemento le proporciona ciertos beneficios al cuero, tales como una mayor resistencia, durabilidad y, además, evita la putrefacción de éste con el agua (Guerra L. A, 2002).

En México el curtido al cromo es el método más utilizado por las industrias curtidoras, alrededor del 80% al sulfato de cromo básico y solo el 20% utilizan el método de curtido al vegetal (Flores M.I, 2004), este elemento puede ser descargado en forma de óxido de cromo, sulfato de cromo, trióxido de cromo, ácido crómico y dicromato. Los problemas ecológicos debido al Cr (VI) están relacionados con el desarrollo industrial en general ocasionando alteraciones serias en el equilibrio ecológico.

1.2 Toxicología y daños a la salud

Los diversos compuestos de cromo hexavalente representan la mayor amenaza, especialmente debido a sus efectos genéticos. El efecto cancerígeno de los compuestos de cromo (VI) no sólo ha sido demostrado experimentalmente con animales, sino que también ha sido confirmado por los resultados de los estudios epidemiológicos realizados con grupos humanos expuestos a esta sustancia en su lugar de trabajo. Las intoxicaciones agudas con los compuestos del cromo VI se manifiestan por ejemplo, por lesiones renales. Las intoxicaciones crónicas pueden producir mutaciones en el tracto gastrointestinal, así como acumulaciones en el hígado, en el riñón, en la glándula tiroidea y en la médula ósea. El índice de eliminación es lento (Guerra L. A, 2002).

1.3 Tratamientos de remoción de cromo

La solución al problema de contaminación en cuerpos de agua, que se tiene hoy en día, es tratar los desechos generados, para lo cual existe una gran variedad de métodos, como la fitoextracción de Cr(VI) por lirio acuático y la bioadsorción del mismo por biomasa fúngica, o bien puede ser removido por reducción, por precipitación química, intercambio iónico o por la adición de un agente reductor que convierta el Cr (VI) a Cr(III), que posteriormente se precipita con soluciones básicas a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ así como **por adsorción** (Acosta I. *et al.*, 2005).

Los procesos de adsorción son una alternativa viable en la remoción de contaminantes inorgánicos utilizando zeolitas naturales, que a diferencia de los métodos anteriores, este material suele ser de bajo costo y se ha establecido que presenta adecuada eficiencia en la remoción de contaminantes, debido a su gran características (Acosta I. *et al.*, 2005).

1.4 Zeolitas

La estructura de las zeolitas consiste en un esqueleto o armazón basado en una extensa red tridimensional de tetraedros TO_4 , siendo T iones de Si o de Al principalmente (Figura 1.1). La variada disposición o configuración espacial de los tetraedros origina un patrón continuo conformado por espacios vacíos y canales de tamaño discreto, lo cual le confiere una elevada área superficial y capacidad para la discriminación molecular, tanto de tamaño y forma, razón por la cual se les conoce como tamices moleculares (Granada *et al.* 2006).

El aluminio es lo suficientemente pequeño para ocupar el centro del tetraedro formado por cuatro átomos de oxígeno y la sustitución isomórfica del Al^{3+} por el Si^{4+} le otorga una carga negativa a la estructura. Esta carga es neutralizada por cationes de compensación intercambiables, siendo los más comunes el Ca^{2+} , K^+ y Mg^{2+} (Díaz-Nava 2006). Estos cationes pueden intercambiarse a su vez, con

cationes en solución, tales como plomo, cadmio, cinc y manganeso, entre otros. El hecho de que los cationes intercambiables de las zeolitas son relativamente inocuos, las hace particularmente convenientes para ser utilizadas en los procesos de remoción de metales pesados indeseables en efluentes residuales (Cortéz, 2007).

La clinoptilolita es una de las zeolitas de mayor abundancia en la naturaleza y por sus propiedades únicas de este tipo de materiales, han sido objeto de investigación. Se pueden clasificar dos tipos de clinoptilolitas: las de alto contenido de sílice y las de bajo contenido de sílice. Su resistencia a los ácidos depende sobre todo de su relación Si/Al, como es el caso de la clinoptilolita de alto contenido de sílice que resiste bien este tipo. Sin embargo, en medios fuertemente alcalinos son inestables, aún a bajas temperaturas (Cortéz, 2007).

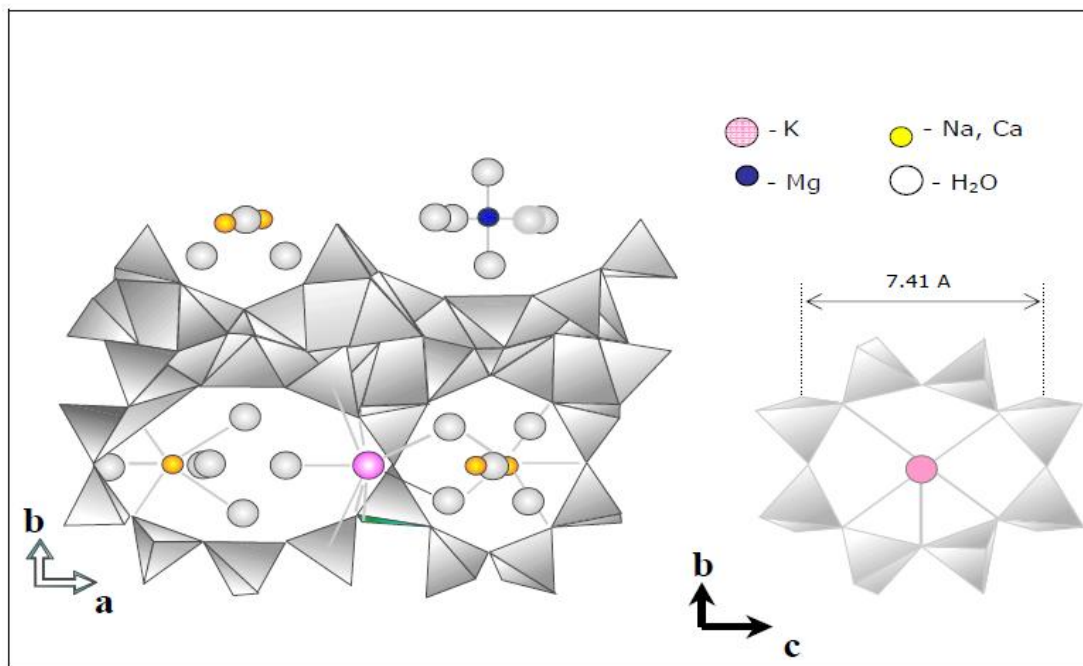


Figura 1.1. Estructura de la clinoptilolita(Cortéz, 2007).

1.4.1. Acondicionamiento con cloruro de sodio

El proceso de acondicionamiento de la zeolita tiene el propósito de reemplazar los cationes de intercambio que contiene la roca zeolítica natural en su estructura por iones sodio, provenientes de una solución de la sal sódica. Un número significativo de estudios han indicado que el acondicionamiento del mineral zeolítico puede mejorar sus propiedades como intercambiador iónico. Las zeolitas normalmente proveen diferentes ambientes intracristalinos para los cationes en su red cristalina (Aguirre *et al.* 2008).

Estos cationes tienen entonces diferentes propiedades de intercambio para cada ambiente y por ello es que se recomienda un pretratamiento para alcanzar un estado homoiónico de la zeolita y mejorar su eficiencia en aplicaciones de intercambio iónico (Cortéz, 2007).

1.4.2 Zeolitas modificadas con surfactantes catiónicos

La modificación con surfactantes de los minerales zeolíticos, se ha estudiado en los últimos años, debido a que dichos materiales adquieren propiedades organofílicas, que los hacen adecuados para ser utilizados en procesos de sorción de contaminantes en aguas residuales (Nagy y Kónya, 2010).

En sistemas de remoción de metales pesados disueltos en las aguas residuales mediante el uso de zeolitas, los cationes metálicos interactúan de manera directa con las superficies internas y externas del mineral cargadas negativamente y se remueven de la solución vía intercambio catiónico. Sin embargo, pueden existir en las aguas residuales aniones y solutos no-iónicos, que generalmente no son removidos por las zeolitas (los aniones son repelidos por la carga negativa del mineral), debido a que son moléculas demasiado grandes para poder entrar en los canales de las zeolitas y, por lo tanto, son excluidos de las superficies internas del

mineral, interactuando solamente con la superficie externa. Por lo tanto, el uso en tratamientos de aguas de las zeolitas naturales está limitado, generalmente, a la remoción de cationes metálicos.

No obstante, los cationes de intercambio presentes en la superficie externa de las zeolitas naturales (principalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) pueden ser reemplazados por surfactantes catiónicos, tales como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMABr). Estos surfactantes catiónicos, o sales cuaternarias de amonio, se intercambian cuantitativamente con los cationes inorgánicos de las superficies externas de las zeolitas, pero son demasiado grandes para penetrar en la estructura interna del mineral. Debido a esto, los sitios internos de intercambio de las zeolitas, permanecen potencialmente disponibles para cationes inorgánicos más pequeños. El intercambio de los surfactantes catiónicos altera la química de la superficie externa de la zeolita, ya que ésta incrementa su cantidad de carbono orgánico, adquiere una carga positiva y presenta propiedades de intercambio aniónico, así como afinidad por compuestos orgánicos no polares (Bowman *et al.*, 2000).

Algunas investigaciones han demostrado que la sorción de un surfactante catiónico en la superficie de la zeolita, reduce de manera significativa la sorción de cationes metálicos en el mineral. Sin embargo, en otras investigaciones (Bowman *et al.*, 2000) demuestra que en el caso del plomo, la tendencia es contraria y la sorción de este catión en una zeolita modificada es ligeramente mayor que en una zeolita sin modificar.

El intercambio entre el surfactante y la zeolita se realiza solamente en la superficie externa del mineral; por lo tanto, la capacidad externa de intercambio catiónico de la zeolita (CEIC), determina la capacidad de intercambio de la zeolita por el surfactante (Nagy y Kónya, 2010). El hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) consiste en un ion amonio tetra-sustituido con nitrógeno pentavalente y una larga cadena alquílica (C-16) que le proporciona un alto grado de hidrofobicidad.

1.5 Colorantes en la industria textil

Los colorantes azo como rojo 80 (Índice de color 35780), se utilizan principalmente en la industria textil. Este colorante presenta 6 grupos $-\text{SO}_3^-$, 4 enlaces azo y 2 grupos hidroxilos, además de dos amidas (Figura 1.2). Es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos (Tuesta *et al.*, 2005). En la figura 2 se muestra su estructura.

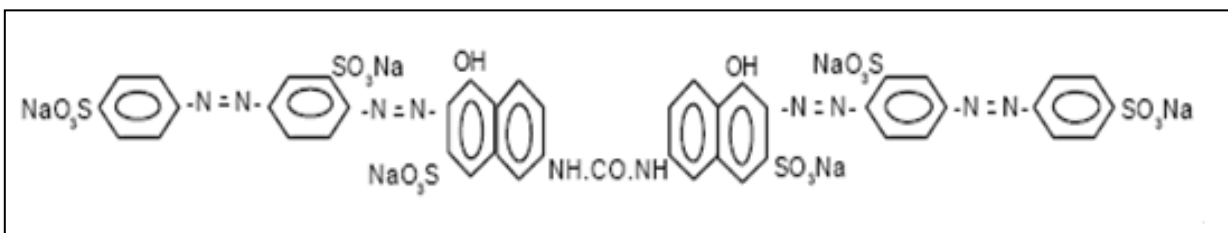


Figura 1.2. Rojo Directo 80.

La capacidad de biodegradación del colorante depende principalmente de la naturaleza química del cromóforo, así por ejemplo los colorantes azo con grupos hidroxilo o grupos amino son más susceptibles a la biodegradación que aquellos con grupo metil, metoxi, sulfo o nitro (Supaka *et al.*, 2004). Una de los métodos de remoción de estos contaminantes es mediante la aplicación de carbón activado.

1.6 Carbón activado

El carbón activado es un adsorbente que presenta un elevado y variado grado de porosidad, una considerable superficie interna y un cierto contenido de grupos químicos superficiales; estas características son las responsables de sus propiedades adsorbentes, utilizadas en aplicaciones tanto en fase gaseosa como en fase líquida. El carbón activado es un adsorbente muy versátil, porque el

tamaño y distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de purificación en fase gaseosa y líquida (Moreno-Piraján, 2007).

Una de las aplicaciones de los carbones activados es la de eliminar compuestos orgánicos de aguas, y para esta aplicación particular uno de los aspectos que tiene mayor influencia en la adsorción es la química de la superficie la que depende del contenido de heteroátomos, principalmente grupos con oxígeno; que determinan en los carbones activados la carga de la superficie, la hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas grafénicas. Los grupos químicos en la superficie de los carbones activados hacen que las partículas en solución presenten una carga eléctrica que influye en los procesos de adsorción; y que se relaciona con el pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} , que cuantifica la carga superficial total. Cuando el pH de la solución es menor que el pH_{PZC} del sólido la carga total será positiva, mientras que si el pH de la solución es mayor que el pH_{PZC} la superficie estará cargada negativamente (Moreno-Piraján, 2007).

1 METODOLOGIA

El cronograma planteado se muestra en la tabla 1.

Tabla 2.1. Cronograma de actividades

Período semestral	Porcentaje de avance	Actividades del contenido de su programa que correspondan al porcentaje de avance programado.
Primero Del 16/08/2010 al 15/02/2011	50%	1, Modificación química de los minerales zeolíticos modificados 2. Síntesis del carbón activado sintético (CAS) mediante pirolisis de lodos residuales 3. Caracterización de los minerales zeolíticos modificados y del material pirolizado (CAS) 4. Remoción del Cr (IV) en soluciones acuosas utilizando la zeolita modificada. Efecto del pH.
		Entrega de reporte intermedio
Segundo Del 16/02/2011al 15/08/2011	50%	5. Remoción de colorantes tipo azo con el CAS. Efecto del pH 6. Cinética de sorción de cromo (IV) por la zeolita modificada 7. Cinética de sorción de colorantes azo por el CAS 8. Modelo de sorción de Cr (VI) 9. Modelo de sorción de Colorantes azo por el CAS. 10. Análisis de resultados 11. Presentación de 1 trabajo en Congreso 12 Presentación de informe final 13. Envío de 1 artículo a una revista indexada
Total	100%	Entrega de reporte final

2.1 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS MINERALES ZEOLÍTICOS MODIFICADOS

2.1.1 Molienda y tamizado

La roca zeolítica natural se molió en un mortero de porcelana y posteriormente se tamizó utilizando un conjunto de tamices (Nº 8, 12, 18 y 20) (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 (durante 8 minutos) para obtener el tamaño de malla 20. A esta zeolita se le codificó como ZChNat.

2.1.2 Zeolita acondicionada con cloruro de sodio

Para el acondicionamiento de la ZChNat se utilizó solución 0.3 M de NaCl, (relación 1:6, zeolita-solución), la mezcla se mantuvo en reflujo durante doce horas por dos ocasiones cambiando la solución en cada caso. La fase sólida se decantó y la fase se lavó con agua desionizada para eliminar los iones cloruro (prueba con nitrato de plata). Posteriormente la zeolita se secó a 40°C, durante 8 horas. A esta zeolita se le llamó ZChNa.

2.1.3 Zeolita acondicionada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio, (HDTMABr)

Muestras de ZChNa se pusieron en contacto con solución 0.2 M de HDTMA-Br durante 48 h a 40±1°C, bajo agitación constante a 80 oscilaciones por minuto (opm). Se separaron las fases y la fase sólida se lavó para eliminar el exceso de surfactante. Se secó la zeolita a 50°C para posteriormente ser utilizarla en los procesos de remoción. Las muestras de zeolitas se codificaron como ZChHDTMA.

2.2 SÍNTESIS DEL CARBÓN ACTIVADO SINTÉTICO (CAS) MEDIANTE PIROLISIS DE LODOS RESIDUALES

Tratamiento del lodo residual.

Los lodos residuales fueron obtenidos de una planta tratadora de aguas residuales en el Estado de México (ECOSYS), colectándose aproximadamente 40 litros, con un porcentaje de humedad de 80% a 90% al salir de la planta (información proporcionada por personal de la planta tratadora).

Los lodos se secaron en un dispositivo diseñado el cual consistió de un cajón de madera cubierto con papel aluminio con las siguientes dimensiones: 1.2m x 0.8m x 0.05m. Para evitar contaminación por el viento se le colocó un techo de plástico transparente de modo que tuviera una mayor temperatura disminuyendo el tiempo de secado, dicho dispositivo permitió colocar los 40 Kg de lodo sin tener una altura mayor a los 3 cm lo cual facilitó el movimiento de los lodos y su secado. Se tomó una muestra de los lodos el mismo día de la recolección para determinar su humedad y el % de materia orgánica y de carbono orgánico.

Al terminar el periodo de secado, el lodo seco se colocó en bolsas de plástico (para evitar que los lodos absorbieran humedad del ambiente) finalmente se almacenaron.

Se tamizó una muestra de 1kg de lodo seco con tamiz malla 20. El carbón activado se preparó mediante pirólisis a 600°C en atmósfera de argón. Al preparar los carbones activados con las mismas condiciones experimentales, las características superficiales finales de cada uno de éstos se deben a la naturaleza del material precursor.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES ZEOLÍTICOS MODIFICADOS Y DEL MATERIAL PIROLIZADO (CAS).

2.3.1 Caracterización de los materiales zeolíticos

La caracterización de la zeolita se llevó a cabo con la finalidad de determinar su morfología y sus principales componentes así como identificar la estructura cristalina. Para ello, se realizó un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos-X, los cuales se describen a continuación.

2.3.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido de bajo vacío (MEB) y análisis elemental (EDS)

Se llevó a cabo un análisis de la morfología del mineral mediante microscopía electrónica de barrido, para llevar a cabo lo anterior, se tomaron muestras del mineral natural (ZCh), sódico (ZChNa) y modificado con el surfactante (ZChHDTMA) y se colocaron en un porta muestras, para posteriormente hacer las observaciones en un microscopio electrónico marca JEOL JSM ®, modelo 5900 LV con una sonda acoplada marca OXFORD ® para análisis químico elemental semicuantitativo por Espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS).

2.3.1.2 Difracción de rayos-X

Se obtuvieron difractogramas del mineral zeolítico acondicionado con sodio, mediante un difractómetro de Rayos-X SIEMENS D5000 acoplado a un tubo de rayos-X con un ánodo de cobre; esto con la finalidad de obtener información cualitativa de la composición del mineral.

2.3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PIROLIZADO (CAS).

2.3.2.1. Caracterización del lodo residual antes del proceso de pirolisis.

a) Determinación de humedad

La primera determinación que se llevó a cabo fue la obtención de la humedad inicial de los lodos.

1. Se pusieron los crisoles a peso constante (con una variación de $\pm 0.001\text{g}$).
2. Se pesaron 10g de muestra de lodo en una balanza analítica.
3. Se colocaron los 10g de lodo en los crisoles a peso constante y se determinó el peso total (peso del crisol + peso de lodo), se mantuvieron a $100^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ durante un 24 h, se permite que se enfríen en el desecador, se vuelven a pesar para después regresarlas a la mufla hasta obtener un peso constante (con una variación de $\pm 0.001\text{g}$), repitiendo este proceso cada hora.
4. Con los datos obtenidos se calcula el % de humedad.

b) Determinación de % de materia orgánica y % de carbón orgánico

Para la determinación de carbón orgánico se tomó como referencia la Norma Oficial Mexicana NOM-AA-021-RECNAT-2000.

2.4 REMOCIÓN DEL Cr(VI) EN SOLUCIONES ACUOSAS UTILIZANDO LA ZEOLITA MODIFICADA. EFECTO DEL pH.

Se realizaron experimentos de adsorción en un sistema en lote a diferentes valores de pH (de 3, 4, 5, 6, 7 y 8), con la finalidad de identificar y/o determinar su influencia en el proceso de sorción y establecer el pH óptimo. Las soluciones se ajustaron al pH seleccionado adicionando soluciones 0.1 M de HCl o NaOH.

Se prepararon soluciones acuosas de 8mg/L de Cr (VI) a partir de cromato de potasio (K_2CrO_4).

Se pusieron en contacto 0.1 g de zeolita modificada (ZHDTMA) (en tubos cónicos de plástico) con 10mL de la solución de dicromato de potasio (a diferentes valores de pH), manteniéndolos en agitación durante 3 horas a temperatura ambiente.

Posteriormente se separaron las fases. La fase líquida se acidificó con ácido nítrico (grado Instra) hasta pH menor a 2 y se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis.

La determinación de Cr(VI) se realizó en la fase líquida mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (GBC-932 plus).

2.5 REMOCIÓN DE COLORANTES TIPO AZO CON EL CAS. EFECTO DEL PH

Para las pruebas iniciales del efecto de pH y solo como estudio preliminar y de comparación, se analizó también al colorante “azul de metileno”, y para el colorante “azo” rojo-80 se realizó completo el estudio.

2.5.1. Preparación de soluciones

Se prepararon soluciones a diferentes valores de pH de 4, 5, 6, 7, 8 y 9, ajustando la solución con soluciones de ácido nítrico (grado Instra) o de hidróxido de sodio. Posteriormente con estas soluciones se prepararon las soluciones de los colorantes azul de metileno o de rojo-80.

2.5.2 Determinación de la longitud de onda (λ) óptima.

Para conocer la longitud de onda óptima para la lectura de los colorantes, se realizó un “barrido” en un equipo UV-Vis, con una solución de prueba.

Para el azul de metileno se realizó el “barrido” en el intervalo de 400 a 700 nm. Se determinó que la longitud de onda adecuada para este colorante es 664 nm.

Para el rojo 80 se realizó el barrido en el intervalo de 500 a 750 nm. Se determinó que la longitud de onda adecuada para leer este colorante es 526 nm.

2.5.3 Remoción de Azul de Metileno o de Rojo-80 diferentes valores de pH mediante la aplicación del CAS.

a) Muestras de 25 mg de CAS se pusieron en contacto con 10 mL de una solución acuosa de 100 mg/L de azul de metileno (AM) o 10 mL de una solución acuosa de 25 mg/L de rojo 80 (R-80) a valores de pH de 4 a 9.

b) La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 3 horas.

c) Al finalizar el tiempo de contacto se separaron las fases, la fase líquida se mantuvo en refrigeración hasta su análisis.

d) La concentración residual de azul de metileno o de rojo 80 se determinaron por UV-Vis a una longitud de onda de 664 nanómetros (nm) para AM y de 526 nm para R-80.

e) se determinó la eficiencia de remoción del CAS para el AM y para el R-80.

2.6 CINÉTICA DE SORCIÓN DE CROMO (VI) POR LA ZEOLITA MODIFICADA

Para determinar la cinética de remoción de cromatos se preparó una solución de 8mg/L de cromato de potasio, a un pH de 3 (ajustada con HNO₃ concentrado grado Instra).

Se pesaron por duplicado muestras de 0.1g de ZChHDTMA y se pusieron en contacto con solución acuosa de 8 mg/L de K₂CrO₄ a pH de 3, durante 10, 20, 30, 40 minutos, 1, 2, 4, 8, 24 y 48 h, bajo agitación y a temperatura ambiente. Al finalizar el tiempo de contacto se separaron las fases, la sólida (ZCHDTMA) se secó a 40°C durante 48 hrs. La fase líquida se acidificó y se mantuvo en refrigeración hasta su análisis.

La concentración de cromo se determinó mediante un espectrofotómetro de absorción atómica a una longitud de onda de 360.5 nm, flama aire-acetileno, 8 Miliamper y 0.2 Slit. Para determinar la concentración de Cromo se preparó una curva de calibración usando un estándar de Cr (VI), con las siguientes concentraciones 0.1, 0.9, 1.7, 2.5, 3.3, 4, 8, 12, 16 y 20 mg/L. Se aplicaron los modelos correspondientes para determinar la constante de velocidad.

2.7 CINÉTICA DE SORCIÓN DE COLORANTES AZO POR EL CAS

a) Muestras de 25 mg de CAS se pusieron en contacto con 10 mL de una solución acuosa de 10 mL de una solución acuosa de 25 mg/L de rojo 80 (R-80) durante 10, 20, 30, 40 minutos, 1, 2, 4, 8, 24 y 48 h, bajo agitación y a temperatura ambiente.

b) Se separaron las fases y la fase líquida se refrigeró hasta su análisis.

- c) La concentración residual de R-80 se determinó mediante UV-Vis a una longitud de onda de 526nm.
- d) Se determinó la cinética de sorción para el CAS para el AM y para el R-80 aplicando los diferentes modelos correspondientes.

2.8. MODELO DE SORCIÓN DE CR (VI)

Para obtener las isothermas del proceso de sorción, se llevaron a cabo experimentos de adsorción tipo lote con muestras de zeolita (ZHDTMA); para lo cual, se prepararon soluciones de pH 3 de concentraciones: 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 y 30 mg/L de Cromo (VI), a partir de solución acuosa de cromato de potasio, de tal manera que las concentraciones de cromato utilizadas para la isoterma corresponden a: 6.693017, 13.386035, 20.079053, 26.772071, 33.465089, 40.158107, 46.851125, 53.544143, 60.237161 y 66.930178 mg/L respectivamente.

Muestras de 0.1g de ZHDTMA se pusieron en contacto con 10 mL de la solución de cromatos y se mantuvieron en agitación durante 3 h a temperatura ambiente. Se separaron las fases y en la fase líquida se determinó la concentración de cromo (VI) por espectrofotometría de absorción atómica, preparando una curva de calibración (a partir un estándar de Cr (VI)), con las siguientes concentraciones: 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 y 30 mg/L de Cromo (VI). Los experimentos se realizaron por duplicado.

2.9 MODELO DE SORCIÓN DE COLORANTES AZO POR EL CAS.

- Con el pH de remoción óptimo (en este caso 6), se realizó la determinación de la isoterma.
- Se prepararon soluciones del colorante rojo 80 (a pH=6), a concentraciones de: 5, 10, 20, 40, 50, 60, 80 y 100 mg/L.

- A 0.025 gramos de carbón activado sintético se les adicionaron 10 ml de cada solución a las concentraciones indicadas.
- La mezcla se mantuvo en agitación durante 3 horas.
- Al finalizar el tiempo de contacto, la mezcla se centrifugó y se separaron las fases.
- En la fase líquida se determinó la concentración residual de colorante en la fase líquida mediante espectrofotometría UV-Vis.
- Se tabularon y graficaron los datos obtenidos.
- Se aplicaron los modelos correspondientes para determinar la capacidad máxima de sorción por unidad de adsorbente.

2.10 PRESENTACIÓN DE 1 TRABAJO EN CONGRESO

Se estructuró un trabajo para presentarlo en el Congreso Nacional ***VIII Encuentro. Participación de la Mujer en la Ciencia***, el cual contó con registro ISSN.

2.11 ENVIÓ DE 1 ARTÍCULO A UNA REVISTA INDEXADA

Se estructuró un resumen en extenso para ser publicado en las memorias en electrónico del Congreso Nacional ***VIII Encuentro. Participación de la Mujer en la Ciencia***, el cual contó con registro ISSN.

3. RESULTADOS

3. I Caracterización de los minerales zeolíticos modificados y del material pirolizado (CAS).

3.1.1 Microscopía electrónica de barrido

La imagen de MEB de una muestra de zeolita natural de Chihuahua (ZChNat) (Figura 3.1), muestra la presencia de los cristales característicos de la clinoptilolita natural, que son cristales delgados de forma tabular, cúbica y poliédrica o en forma de “ataúd”. Esta morfología coincide con lo reportado por otros autores.

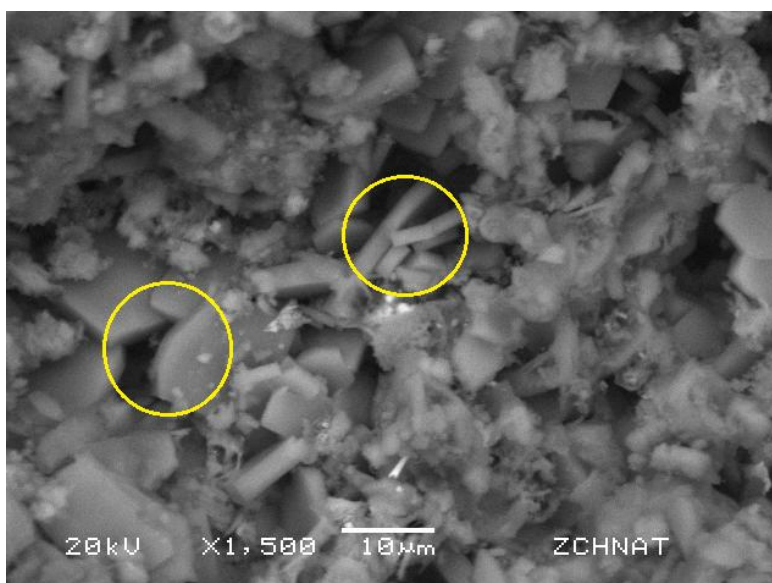


Figura 3.1. Imagen de MEB de la ZChNat.

El análisis elemental de la roca zeolítica natural muestra, que los principales elementos que la constituyen son: oxígeno, sodio, magnesio, aluminio, silicio, cloro, potasio, calcio y hierro (Figura 3.2).

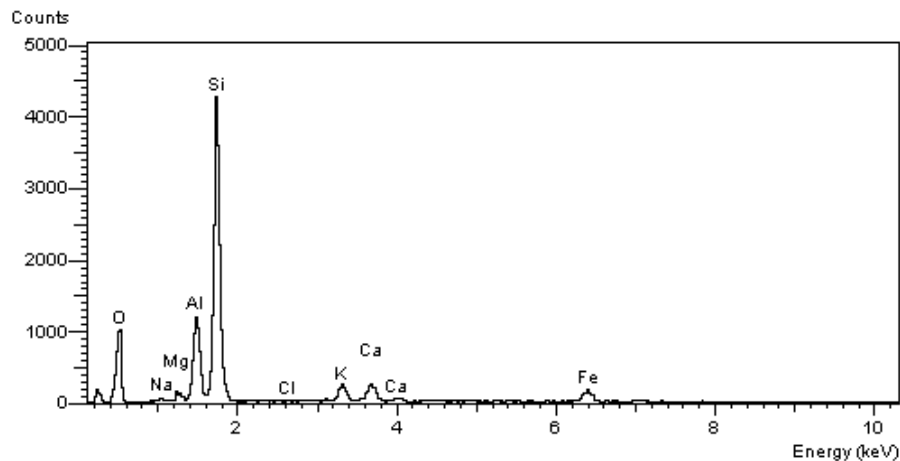


Figura 3.2. Espectro de energías de la ZChNat.

De acuerdo al análisis elemental, los iones de intercambio presentes son: $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na}$, considerándose que es una zeolita cálcica-potásica. En la figura 3.3 se muestra la micrografía de la zeolita natural acondicionada con sodio (ZChNa).

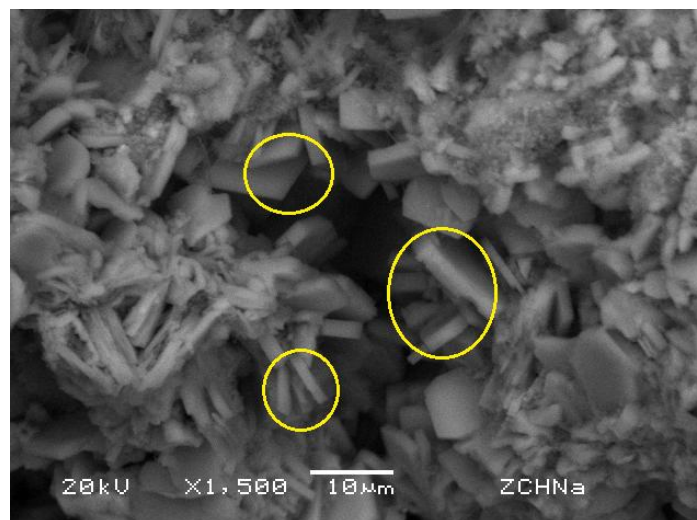


Figura 3.3 Imagen de MEB de la roca zeolítica del Estado de Chihuahua en su forma sódica (ZChNa)

Se puede observar, que en la zeolita natural acondicionada con sodio no se presentan cambios en la morfología de sus cristales, debido al acondicionamiento.

El análisis elemental de la roca zeolítica en su forma sódica, no muestran variación en su composición de acuerdo con su espectro de energías. Sin embargo como era de esperarse para el caso de la roca zeolítica sódica, la cantidad de sodio aumenta con respecto a la zeolita no acondicionada (3.75 veces). Adicionalmente se observa una disminución del Ca con respecto a la zeolita natural (1.96 veces menos).

En la figura 3.4, se muestra la micrografía de la ZChNa acondicionada con el surfactante bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA-Br).

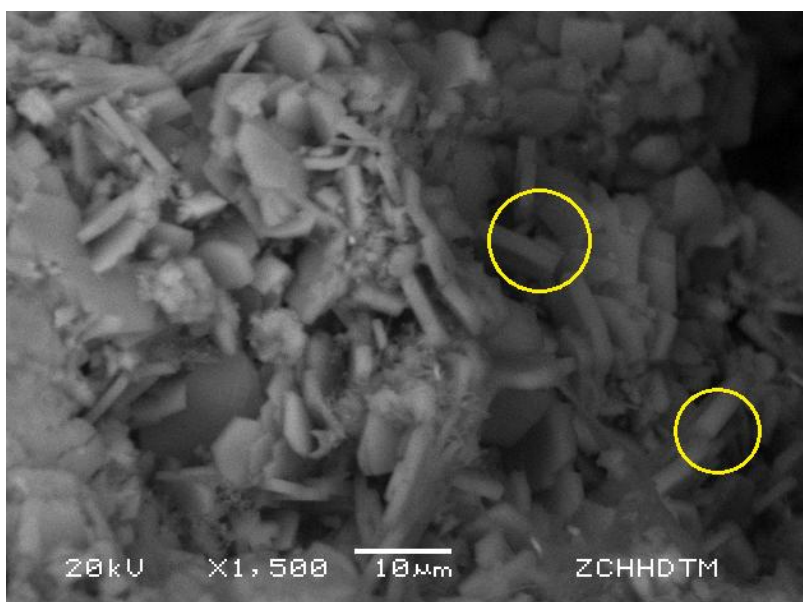


Figura 3.4 Imagen de MEB de la roca zeolítica del Estado de Chihuahua acondicionada con HDTMA-Br (ZChHDTMA)

Se observa que al igual que en los casos anteriores, la morfología de los cristales característicos del material zeolítico, no se altera debido al acondicionamiento de la ZChNa con HDTMA⁺. En la tabla 3.1 se muestra el porcentaje en peso de los

diferentes elementos presentes en la zeolita natural, sódica y la acondicionada con HDTMA-Br.

Tabla 3.1 Porcentaje en peso de cada uno de los elementos de la roca zeolítica del estado de Chihuahua natural, sódica y la modificada con HDTMA.

Elemento %	ZChNat	ZChNa	ZChHDTMA
O	44.99±2.60	46.08±0.88	45.35±3.80
Na	0.44±0.13	1.65±0.80	1.32±0.19
Mg	0.74±0.17	0.77±0.24	0.48±0.25
Al	7.22±1.53	7.27±0.52	8.95±2.56
Si	35.50±3.25	36.72±2.53	36.83±0.48
K	3.26±0.62	3.59±0.54	3.99±2.18
Ca	5.00±2.87	2.55±0.29	1.83±0.75
Fe	-	-	1.16±0.50
Cl	0.05±0.05	0.06±0.02	0.08±0.11

En la roca zeolítica modificada con el surfactante se observa una disminución de sodio (de 1.65 a 1.32) y de calcio (de 2.55 a 1.83) en los porcentajes en peso de cada uno de ellos (Tabla 3.1), comparados con la zeolita ZChNa. Lo anterior puede atribuirse al intercambio de los cationes por los iones del surfactante HDTMA en la superficie de la zeolita.

3.1.2 Difracción de rayos-X

La roca zeolítica del Estado de Chihuahua (ZChNat), tiene como principal componente mineral, a la clinoptilolita, al realizar la comparación del patrón de difracción de rayos-X con el correspondiente de la “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (tarjeta JCPDS 25-1349), como se muestra en la Figura 3.5.

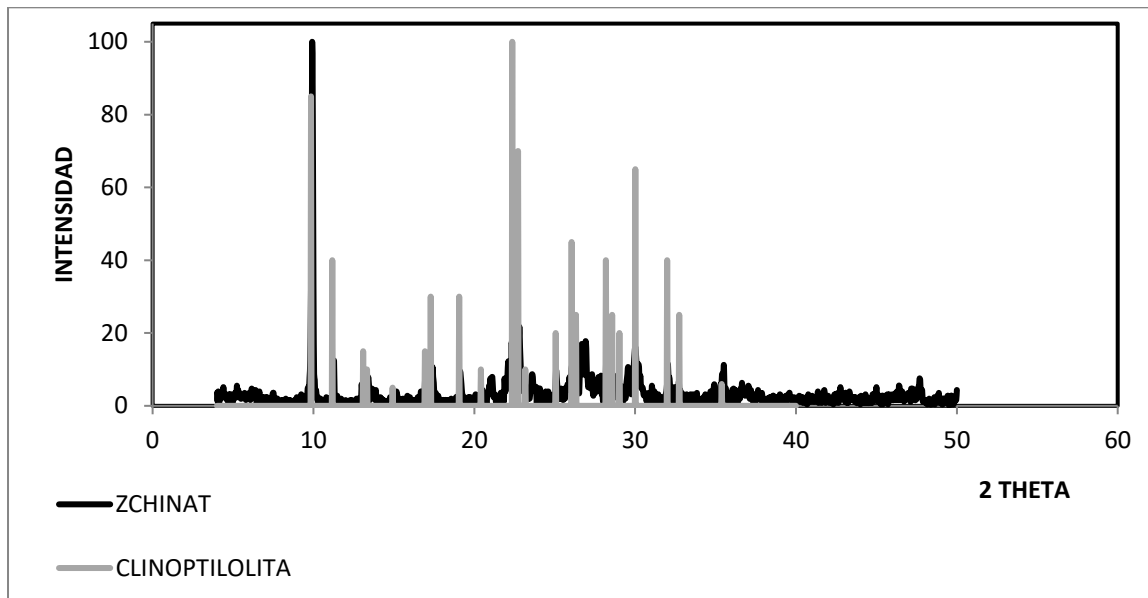


Figura 3.5. Patrón de difracción de rayos-X de la ZChNat comparado con el de la clinoptilolita (JCPDS 25-1349).

Villavicencio *et.al.* (2009), reporta que se encuentran asociados a los minerales zeolíticos otros materiales como la montmorillonita, la estilbita, la erionita, el cuarzo, la natrolita, la cristobalita, la celadonita, la sanidina, la chabazita, la ferrierita, la mordenita, la filipsita, la laumontita, la analcima, la calcita, la albita, la moganita y la biotita.

El patrón de difracción de rayos-X de la ZChNa se muestra en la figura 3.6.

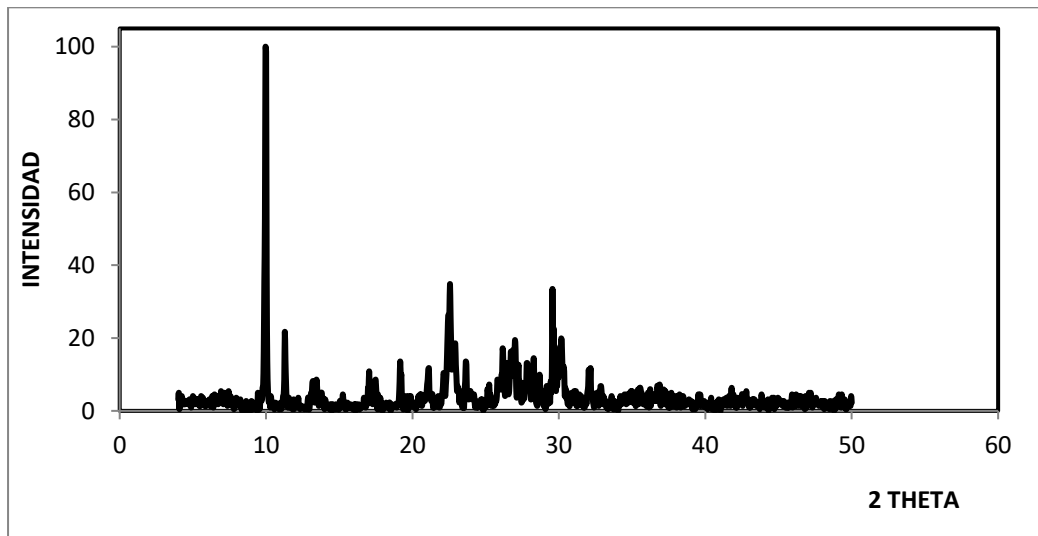


Figura 3.6. Patrón de difracción de rayos-X de la ZChNa.

Después del acondicionamiento de la roca zeolítica con NaCl y modificada posteriormente con HDTMA (Figura 3.7), se observan ligeros cambios en la intensidad de las reflexiones de los patrones de difracción de rayos-X, sin embargo la posición de éstos no cambia, lo que indica que los tratamientos aplicados no cambian la estructura cristalina de la clinoptilolita.

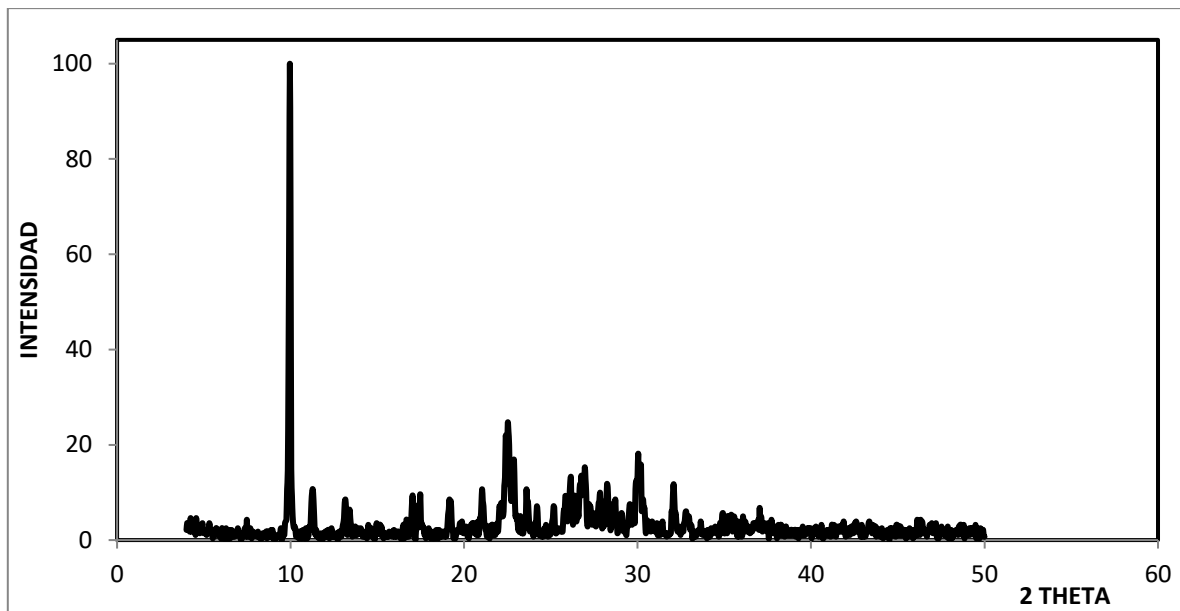


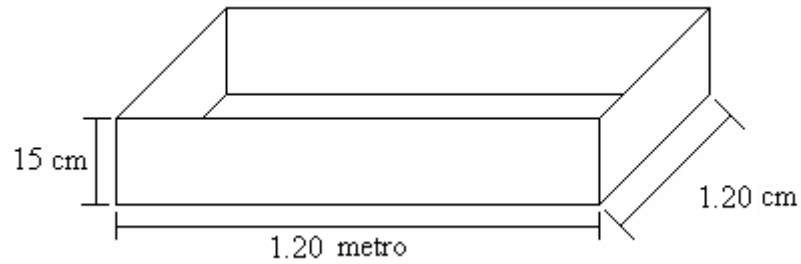
Figura 3.7. Patrón de difracción de rayos-X de la ZChHDTMA.

3.2 SÍNTESIS DEL CARBÓN ACTIVADO SINTÉTICO (CAS) MEDIANTE PIROLISIS DE LODOS RESIDUALES

3.2.1 Secado de los lodos residuales.

El lodo se secó a temperatura ambiente. Se diseñó un dispositivo para el secado de los lodos, el cual consistió en un cajón de madera (figura 3.8-a), forrándose con papel aluminio y cubriéndolo para protegerlo del polvo y posible contaminación (figura 3.8-b)

(a)



(b)

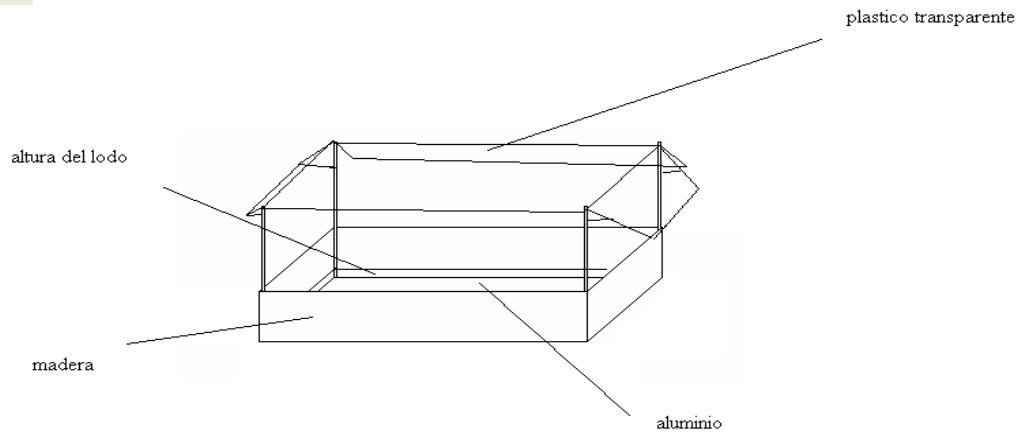


Figura 3.8. Dispositivo para el secado de los lodos

El proceso de secado se realizó a temperatura ambiente (20° C aproximadamente) por 5 semanas, durante este tiempo se realizó diariamente un movimiento de los lodos para evitar la degradación de la materia orgánica y la generación de gases y olores desagradables. Esto se mantuvo hasta alcanzar un porcentaje de humedad alrededor del 10%.

3.2.2. Pirolisis de los lodos secos.

Posteriormente el lodo seco se molió y tamizó a un tamaño de 20 mallas, se peso una determinada cantidad y se colocó en una capsula de porcelana la cual se depositó en el reactor de pirolisis (figura 3.9).



Figura 3.9. Reactor para la pirolisis-1

Se colocó la tapa superior cerrándose completamente y el reactor se colocó dentro de la mufla (figura 3.10).



Figura 3.10. Reactor para la pirolisis-2

Se colocó el sistema refrigerante para recolectar los condensables (figura 3.11)

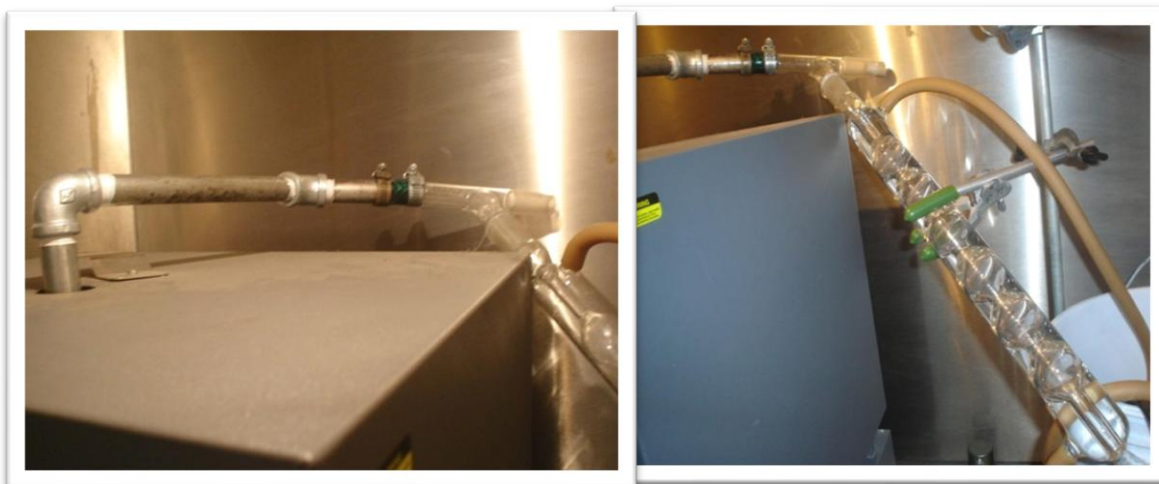


Figura 3.11. Sistema refrigerante en el proceso de pirolisis.

Se introduce una manguera por el sistema de venteo y se alimenta con un determinado flujo de gas argón (para crear la atmosfera libre de oxígeno), posteriormente se inicia el calentamiento hasta 530 °C.

Después del tratamiento térmico, se permite enfriar el reactor y se saca el contenedor con el material obtenido de la pirolisis.

3.2.3. Rendimiento

En los diferentes ensayos obtenidos se ha determinado un rendimiento de 40 a 50%, lo cual era el resultado esperado, tal como lo han reportado otros autores.

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL PIROLIZADO (CAS).

3.3.1. Determinación de humedad del lodo residual

Se caracterizo inicialmente la materia prima, es decir el lodo Residual.

% humedad promedio:

$$\% \text{ humedad}_{promedio} = \frac{80.941 + 81.026}{2} = 80.9835\% \text{ humedad}$$

Desviación estándar de: 0.0601,

Coeficiente de variación: 0.07421

3.3.2. Determinación de humedad final de los lodos secados al medio ambiente:

El % de humedad promedio final fué de:

$$\% \text{ humedad}_{\text{promedio}} = \frac{8.327 + 10.313}{2} = 9.32\% \text{ humedad}$$

3.3.3. Determinación de % de materia orgánica y % de carbono orgánico

Para esta determinación se uso la muestra de los lodos secos a temperatura ambiente durante 5 semanas y de acuerdo a la NOM-021-RECNAT-2000. Se utilizaron muestras de 0.125gr y de 0.0625gr. Las muestras se analizaron por duplicado

Muestra	ml utilizados para titular
Testigo	21.6
Muestra 1	4.4
Muestra 2	13.1

Para la muestra 1:

$$\% C. \text{organico} = \left(\frac{21.6 - 4.4}{0.126} \right) (0.5)(0.39)(1.298) = 34.55\% C. \text{orgánico}$$

$$\% \text{ Materiaorganica} = 34.55 \times 1.724 = 59.56\% \text{ Materiaorgánica}$$

Para la muestra 2:

$$\% C. organico = \left(\frac{21.6-13.1}{0.0.625} \right) (0.5)(0.39)(1.298) = 34.42\% C. orgánico$$

$$\% Materiaorganica = 34.42 \times 1.724 = 59.34\% Materiaorgánica$$

Se obtuvo un promedio de 59.4521% de materia orgánica y un promedio de 34.485% de carbono orgánico.

3.4 REMOCIÓN DEL CR (VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS UTILIZANDO LA ZEOLITA MODIFICADA. EFECTO DEL PH

3.4.1 Influencia del pH en la adsorción

El pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes que controlan la eliminación de metales presentes en medios acuosos mediante el uso de sólidos adsorbentes. La variación en el pH puede cambiar las características y disponibilidad de los iones metálicos en disolución, así como modificar el estado químico de los grupos funcionales que son responsables de la sorción, así mismo, la mayor parte de las investigaciones realizadas sobre sorción de metales pesados indican que la influencia del pH, se debe a que los iones H^+ son fuertes competidores de los iones del sorbato correspondiente (Ruiz-Núñez, 2004).

Mediante el programa MEDUSA se realizó el diagrama de especiación de cromo (Figura 3.12), donde se muestran las distintas especies de Cr (VI), que se encuentran en disolución en función del pH, donde se puede observar que el Cr (VI) aparece en forma aniónica.

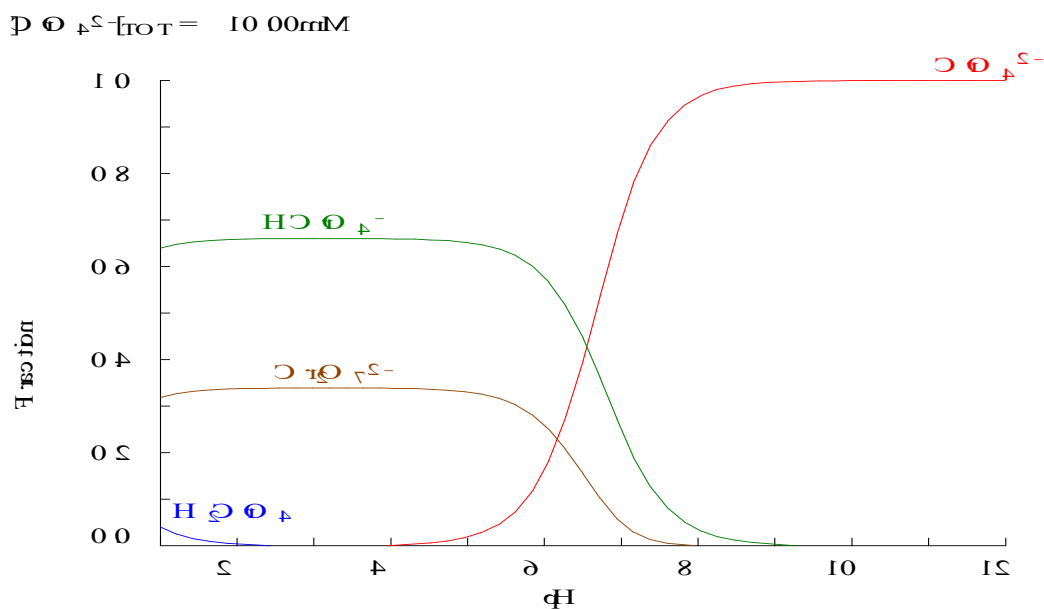


Figura 3.12. Diagrama de especiación de Cromo

En la tabla 3.2, se muestran los resultados obtenidos de remoción de Cr(VI) partiendo de una solución de K_2CrO_4 a diferentes valores de pH.

Tabla 3.2. Concentración removida de Cr(VI), partiendo de una solución de cromato de potasio.

Valor de pH	Concentración inicial de Cr(VI) (mg/L)	Remoción de cromo(VI) (mg/L)
3	7.61	3.62±0.1814
4	7.85	2.69±0.2624
5	8.10	2.17±0.0850
6	7.35	1.95±0.2041
7	7.51	2.34±0.1933
8	7.09	0.51±0.5279

Se observa que la concentración adsorbida de Cr(VI) va disminuyendo a medida que aumenta el pH hasta alcanzar un mínimo a pH 8, esto indica que el cromo en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ precipita a valores próximos a la neutralidad. El pH óptimo para la remoción de Cr(VI) es a valores inferiores a 4 (preferentemente a pH 3), ya que a valores superiores ocurre un proceso combinado de adsorción y micro-precipitación.

Un modelo general de la sorción de surfactantes catiónicos, en una superficie sólida, se explica mediante la formación de una monocapa o hemimicela en la interfase sólido-líquido vía enlace iónico, en concentraciones de surfactante igual o por debajo de su concentración micelar crítica (cmc). A concentraciones más altas de la cmc, las moléculas del surfactante se pueden adsorber por interacciones con la cadena alquílica, formando una bicapa o admicela. En la Figura 3.13, se muestra la Formación de una bicapa debido a la adsorción de un surfactante catiónico sobre la superficie de una zeolita y mecanismos de retención de cationes, oxianiones y compuestos orgánicos(Cortéz, 2007).

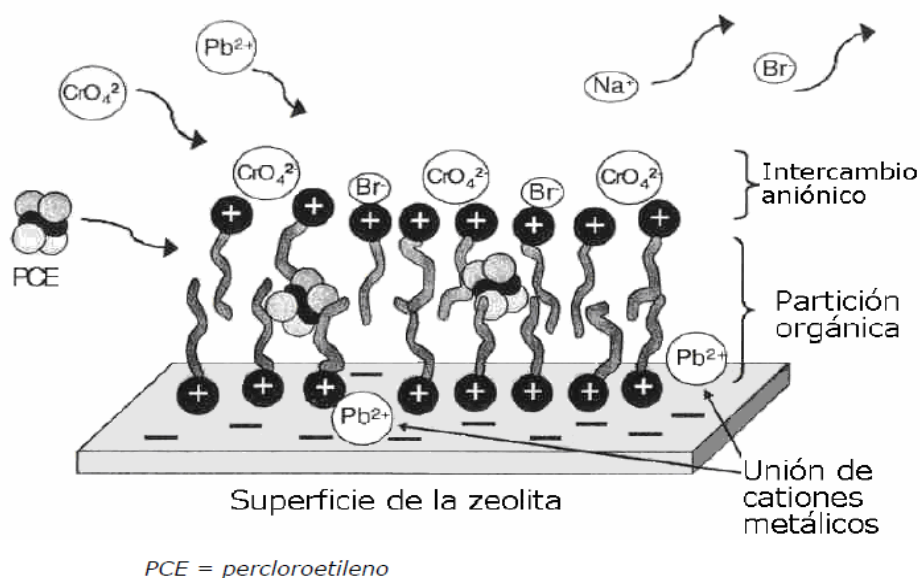


Figura 3.13. Formación de una bicapa en la ZChHDTMA y la remoción de contaminantes.

3.4.2 Remoción de cromo (VI) utilizando el carbón activado sintético (CAS).

Para la remoción de cromo (VI) se utilizó el carbón sintético (CAS) obtenido posterior de la pirolisis y ningún tratamiento posterior. Los resultados se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Resultados de la remoción de Cr(VI) utilizando carbón sin activar.

pH	%Rem promedio
3	19.05 ± 0
4	5.03 ± 0.5
6	0.53 ± 0
7	0.53 ± 0
8	5.02 ± 0

Como se observa la máxima remoción que se obtuvo fue de 19% a un pH de 3. Es importante mencionar que el adsorbente utilizado es un material que aun hay que aplicar un tratamiento de “activación”, lo cual aumentará su eficiencia de remoción para especie metálica (en este caso, como el cromo).

3.5 REMOCIÓN DE COLORANTES TIPO AZO CON EL CAS.

EFFECTO DEL PH

3.5.1 Determinación de la longitud de onda óptima.

Para determinar la longitud de onda (en nanómetros) óptima para el análisis por UV-Vis del azul de metileno o del rojo-80, se realizó un “barrido” preliminar. En la figura 3.14 y 3.15, se muestran los resultados.

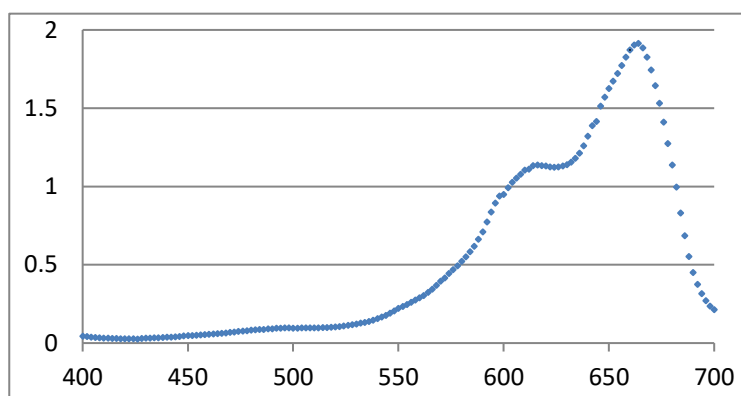


Figura 3.14. Longitud de onda óptima para la lectura del azul de metileno mediante UV-Vis.

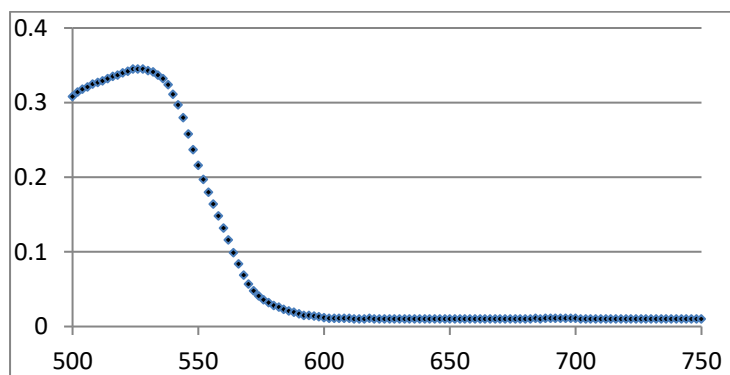


Figura 3.15. Longitud de onda óptima para la lectura del colorante Rojo-80 mediante UV-Vis.

3.5.2 Remoción de los colorantes azul de metileno y rojo-80 utilizando el CAS.

Los resultados de remoción de los colorantes azul de metileno y de rojo-80 utilizando el carbón activado sintético (CAS) obtenido mediante la pirolisis de lodos residuales se muestran en la tabla 3.4. Adicionalmente se muestran el coeficiente de determinación (R^2) y la desviación estándar (DE) de la curva de calibración utilizada en las determinaciones de ambos colorantes.

Tabla 3.4. Porcentajes de remoción de los colorantes azul de metileno y rojo-80 utilizando el CAS.

pH	Rem_{prom}Azul de Metileno (mg/L)	Rem_{prom} Rojo-80 (mg/L)
4	99.20±0.06	88.63±2.26
5	98.14±0.44	84.00±0.42
6	98.60±0.52	82.67±5.66
7	91.90±0.18	75.55±3.14
8	99.46±0.76	64.89±9.43
9	100±0	84.15±2.73
R^2	0.994	0.999
DE	0.076	0.005

Para el azul de metileno y para los valores de pH 4, 5, 6, 8 y 9 no se observa diferencia significativa en el porcentaje de remoción. La menor eficiencia de remoción se observa a pH de 7.0.

Para el colorante rojo-80, se observa una adecuada remoción a valores de pH de 4, 5, 6 y 9. La menor remoción se observa a valores de pH de 7 y 8. En la figura

3.16, se muestra la comparación del % de remoción de los colorantes azul de metileno y de rojo-80.

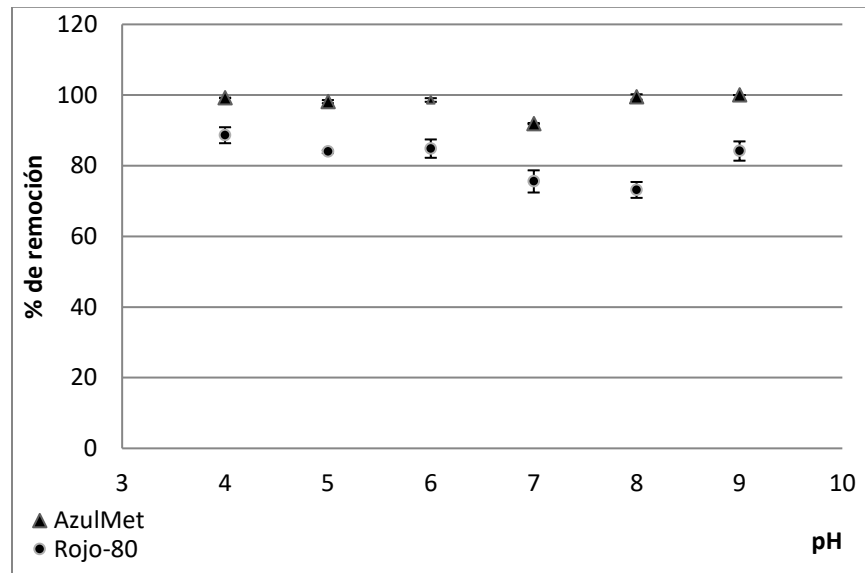


Figura 3.16. Remoción de los colorantes Azul de metileno y de Rojo-80 por el carbón activado sintético.

Como se observa, existe una mayor eficiencia de remoción del azul de metileno en comparación con el rojo-80, lo que puede ser atribuido a la diferente estructura de los colorantes.

3.6 Cinética de sorción de cromo (VI) por la zeolita modificada

En la figura 3.17, se muestra los resultados obtenidos de la sorción de cromatos con respecto al tiempo.

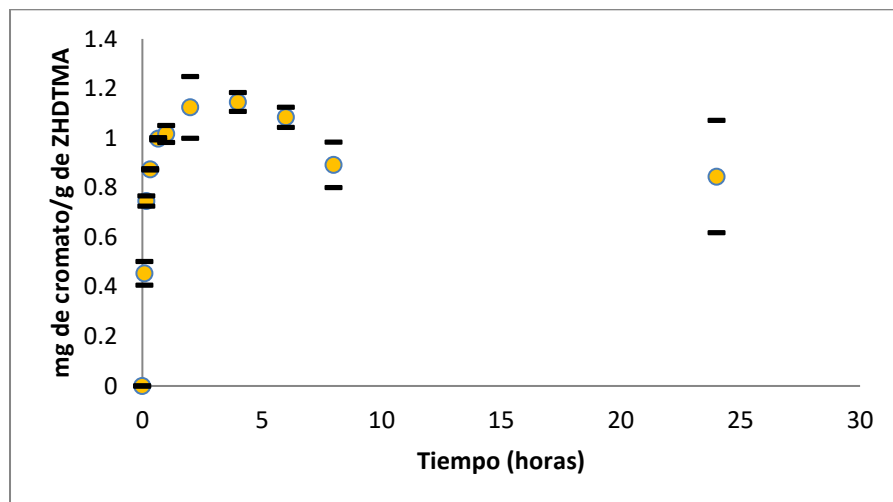


Figura 3.17. Remoción de cromatos por ZChHDTMA, en función del tiempo.

Los resultados anteriores se ajustaron al Modelo de pseudo primer orden (Lagergren), al modelo de Pseudo segundo orden (modelo de Ho) y al modelo de Elovch, para determinar el mecanismo de sorción decromatos. En la tabla 3.5, se muestra una comparación de los valores del coeficiente de correlación para cada modelo aplicado.

Tabla 3.5. Resumen de los valores del coeficiente de correlación de los diferentes modelos y sus respectivos parámetros, aplicados a la cinética de cromatos.

Pseudo Primer Orden	Pseudo segundo orden	Ecuación Elovich
$R^2=0.9599$	$R^2=0.9954$	$R^2=0.9582$
$q_e=1.070006 \text{ mg/g}$	$q_e=1.172705 \text{ mg/g}$	$a= 60.91452 \text{ (mg/g h)}$
$k_l= 6.378286 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$k_2 = 7.465455 \text{ (g/mg h)}$	$b=5.90150 \text{ (g/mg)}$
	$h= 10.26677 \text{ (mg/ g h)}$	

En la tabla anterior se observa que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce los resultados experimentales con un valor de $r^2=0.9956$.

3.7 Cinética de sorción de colorantes azo por el CAS

En la figura 3.18, se muestra la remoción del colorante rojo-80 como una función del tiempo.

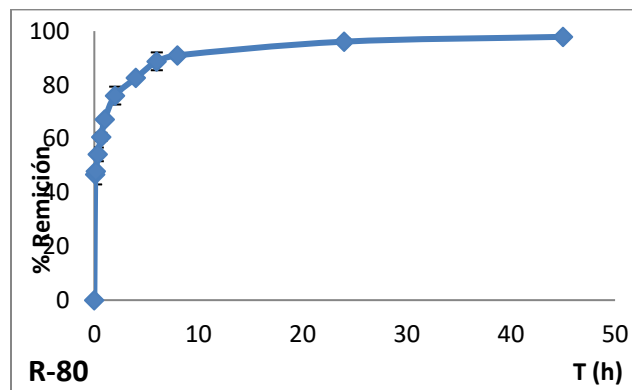


Figura 3.18. Remoción del colorante azul de rojo 80 por el CAS, como una función del tiempo

En la figura 3.19, se muestra el grafico correspondiente al ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudosegundo orden (modelo de Ho), obteniéndose un coeficiente de determinación de 0.999 y el valor de la constante de velocidad (K) igual a 0.06487714 g/mg.h.

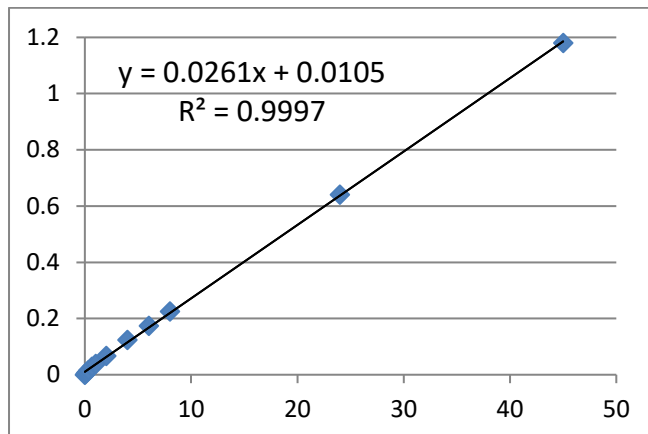


Figura 3.19. Ajuste de los datos experimentales del proceso de remoción del colorante rojo-80 por el CAS, al modelo de Ho.

3.8. Modelo de sorción de Cr (VI)

Existen varios modelos que se pueden aplicar para el estudio de equilibrio en los sistemas de adsorción, sin embargo los más aplicables para este tipo de investigaciones son el Modelo de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich. En la tabla 3.6, se muestra un resumen de los valores del coeficiente de correlación de cada modelo y sus diferentes parámetros, para la isoterma de cromatos.

Tabla 3.6. Valores del coeficiente de correlación de los diferentes modelos y sus respectivos parámetros a los que se ajustó la isoterma de cromatos

Langmuir	Freundlich	Langmuir-Freundlich
R=0.9785	R=0.94556	R=0.95169616
$q_m=2.078953(\text{mg/g})$	$K_f= 0.926422$	$K_{lf} = 1.056841$
$b= 0.499917 \text{ (L/mg)}$	$n= 3.900997$	$n_{lf}= 1.036322$
		$a_{lf} =0.502333$

Con los datos anteriores se observa que el modelo de Langmuir reproduce de forma aceptable los resultados experimentales para el caso de los cromatos.

La isoterma de Langmuir asume que se tiene una superficie uniforme (homogénea) a temperatura constante y que la máxima adsorción ocurre cuando las moléculas adsorbidas en la superficie del sorbente forman una capa saturada (Zeng *et.al.*, 2010).

Estudios previos muestran que la sorción del anión cromato sobre la superficie de zeolita modificada y en algunos otros sorbentes se ajusta al modelo de Langmuir (Bowman, R.S.; Sullivan E.J. y Li, Z. (2000), concluyendo que los datos de adsorción de cromo VI, fueron consistentes con la isoterma de Langmuir al modificar zeolita con dibromuro de hexametil-1,9-diamonio (HMNA Br₂).

3.9 Modelo de sorción de colorantes azo por el CAS.

Los datos resultantes del colorante rojo 80, se ajustaron más adecuadamente al modelo de Langmuir. Este modelo aplica cuando la adsorción se efectúa en monocapa y cuando la superficie del material adsorbente se considera homogénea.

En la figura 3.20, se muestra el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir en el proceso de remoción del colorante rojo-80 por el CAS

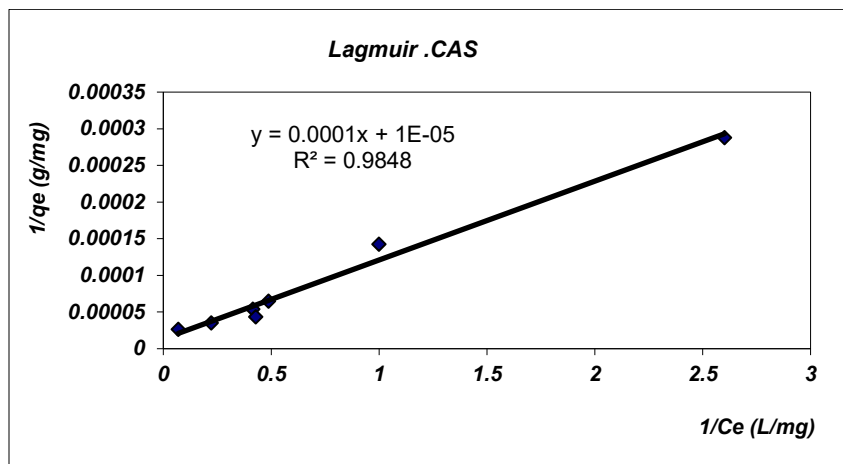


Figura 3.20. Ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir en el proceso de remoción del colorante rojo-80 por el CAS.

3.10 PRESENTACIÓN DE 1 TRABAJO EN UN CONGRESO NACIONAL

Se presentó un trabajo en el ***“VIII Encuentro. Participación de la Mujer en la Ciencia”***, realizado del 18-20 de mayo de 2011 en León Guanajuato México. Se presenta la Constancia de participación en el ***anexo 1***.

3.11 ENVIÓ DE 1 ARTÍCULO A UNA REVISTA INDEXADA

Se publicó (ver ***anexo 2***) el trabajo en extenso ***“Remoción de cromatos y dicromatos utilizando zeolita natural modificada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio”*** en las memorias en electrónico del Congreso ***“VIII Encuentro. Participación de la Mujer en la Ciencia”***, registro ISSN: **978-607-95228-2-7**

CONCLUSIONES

La roca zeolítica del Estado de Chihuahua está compuesta mayoritariamente por clinoptilolita.

Los cationes presentes en la ZCh, tienen el orden $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na}$, con lo que se puede concluir que la zeolita es cálcica-potásica

El acondicionamiento con NaCl y HDTMABr, no modifican las características morfológicas y cristalinas de la clinoptilolita contenida en la roca zeolítica del Estado de Chihuahua para obtener la roca zeolítica sódica y la modificada superficialmente con HDTMA.

En el acondicionamiento para obtener la órgano zeolita hay un intercambio iónico de Na^+ presente en la superficie zeolítica, con el ion $[\text{HDTMA}]^+$.

La organozeolita es un material sorbente eficiente en la remoción de Cr (VI) como cromatos y una alternativa viable para el tratamiento de Agua contaminada con Cr(VI).

En relación a la síntesis del carbón activado, se obtiene un rendimiento menor al 50%, lo que concuerda con los resultados obtenidos por otros investigadores.

La eficiencia de remoción de cromo (VI) utilizando el carbón activado sintético es de 40%.

El carbón activado sintético obtenido mediante la pirolisis de lodos residuales es eficiente para la remoción de colorantes azo, como el rojo 80.

RECOMENDACIONES

Continuar con el estudio de remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos utilizando adsorbentes naturales y sintéticos como son las zeolitas naturales y modificadas así como el CAS.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Aguirre, F.; Rodríguez, P.; Sosa, E.; Uzcátegui, A.; Villaroel, M. e Imbert, F. 2008. Síntesis y caracterización de Tamices moleculares mesoporosos del tipo MOR/MCM41. Sociedad Química de Perú. 74, 4-8.

Bowman, R.S.; Sullivan E.J. y Li, Z. (2000). Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant modified clinoptilolite-rich tuff In: Natural Zeolites for the Third Millenium. Colella, C. y Mumpton, F.A. (Ed.); De FredeEditore, Napoli, Italy; 287-297.

Cortéz M.R. 2007. Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis Doctoral. UAEMex. Mexico.

Díaz, N. M. C. 2006. Órganominerales Mexicanos (zeolíticos y arcillosos) como adsorbentes de fenol, contaminantes del agua. Tesis Doctoral. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. Chihuahua.

Granada M., Pérez-Cordovéz A. I., Díaz-García M. E. 2006. Trends in Analytical Chemistry. 25(1).

Guerra L. A. 2002. Remoción de cromo en aguas residuales. Bachelor Thesis. Universidad Nacional de Colombia.

Moreno-Piraján J. C., Navarrete L. F., Giraldo L. y García V. 2007. Adsorción de Fenol y 3-Cloro Fenol sobre Carbones Activados mediante Calorimetría de Inmersión. Información Tecnológica. 18 (3):71-80.

Nagy, M.N. y Kónya, J. 2010. Interfacial Chemistry of rocks and soils. Taylor & Francis Group. Hungary.

NOM-021-RECNAT-2000: Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de los suelos, estudio, muestreo y análisis.

Supaka N, Juntongjin K, Damronglerd S, Delia M, Strehaiano P. (2004). Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic/aerobic system. *Chemical Engineering Journal*. 99: 169-176.

Tuesta E. G., Vivas M., Sun R. y Gutara A. (2005). *Modificación Química de Arcillas y su Aplicación en la Retención de Colorantes*. *Rev. Soc. Quím. Perú*. 71. (1):26-36.

Villavicencio, C.; Molina, A.; Fernández L. 2009. Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, Vol. 24, N° 3, 95–107.

ANEXOS

A.1 RESUMEN EN CORTO PARA PARTICIPAR EN EL CONGRESO

A.2 CONSTANCIA DE PARTICIPACIÓN

**A.3 RESUMEN EN EXTENSO PUBLICADO EN LAS MEMORIAS EN
ELECTRÓNICO. REGISTRO ISSN: 978-607-95228-2-7**

A.1 RESUMEN EN CORTO PARA PARTICIPAR EN EL CONGRESO



REMOCIÓN DE CROMATOS Y DICROMATOS UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL MODIFICADA CON BROMURO DE HEXADECILTRIMETILAMONIO

Salgado^a, G. N., Macedo^a, M. G., Olguín M. T^b. ^aInstituto Tecnológico de Toluca, ^bInstituto Nacional de Investigaciones Nucleares. e-mail: macedomiranda@yahoo.com

En la actualidad, la contaminación de sistemas acuáticos, es consecuencia principalmente del aumento del desarrollo industrial. Como contaminantes de importancia ambiental, se encuentran los metales pesados como el cromo hexavalente. La sorción de dicho contaminante ha sido estudiada mediante diferentes metodologías como precipitación química, adsorción con carbón activado, biosorbentes y zeolitas entre otros. La zeolita natural tiene afinidad hacia las especies químicas catiónicas, sin embargo modificando su superficie es posible la remoción de especies aniónicas, como es el caso de los cromatos o dicromatos. Actualmente existen trabajos a nivel internacional que reportan la remoción de Cr(VI), sin embargo no se ha reportado la selectividad de una zeolita mexicana modificada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMABr) hacia cromatos y dicromatos. Se utilizó zeolita natural proveniente de Chihuahua modificada con el surfactante catiónico y se evaluó la remoción de Cr(VI) de cromatos y dicromatos, partiendo de soluciones monocomponentes o bicomponentes, considerando el pH, el tiempo de contacto entre fases y la concentración inicial de las diferentes especies químicas de cromo en solución acuosa. Se observó una mayor selectividad hacia el Cr(VI) partiendo de una sal de dicromato de potasio. En general, el comportamiento cinético para los cromatos y dicromatos muestra un proceso en donde en una primera etapa existe una adsorción y posteriormente una desorción, hasta llegar al equilibrio. Los modelos de Langmuir y Langmuir-Freundlich son los que describen mejor, las isothermas de sorción para el caso de los cromatos y dicromatos, respectivamente. Los autores agradecen el apoyo de la DGEST (2340.09-p) y del CONACYT (131174-Q).

A.2 CONSTANCIA DE PARTICIPACIÓN



0313 N°

A.3 RESUMEN EN EXTENSO PUBLICADO EN LAS MEMORIAS EN ELECTRÓNICO. REGISTRO ISBN:978-607-95228-2-7



Baja en esta liga las fotografías del evento



REMOCIÓN DE CROMATOS Y DICROMATOS UTILIZANDO ZEOLITA NATURAL MODIFICADA CON BROMURO DE HEXADECILTRIMETILAMONIO

N. Salgado^a, **G. Macedo**^a, M. T. Olguín^b.

^aInstituto Tecnológico de Toluca, División de Estudios de Posgrado e Investigación. Av. Tecnológico S/N, colonia ExRancho la Virgen, Metepec México, CP 52140. e-mail: nellysg_44@hotmail.com, macedomiranda@yahoo.com

^bInstituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. A.P.18-1027, Colonia Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P.11801, México, DF, México. e-mail: teresa.olguin@inin.gob.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se utilizó zeolita natural proveniente del estado de Chihuahua modificada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio y se evaluó la remoción de cromatos y dicromatos, partiendo de soluciones monocomponentes o bicomponentes, considerando el pH, el tiempo de contacto entre fases y la concentración inicial de las diferentes especies químicas de cromo en solución acuosa. Se observó una mayor selectividad hacia el dicromato con respecto al cromato. En general, el comportamiento cinético para los cromatos y dicromatos muestra un proceso en donde en una primera etapa existe una adsorción y posteriormente una desorción, hasta llegar al equilibrio. Los modelos de Langmuir y Langmuir-Freundlich son los que describen mejor, las isothermas de sorción para los cromatos y los dicromatos, respectivamente.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la contaminación de sistemas acuáticos se debe, principalmente, a la rápida expansión de las áreas urbanas y al establecimiento de nuevas y numerosas industrias desde las cuales se vierten aguas residuales que exceden los límites permisibles de diversos contaminantes. Dicha problemática no es una excepción en nuestro país, por lo que se han realizado diversas investigaciones enfocadas a la reducción de metales pesados en agua residual. El cromo, es uno de los metales que tiene mayor relevancia en el tratamiento de aguas residuales, debido a los residuos generados por las industrias de colorantes, pigmentos, plaguicidas, cromado electrolítico, curtido de cueros y pieles, conservación de madera, cerámica metálica, fotograbado, fabricación de cerillos, explosivos, etc. (Cruz, 2009), representando una importante amenaza para los sistemas acuáticos, debido a la toxicidad de sus compuestos solubles (Akgulet *al.*, 2006), por otra parte el

cromo en su forma hexavalente es considerado uno de los 16 contaminantes más tóxicos debido a sus características carcinógenas y teratogénicas. (Nameniet *al.*, 2008).

2. TEORÍA

Como contaminantes de importancia ambiental, se encuentran los metales pesados como el cromo hexavalente. Existen varios métodos para remover el Cr VI, incluyendo precipitación química, intercambio iónico, extracción líquida, electrodiálisis, por reducción, o por la adición de un agente reductor que convierta el Cr (VI) a Cr(III) (Acosta *et al.*, 2005). Estos métodos son costosos y generalmente tienen desventajas como la incompleta remoción del metal, un alto requerimiento de energía y de reactivos o bien la generación de productos secundarios que requieren ser eliminados. En contraste con estos métodos la remoción de metales pesados por medio de materiales naturales, como las zeolitas, tienen sus ventajas ya que presentan adecuada eficiencia y son de bajo costo (García, 2010). La zeolita natural es un material ampliamente estudiado y bastante conocido por su elevado índice de remoción de contaminantes, debido a su gran capacidad de intercambio iónico (Cortéz, 2007). En sistemas de remoción de metales pesados disueltos en las aguas residuales mediante el uso de zeolitas, los cationes metálicos interactúan de manera directa con las superficies internas y externas del mineral cargadas negativamente y se remueven de la solución vía intercambio catiónico. Sin embargo, pueden existir en las aguas residuales aniones y solutos no-iónicos, que generalmente no son removidos por las zeolitas (los aniones son repelidos por la carga negativa del mineral), debido a que son moléculas demasiado grandes para poder entrar en los canales de las zeolitas y, por lo tanto, son excluidos de las superficies internas del mineral, interactuando solamente con la superficie externa. Por lo tanto, el uso en tratamientos de aguas de las zeolitas naturales está limitado, generalmente, a la remoción de cationes metálicos (Bowman *et al.*, 2000). La zeolita natural tiene afinidad hacia las especies químicas catiónicas, sin embargo modificando su superficie es posible la remoción de especies aniónicas, como es el caso de los cromatos o dicromatos. La modificación con surfactantes de los minerales zeolíticos, se ha estudiado en los últimos años, debido a que dichos materiales adquieren propiedades organofílicas, que los hacen adecuados para ser utilizados en procesos de sorción de contaminantes en aguas residuales.

Actualmente existen trabajos a nivel internacional que reportan la remoción de Cr(VI), sin embargo no se ha reportado la sorción de una zeolita mexicana modificada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMABr) hacia cromatos y dicromatos. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la sorción de cromatos y dicromatos en solución acuosa y el ajuste que estos datos experimentales tuvieron con el uso de los modelos matemáticos mencionados anteriormente.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Se acondicionó la zeolita natural proveniente del estado de Chihuahua (malla 20) con solución 0.3 M de NaCl, la mezcla se mantuvo en reflujo por dos ocasiones. Posteriormente, la zeolita sódica se modificó con solución 0.2 M de HDTMABr manteniéndose la mezcla bajo agitación a $40 \pm 1^\circ\text{C}$.

Con el propósito de establecer el valor de pH en el cual se tiene una mayor remoción de contaminante, se realizaron experimentos de adsorción en un sistema en lote a diferentes valores de pH.

Para evaluar la cinética del proceso, muestras de zeolitas modificadas con HDTMA se pusieron en contacto con soluciones de 8mg/L de cromatos o de dicromato, manteniéndose en agitación constante a diferentes intervalos de tiempo entre 0 y 24 horas. Al finalizar el tiempo de contacto, se separaron las fases y la fase líquida se acidificó con HNO_3 (grado Instra) y se mantuvo en refrigeración hasta su análisis. Se determinó la concentración de cromo (VI) mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Las isotermas de sorción de cromatos o dicromatos se realizaron manteniéndose en contacto muestras de 100 mg de la zeolita modificada con surfactante con soluciones de concentraciones

de 3 a 30 mg/L de Cr(VI) y se mantuvieron en agitación durante 3 h a temperatura ambiente. Se separaron las fases y en la fase líquida se determinó la concentración de cromo (VI) por espectrofotometría de absorción atómica, preparando una curva de calibración (a partir un estándar de Cr (VI)), con las siguientes concentraciones: 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 y 30 mg/L de Cromo (VI). Los experimentos se realizaron por duplicado para calcular la desviación estándar.

Resultados

El porcentaje de remoción de los cromatos y dicromatos por la zeolita modificada con surfactante, va disminuyendo a medida que aumenta el pH, hasta alcanzar un mínimo a pH 8. El valor de pH en donde se observa la máxima remoción es a 3, tanto para cromatos como para dicromatos, lo que muestra que el pH no afecta el proceso de adsorción, independientemente de la especie química de Cr(VI) de la que se parta.

Los oxianiones de Cr (VI) están cargados negativamente, por lo que puede existir una atracción electrostática entre los iones de carga opuesta y la superficie del sorbente modificada con el HDTMA⁺. Sin embargo, a medida que incrementa el pH, la concentración de H⁺ disminuye y la de iones OH⁻ aumenta gradualmente. Lo anterior explica la disminución en la adsorción de cromatos y dicromatos a medida que se incrementa el pH del medio, existiendo también la posibilidad de la precipitación de cromo como hidróxidos a pH mayores a 8.

Para el caso de la cinética de la adsorción de Cr(VI) por la zeolita modificada con surfactante, se observa que el tiempo en el que se llega al equilibrio es de 120 minutos partiendo de una solución de cromatos y 60 minutos partiendo de una solución de dicromato.

Los datos experimentales de la isoterma de adsorción de cromatos por la zeolita modificada con surfactante, se ajustan al modelo de Langmuir, sin embargo el comportamiento de la isoterma de adsorción cambia para los dicromatos, siendo para este caso el mejor modelo el de Langmuir-Freundlich. La máxima capacidad de adsorción del material zeolítico modificado con surfactante para Cr₂O₇²⁻ es aproximadamente 2 veces mayor que para CrO₄²⁻.

4. CONCLUSIONES

El pH de las soluciones de cromato y dicromato influyen sobre el proceso de adsorción por la zeolita modificada con surfactante. A medida en que el pH aumenta, la adsorción de ambas especies de Cr(VI) disminuye.

El modelo de pseudo segundo orden describe mejor la cinética de sorción de los cromatos y para el caso de los dicromatos los datos se ajustan mejor a la cinética de pseudo primer orden.

Con lo que respecta a las isotermas, los modelo de Langmuir y Langmuir-Freundlich son los que describen mejor el proceso para el caso de los cromatos y dicromatos, respectivamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la DGEST (2340.09-p) y del CONACyT (131174-Q).

BIBLIOGRAFÍA

Acosta I., Moctezuma-Zárate M.G., Gutiérrez C.. (2005). Bioadsorción de cromo (VI) en solución acuosa por la biomasa celular de *Cryptococcus neoformans* y *Helminthosporium* sp, Información Tecnológica. Vol. 16 N°1-2005, pp. 11-15

Akgül M., Karabakan, A., Acar O., Yurum Y. 2006. Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. Microporous and mesoporous materials 94, 99-104.

Bowman, R.S.; Sullivan E.J. y Li, Z. (2000). Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant modified clinoptilolite-rich tuff In: Natural Zeolites for the Third Millennium. Colella, C. y Mumpton, F.A. (Ed.); De Frede Editore, Napoli, Italy; 287-297.

Cortéz M.R. 2007. Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis Doctoral. UAEMex. México.

Cruz G. V. (2009). Contaminación de agua potable por cromo hexavalente, caso de estudio, colonia lechería, municipio de Tultitlán, estado de México. Tesis de Maestría, IPN. México

García M.A. (2010). Características y propiedades de sorbentes naturales como materiales alternativos para disminuir las concentraciones de hierro y manganeso presentes en agua potable. Tesis Doctoral, ITT. México.

Ho, Y.S.; Huang, C.T y Huang, H.W. (2002). Equilibrium sorption isotherm for metals ions on tree fern, Process Biochemistry, 37 (12), 1421-1430.

Nameni, M., Moghadam M.R., Arami M. 2008. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. Int. J. Environ. Sci. Tech., 5 (2), 161-168.