

S.E.P.

S.N.E.S.T.

D.G.E.S.T.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**INFLUENCIA DEL SODIO, CALCIO, MAGNESIO
Y AMONIO EN LA SORCIÓN DE CADMIO
EN UNA ROCA ZEOLÍTICA**

**OPCIÓN I
TESIS PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

**ELIA ALEJANDRA TEUTLI SEQUEIRA
N° DE CONTROL: 01280637**

ASESORES:

**DR. ISAÍAS DE LA ROSA GÓMEZ (ITT)
DRA. MARIA TERESA OLGUÍN GUTIÉRREZ (ININ)
DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS (ININ)**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2007

RESUMEN

El cadmio es uno de los metales pesados más tóxicos y la contaminación del agua por este metal, es originada por industrias cuyo giro es la fabricación de baterías, procesos de electroplateado, la producción de pigmentos y en el proceso de refinamiento de otros metales.

El objetivo de este trabajo fue evaluar el intercambio iónico de cadmio utilizando zeolita natural, obtenida de la Zona de Arroyo, Municipio de la Haciendita, en el Estado de Chihuahua. Los parámetros considerados en esta investigación fueron: el tiempo de sorción, el pH, la concentración inicial de cadmio y la influencia de sodio, calcio, magnesio y amonio sobre la sorción de cadmio en la zeolita natural. Además, también se determinó, el modelo teórico para cinética e isothermas que mejor se ajusta a los resultados experimentales.

Los resultados de la experimentación permitieron establecer las siguientes conclusiones: la sorción del cadmio no depende del pH en un intervalo entre 4 y 6; el modelo que mejor describe la cinética es el de Pseudo-segundo orden de Ho y Mc Kay; el modelo de Langmuir-Freundlich es el que mejor describe la isoterma de sorción y el calcio es el componente que interfiere de manera importante en la sorción de cadmio. La investigación realizada contribuyó a la definición de algunos de los parámetros que deben ser considerados en el desarrollo de intercambiadores iónicos para la remoción de cadmio.

INDICE

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1. FUNDAMENTOS | 3 |
| 1.1. Contaminación del agua..... | 3 |
| 1.1.1. Contaminación del agua por metales..... | 3 |
| 1.2. Tratamientos para la eliminación de metales pesados de medios acuosos... | 4 |
| 1.2.1. Precipitación química..... | 4 |
| 1.2.2. Coagulación – Floculación..... | 4 |
| 1.2.3. Adsorción..... | 5 |
| 1.2.4. Osmosis inversa..... | 5 |
| 1.2.5. Intercambio iónico..... | 6 |
| 1.3. Contaminación del agua por cadmio | 6 |
| 1.3.1. Efecto de la contaminación de cadmio sobre el ambiente y la salud humana..... | 9 |
| 1.4. Tratamientos para la eliminación de cadmio..... | 10 |
| 1.5. Presencia de Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ y NH ₄ ⁺ en el agua..... | 12 |
| 1.5.1. Sodio..... | 12 |
| 1.5.2. Calcio..... | 13 |
| 1.5.3. Magnesio..... | 13 |
| 1.5.4. Amonio..... | 14 |
| 1.6. Zeolitas..... | 15 |
| 1.6.1. Propiedades de las zeolitas..... | 18 |
| 1.6.1.1. Porosidad..... | 18 |
| 1.6.1.2. Adsorción..... | 19 |
| 1.6.1.3. Intercambio iónico..... | 20 |
| 1.6.2. Clinoptilolita..... | 21 |
| 1.6.3. Aplicaciones de la zeolita clinoptilolita..... | 23 |
| 1.7. Sorción de metales en zeolitas..... | 24 |

| | |
|---|-----------|
| 1.7.1. Tiempo..... | 24 |
| 1.7.2. pH..... | 25 |
| 1.7.3. Concentración inicial de cadmio..... | 25 |
| 1.7.4. Medio iónico..... | 25 |
| 1.7.5. Presencia de otros metales en la disolución..... | 26 |
| 1.8. Cinética del proceso de sorción..... | 26 |
| 1.8.1. Modelo de Lagergren..... | 26 |
| 1.8.2. Modelo de Ho y Mc Kay..... | 27 |
| 1.8.3. Modelo de Elovich..... | 27 |
| 1.9. Isotermas de sorción..... | 28 |
| 1.8.4. Modelo para la Isoterma de Langmuir..... | 28 |
| 1.8.5. Modelo para la isoterma de Freundlich..... | 29 |
| 1.8.6. Modelo para la isoterma Langmuir-Freundlich..... | 30 |
| 2. METODO..... | 31 |
| 2.1. Materiales..... | 32 |
| 2.2. Tratamiento del material zeolítico con NaCl..... | 32 |
| 2.3. Cinética del proceso de sorción..... | 32 |
| 2.4. Isotermas..... | 33 |
| 2.5. Influencia del pH..... | 33 |
| 2.6. Influencia de los iones sodio, calcio, magnesio y amonio sobre la sorción del ion cadmio..... | 33 |
| 2.6.1. Sorción de Cd ²⁺ en presencia de Na ⁺ | 33 |
| 2.6.2. Sorción de Cd ²⁺ en presencia de Ca ²⁺ | 34 |
| 2.6.3. Sorción de Cd ²⁺ en presencia de Mg ²⁺ | 34 |
| 2.6.4. Sorción de Cd ²⁺ en presencia de NH ₄ ⁺ | 35 |

| | |
|---|--------|
| 3. RESULTADOS | 36 |
| 3.1. Caracterización del material zeolítico..... | 36 |
| 3.2. Cinética del proceso de sorción..... | 36 |
| 3.3. Isotermas de sorción..... | 41 |
| 3.4. Influencia del pH..... | 45 |
| 3.5. Influencia de los iones sodio, calcio, magnesio y amonio sobre la sorción del ion cadmio..... | 47 |
| 3.5.1. Sorción de Cd^{2+} en presencia de Na^+ | 47 |
| 3.5.2. Sorción de Cd^{2+} en presencia de Ca^{2+} | 49 |
| 3.5.3. Sorción del Cd^{2+} en presencia de Mg^{2+} | 52 |
| 3.5.4. Sorción de Cd^{2+} en presencia de NH_4^+ | 55 |
| CONCLUSIONES | 59 |
| RECOMENDACIONES | 60 |
| APLICACIÓN | 61 |
| FUENTES CONSULTADAS | 63 |

INTRODUCCIÓN

La importancia, que en nuestros días ha adquirido el control de la contaminación ambiental, se deriva del incremento de los niveles de contaminación, en las últimas décadas, el cual se encuentra asociado al desarrollo tecnológico e industrial. La problemática, ha conducido a la necesidad de investigar sobre la evolución y destino de los contaminantes presentes en el ambiente y sus efectos sobre los organismos vivos.

Entre los contaminantes con mayor impacto en la salud se encuentran los metales pesados tales como Cd, Hg, Pb, Sb y Bi. Estos, a diferencia de otros metales que en pequeñas cantidades, son requeridos por los organismos para completar su ciclo vital, son altamente tóxicos y tienden a acumularse dentro de los organismos vivos y conducen a disfunciones de su sistema biológico. Es importante comentar que el cadmio está considerado como uno de los metales pesados más tóxicos.

La contaminación del agua por cadmio, originada por las descargas de las industrias ha impulsado la investigación sobre métodos de tratamiento adecuados para tales residuos acuosos. Los métodos convencionales que se utilizan, para eliminar el cadmio de los efluentes son: la precipitación química, el intercambio iónico, la adsorción y la ósmosis inversa. La adsorción con carbón activado y las resinas de intercambio iónico, son métodos ampliamente utilizados como la última etapa de tratamiento, para alcanzar concentraciones bajas de este metal.

Uno de los materiales utilizados como intercambiadores iónicos son las zeolitas naturales. Estas son aluminosilicatos, cuya estructura fundamental es un tetraedro de cuatro átomos de oxígeno que rodean un átomo de silicio o aluminio. Como el aluminio tiene una carga positiva menos que la del silicio, la estructura tiene una carga negativa neta por cada aluminio, la cual es balanceada por un catión intercambiable. Por su bajo costo, se han utilizado clinoptilolitas de diferente origen para remover amonio y metales como Cd, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn, presentes en aguas de consumo (Sarmiento *et. al.*, 1998). Sin embargo, no se conoce la influencia de

iones comunes en el agua como es el sodio, calcio, magnesio y amonio sobre la retención de metales pesados.

El objetivo del trabajo fue evaluar el intercambio iónico de cadmio empleando una zeolita natural, del tipo clinoptilolita, obtenida de la Zona de Arroyo, Municipio de la Haciendita, en el Estado de Chihuahua. Los parámetros que se consideraron fueron: el tiempo de equilibrio, la influencia de la concentración inicial del cadmio, el pH óptimo de sorción y la influencia del sodio, calcio, magnesio y amonio sobre la sorción de cadmio por la zeolita natural. Los resultados experimentales se ajustaron a diferentes modelos de sorción, reportados en la literatura.

Este trabajo está dividido en tres capítulos. En el capítulo I, se presentan las generalidades, las cuales incluyen temas como: contaminación del agua por metales, describiendo las fuentes de contaminación por diversos metales; los tratamientos para la eliminación de metales pesados del medio acuoso; los efectos del cadmio sobre el ambiente y la salud humana. Asimismo se tratan temas como la influencia de los iones presentes en el agua sobre los procesos de sorción, la estructura, características, propiedades y aplicaciones de las zeolitas y parámetros que determinan el proceso de sorción. Finalmente se mencionan los modelos matemáticos que describen la cinética del proceso de sorción así como las isotermas.

En el capítulo II, se presenta el desarrollo experimental de este trabajo de investigación, que abarca el tipo de zeolita empleada, los procedimientos que se utilizaron tanto para el acondicionamiento del material, como para llevar a cabo el proceso de sorción de cadmio por la zeolita natural.

En el capítulo III, se muestran y analizan los resultados obtenidos. Además se mencionan las conclusiones y finalmente se presentan las referencias citadas.

1. FUNDAMENTOS

1.1. CONTAMINACION DEL AGUA

El agua es un medio esencial para la vida del planeta y constituye dos tercios del peso total de nuestro cuerpo. Se considera que el agua está contaminada, cuando ya no puede utilizarse en actividades domésticas, industriales o agrícolas debido a que se alteraron sus propiedades químicas, físicas, biológicas o su composición.

Entre las muchas propiedades del agua, una de las más importantes es su capacidad de disolución. Por ello, el agua transporta elementos contaminantes disueltos o suspendidos de una parte a otra del planeta. Los contaminantes como los residuos químicos, gasolina o petróleo pueden contaminar el agua de la superficie y el suelo cuando se mezclan en alguna de las etapas del ciclo geoquímico del agua.

La contaminación química puede ser por productos orgánicos como detergentes aniónicos y ácidos grasos, e inorgánicos en forma de iones de sulfatos, fosfatos, nitratos, cloruros y bicarbonatos, entre otros muchos. De los agentes contaminantes que tienen efectos tóxicos sobre el organismo, se pueden nombrar a los siguientes: plaguicidas, hidrocarburos, arsénico, mercurio, plomo, selenio y cadmio.

1.1.1. Contaminación del agua por metales

Las aguas procedentes de la industria o procesos en los que se utiliza cadmio, contaminan el agua con diversos metales. Las sales de metales como el plomo, el zinc, el mercurio, la plata, el níquel, el cadmio y el arsénico son muy tóxicas para la flora y la fauna (Wright, 2003).

Las sales solubles en agua de los metales pesados como el plomo, cadmio y el mercurio son muy tóxicas y acumulables por los organismos que las absorben, los cuales a su vez son fuente de contaminación de las cadenas alimenticias al ser consumidos por alguno de sus eslabones. Los metales pesados, al ser ingeridos por

el hombre, a través del agua y los alimentos, pueden provocar ceguera, amnesia, raquitismo, miastenia o hasta la muerte.

1.2 TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE MEDIOS ACUOSOS

Los principales tratamientos para la eliminación de metales pesados de los efluentes son:

1.2.1. Precipitación química

La precipitación química, se considera el tratamiento estándar para eliminar los metales en todo tipo de aguas y suele utilizarse como tratamiento primario. La capacidad de precipitación de los metales de la disolución, depende sobretodo de los factores siguientes: la solubilidad de la especie metálica, el pH del medio, la concentración de las especies precipitantes y la separación del sólido de la solución acuosa, los cuales hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado. En muchos casos, aunque se forme el precipitado, la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución. Para ayudar a superar estas dificultades se utiliza un tratamiento de coagulación (Fiol y Villaescusa, 2001).

1.2.2. Coagulación - Floculación

La coagulación o coprecipitación consiste, en añadir hidróxido de hierro o de aluminio conjuntamente con el agente precipitante, para que actúen como coagulantes, ya que en muchas ocasiones el tamaño de las partículas del precipitado es muy pequeño y se mantienen en suspensión, por fuerzas electrostáticas de su superficie. Los agentes floculantes, permiten unir estas finas partículas en estructuras más

voluminosas de hidróxido metálico, que facilitan la precipitación (Lankford y Eckenfelder, 1992).

1.2.3. Adsorción

La adsorción de iones tiene lugar sobre una gran variedad de materiales, entre ellos destacan: carbón activado, óxidos de hierro y aluminio, arcilla, materiales sintéticos y otros substratos de diferentes orígenes.

En estos procesos, la sustancia adsorbida se une a la superficie del adsorbente, mediante fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) o reacciones químicas. La capacidad de adsorción de un material, es función de su superficie interna y externa, es por ello que los materiales altamente porosos, facilitan el contacto entre el adsorbato y los lugares activos del material adsorbente.

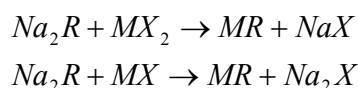
1.2.4. Ósmosis inversa

La ósmosis inversa consiste en separar los iones metálicos del efluente, haciéndolos pasar a través de una membrana semipermeable a alta presión, de forma que los iones metálicos queden retenidos en la membrana. Este sistema se utiliza en algunos lugares para potabilizar agua, ya que además de los iones metálicos otros iones como sales y nitratos, también son separados por la membrana. Si esta agua se destina al consumo humano, deberá tenerse en cuenta la falta de algunos minerales esenciales para el organismo.

El costo de la ósmosis inversa es elevado, ya que además de necesitar una gran cantidad de energía, requiere una alta inversión inicial y un costoso mantenimiento, debido a que las membranas se deben sustituir frecuentemente. Por ello, este tratamiento se utiliza fundamentalmente, para efluentes pequeños y con baja concentración de metales (Lankford y Eckenfelder, 1992).

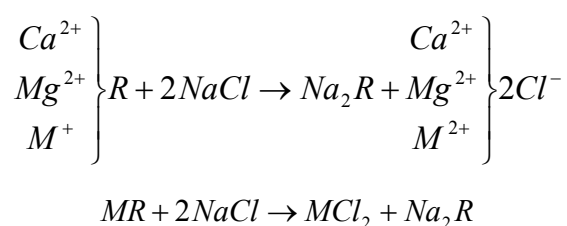
1.2.5. Intercambio iónico

En este tratamiento, la separación de metales se basa en la propiedad de algunos materiales, de intercambiar de forma reversible grupos catiónicos, normalmente Na^+ y H^+ , con los metales del efluente. En este proceso los metales quedan retenidos en la resina o material intercambiador y los cationes se liberan a la disolución. La reacción siguiente muestra el intercambio iónico, en donde R representa la resina, M es un catión con número de oxidación 2+, X es el contraión con número de oxidación 1- o 2- según sea el caso y el catión de intercambio es el sodio (Lankford y Eckenfelder, 1992).



Los iones calcio y magnesio correspondientes a la dureza del agua, también se intercambian en la resina, esto provoca que la masa de resina necesaria sea mayor y que la resina sea menos eficiente.

La regeneración de la resina se realiza con una solución de cloruro de sodio concentrada, los metales se recuperan mucho más concentrados que en las soluciones iniciales.



1.3. CONTAMINACION DEL AGUA POR CADMIO

El cadmio es un metal dúctil, de color blanco con un ligero matiz azulado, es más blando y maleable que el zinc, pero poco más duro que el estaño. Pertenece al grupo

II de los elementos de transición de la tabla periódica. Es divalente en todos sus compuestos estables y su ión es incoloro.

El cadmio no se encuentra en estado libre en la naturaleza y la greenockita (sulfuro de cadmio), es el mineral más importante del elemento, aunque no es una fuente comercial del metal. Un 80% de la producción de cadmio proviene de la extracción y refinamiento del zinc, el 20 % restante proviene de la extracción de otros metales y de su reciclaje en los procesos en que se utiliza.

Durante los años 2005 y 2006 la producción mundial de cadmio fue de 19,400 y 20,900 toneladas respectivamente. Los principales productores de cadmio (figura 1.1) son Japón, China, Corea, México, Canadá y Estados Unidos (MCS, 2007).

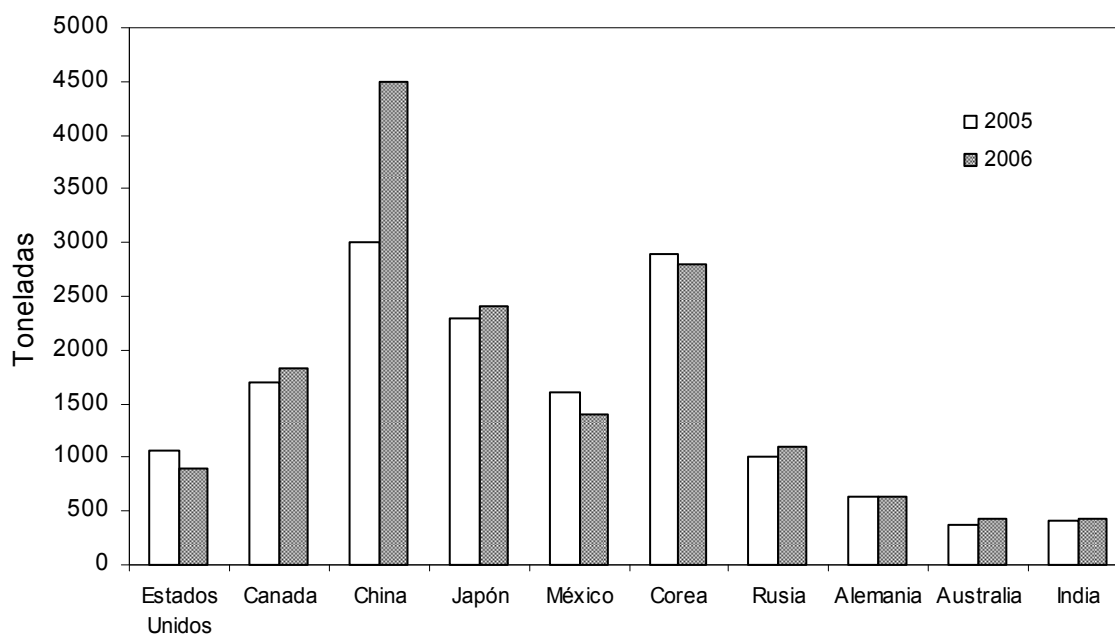


Figura 1.1 Producción de cadmio.

Las industrias o procesos en los que se utiliza cadmio son, entre otros:

- La industria de la electrodeposición o electroplateado.
- La industria de plásticos.
- La industria de pigmentos.

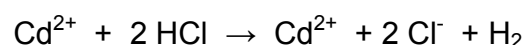
- d) La industria de las baterías (níquel-cadmio).
- e) Producción de hierro y zinc.
- f) Acabados de metal.
- g) Minería de carbón.
- h) Minería y procesos de minerales.

La presencia de cadmio en el agua es uno de los problemas más frecuentes y más peligrosos en el país. La contaminación del agua por cadmio es provocada por las principales áreas de aplicación que arrojan sus desechos a las aguas residuales y al mal manejo de las baterías debido a que en México simplemente se tiran, llegan a los basureros, provocan la concentración de cadmio que termina por asimilación en el subsuelo o por contacto directo con arroyos o ríos en los mantos acuíferos (Plata, 2006).

Las fuentes de contaminación comunes en agua potable son: la corrosión de tubos galvanizados; erosión de depósitos naturales; efluentes de refinerías de metales; líquidos de esorrentía de baterías usadas y de pinturas (EPA, 2007).

Los alquil y aril cadmio se usan como catalizadores y sus sales de los ácidos orgánicos (laurato, estearato, palmitato, fenolato, naftenato y benzoato de cadmio) como estabilizadores térmicos y de luz, en la producción de cloruro de polivinilo. El uso de estabilizadores de bario-cadmio en plásticos contaminan los alimentos almacenados en ellos.

Cuando el agua está contaminada por ácidos es más fácil la contaminación por metales que cuando no los contiene. Por ejemplo, cuando hay cadmio y ácido clorhídrico la reacción se puede representar mediante la siguiente ecuación química (Wright, 2003):



1.3.1. Efecto de la contaminación de cadmio sobre el ambiente y la salud humana

El cadmio es fuertemente adsorbido por la materia orgánica del suelo. Los suelos ácidos, incrementan la absorción del metal por las plantas, lo que constituye un daño potencial para los animales que dependen de las plantas para sobrevivir. Las lombrices y otros animales esenciales para el suelo, son extremadamente sensibles al envenenamiento por cadmio, pueden morir a muy bajas concentraciones, provocando el deterioro de los procesos biológicos y la estructura del suelo.

El cadmio, como otros metales pesados, es bioacumulado en los seres vivos. Los efectos tóxicos del cadmio sobre los humanos son diversos, según la cantidad de cadmio, el tiempo de exposición y la vía de ingestión. La consecuencia más seria del envenenamiento por cadmio es el cáncer. Los efectos crónicos que primero se observan son daño en los riñones. Se piensa que el cadmio es también el causante de enfisema pulmonar y enfermedades de los huesos (osteomalcia y osteoporosis). Los problemas óseos han sido observados en Japón, donde se les denominó como la enfermedad "*itai-itai*" (por consumo de arroz contaminado con cadmio; causa: irrigación) (CPM, 2007). Otros problemas incluyen anemia, decoloración de los dientes, y pérdida del sentido del olfato (anosmia) necrosis intestinal, gastroenteritis, deterioro del sistema inmunológico y daños en el hígado (MCS, 2007). Además se ha observado que el cadmio tiene relación con la hipertensión arterial, la que origina enfermedades cardíacas.

Como medida de seguridad, se recomienda que los trabajadores no sean expuestos por más de 8 horas a concentraciones mayores de 40 mg/m^3 , para cualquiera de los compuestos del cadmio (CPM, 2007).

La norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, establece los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización; el límite máximo permitido, para la concentración de cadmio es de 0.005 mg/L .

1.4 TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACIÓN DE CADMIO

La extracción de cadmio a partir de disoluciones acuosas, se realiza de forma concreta para cada tipo de industria, dependiendo de las especies en disolución, los niveles de cadmio vertidos y del pH de los efluentes. Normalmente, el cadmio se elimina de las aguas residuales mediante precipitación como hidróxido de cadmio el cual es insoluble para los valores de pH 8 y 11. Es altamente estable a pH alcalino, a pH 8 la solubilidad del hidróxido de cadmio es de 1 mg/L y a pH 11 su solubilidad es de 0,05 mg/L (Patterson, 1991).

La precipitación se suele realizar con CaO, que en medio acuoso forma $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o utilizando NaOH. El precipitado que se forma con hidróxido de calcio tiene mayor capacidad de sedimentación y no necesita filtración (Patterson, 1991).

También es posible la precipitación como carbonato de cadmio a pH 10. Este método se utiliza en industrias cuyos efluentes contienen elevados niveles de carbonatos, el carbonato de cadmio es mucho más insoluble que hidróxido de cadmio. Con una concentración total de carbonatos de 0.01 M, la solubilidad del metal se reduce aproximadamente a 0.001 mg/L (Patterson, 1991).

Sin embargo, factores como la solubilidad de la especie, el pH del medio, la concentración de la especie precipitante, hacen que la precipitación sea poco efectiva, cuando el metal se encuentra en bajas concentraciones.

En el proceso de adsorción, la sorción del metal depende fuertemente del pH y cada metal tiene un pH óptimo para ser extraído. La temperatura, el tiempo de equilibrio, la concentración del metal y la presencia de otros iones en disolución, son factores que influyen también en el proceso de adsorción.

El intercambio iónico permite remover concentraciones de metales muy bajas, del orden de $\mu\text{g/L}$. Suele utilizarse como tratamiento secundario después de la precipitación, cuando las concentraciones iniciales de metal no son excesivamente altas (Lankford y Eckenfelder, 1992).

La presencia de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} correspondientes a la dureza del agua, así como la presencia de otras especies químicas como K^+ , Na^+ , y NH_4^+ , interfieren de forma significativa en el proceso de sorción de metales pesados, por intercambio iónico (Lankford y Eckenfelder, 1992).

La tabla 1.1 se muestra una comparativa de los distintos tratamientos para la eliminación de metales.

Tabla 1.1. Tratamientos para la eliminación de metales pesados

| Método | Desventajas | Ventajas |
|-----------------------|---|--|
| Precipitación química | Poco efectiva en concentraciones bajas. | Simple. Barata. |
| Adsorción | Depende fuertemente del pH. | Tecnología convencional, adsorbente (carbón activado) |
| Osmosis inversa | Altas presiones. Alto costo energético. Caro. | Efluente puro. |
| Intercambio iónico | La presencia de otras especies química interfiere significativamente. | Efectiva. Efluente puro. Es posible recuperar el metal. Permite obtener concentraciones de metales muy bajas. |

A continuación se mencionan algunas especies importantes de ellos, por ser de interés para el presente trabajo.

1.5. PRESENCIA DE Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} Y NH_4^+ EN EL AGUA.

1.5.1. Sodio

El agua potable suele contener alrededor de 50 mg/L de sodio. Este valor es claramente más alto para el agua mineral. El sodio en disolución se encuentra en forma de iones Na^+ . El sabor perceptible para sodio en agua depende del anión asociado y la temperatura de la solución. A temperatura ambiente, el promedio de concentración que se puede percibir por el sabor es aproximadamente de 200 mg/L (WHO, 2004).

Es fácil encontrar un gran número de ejemplos de la solubilidad del sodio en agua. El compuesto de sodio más familiar es el cloruro de sodio (NaCl), conocido como sal de cocina. La solubilidad es de 359 g/L a 20°C, y es prácticamente independiente de la temperatura (Wright, 2003).

Los compuestos de sodio se encuentran de forma natural en el agua. El sodio procede de rocas y de suelos. Además del mar, también encontramos concentraciones significantes de sodio en los ríos y en los lagos, su valor depende de las condiciones geológicas y de la contaminación por aguas residuales. Los compuestos del sodio se utilizan en muchos procesos industriales por lo que, están presentes en las aguas residuales de procedencia industrial. Estos compuestos se aplican en metalurgia, como agentes refrigerantes para reactores nucleares y en fertilizantes sintéticos (Wright, 2003). Por ejemplo el hidróxido de sodio se utiliza para prevenir obturaciones en tuberías y el carbonato de sodio en la purificación del agua para neutralizar ácidos. El bicarbonato de sodio se aplica en la industria textil, industrias del cuero y en industrias de jabones (Cox, 1991).

El uso del sodio metálico permite la extracción del berilio, titanio, torio y circonio. En ciertas lámparas, se usa una pequeña cantidad de sodio para las luces de neón,

gracias a esta técnica se reduce el consumo energético. El isótopo radiactivo del sodio ^{24}Na se utiliza en aplicaciones de investigación médica (Wright, 2003).

1.5.2. Calcio

Los iones calcio disueltos en el agua forman depósitos en tuberías y calderas cuando el agua contiene demasiado calcio.

El calcio metálico se prepara en la industria por electrólisis del cloruro de calcio fundido. Éste se obtiene por tratamiento de los minerales de carbonato con ácido clorhídrico o como un desperdicio del proceso Solvay. El metal puro puede ser maquinado en torno, hilado, serrado, extruido, o bien se le puede convertir en alambre, prensar y amartillar en placas.

El metal producido en forma comercial, reacciona fácilmente con el agua y los ácidos y produce hidrógeno, que contiene cantidades notables de amoníaco e hidrocarburos como impurezas.

El sabor perceptible para iones de calcio está en el intervalo de 100 a 300 mg/L, dependiendo de anión asociado (WHO, 2004).

1.5.3. Magnesio

El magnesio se conoce, desde hace mucho tiempo como el metal estructural más ligero en la industria, debido a su bajo peso y capacidad para formar aleaciones mecánicamente resistentes.

Los iones magnesio disueltos en el agua, forman depósitos en tuberías y calderas cuando el agua es dura, (es decir, cuando contiene demasiado magnesio). También tiene muchas propiedades químicas y metalúrgicas deseables que lo hacen apropiado en una gran variedad de aplicaciones.

El magnesio es muy abundante en la naturaleza y se encuentra en cantidades importantes en muchos minerales rocosos, como la dolomita, magnesita, olivina y serpentina. Además está presente en el agua de mar, salmueras subterráneas y lechos salinos. Es el tercer metal estructural más abundante en la corteza terrestre, superado solamente por el aluminio y el hierro.

El sabor perceptible para magnesio, es probablemente menor que para calcio, aunque en ocasiones los consumidores toleran una dureza mayor de 500 mg/L (WHO, 2004).

1.5.4. Amonio

Los cationes del amonio se asemejan a los iones alcalinos como Na^+ o K^+ y se pueden encontrar en sales como bicarbonato, cloruro y nitrato de amonio. La mayoría de las sales simples de amonio son muy solubles. Los iones de amonio, son un residuo tóxico del metabolismo de los animales.

Las aguas residuales industriales y producidas en procesos agrícolas y ganaderos, son las responsables de la presencia del ion amonio en lagos y ríos. La presencia de amonio en el agua, reduce la concentración de oxígeno disuelto necesario para la vida acuática y acelera la corrosión de metales y materiales de construcción.

Para la eliminación de amonio mediante intercambio iónico, además de las resinas catiónicas convencionales, se emplean también intercambiadores iónicos inorgánicos. Las zeolitas, por su selectividad a este catión, son el material de elección en la fabricación de filtros para eliminar amonio del agua, tanto en piscifactorías como en acuarios (Swiderska-Broz, 1999).

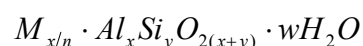
A una concentración de 35 mg/L se tiene un sabor perceptible del amonio (WHO, 2004)

1.6. ZEOLITAS

Las zeolitas (familia de minerales), son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro de 3 a 10 ángstrom (Bosch y Schifter, 1995).

La zeolita tiene una estructura que forma cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua con gran libertad de movimiento (ambos), que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible.

La fórmula estructural de una zeolita se basa en la celda unitaria cristalográfica, la cual se representa por:



M es un catión intercambiable de valencia **n**. **M** es generalmente un elemento del grupo I o II, aunque otro metal y cationes orgánicos, pueden balancear la carga negativa creada, por la presencia de átomos de **Al** en la estructura; **x** es el número de átomos de **Al**; **y** es el número de átomos de **Si**; **w** es el número de moléculas de H₂O.

Las zeolitas constan de una red de tetraedros [SiO₄]⁴⁻, que es el esqueleto de la estructura cristalina. Esta conformación, es menos compacta que la de los feldspatos. En los huecos abiertos de la estructura se introducen las moléculas de agua, sin participar en la cohesión de la red; se trata del "agua zeolítica" y por eso las zeolitas forman espuma al calentarse. A esta propiedad se debe su nombre: "piedra que hierve"; del griego, *zeo*: hervir y *lithos*: piedra (Bosch y Schifter, 1995).

En la figura 1.2 se presentan las principales unidades estructurales de la zeolita (Curi *et al.*, 2006): A) representa un tetraedro con un átomo de Si en el centro y átomos de oxígeno en los vértices; B) indica el tetraedro con un átomo de Al sustituyendo el Si y unido a un catión monovalente, para compensar la diferencia de carga entre el Si y el

Al; y C) muestra la forma en que un átomo de un catión divalente puede balancear las cargas entre el Al y el Si en una cadena múltiple de tetraedros.

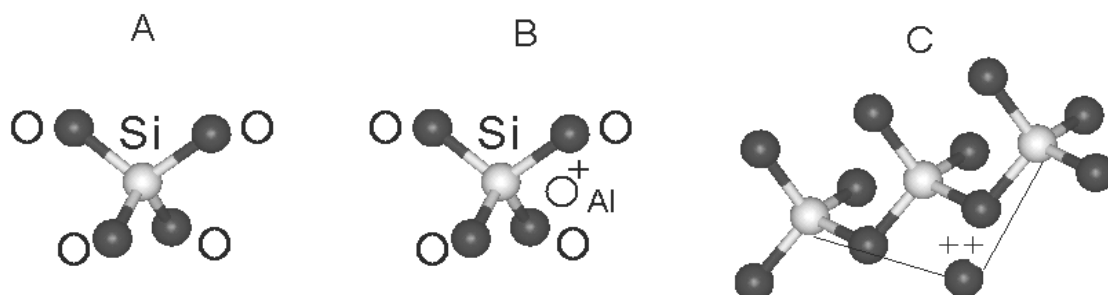


Figura 1.2. Unidades estructurales básicas de las zeolitas.

Se sabe que las zeolitas son porosas, verdaderas esponjas y por lo tanto, se impregnan usualmente de moléculas de agua, las que confieren a las zeolitas las propiedades notables. Las zeolitas son cristales tectosilicatos porosos en los cuales la relación entre el número de átomos de oxígeno (z) y los átomos de aluminio (x) y de silicio (y) es dos, es decir:

$$z/(x+y)=2$$

En un inicio, las zeolitas se clasificaron en función de su apariencia externa, hoy se hace en función de las características estructurales y de las propiedades fisicoquímicas, aunque la clasificación y nomenclatura todavía están en proceso de cambio y refinamiento. Por lo general, los materiales sintéticos equivalentes se describen con su nombre mineral, por ejemplo, mordenita. Los tipos sintéticos nuevos se suelen nombrar con una letra o un grupo de letras que les asigna el investigador original, por ejemplo: A, X, Y, L, ZSM. Así, los tipos X y Y están estructural y topológicamente relacionados con una zeolita mineral y se les menciona a menudo, como zeolitas del tipo faujasita (Davis *et al.*, 2003).

Existen aproximadamente 40 zeolitas naturales y cerca de 400 zeolitas sintéticas. En la tabla 1.2 se presenta la fórmula molecular y el volumen de poro de la zeolita más comunes (Bosch y Schifter, 1995).

Tabla1.2. Clasificación de las zeolitas

| Tipo de Zeolita | Fórmula molecular | Volumen de Poro cm ³ H ₂ O /cm ³ cristal |
|---------------------------------|--|--|
| <i>Grupo de las analcimas</i> | | |
| Analcimas | Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆)16H ₂ O | 0.18 |
| Wairakita | Ca ₈ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆)16H ₂ O | 0.18 |
| Keucita | K ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆) | 0 |
| <i>Grupo de las natrolitas</i> | | |
| Natrolita | Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₂₄ O ₈₀)16H ₂ O | 0.21 |
| Edingtonita | Ba ₂ (Al ₄ Si ₆ O ₂₀)6H ₂ O | 0.35 |
| Thomsonita | Na ₄ Ca ₈ (Al ₂₀ Si ₂₀ O ₈₀)24H ₂ O | 0.32 |
| <i>Grupo de las filipsitas</i> | | |
| Filipsita | (K,Na) ₅ (Al ₅ Si ₁₁ O ₃₂)10H ₂ O | 0.30 |
| Garronita | NaCa _{2.5} (Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂)14H ₂ O | 0.41 |
| Gismondita | Ca ₄ (Al ₈ Si ₈ O ₃₂)16H ₂ O | 0.47 |
| <i>Grupo de las heulanditas</i> | | |
| Heulandita | Ca ₄ (Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂)24H ₂ O | 0.35 |
| Clinoptilolita | Na ₆ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂)24H ₂ O | 0.34 |
| Estilbita | Na ₂ Ca ₄ (Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂)32H ₂ O | 0.38 |
| <i>Grupo de las mordenitas</i> | | |
| Mordenita | Na ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆)24H ₂ O | 0.26 |
| Ferrierita | Na _{1.3} Mg ₂ (Al _{5.5} Si _{30.5} O ₇₂)8H ₂ O | 0.24 |
| Epistilbita | Ca ₃ (Al ₆ Si ₁₈ O ₁₈)16H ₂ O | 0.34 |

| | | |
|---------------------------------|---|------|
| <i>Grupo de las chabasitas</i> | | |
| Chabasita | $\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24})13\text{H}_2\text{O}$ | 0.48 |
| Eroinita | $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na},\text{K})_{4.5}(\text{Al},\text{Si}_{27}\text{O}_{27})27\text{H}_2\text{O}$ | 0.36 |
| Zeolita L | $\text{K}_6\text{Na}_3(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})21\text{H}_2\text{O}$ | 0.28 |
| <i>Grupo de las faujasitas</i> | | |
| Faujasitas (X,Y) | $\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}(\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384})26\text{H}_2\text{O}$ | 0.53 |
| Zeolita A | $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})27\text{H}_2\text{O}$ | 0.47 |
| Zeolita ZK-5 | $\text{Na}_{30}(\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192})98\text{H}_2\text{O}$ | 0.45 |
| <i>Grupo de las Laumontitas</i> | | |
| Laumontita | $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$ | 0.35 |
| Yugawaralita | $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{20}\text{O}_{56})16\text{H}_2\text{O}$ | 0.30 |
| <i>Grupo de las pentasil</i> | | |
| Zeolita ZSM-5 | $\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192})16\text{H}_2\text{O}$ | 0.32 |
| Zeolita ZSM-11 | | |

Su precio es bajo y varía dependiendo de su calidad. Las zeolitas son materiales muy abundantes, lo que facilita su uso comercial.

1.6.1. Propiedades de las zeolitas

Las propiedades más relevantes de las zeolitas naturales son: porosidad, adsorción e intercambio iónico.

1.6.1.1. Porosidad

Las zeolitas están formadas por canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares (3 a 13 nm), dimensiones similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande, con

relación a su superficie externa. La IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño (Sing *et al.*, 1985). Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos; si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm, se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos.

Cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro. A medida que disminuye el tamaño del poro, más profundo se hace el pozo de potencial. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho, las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa, a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción) y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas, por lo que al proceso se le llama llenado en multicapas (Gregg y Sing, 1967).

1.6.1.2. Adsorción

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades de adsorción. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido. A distancias suficientemente grandes, no existe una interacción apreciable entre una molécula acercándose a una superficie, por lo tanto, la energía de este sistema es cercana a cero. A medida que la molécula se acerca a la superficie, la energía del sistema comienza a disminuir, debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie empiezan a verse compensadas. En otras palabras, el potencial de adsorción origina una fuerza atractiva, que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre), comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas, está relacionada a la gran superficie interna

que éstas poseen. Cuando el tamaño del poro disminuye, se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida (García, 2002).

1.6.1.3. Intercambio iónico

La propiedad de Intercambio Iónico se ha observado en minerales cristalinos como arcillas, feldespatos y zeolitas. Se considera una propiedad intrínseca de estos minerales, pues es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos trivalentes de aluminio, lo que produce una carga neta negativa en la estructura, que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca de intercambio iónico, que también es una manifestación de su naturaleza cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian, determinan el curso del proceso.

El comportamiento de intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores, que favorecen la selectividad de las zeolitas hacia ciertos cationes, entre ellos se encuentran los siguientes:

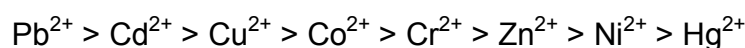
- a) Naturaleza de los cationes en solución
- b) Temperatura
- c) Concentración de los cationes en solución
- d) Aniones asociados con los cationes en solución
- e) Tipo de solvente
- f) Topología de la red
- g) Densidad de carga

La capacidad de intercambio iónico de una zeolita, es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión, que es capaz de retener por

intercambio iónico, una masa de zeolita dada. Esta capacidad está directamente relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Clarke, 1980). No siempre se puede alcanzar la capacidad de intercambio iónico teórica máxima, es decir, el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles.

1.6.2. Clinoptilolita

La clinoptilolita es de las zeolitas más abundantes en la naturaleza. En diversos estudios (Babel y Kurniawan, 2003) se ha determinado la selectividad de la clinoptilolita para diferentes metales, el orden de afinidad que se ha encontrado es:



Las cargas negativas de las unidades del $[\text{AlO}_4]^{5-}$ son balanceadas por la presencia de los cationes intercambiables como calcio, magnesio, sodio, potasio e hierro. Estos iones se pueden desplazar fácilmente por otros, por ejemplo iones de metales pesados o el amonio. Este fenómeno se conoce como intercambio catiónico, y la capacidad del intercambio catiónico es muy alta en la clinoptilolita. La clinoptilolita también se conoce por ser un buen adsorbente de gases, tales como sulfuro de hidrógeno y dióxido de sulfuro.

En la figura 1.3 se representa la estructura química de la clinoptilolita, que es un aluminosilicato de sodio, potasio y calcio, que tiene la fórmula molecular $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \sim 20\text{H}_2\text{O}$. Es una zeolita que pertenece a la familia de las heulanditas, junto con la laumontita y la modernita. En la figura 1.3 (IZA, 2007), se representan los sitios M1 y M2, donde se encuentran los iones sodio y calcio, enlazados con moléculas de agua. En el sitio M1 se localiza en la cavidad A y en el sitio M2 se localiza en la cavidad B. En el sitio M3 podemos encontrar potasio

localizado en la cavidad C y en el sitio M4 encontramos magnesio con moléculas de agua.

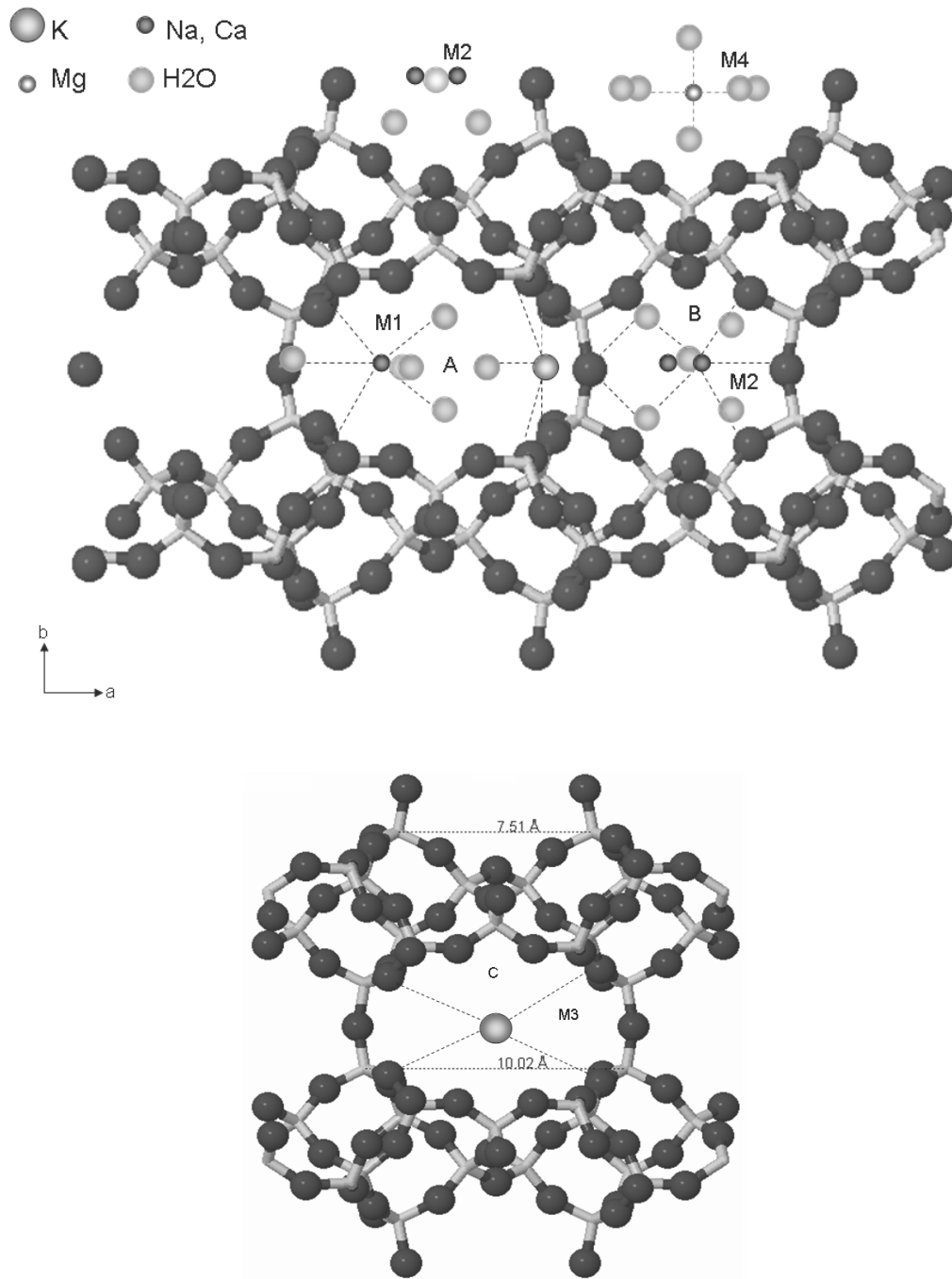


Figura 1.3. Componentes principales en la estructura de la clinoptilolita.

Las características de los poros de las zeolitas son de primordial importancia y dada la regularidad de su estructura, es posible aprovecharlas para tamizar moléculas y adsorber compuestos o gases. Con el intercambio iónico es posible alterar el tamaño de los canales por lo que circulan las moléculas; también gracias al intercambio iónico se pueden adsorber metales con propiedades químicas peculiares en algunas de esas posiciones (Bosch y Schifter, 1995).

Se ha encontrado que al realizar tratamientos previos a los materiales zeolíticos, la capacidad de intercambio iónico varía, y la capacidad de intercambio de la zeolita modificada depende del catión que se use en el tratamiento. En la modificación por intercambio catiónico, los iones intercambiables de la zeolita natural se remplazan en su mayoría por un solo ion, por esta razón se les conoce como homoiónicas (Leyva *et al.*, 2004). El tratamiento de las zeolitas con NaCl mejora considerablemente su capacidad de intercambio para Pb^{2+} y Cd^{2+} .

1.6.3. Aplicaciones de la zeolita clinoptilolita

Las aplicaciones de la clinoptilolita son extremadamente diversas, e incluyen:

a) Tratamiento de aguas

- i) Tratamiento de las aguas residuales
- ii) Purificación del agua potable

b) Agricultura y horticultura

- i) Retiro del amonio en granjas de peces
- ii) Fabricación de los fertilizantes
- iii) Enmienda del suelo
- iv) Medio de crecimiento vegetal

c) Aplicaciones industriales

- i) Purificación y separación de gases
- ii) Tratamiento de residuos nucleares

- iii) Materiales de construcción
- iv) Control de la contaminación

d) Otras aplicaciones

- i) Desodorantes y deshumidificadores
- ii) Cuidado de animales domésticos

1.7. SORCIÓN DE METALES EN ZEOLITAS

Los procesos de sorción dependen de la naturaleza de la sustancia a extraer, de la estructura y características del sólido sorbente (zeolita) y de las condiciones experimentales como el pH, la concentración de metal, la competencia con otros iones y del tamaño de partícula.

Para conocer si un material determinado puede ser usado como sorbente de metales, es necesario conocer las condiciones óptimas para conseguir la máxima extracción, por lo tanto se deben estudiar los principales parámetros que afectan a la sorción en el sistema adsorbato-adsorbente (Cortés *et al.*, 2004). Los parámetros que se consideran son: tiempo de sorción, pH, concentración inicial del metal en estudio, medio iónico y presencia de otros metales en la disolución.

Los parámetros considerados en este estudio se discutirán a continuación.

1.7.1 Tiempo

La sorción depende de la capacidad de adsorción del adsorbente por el adsorbato una vez alcanzado el equilibrio basado en un tiempo de contacto pero igualmente, de la cinética de adsorción; es decir, de la velocidad con la cual la molécula específica pasa de la fase líquida a la fase sólida. Los estudios cinéticos permiten la determinación del tiempo en el que se alcanza el equilibrio de la sorción.

1.7.2. pH

Los metales en solución acuosa están presentes en diferentes especies químicas, dependiendo del pH de la solución, de aquí la fuerte dependencia entre el pH de la solución y la sorción del metal. Hay que considerar que para valores bajos de pH, la concentración de protones es elevada y éstos pueden competir con los iones del metal por los sitios de intercambio del adsorbente. Por otro lado, los aluminosilicatos, tales como las zeolitas entre otros, se cargan positiva o negativamente en su superficie, dependiendo del pH de la solución.

1.7.3. Concentración inicial de cadmio

Para conocer la efectividad de un material sorbente hay que conocer cual es la cantidad máxima de metal (la capacidad máxima) que puede sorber. Los materiales sorben diferentes cantidades de solutos cuando se ponen en contacto soluciones de diferentes concentraciones del metal. Estos equilibrios dependen en todos los casos de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura. Idealmente los modelos teóricos que se utilizan para describir los resultados experimentales deben ser capaces de predecir los procesos de sorción a bajas y altas concentraciones, además de permitir una interpretación física del mecanismo de sorción (Davis *et al.*, 2003).

1.7.4. Medio iónico

El medio en que se encuentra la disolución metálica, es un factor importante que debe considerarse cuando se quiere eliminar metales, porque la presencia de otras especies orgánicas e inorgánicas en la disolución, puede interferir en la extracción del metal. Las sales son residuos que suelen generarse habitualmente junto con los metales y una de las sales que se encuentra más comúnmente es el NaCl. La presencia de sodio en la disolución del metal, puede provocar variaciones en el

proceso de extracción, debido a que el ion Na^+ compite con los metales que se quieren separar.

1.7.5. Presencia de otros metales en la disolución

La presencia de otros iones metálicos como el calcio y el magnesio en la disolución, puede provocar un efecto sobre la extracción del metal debido a la competitividad que se establece entre los iones por adsorberse. Actualmente no se sabe con certeza, porque unos metales tienen mayor afinidad por un cierto material que otros. Algunas propiedades químicas de los iones, como el radio iónico, la carga eléctrica y potencial iónico, han sido señaladas como factores que influyen sobre la selectividad del material por los iones (Low *et al.*, 2000).

1.8. CINÉTICA DEL PROCESO DE SORCIÓN

Para describir al proceso de sorción de un adsorbato en un adsorbente se han propuesto varios modelos matemáticos, los cuales solo se mencionarán los que son de interés para este trabajo.

1.8.1. Modelo de Lagergren

El modelo de primer orden de Lagergren se representa por la siguiente ecuación (Mathialagan y Viraraghavan, 2003).

$$q_t = q_e [1 - \exp(-K_L t)]$$

donde:

K_L es la constante de Lagergren de adsorción (1/h).

q_t es la cantidad de metal retenido a un tiempo t (mg/g).

q_e es cantidad de metal retenido en el equilibrio (mg/g).

1.8.2. Modelo de Ho y Mc Kay

Ho y Mc Kay (1999), propusieron la ecuación de pseudo-segundo orden para la cinética de remoción de metales pesados, que en su forma lineal se representa como sigue:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(Kq_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

En donde:

K es la constante de pseudo-segundo orden de adsorción (g/mg h).

qt es la cantidad de metal retenido a un tiempo t (mg/g).

qe es cantidad de metal retenido en el equilibrio (mg/g).

El modelo de pseudo-segundo orden está basado en el supuesto de que la sorción podría ser una sorción química involucrando fuerzas de valencias a través de la distribución o intercambio de electrones entre el sorbato y el sorbente. (Ho y Mc Kay, 1999).

1.8.3. Modelo de Elovich

Se ha utilizado comúnmente para evaluar la cinética de quimisorción de gases en sólidos. Sin embargo, algunas investigaciones han aplicado este modelo para sistemas de sorción sólido-líquido, especialmente en sorción de metales pesados. Este modelo se representa por la siguiente ecuación (Juang y Chen, 1997):

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt)$$

La forma lineal de esta ecuación es:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t + t_0)$$

En donde a y b son parámetros de la ecuación y $t_0 = 1/ab$.

1.9. ISOTERMAS DE SORCIÓN

Las isotermas de Langmuir (1915) y Freundlich (1939) son los dos modelos teóricos más extensamente utilizados para describir la sorción de un componente. Ambos modelos son válidos solamente bajo ciertas condiciones y sus resultados no pueden ser extrapolados cuando se varían las condiciones del medio (Davis *et al.*, 2003).

1.9.1. Modelo para la Isotherma de Langmuir

El modelo de Langmuir originariamente se desarrolla, para representar la adsorción gas-sólido, utilizando carbón activado. En este modelo la atracción entre los iones del metal y la superficie del material adsorbente, se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y no se tienen en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el material. Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir, hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis (Fiol y Villaescusa, 2001):

- a) La superficie de adsorción es uniforme.
- b) La adsorción de soluto por el sorbente se produce sobre una monocapa.
- c) La energía de adsorción es constante y la afinidad de cada lugar de interacción por las moléculas de soluto es la misma.
- d) Las moléculas de soluto adsorbidas están localizadas, y por tanto, no se mueven sobre la superficie.

La expresión matemática de la ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

En donde:

q_e es la cantidad de metal por unidad de peso de zeolita (mg/g)

C_e es la concentración en equilibrio del metal en solución (mg/L).

q_0 es la cantidad de soluto retenido por unidad de peso del adsorbente necesario para formar una monocapa en la superficie (mg/g).

b es la constante relacionada con la energía o la entalpía neta de adsorción.

Esta ecuación depende de la energía de adsorción y refleja cuantitativamente la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (Slejko, 1985).

1.9.2. Modelo para la isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich tiene un origen empírico igual que la isoterma de Langmuir, la sorción es función de la concentración en el equilibrio, sin tener en cuenta la presencia de otros iones en disolución o variaciones de pH.

El modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan los sitios de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto. Para aplicar la isoterma de Freundlich, hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis (Fiol y Villaescusa, 2001):

- a) No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material.
- b) No hay sorción química.

Por tanto, la isoterma de Freundlich será válida cuando la adsorción sea solamente un proceso físico y no haya un cambio en la configuración de las moléculas, cuando han sido adsorbidas.

La ecuación empírica de Freundlich se define como

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

En donde:

q_e es cantidad del metal por unidad de peso de zeolita (meq /g).

C_e es la concentración de equilibrio del metal en la solución (meq / L).

K_f es una constante de equilibrio que indica la capacidad de sorción.

$1/n$ depende de la intensidad de la adsorción y es el inverso de la constante de equilibrio de adsorción.

La ecuación en forma lineal es:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Esta ecuación permite determinar la constante K_f y el valor $1/n$. Este modelo representa adecuadamente la sorción para concentraciones bajas de metal ya que no admite fenómenos de saturación (Bitton, 1998).

1.9.3. Modelo para la isoterma Langmuir-Freundlich

La ecuación que representa este modelo es:

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a_{LF} C_e^{1/n}}$$

En donde:

q_e es la cantidad del metal por unidad de peso de zeolita (meq / g).

C_e concentración del metal en equilibrio en la solución (meq /L).

K_{FL} y a_{FL} son constantes empíricas. (Cheung *et al.*, 2001)

2. METODO

De manera general el desarrollo experimental del presente trabajo se muestra en la figura 2.1

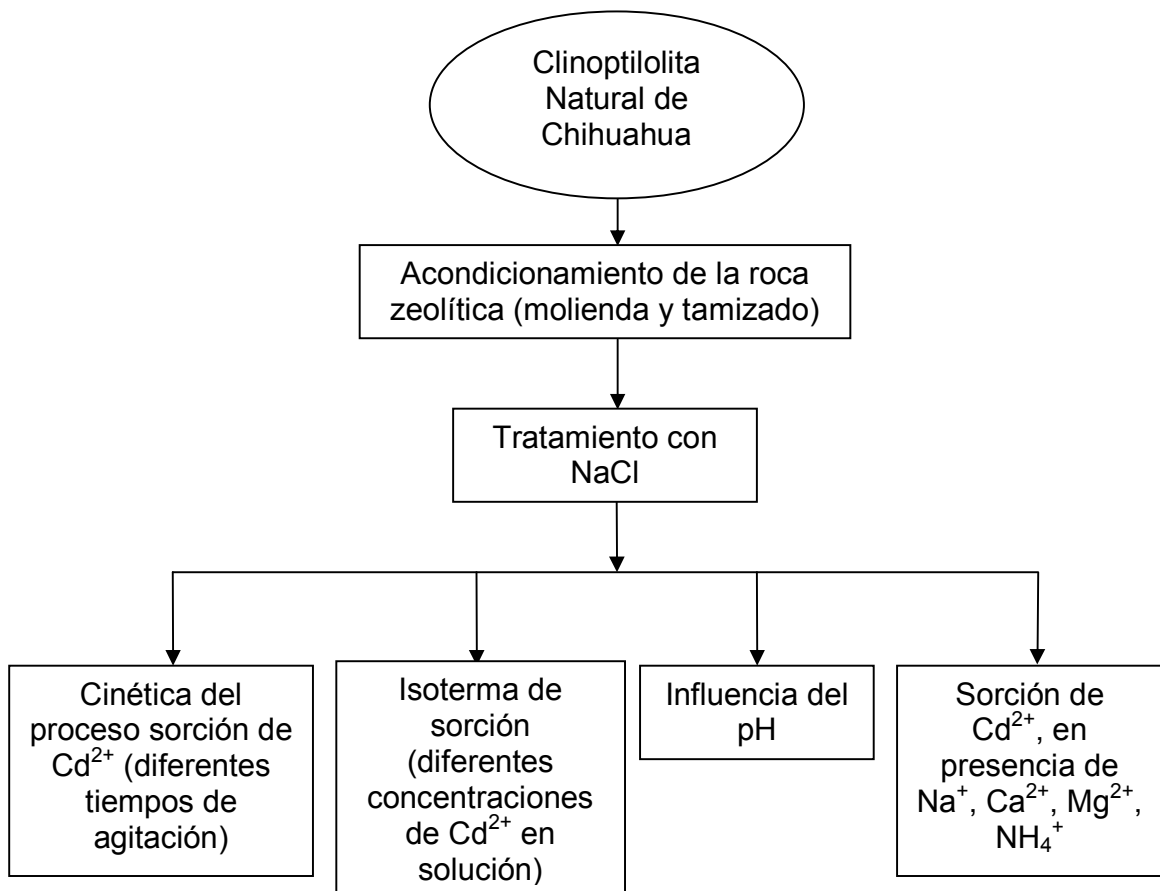


Figura 2.1. Diagrama del desarrollo experimental

2.1. MATERIALES

El material zeolítico tipo clinoptilolita provino de la Zona de Arroyo, Municipio de la Haciendita, en el Estado de Chihuahua. El mineral se molió en un mortero y se tamizó, para obtener un diámetro de partícula entre 0.4 y 0.8 mm.

2.2. TRATAMIENTO DEL MATERIAL ZEOLÍTICO CON NaCl

Con el fin de mejorar el intercambio iónico del material, éste se trató con una solución 0.125 M (7373.6 mg/L) de NaCl, para homoionizarlo a la forma sódica. Para ello, 50 gramos de roca zeolítica se pusieron en contacto con 250 mL de solución de NaCl a reflujo, durante 8 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se separaron las fases y se agregaron otros 250 mL de la solución de NaCl, repitiendo el procedimiento cuatro veces, hasta cumplir 32 horas. Terminado el procedimiento, se lavó la zeolita con agua destilada, hasta confirmar la ausencia de iones cloruro utilizando una solución de nitrato de plata como indicador. Esta zeolita se nombró como NaZ.

2.3 CINÉTICA DEL PROCESO DE SORCIÓN

Alícuotas de 10 mL de una solución 0.0005 M (56.20 mg/L de Cd^{2+}) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, se pusieron en contacto con 100 mg de roca zeolítica previamente acondicionada con NaCl, a diferentes tiempos (0.08, 0.25, 0.5, 1, 3, 5, 24, 48, 72, 96 h) manteniendo las muestras en agitación constante y a temperatura de 30° C. Una vez transcurrido el tiempo indicado, las muestras se centrifugaron por 5 min a 3000 rpm, se decantaron y se lavaron una vez con agua destilada. Posteriormente se determinaron las concentraciones de cadmio y sodio, así como el pH en las soluciones remanentes, utilizando un espectrómetro de absorción atómica GBC-932 plus, a una longitud de onda de 228.8 nm y 330.2 nm, respectivamente.

2.4. ISOTERMAS

Se pusieron en contacto 100 mg de la roca zeolítica con alícuotas de 10 mL de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a diferentes concentraciones (190.2, 475.6, 951.2, 1902.4, 4756.1, 9512.2, 19024.5, 34244.1, 47561.2, 66585.7, 76098.0, 95122.5 mg/L) de Cd^{2+} , en agitación constante durante 48 h a 30° C. Posteriormente las muestras se centrifugaron por 5 min a 3000 rpm y decantaron. Se determinó el pH y por espectrometría de absorción atómica, la concentración del cadmio y sodio en cada fase líquida. La concentración de Cd^{2+} en NaZ se determinó por diferencia de concentraciones antes y después del contacto de las alícuotas con NaZ.

2.5. INFLUENCIA DEL pH

Se pusieron en contacto 100 mg de la roca zeolítica, con alícuotas de 10 mL de soluciones ácidas de 0.0005 M (56.20 mg/L de Cd^{2+}) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cuyos valores de pH inicial fueron 3.1, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.4, 5.6, y 6.2. El intervalo de pH utilizado, se eligió en base al diagrama de distribución de especies que se obtuvo con el software MEDUSA (Puigdomenech). El tiempo de contacto entre las fases fue de 48 horas a 30°C en agitación constante. El pH de las soluciones se ajustó previamente con una solución de HCl. Las mezclas se centrifugaron por 5 min a 3000 rpm, se decantaron, se lavaron una vez con agua destilada y se determinó la concentración del cadmio. Finalmente se determinó el pH en equilibrio en cada solución remanente, utilizando un potenciómetro TIM900.

2.6. INFLUENCIA DE LOS IONES SODIO, CALCIO, MAGNESIO Y AMONIO SOBRE LA SORCIÓN DEL ION CADMIO

2.6.1. Sorción de Cd^{2+} en presencia de Na^+

Se pusieron en contacto 100 mg la de roca zeolítica, con mezclas de 10 mL de 56.20 mg/ L de Cd^{2+} partiendo de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y diferentes concentraciones de sodio

(0.79, 3.94, 24.55, 45.00, 68.15, 93.30, 110.49, 130.80, 169.36, 202.44 mg/L) partiendo de la sal NaCl, a un pH de 6, en agitación constante durante 48 h a 30°C. Posteriormente las mezclas se centrifugaron por 5 min a 3000 rpm, se decantaron y se determinó la concentración del cadmio y sodio en la fase líquida por espectrometría de absorción atómica, a una longitud onda para el Na⁺ de 330.2 nm y la longitud ya mencionada para el Cd²⁺.

2.6.2. Sorción de Cd²⁺ en presencia de Ca²⁺

Se pusieron en contacto 100 mg de la roca zeolítica, con mezclas de 10 mL de 56.20 mg/ L de Cd²⁺ partiendo de Cd(NO₃)₂·4H₂O y diferentes concentraciones de calcio (0.26, 6.42, 14.30, 17.31, 22.37, 28.49, 36.73, 39.41, 51.54, 56.31, 67.19, 73.94, 81.05, 99.73 mg/L) utilizando CaCl₂, a un pH entre 6 y 7, en agitación constante durante 48 h a 30°C. Posteriormente las mezclas se centrifugaron por 5 min a 3000 rpm, se decantaron y se determinó la concentración del cadmio y calcio en la fase líquida por espectrometría de absorción atómica, a una longitud de onda para calcio de 442.7 nm y la longitud ya mencionada para el cadmio.

2.6.3. Sorción de Cd²⁺ en presencia de Mg²⁺

Se pusieron en contacto 100 mg de la roca zeolítica con mezclas de 10 mL de 56.20 mg/L de Cd²⁺ partiendo de Cd(NO₃)₂·4H₂O y diferentes concentraciones de magnesio (3.82, 18.09, 36.24, 54.22, 70.53, 89.37, 90.70, 108.35, 143.41, 175.95, 207.20, 233.70 mg/L) utilizando MgCl₂, a un pH entre 6 y 7, en agitación constante durante 48 h a 30°C. Posteriormente las mezclas se centrifugaron por 5 min a 3000 rpm, se decantaron y se determinó la concentración del cadmio y magnesio en la fase líquida por espectrometría de absorción atómica, a una longitud de onda para el magnesio de 202.6 nm y la longitud ya mencionada para el cadmio.

2.6.4. Sorción de Cd²⁺ en presencia de NH₄⁺

Se pusieron en contacto 200 mg de la roca zeolítica con mezclas de 20 mL de 56.20 mg/L de Cd²⁺ partiendo de Cd(NO₃)₂ · 4H₂O y diferentes concentraciones de amonio (0.56, 3.13, 4.87, 6.72, 10.53, 15.56, 20.12, 25.51, 30.77, 35.87, 40.38, 45.92 mg/L) utilizando NH₄Cl, a un pH de 5, en agitación constante durante 48 h a 30°C. Posteriormente las mezclas se centrifugaron por 5 min a 3000 rpm, se decantaron y se determinó la concentración del cadmio por espectrometría de absorción atómica. La concentración de amonio en fase líquida se determinó con un electrodo selectivo para amonio ISE25NH₄.

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL ZEOLÍTICO

El mineral utilizado en este trabajo fue previamente caracterizado, por las técnicas de microscopía electrónica de barrido tanto para conocer la morfología de los cristales así como para determinar su composición elemental mediante EDS (microanálisis elemental), encontrando que los elementos presentes en el material zeolítico son silicio, aluminio, sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro y oxígeno (Jiménez, 2005).

Una vez acondicionado el material zeolítico con NaCl, se determinó la cantidad de sodio por medio de análisis por activación neutrónica resultando 1.25 ± 0.01 % en peso, observándose un incremento del 86% de sodio, con respecto la roca zeolítica sin acondicionar (0.67 ± 0.07 %).

Los valores de la relación Si/Al (silicio/aluminio) se encuentran entre 1 y 6, para zeolitas, y puede variar dependiendo del origen y composición de la zeolita. Jiménez (2005), determinó la composición química a partir del tratamiento por fusión alcalina, encontrando una relación de Si/Al para la roca zeolítica sin acondicionar de 5.17 ± 0.1 y acondicionada con NaCl de 4.45 ± 0.62 . Valores que se encuentran dentro del intervalo de 4.25 a 5.25, para zeolitas tipo clinoptilolita (Tsitsishvili, 1992).

3.2 CINÉTICA DEL PROCESO DE SORCIÓN

En la tabla 3.1 se muestran los valores de pH al final del proceso de sorción del Cd^{2+} por la roca zeolítica como función del tiempo de contacto entre las fases. El pH inicial de la solución acuosa de cadmio (6.2) varía en menor grado en los primeros minutos y posteriormente en el equilibrio, llega a un valor máximo de 7.5. La figura 3.1 muestra los resultados de la sorción de cadmio y la desorción del sodio como una función del tiempo. La concentración inicial de la sal de cadmio en todas las soluciones, fue de 0.0005 M y el pH inicial de 6.2.

Tabla 3.1. pH de las soluciones al final del proceso de sorción de Cd^{2+} por la roca zeolítica sódica como función del tiempo de contacto.

| Tiempo (h) | pH al equilibrio |
|------------|------------------|
| 0,08 | 6.9 |
| 0,25 | 7.1 |
| 0,5 | 7.0 |
| 1 | 7.2 |
| 3 | 7.2 |
| 5 | 7.5 |
| 24 | 7.6 |
| 48 | 7.3 |
| 72 | 7.5 |
| 96 | 7.5 |

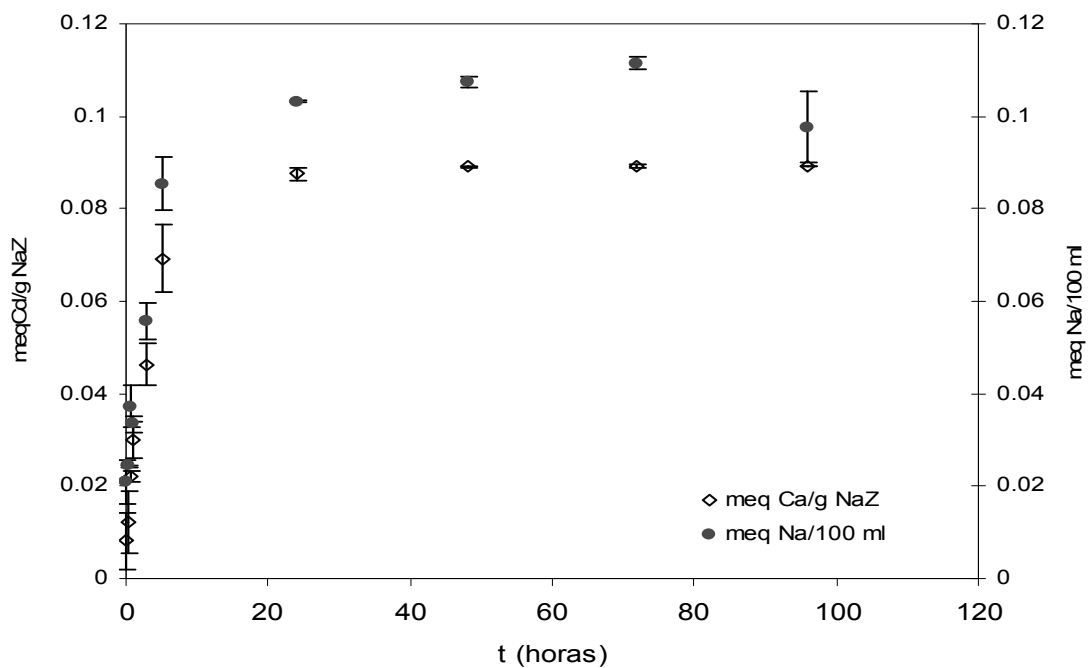


Figura 3.1. Concentración de Cd^{2+} y de Na^+ en la NaZ y medio acuoso como una función del tiempo.

De acuerdo con la figura 3.1, la curva correspondiente a la sorción por la roca zeolítica muestra que en los primeros minutos existe una rápida sorción para posteriormente llegar al equilibrio, a las 48 horas de contacto entre las fases. La sorción del cadmio se observó hasta las 96 horas posteriores al inicio de la experimentación. La sorción máxima que se encontró fue de 0.0891 ± 0.0001 meq Cd/g NaZ. La curva correspondiente a la concentración de sodio en el medio acuoso, después del proceso de sorción, es similar al caso anterior, es decir los meq de sodio que se desorben del material zeolítico son parecidos a los meq de cadmio que se sorben en dicho material, lo que indica que el mecanismo principal de sorción que se lleva a cabo es por intercambio iónico.

La figura 3.2 muestra que los meq de Cd^{2+} que entran a la zeolita son similares a los meq de Na^+ que salen de la misma, corroborando con ello el proceso de intercambio iónico expresado como:

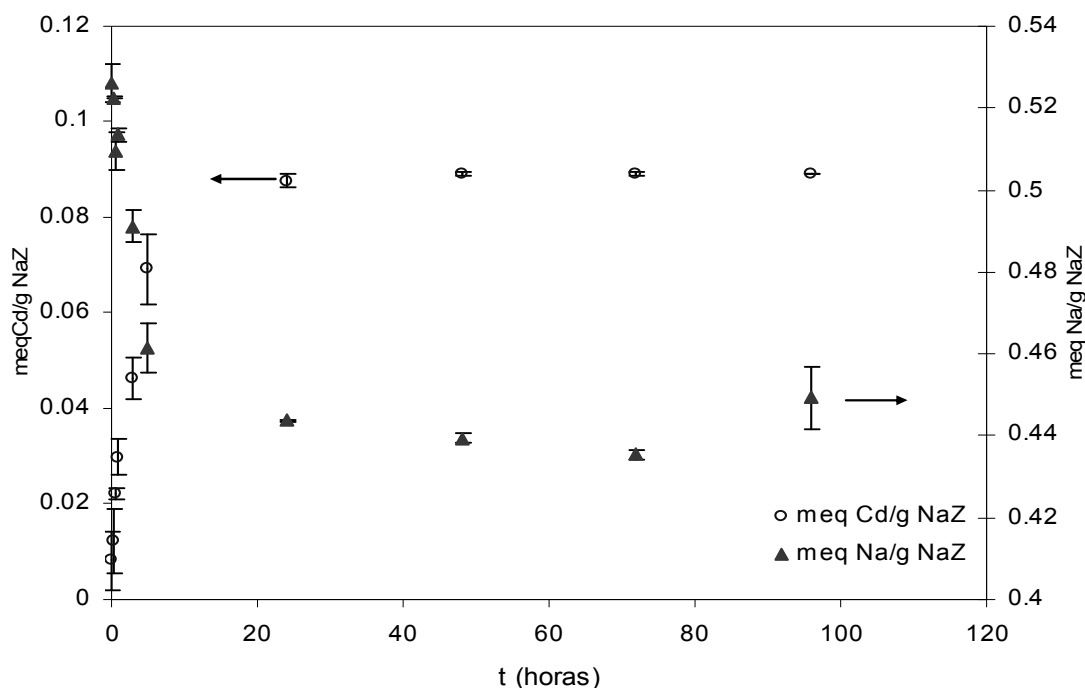
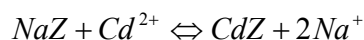


Figura 3.2. Sorción de Cd^{2+} y desorción de Na^+ de la NaZ como una función del tiempo.

Los datos experimentales se ajustaron a los diferentes modelos cinéticos empleando análisis de regresión no lineal mediante el software Statistica 6.0 para Windows.

Las figuras 3.3, 3.4, y 3.5 muestran las curvas obtenidas empleando los modelos de Elovich , Lagergren y pseudo-segundo orden, respectivamente.

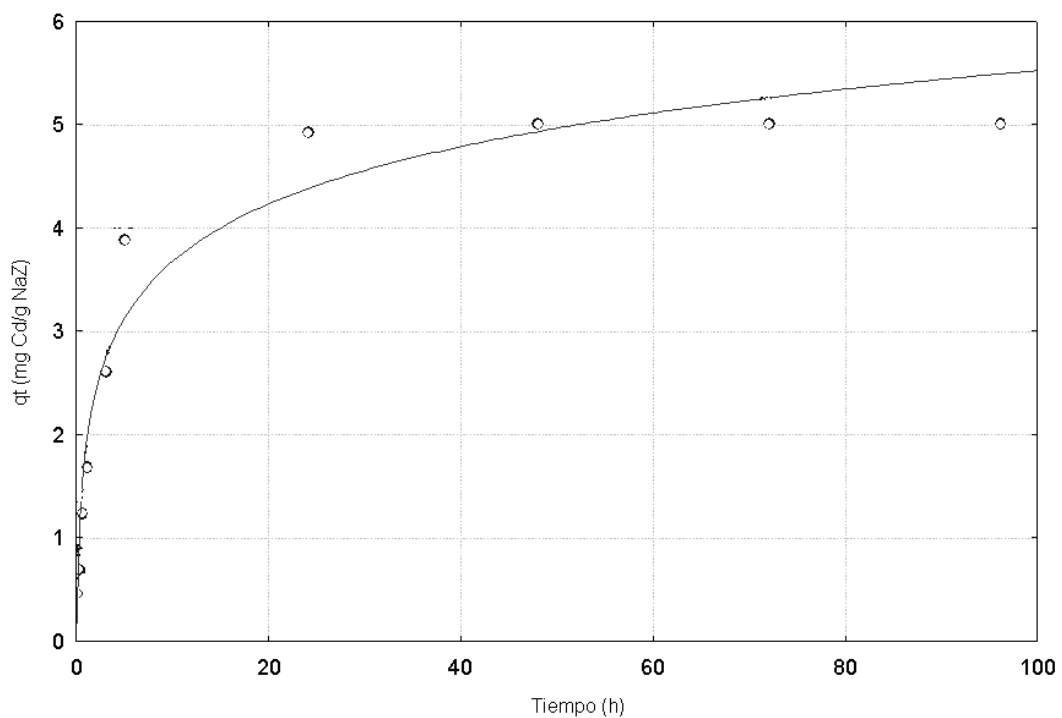


Figura 3.3. Descripción del comportamiento de la cinética de la sorción del Cd^{2+} por la NaZ empleando el modelo de Elovich.

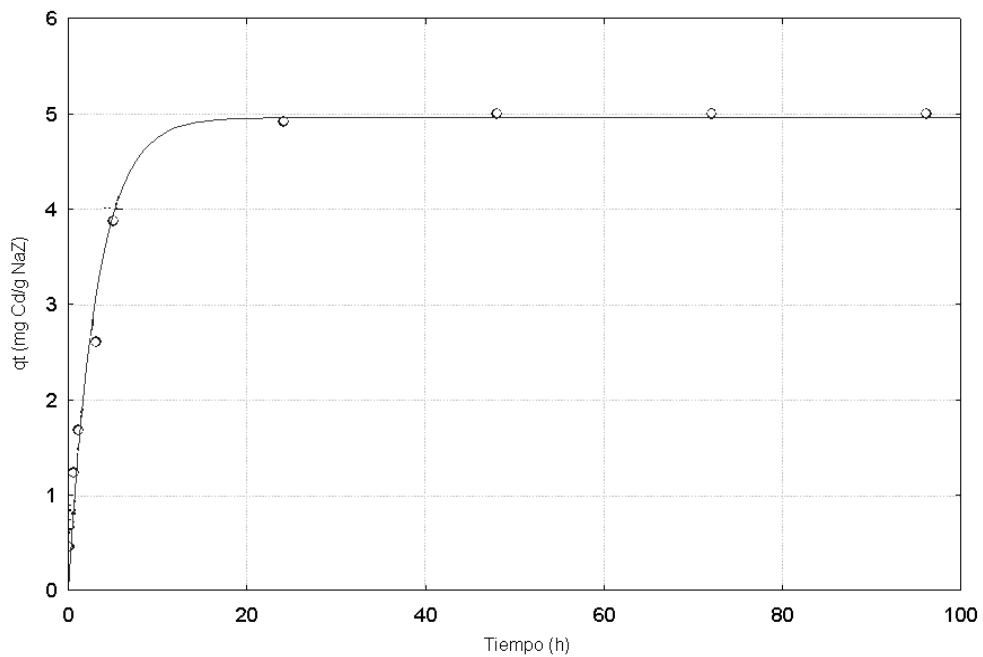


Figura 3.4. Descripción del comportamiento de la cinética de la sorción del Cd^{2+} por la NaZ empleando al modelo de Lagergren.

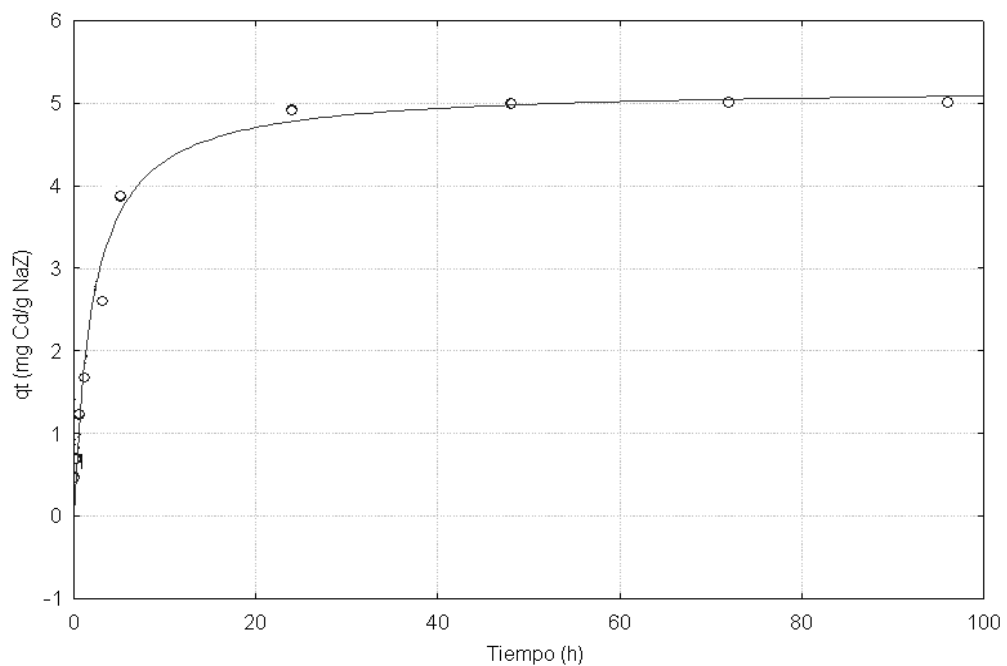


Figura 3.5. Descripción del comportamiento de la cinética de la sorción de Cd^{2+} por la NaZ empleando el modelo de Ho y Mc Kay.

Para definir el modelo que mejor se ajusta a los resultados cinéticos, se calcularon los coeficientes de determinación en cada caso. La tabla 3.2 muestra el valor de los parámetros obtenidos de las ecuaciones que describen la cinética de la sorción de Cd^{2+} por la NaZ.

Tabla 3.2. Parámetros cinéticos de los modelos de la sorción de Cd^{2+} por NaZ.

| Modelo | Ecuación del modelo | r^2 |
|-------------------------------------|------------------------------------|-------|
| Elovich | $q_t = (0.805)\ln(1 + 9.508 t)$ | 0.979 |
| Primer orden de Lagergren | $q_t = 4.9603(1 - e^{-0.31671 t})$ | 0.988 |
| Pseudo-segundo orden de Ho y Mc Kay | $q_t = \frac{2.5t}{1 + 0.48 t}$ | 0.993 |

De acuerdo con los coeficientes de determinación (tabla 3.2), el modelo que mejor describe el proceso cinético, es el de pseudo-segundo orden (Ho y Mc Kay, 1999). Este modelo se aplica generalmente a materiales heterogéneos, como lo es la roca zeolítica utilizada en este trabajo. De acuerdo con el modelo es razonable suponer que la retención de Cd^{2+} por la zeolita sea a través de una sorción química.

3.3. ISOTERMAS DE SORCIÓN

En la tabla 3.3 se presentan las concentraciones de equilibrio de Cd^{2+} en la NaZ, así como las concentraciones de Na^+ en la solución líquida para cada uno de los experimentos realizados. Los resultados de la tabla muestran que el intercambio no es ideal (pendiente = 1), debido a que se retiene en la zeolita una mayor cantidad de Cd^{2+} con relación a la cantidad de sodio liberado al medio acuoso, lo que podría deberse a que además del intercambio iónico con el sodio existe otro mecanismo involucrado en el proceso de remoción.

Tabla 3.3. Sorción de Cd^{2+} y desorción de Na^+ de la NaZ, partiendo de diferentes concentraciones de Cd^{2+} en solución acuosa.

| Concentración inicial de Cd^{2+} (meq/100mL) | Concentración de Cd^{2+} en la NaZ (meq/g) | Concentración de Na^+ en la solución (meq /100 mL) |
|---|---|---|
| 0.1066 | 0.07 ± 0.01 | 0.14 ± 0.04 |
| 0.4196 | 0.34 ± 0.02 | 0.18 ± 0.01 |
| 0.4984 | 0.30 ± 0.02 | 0.22 ± 0.01 |
| 0.7763 | 0.28 ± 0.01 | 0.23 ± 0.01 |
| 2.0898 | 0.49 ± 0.06 | 0.26 ± 0.01 |
| 4.2590 | 0.66 ± 0.46 | 0.28 ± 0.01 |
| 8.8871 | 0.71 ± 0.01 | 0.30 ± 0.01 |
| 15.9701 | 1.30 ± 0.34 | 0.28 ± 0.03 |
| 24.9889 | 3.10 ± 3.01 | 0.28 ± 0.02 |
| 51.2988 | 9.02 ± 2.65 | 0.30 ± 0.01 |

En cuanto a los valores de pH de las soluciones, después de alcanzado el equilibrio del proceso de remoción de Cd^{2+} por la zeolita natural acondicionada, se puede concluir que estos no variaron notablemente con respecto al valor inicial de pH (Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Variación del pH después del proceso de sorción de Cd^{2+} por la NaZ

| Concentración inicial de Cd^{2+} (meq/100ml) | pH inicial | pH final |
|---|------------|----------|
| 0.11 | 6.1 | 6.6 |
| 0.42 | 6.1 | 6.5 |
| 0.49 | 6.0 | 6.5 |
| 0.78 | 5.9 | 6.5 |

| | | |
|-------|-----|-----|
| 2.09 | 6.0 | 6.3 |
| 4.26 | 5.5 | 6.2 |
| 8.89 | 5.3 | 6.0 |
| 15.97 | 5.5 | 5.8 |
| 24.99 | 4.9 | 5.6 |
| 51.29 | 4.5 | 5.4 |

Los resultados experimentales, se ajustaron a los modelos de las isothermas de Freundlich y Langmuir-Freundlich (figura 3.8 y 3.9), utilizando el programa mencionado anteriormente (ver sección 3.2.). En la tabla 3.5, se muestra las ecuaciones obtenidas derivadas de cada modelo, así como los coeficientes de r^2 . Es importante hacer notar que los datos experimentales no se ajustaron al modelo de Langmuir, probablemente debido a que este modelo se aplica a materiales homogéneos.

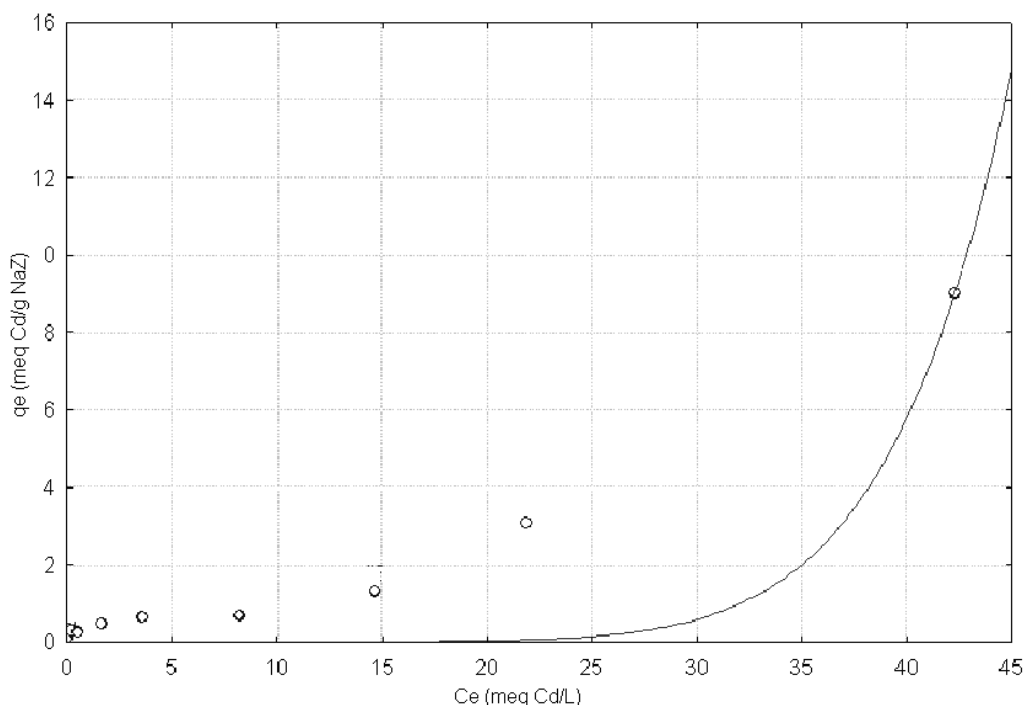


Figura 3.8. Modelo de la isoterma de Freundlich aplicado a la sorción de Cd^{2+} por la NaZ.

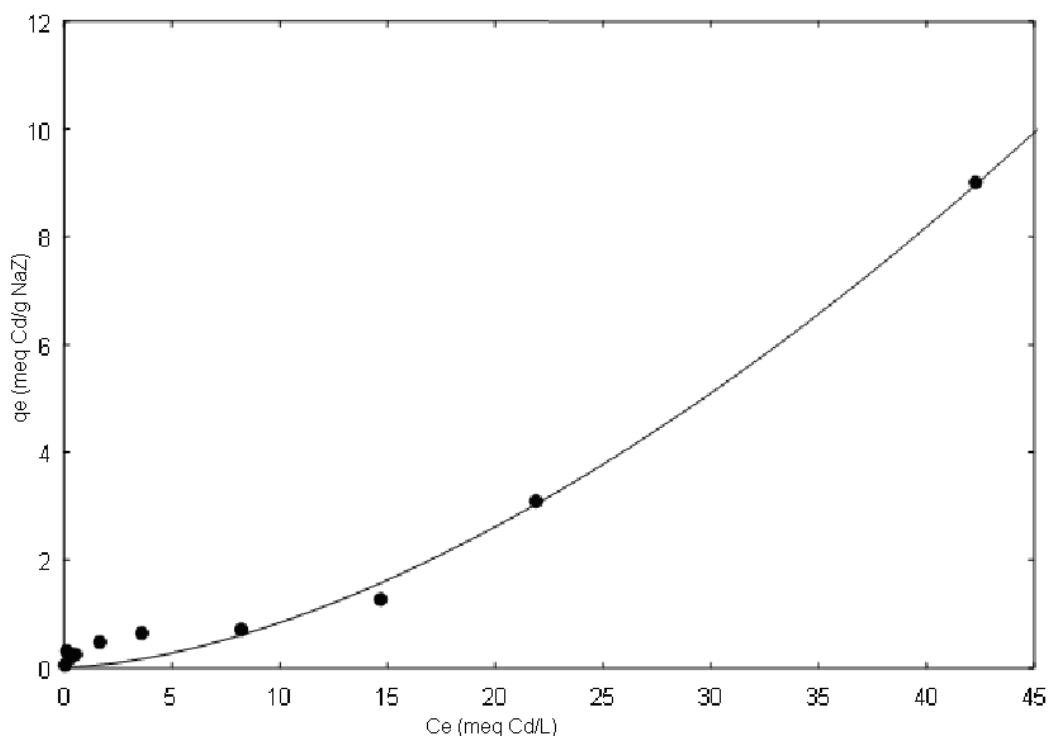


Figura 3.9. Modelo de la isoterma de Langmuir-Freundlich aplicado a la sorción de Cd^{2+} por la NaZ.

Tabla 3.5. Ecuaciones que describen las isotermas obtenidas del proceso de sorción del Cd^{2+} por la NaZ.

| Modelo | Ecuación del modelo | r^2 |
|---------------------|---|-------|
| Freundlich | $q_e = 0.97^{-12} C_e^{1/0.125404}$ | 0.90 |
| Langmuir-Freundlich | $q_e = \frac{376886 C_e^{1/0.608688}}{19655194 + C_e^{1/0.608688}}$ | 0.99 |

De los resultados anteriores se observa, en el modelo de Freundlich $1/n$ es 7.97, el cual indica que la afinidad del Cd^{2+} por el material zeolítico es superior al valor reportado para otros metales y materiales zeolíticos (Llanes-Monter *et al.*, 2006). De acuerdo con el coeficiente de determinación, el modelo de Langmuir-Freundlich es el que mejor describe el comportamiento de la isoterma obtenida para la remoción del cadmio de soluciones acuosas por la zeolita de Chihuahua acondicionada con NaCl.

Este modelo se ha aplicado generalmente a sorción química en materiales heterogéneos. Lo cual confirma lo encontrado en los experimentos de cinética.

3.4. INFLUENCIA DEL pH

La carga de la superficie de un adsorbente se podría modificar por el cambio del pH de la solución. El pH es uno de los parámetros más importantes que afecta el proceso de sorción. La figura 3.6 muestra la retención del cadmio, por el material zeolítico, a diferentes valores de pH. La cantidad de cadmio removido es muy similar para los valores de pH entre 4 y 6 (0.0874 ± 0.0003 meq Cd / g NaZ), lo que indica que la especie química del Cd^{2+} es la misma y el material se comporta de la misma manera en este intervalo de pH, a valores de pH menores de 4 la sorción de Cd^{2+} es menor y esto puede deberse a la presencia de H^+ , los cuales pueden competir con el Cd^{2+} por los sitios de intercambio iónico del material.

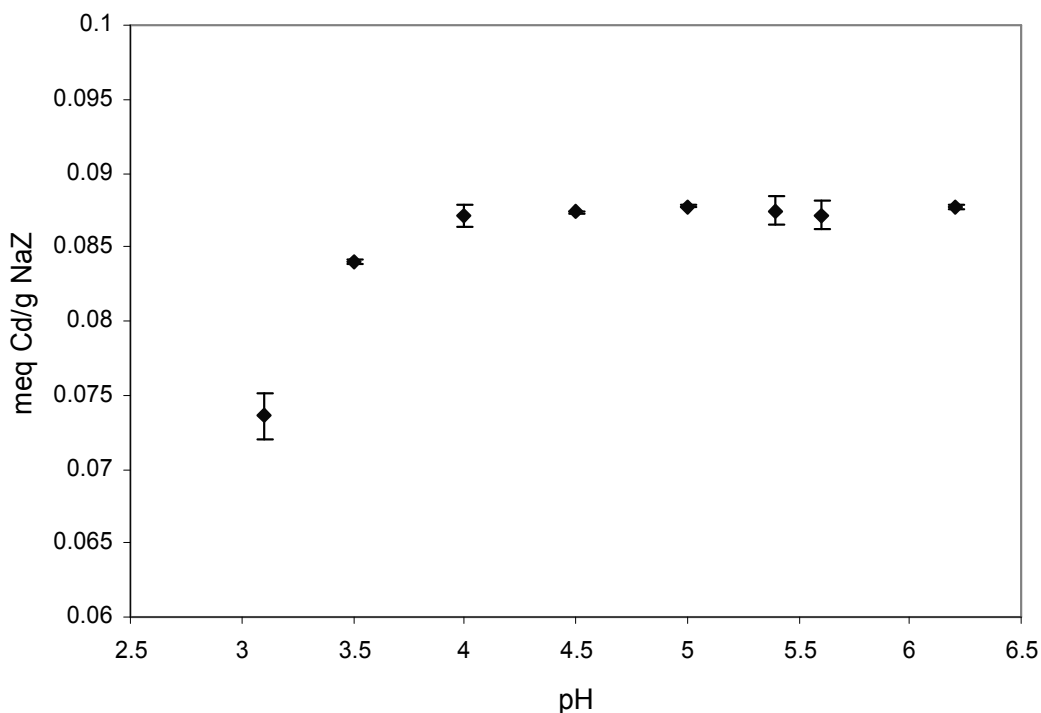


Figura 3.6. Influencia del pH sobre la sorción del cadmio por NaZ.

Los diagramas de distribución de especies se obtuvieron con las concentraciones de 0.0005 M, 0.05 M y 0.25 M (concentración más baja, intermedia y más alta empleadas), se observó que el cadmio precipita a valores de pH mayores de 7 y por lo tanto, bajo estas condiciones experimentales, la única especie química existente fue la de Cd^{2+} .

El diagrama de distribución de especies (figura 3.7) muestra que la especie de cadmio que predomina hasta pH 7 es la de Cd^{2+} y a valores de pH mayores de este valor se observa la formación de un precipitado de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, por lo que a medida de que esta especie precipita, disminuirá la concentración del Cd^{2+} en la solución. El diagrama se obtuvo usando el software MEDUSA (Puigdomenech), las constantes de estabilidad que utiliza el programa fueron a 25°C.

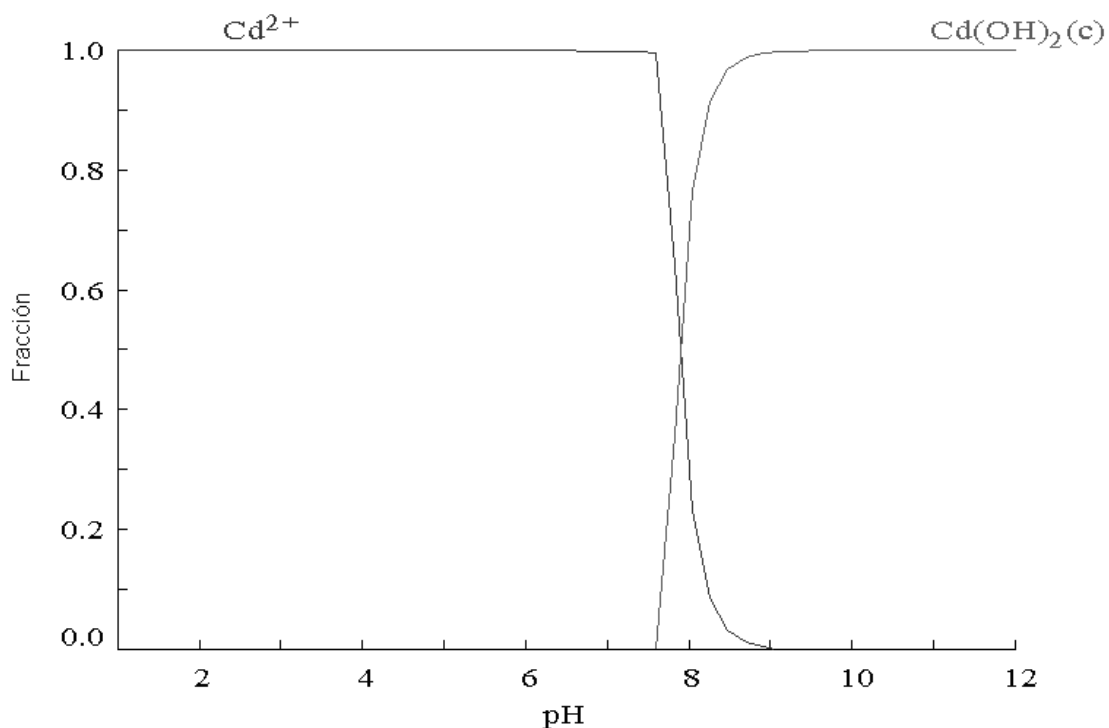


Figura 3.7 Diagrama de distribución de especies de cadmio en soluciones acuosas.

3.5. INFLUENCIA DE LOS IONES SODIO, CALCIO, MAGNESIO Y AMONIO SOBRE LA SORCIÓN DEL ION CADMIO.

Los iones sodio, calcio, magnesio y amonio se encuentran normalmente en el agua de origen natural o de efluentes industriales, es por ello que se eligieron para simular la interferencia que pueden tener sobre el proceso de sorción del Cd^{2+} por NaZ.

3.5.1. Sorción de Cd^{2+} en presencia de Na^+

Diferentes autores han estudiado el efecto del sodio sobre la sorción del cadmio por materiales como grano de cebada y raspo de uva [Low *et al.*, 2000], y han observado que la presencia de Na^+ en las disoluciones de las sales metálicas, provoca una disminución de la sorción metálica a causa de la competencia que se establece entre las especies químicas del sodio y del metal por los sitios activos del material sorbente.

En la tabla 3.6 se muestra la distribución de Cd^{2+} y el Na^+ en las diferentes fases, después del proceso de sorción, siendo la fase sólida la zeolita natural y la fase líquida las mezclas de soluciones acuosas de sodio y cadmio. En la tabla se observa que al aumentar la concentración inicial de sodio, la sorción de cadmio por la zeolita disminuye, y esto se debe a la competencia que hay entre el sodio y el cadmio por los sitios de intercambio. Por lo tanto, la concentración de cadmio en las soluciones aumenta, así como la de sodio. La concentración de inicial de cadmio en las soluciones fue de 49.92 mg/L (0.0888 meq / 100 mL).

Tabla 3.6. Distribución del cadmio y sodio en la NaZ en las soluciones acuosas.

| Concentración inicial de Na^+ (meq /100mL) | Concentración de Cd^{2+} en la NaZ (meq/g) | Concentración de Cd^{2+} en la solución (meq/100mL) | Concentración de Na^+ en la solución (meq/100 mL) |
|---|---|--|--|
| 0.0034 | 0.0845 ± 0.0014 | 0.0008 ± 0.0014 | 0.1147 ± 0.0108 |

| | | | |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0.0171 | 0.0829 ± 0.0002 | 0.0002 ± 0.0002 | 0.1176 ± 0.0018 |
| 0.1067 | 0.0783 ± 0.0009 | 0.0025 ± 0.0009 | 0.1928 ± 0.0017 |
| 0.1957 | 0.0765 ± 0.0017 | 0.0066 ± 0.0017 | 0.2917 ± 0.0043 |
| 0.2963 | 0.0780 ± 0.0021 | 0.0091 ± 0.0021 | 0.3864 ± 0.0143 |
| 0.4056 | 0.0914 ± 0.0001 | 0.0260 ± 0.0036 | 0.4667 ± 0.0071 |
| 0.4804 | 0.0830 ± 0.0020 | 0.0186 ± 0.0020 | 0.5963 ± 0.0451 |
| 0.5687 | 0.0730 ± 0.0016 | 0.0235 ± 0.0016 | 0.7091 ± 0.0099 |
| 0.7364 | 0.0541 ± 0.0016 | 0.0247 ± 0.0016 | 0.7939 ± 0.0037 |
| 0.8802 | 0.0583 ± 0.0025 | 0.0276 ± 0.0020 | 0.8889 ± 0.0209 |

En la figura 3.10 se muestra la sorción del cadmio por la NaZ, como una función de la concentración inicial de sodio. El intervalo de concentración que se eligió fue de 0 a 250 mg/L tomado como valor de referencia el nivel máximo permitido, establecido por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2004). La curva muestra que la sorción de Cd^{2+} por la NaZ no es afectada hasta 0.4 meq/100mL iniciales de sodio, posteriormente el intercambio disminuye un 30%.

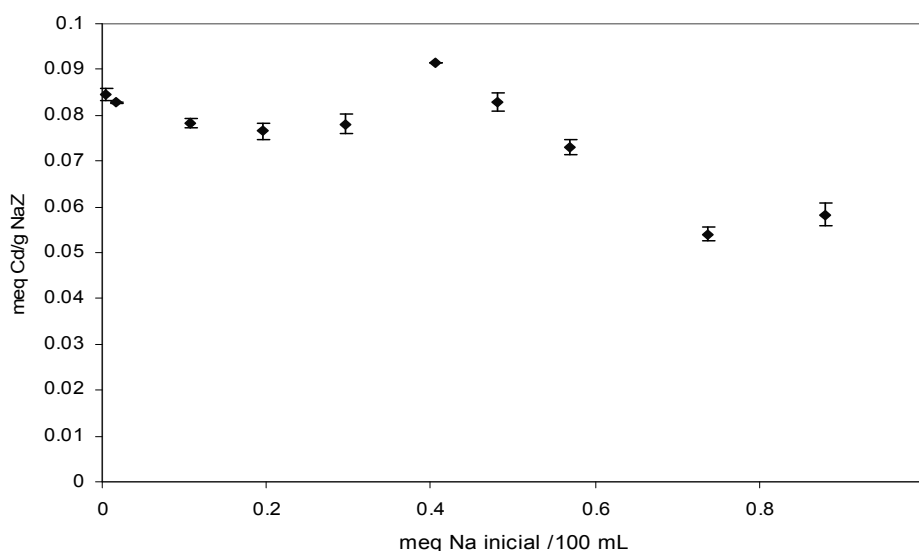


Figura 3.10. Sorción de Cd^{2+} por la NaZ como una función de la concentración inicial de sodio en solución.

En la figura 3.11 se muestra la concentración de sodio en la solución en el equilibrio como una función de la concentración inicial del sodio, observándose un aumento en la concentración de sodio conforme aumenta la concentración inicial de sodio, debido probablemente a que el Cd^{2+} desplaza al Na^+ de la zeolita de los sitios de intercambio.

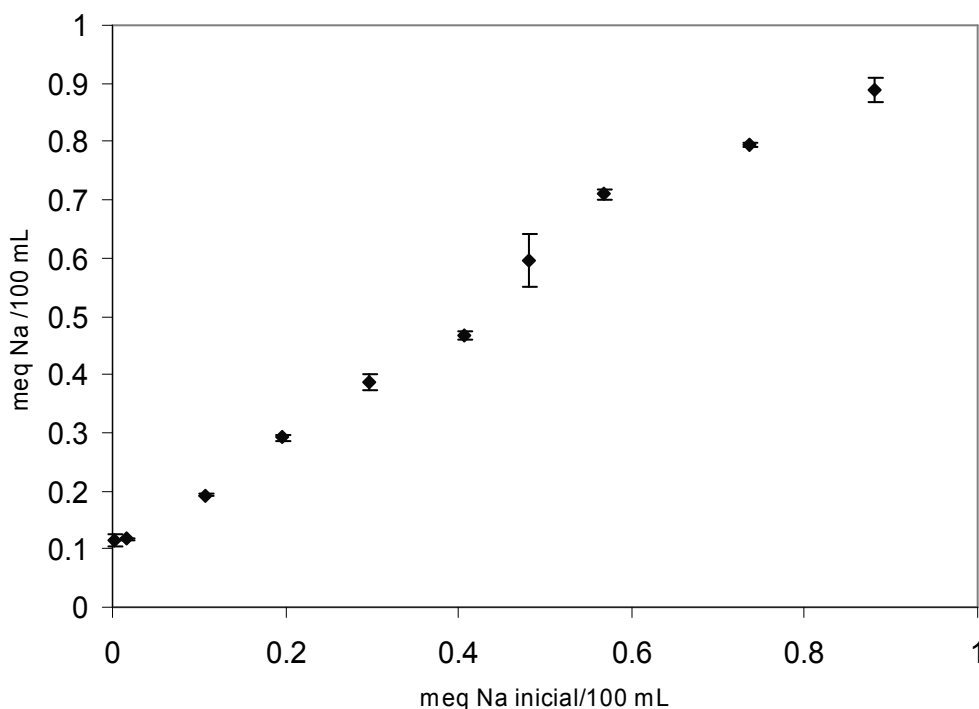


Figura 3.11. Na^+ remanente en la solución acuosa, como una función de la concentración inicial de Na^+ en solución.

3.5.2. Sorción de Cd^{2+} en presencia de Ca^{2+}

En la tabla 3.7 se muestra la distribución del Cd^{2+} y el Ca^{2+} en las diferentes fases, siendo la fase sólida la zeolita natural y la fase líquida las mezclas de las soluciones acuosas de calcio y cadmio. Se observa que al aumentar la concentración inicial de calcio, la sorción de cadmio disminuye, por lo tanto, la concentración de cadmio en equilibrio en las soluciones aumenta, así como la concentración de calcio. La concentración de inicial de cadmio en las soluciones fue de 65.88 mg/L (0.1172 meq/100 mL).

El intervalo de concentración de calcio que se eligió fue de 0 a 300, considerando además el valor máximo reportado por la Organización Mundial de la Salud que es de 500 mg/L. Cabe mencionar que la dureza del agua puede exceder este valor (WHO, 2004).

Tabla 3.7. Distribución del cadmio y sodio en la NaZ y en las soluciones acuosas, después del proceso de sorción partiendo de una mezcla acuosa de calcio y cadmio.

| Concentración inicial de Ca^{2+} (meq/100mL) | Concentración de Cd^{2+} en la NaZ (meq/g) | Concentración de Cd^{2+} en la solución (meq/100mL) | Concentración de Ca^{2+} en la solución (meq/100mL) |
|---|---|--|--|
| 0.0013 | 0.1131 ± 0.0028 | 0.0042 ± 0.0028 | 0.0142 ± 0.0098 |
| 0.0320 | 0.1046 ± 0.0011 | 0.0131 ± 0.0011 | 0.0141 ± 0.0026 |
| 0.0714 | 0.0829 ± 0.0023 | 0.0368 ± 0.0023 | 0.0460 ± 0.0032 |
| 0.0864 | 0.0674 ± 0.0008 | 0.0527 ± 0.0008 | 0.0803 ± 0.0049 |
| 0.1117 | 0.0552 ± 0.0015 | 0.0668 ± 0.0015 | 0.1302 ± 0.0058 |
| 0.1422 | 0.0457 ± 0.0007 | 0.0752 ± 0.0007 | 0.1678 ± 0.0076 |
| 0.1833 | 0.0323 ± 0.0011 | 0.0841 ± 0.0011 | 0.2402 ± 0.0176 |
| 0.1967 | 0.0255 ± 0.0004 | 0.0864 ± 0.0004 | 0.2444 ± 0.0146 |
| 0.2572 | 0.0150 ± 0.0007 | 0.0920 ± 0.0007 | 0.3028 ± 0.0122 |
| 0.2810 | 0.0177 ± 0.0015 | 0.0980 ± 0.0015 | 0.3475 ± 0.0101 |
| 0.3353 | 0.0148 ± 0.0015 | 0.1004 ± 0.0015 | 0.4232 ± 0.0294 |
| 0.3690 | 0.0127 ± 0.0010 | 0.1048 ± 0.0010 | 0.4468 ± 0.0138 |
| 0.4045 | 0.0150 ± 0.0020 | 0.1052 ± 0.0014 | 0.4798 ± 0.0468 |
| 0.4977 | 0.0072 ± 0.0033 | 0.1121 ± 0.0023 | 0.6652 ± 0.0364 |

En la figura 3.12 se muestra la sorción del cadmio por NaZ, como una función de la concentración inicial de calcio. De acuerdo con la figura, la curva muestra que la sorción del cadmio disminuye por la presencia del calcio desde un inicio siendo este efecto mas importante a partir de una concentración inicial de 51.54 mg/L de calcio (0.2572 meq Ca/100mL), disminuyendo el intercambio en un 90%.

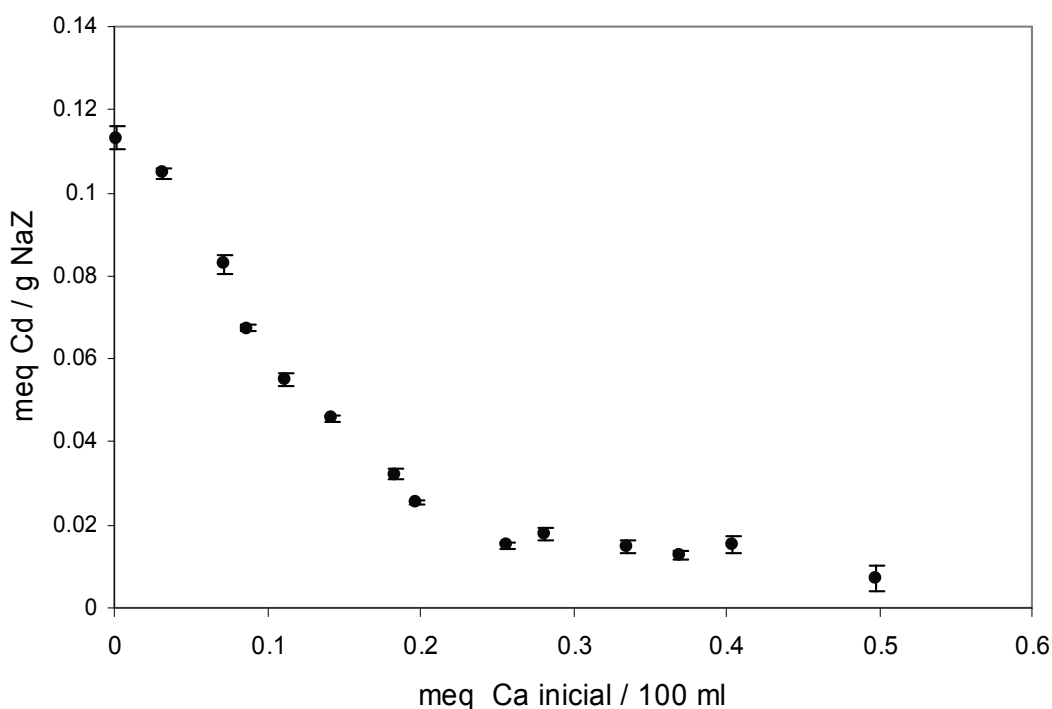


Figura 3.12. Sorción de Cd^{2+} por la NaZ como una función de la concentración inicial de calcio en la solución.

En la figura 3.13 se muestra la concentración de calcio en la solución en equilibrio una vez que se ha llevado a cabo el proceso de sorción de Cd^{2+} por NaZ como una función de la concentración inicial del calcio. Se observa que la concentración de calcio en la solución remanente, es directamente proporcional a la concentración inicial de calcio en la solución, lo cual indica que el Ca^{2+} no compite con el Cd^{2+} por los sitios de intercambio de la NaZ, sin embargo existe un ligero aumento de la concentración del Ca^{2+} en la solución, lo que sugiere que el Cd^{2+} logra desplazar al Ca^{2+} de la NaZ, ya que se debe mencionar que aun cuando la zeolita natural se acondicionó con una sal de sodio, para que el ion de intercambio preferentemente fuera el Na^+ , no todos los iones que componen de manera natural la zeolita fueron

intercambiados, es por ello que el Cd^{2+} además de intercambiarse por el Na^+ lo puede hacer también por estos iones Ca^{2+} , que ocupan sitios de intercambio en la red cristalina de la zeolita.

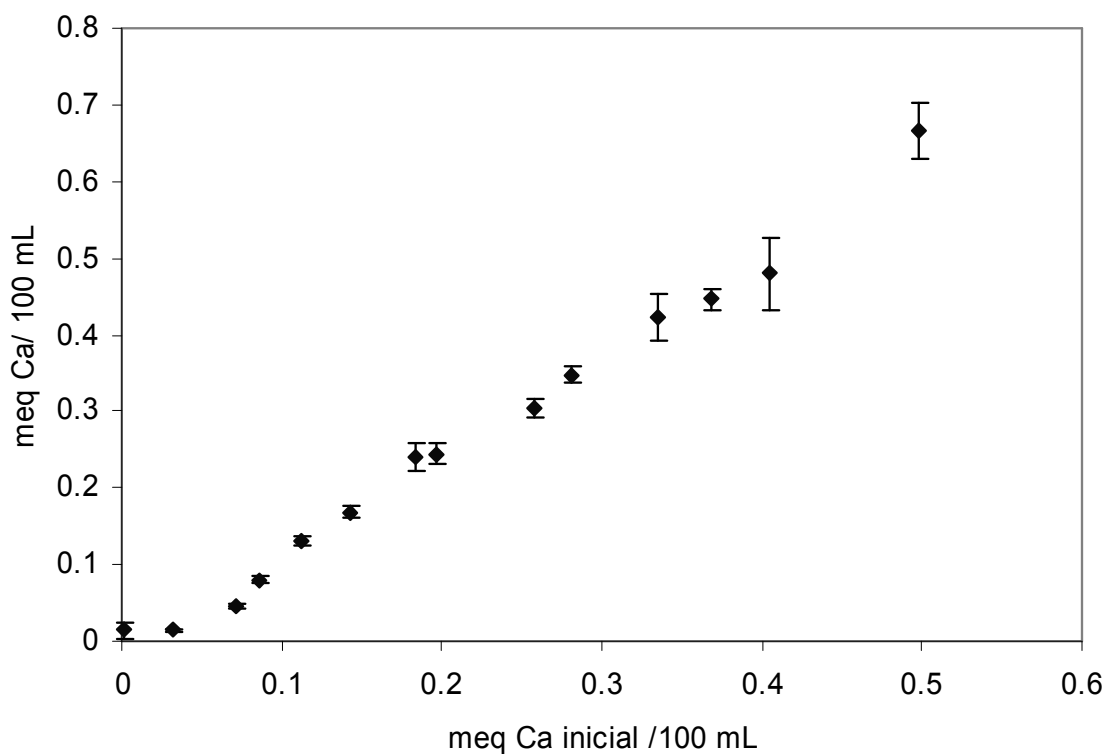


Figura 3.13. Ca^{2+} remanente en la solución acuosa después del proceso de sorción del Cd^{2+} por la NaZ, como una función de la concentración inicial de calcio.

3.5.3. Sorción del Cd^{2+} en presencia de Mg^{2+}

En la tabla 3.8 se muestra la distribución de Cd^{2+} y Mg^{2+} en las diferentes fases, siendo la fase sólida la zeolita natural y la fase líquida las mezclas de soluciones acuosas de magnesio y cadmio. Se observa que al aumentar la concentración inicial de magnesio, la sorción de cadmio por la zeolita disminuye. Por lo tanto, la concentración de cadmio en las soluciones aumenta, así como la de magnesio. La concentración de inicial de cadmio en las soluciones fue de 64.85 mg/L (0.1154 meq/100 mL).

La concentración de magnesio, que se encuentra en el agua de consumo es menor que la del calcio, por lo cual se eligieron concentraciones menores de 350 mg/L (WHO, 2004).

Tabla 3.8. Distribución del cadmio y magnesio en la NaZ y en las soluciones acuosas, después del proceso de sorción, partiendo de una mezcla acuosa de magnesio y cadmio.

| Concentración inicial de Mg ²⁺ (meq/100mL) | Concentración inicial de Cd ²⁺ en solución (meq/100mL) | Concentración de Cd ²⁺ en la NaZ (meq/g) | Concentración de Cd ²⁺ en solución (meq/100mL) | Concentración de Mg ²⁺ en solución (meq/100mL) |
|---|---|---|---|---|
| 0.0315 | 0.1128 | 0.1106 ± 0.0006 | 0.0023 ± 0.0006 | 0.0079 ± 0.0012 |
| 0.1488 | 0.1168 | 0.0959 ± 0.0014 | 0.0209 ± 0.0014 | 0.0869 ± 0.0033 |
| 0.2982 | 0.1147 | 0.0822 ± 0.0019 | 0.0324 ± 0.0019 | 0.2385 ± 0.0068 |
| 0.4461 | 0.1140 | 0.0760 ± 0.0032 | 0.0379 ± 0.0032 | 0.4132 ± 0.0020 |
| 0.5804 | 0.1159 | 0.0752 ± 0.0030 | 0.0407 ± 0.0030 | 0.5804 ± 0.0080 |
| 0.7354 | 0.1151 | 0.0695 ± 0.0018 | 0.0456 ± 0.0018 | 0.6343 ± 0.0086 |
| 0.7463 | 0.1156 | 0.0683 ± 0.0001 | 0.0473 ± 0.0001 | 0.9748 ± 0.0386 |
| 0.8916 | 0.1148 | 0.0631 ± 0.0014 | 0.0517 ± 0.0014 | 1.1600 ± 0.0497 |
| 1.1801 | 0.1180 | 0.0587 ± 0.0014 | 0.0594 ± 0.0014 | 1.5323 ± 0.0472 |
| 1.4478 | 0.1127 | 0.0506 ± 0.0028 | 0.0621 ± 0.0028 | 1.8402 ± 0.0425 |
| 1.7050 | 0.1166 | 0.0513 ± 0.0006 | 0.0653 ± 0.0006 | 2.1981 ± 0.0667 |
| 1.9231 | 0.1176 | 0.0490 ± 0.0005 | 0.0686 ± 0.0005 | 2.3292 ± 0.0743 |

En la figura 3.14 se muestra la sorción del Cd²⁺ por la NaZ, como una función de la concentración inicial de magnesio. De acuerdo con la figura, la curva muestra que el magnesio afecta la remoción del Cd²⁺, a concentraciones iniciales de magnesio menores 0.4 meq/100 mL. Sin embargo tal efecto no es total como en el caso del calcio, aun en concentraciones de magnesio mayores al valor antes mencionado, el Cd²⁺ se sigue intercambiando en la NaZ, disminuyendo el intercambio en un 50 %.

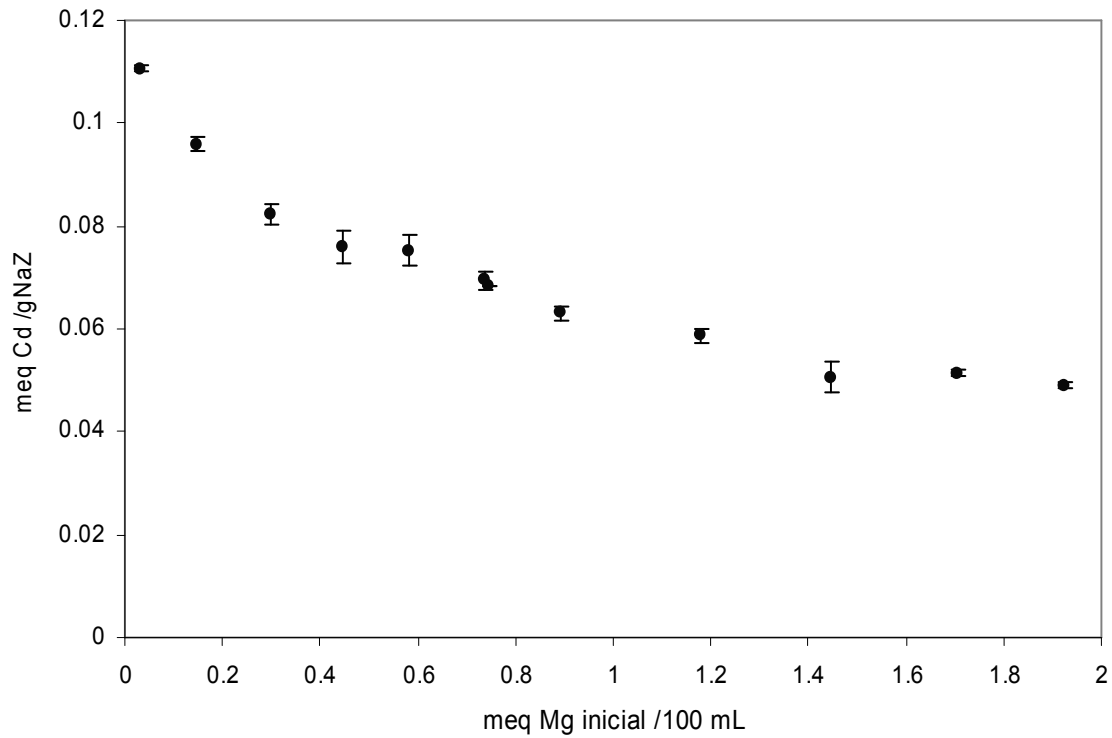


Figura 3.14. Sorción de Cd^{2+} por NaZ como una función de la concentración inicial de magnesio en solución.

En la figura 3.15 se muestra la concentración de magnesio en el equilibrio con la solución como una función de la concentración inicial del magnesio. Se observa que la concentración de magnesio en la solución remanente, aumenta en proporción a la concentración inicial de magnesio en la solución, mostrando un comportamiento similar que el calcio.

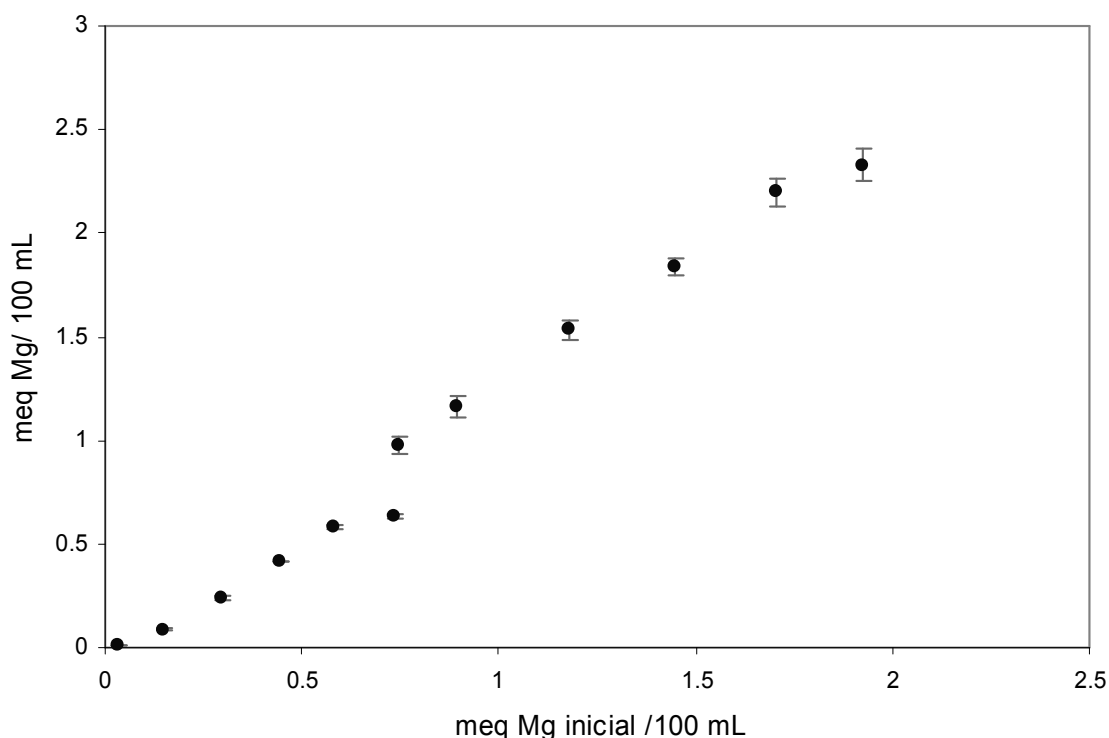


Figura 3.15. Mg^{2+} remanente en la solución acuosa después del proceso de sorción del Cd^{2+} por la NaZ, como una función de la concentración inicial de magnesio.

3.5.4. Sorción de Cd^{2+} en presencia de NH_4^+

En la tabla 3.9 se muestra la distribución de Cd^{2+} y NH_4^+ en las diferentes fases, siendo la fase sólida la zeolita natural y la fase líquida las mezclas de soluciones acuosas de amonio y cadmio. En la tabla observa que al aumentar la concentración inicial de amonio, la sorción de cadmio por la zeolita disminuye en menor cantidad en comparación con los casos anteriores. Sin embargo, la concentración de cadmio en las soluciones aumenta al igual que el amonio. La concentración de inicial de cadmio en las soluciones fue de 49.34 mg/L (0.0878 meq/100mL).

El intervalo de concentración de amonio que se eligió fue de 0 a 35 mg/L, considerando como valor máximo 50 mg/L, con base a la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2004).

Tabla 3.9. Distribución del cadmio y amonio en la NaZ y en las soluciones acuosas después del proceso de sorción, partiendo de una mezcla acuosa de amonio y cadmio.

| Concentración inicial de NH_4^+ (meq/100mL) | Concentración de Cd^{2+} en la solución (meq/100mL) | Concentración de Cd^{2+} en la zeolita (meq/g NaZ) | Concentración de NH_4^+ en la solución (meq100ml) |
|--|--|---|--|
| 0.0031 | 0.0039 ± 0.0006 | 0.0862 ± 0.0006 | 0.0008 ± 0.0003 |
| 0.0173 | 0.0028 ± 0.0013 | 0.0861 ± 0.0013 | 0.0011 ± 0.0005 |
| 0.0270 | 0.0019 ± 0.0009 | 0.0905 ± 0.0009 | 0.0011 ± 0.0001 |
| 0.0372 | 0.0024 ± 0.0010 | 0.0894 ± 0.0010 | 0.0015 ± 0.0001 |
| 0.0584 | 0.0048 ± 0.0072 | 0.0829 ± 0.0007 | 0.0021 ± 0.0001 |
| 0.0863 | 0.0066 ± 0.0031 | 0.0780 ± 0.0031 | 0.0029 ± 0.0005 |
| 0.1125 | 0.0085 ± 0.0009 | 0.0765 ± 0.0009 | 0.0053 ± 0.0006 |
| 0.1414 | 0.0133 ± 0.0010 | 0.0754 ± 0.0010 | 0.0074 ± 0.0001 |
| 0.1706 | 0.0146 ± 0.0013 | 0.0687 ± 0.0013 | 0.0104 ± 0.0006 |
| 0.1988 | 0.0218 ± 0.0013 | 0.0655 ± 0.0013 | 0.0147 ± 0.0005 |
| 0.2239 | 0.0229 ± 0.0004 | 0.0651 ± 0.0004 | 0.0184 ± 0.0005 |
| 0.2546 | 0.0255 ± 0.0006 | 0.0601 ± 0.0006 | 0.0245 ± 0.0010 |

En la figura 3.16 se muestra la sorción del cadmio por la NaZ, como una función de la concentración inicial de amonio. De acuerdo con la figura se aprecia que no hay una interferencia notable de este ion, dentro del proceso de sorción del Cd^{2+} por el material zeolítico. Este comportamiento es similar al encontrado para sodio, disminuyendo el intercambio en un 30%.

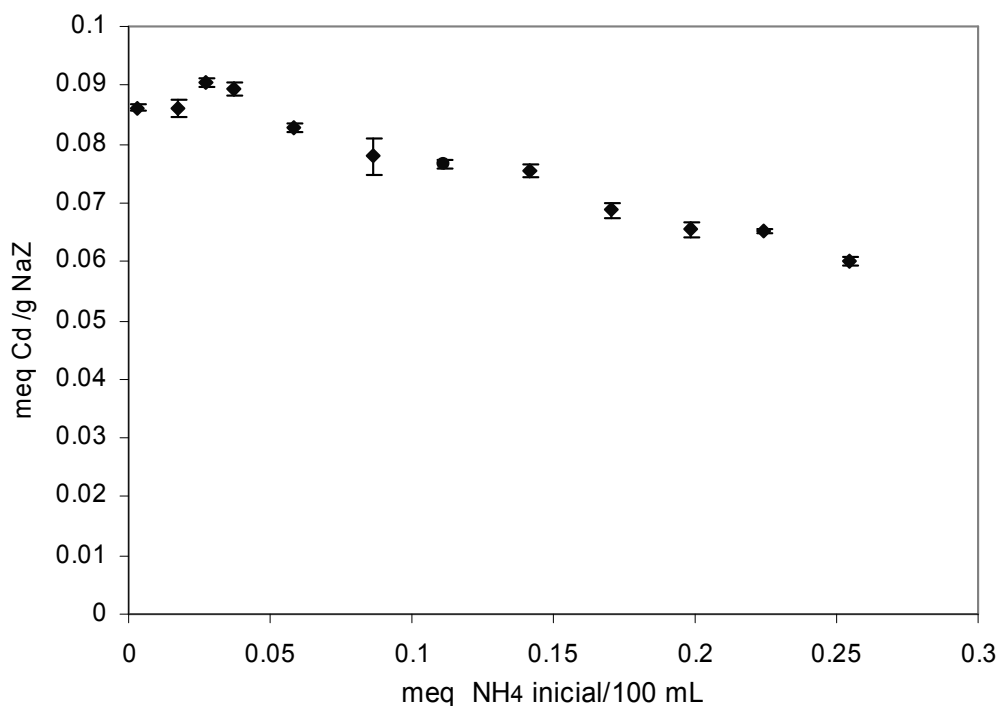


Figura 3.16. Sorción del Cd^{2+} por la NaZ como una función de la concentración inicial de amonio en solución.

En la figura 3.17 se muestra la concentración de amonio en la solución en el equilibrio como una función de la concentración inicial de amonio. Se puede apreciar, que la concentración de amonio en la solución remanente disminuye, en comparación con la concentración inicial en la solución, debido a que el NH_4^+ se intercambia con el Na^+ de la zeolita, al igual que el Cd^{2+} . Cabe mencionar que la NaZ intercambia 0.230 meq de amonio bajo las condiciones experimentales del presente trabajo.

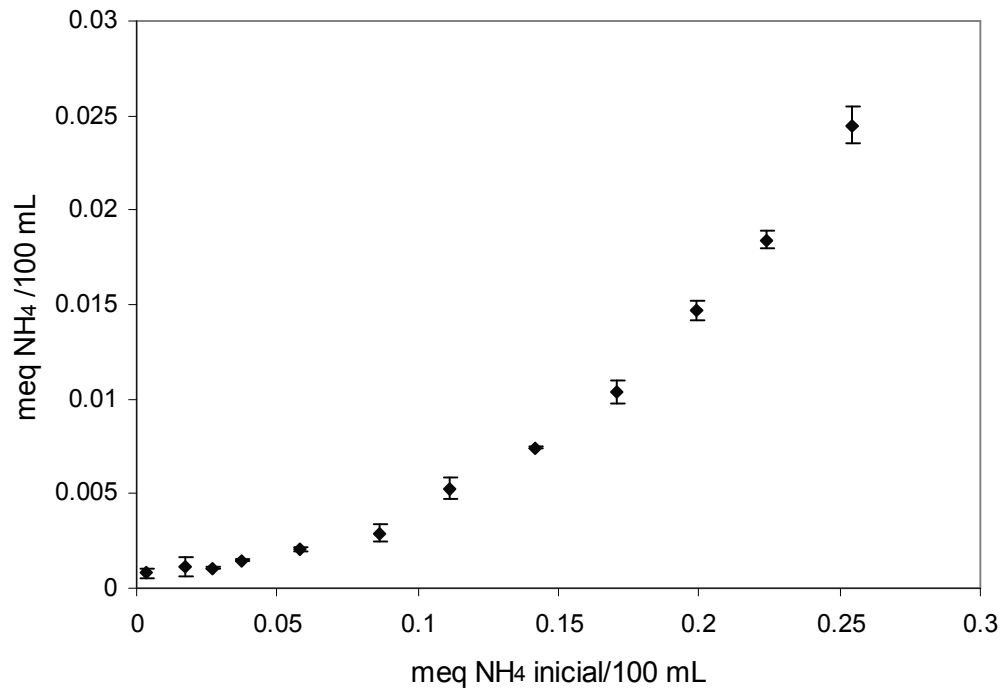


Figura 3.17. NH_4^+ remanente en la solución acuosa después del proceso de sorción del Cd^{2+} por la NaZ, como una función de la concentración inicial de amonio.

CONCLUSIONES

La sorción del cadmio por la zeolita natural previamente acondicionada con sodio, no depende del pH de la solución, considerando un intervalo entre 4 y 6.

El modelo de pseudo-segundo orden describe el comportamiento de la cinética del proceso de sorción de cadmio por el material zeolítico y el modelo de Langmuir-Freundlich describe la isoterma de adsorción.

Se lleva a cabo un mecanismo de intercambio iónico entre las especies químicas de cadmio presentes en la solución con las especies químicas ubicadas en los sitios de intercambio de la zeolita.

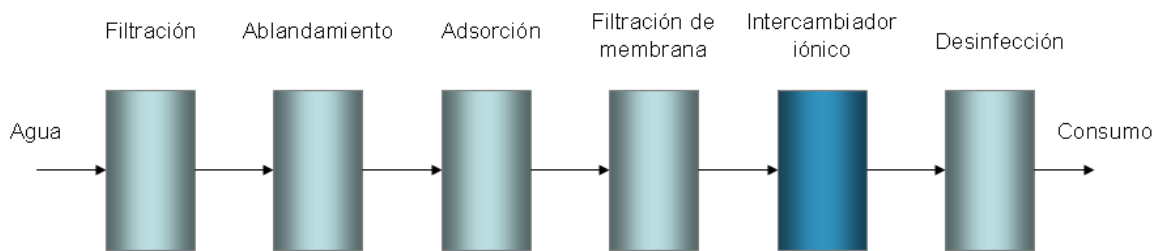
El calcio componente de una mezcla acuosa interfiere de manera importante sobre la sorción de cadmio por la zeolita natural, previamente acondicionada con sodio. Este no es el caso, cuando se parten de mezclas Na/Cd, Mg/Cd o NH₄/Cd.

RECOMENDACIONES

Se requiere de experimentación en columna, para determinar las condiciones óptimas en el desarrollo de intercambiadores iónicos para la remoción de cadmio y ver la viabilidad de la aplicación industrial en procesos.

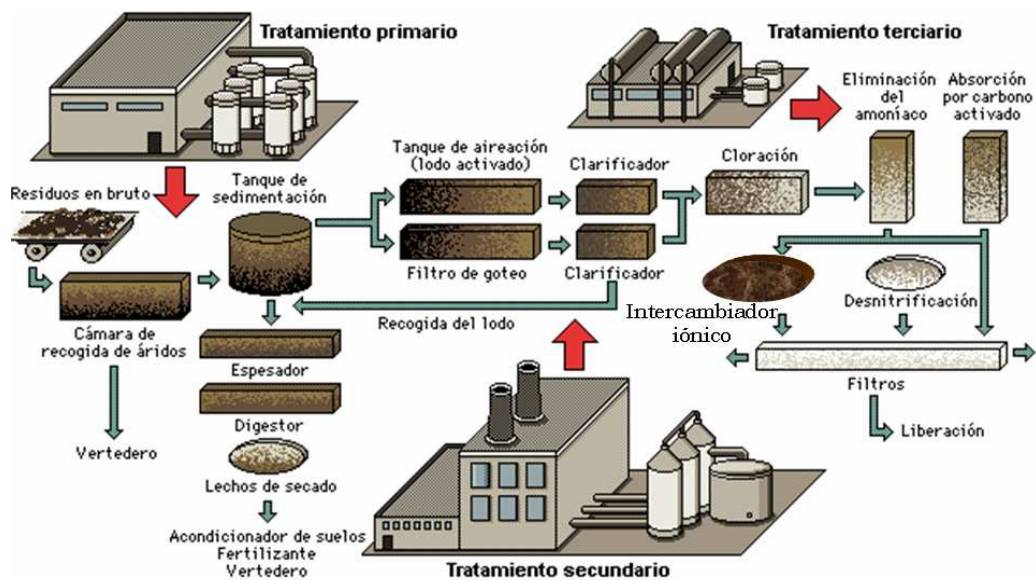
APLICACIÓN

La clinoptilolita de Chihuahua, tiene aplicaciones ambientales, por lo que puede ser utilizada en el desarrollo de intercambiadores iónicos para la separación de metales pesados, como el cadmio, por el cual tiene una gran afinidad y la extracción de amonio para emplearlos en la potabilización de agua.



Tratamiento de agua potable (Lenntech, 2007)

También puede ser empleada en el tratamiento de aguas residuales en sitios industriales o de disposición de residuos, para evitar la liberación de contaminantes al ambiente.



Tratamiento de aguas residuales (Fiscanet, 2007)

La zeolita ofrece un funcionamiento superior a los filtros de arena y carbón, con una calidad más pura y mayores tasas de rendimiento sin necesidad de altos requisitos de mantenimiento.

FUENTES CONSULTADAS

- Babel, S., Kurniawan T. A. 2003. "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review". *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 97. p. 219-243.
- Bitton, G. 1998. *Formula handbook for environmental Engineers and scientists*. Wiley-interscience. USA. p. 112-114.
- Bosch P., Schifter I. 1995. *La zeolita una piedra que hierve*. Fondo de cultura económica. Segunda Edición. México.
- Cheung, C. W., Porter, J. F., Mc Kay, G. 2001. "Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char". *Water Research*. Vol. 35, p. 605-612.
- Clarke, C. 1980. "Zeolites: Take off for the tuff guys". *Industrial Minerals*. p. 21-32.
- Contaminación por metales (CPM). Disponible en web: <http://www.sagan-gea.org/hojared-AGUA/paginas/15agua.html>. Consultado 2 de Mayo 2007.
- Cortés, R., Martínez, V., Solache, M., García, I. 2004. "Evaluation of Natural and Surfactant-Modified Zeolitas in the Removal of Cadmium from Aqueous Solutions". *Sci. Technol. Sep*. Vol. 39. p. 2711-2730.
- Cox, P.A., 1991. "The Elements – Their origin, abundance and distribution". Oxford, Oxford University Press.
- Curi, A., Wilmer J. V., Hernani M, Lima y Wilson T. Sousa. 2006. "Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros". *Medio Ambiente*. Vol. 17. p. 111-118.

Davis, T. A., Volesky B., Mucci A. 2003. "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae". Water Research. Vol. 37, p. 4311-4330.

Environmental Protection Agency (EPA). Estándares del Reglamento Nacional Primario de Agua Potable. Drinking Water Contaminants.
Disponible en web: <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html>.
Consultado 22 de Agosto 2007.

Environmental Protection Agency (EPA) Estándares del Reglamento Nacional Primario de Agua Potable. U.S. Ground Water & Drinking Water.
Disponible en web: <http://www.epa.gov/OGWDW/agua/estandares.html>.
Consultado 21 de Agosto 2007.

Fiol, N., Villaescusa I. 2001. Adsorció de Cu(II) i Pb(II) de dissolucions aquoses ambresiduos de pinyol de oliva. Universidad de Gerona. Departamento de Ingeniería Química Agraria y Tecnología Agroalimentaria. Tesina.

Fisicanet. Tratamientos de aguas efluentes. Disponible en web:
<http://www.fisicanet.com.ar/quimica/aguas/ap1/aguas02.gif>. Consultado 30 de Agosto 2007.

García, M. J. 2002. "Materiales Zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones". Informe interno Departamento de química inorgánica. Universidad de Alicante. España.

Gregg, S. J. y K.S.W. Sing. 1967. "Adsorption, Surface Area and Porosity". Academic Press. England.

Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., Mc Kay, G. 2001. "Removal of lead (II) from effluents by sorption of peal using second-order kinetics". Sep. Sci. Technol. Vol. 36. p. 241-261.

Ho, Y.S., Mc Kay, G. 1999. "Pseudo-Second order model for sorption processes".
Process Biochem. Vol. 34. p. 461-465.

International Zeolite Association (IZA). Disponible en web:
<http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/iza-sc/ft.xsl>. Consultado 30 de Agosto 2007.

Jiménez, M. J. (2005). Caracterización de materiales zeolíticos mexicanos. Tesis de licenciatura. UAEM.

Juang, R.S., Chen, M. L. 1997. "Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins." Ind. Eng. Chem. Res. 36, p. 813-820.

Lankford P. W., Eckenfelder W. W. 1992. "Toxicity Reduction in Industrial Effluents".
Ed. Van Nostrand Reinhold. New York. p.18-34.

Leyva, R., Berber, M., Mendoza, J., Aragón, A. (2004) "Intercambio iónico de Pb(II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificado por intercambio catiónico". Rev. Soc. Quím. Vol. 48. p. 130-136.

Lenntech. Producción del proceso del agua. Disponible en web:
<http://www.lenntech.com/espanol/produccion-de-proceso-del-agua.htm>
Consultado 30 de Agosto 2007.

Llanes, M. M., Olgún, M. T., Solache, M. J. 2006. "Lead sorption by a mexican, clinoptilolite-rich tuff". Environmental Science and Pollution Research. p. 7.

Low K. S., Lee C. K., Liew S. C. 2000. "Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain". Proces Biochemistry. Vol. 36. p. 59-64.

Mathialagan, T.; Viraraghavan, T. 2003. "Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite". *Sci Technol. Sep.* Vol. 38. p.57-76.

Mineral Commodity Summaries (MCS). U.S. Geological Survey Y U.S. Department of the Interior.

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cadmium/cadmimcs04.pdf>

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2004/mcs2004.pdf>. Enero, 2004.

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cadmium/cadmimcs07.pdf>.

Enero, 2007.

NOM-127-SSA1-1994 Modificación 2000. Establece los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Publicado por el Diario Oficial de la Federación. México DF. 20 de Octubre 2000.

Patterson, J. W. 1991. "Industrial Wastewater Treatment Technology. Stoneham". Butterworth Publishers. p. 37-49.

Plata, J. C. 2006. En riesgo toda el agua nacional por la alta contaminación.

Disponible en web: <http://www.uv.mx/universo/226/central/central.htm>

Puigdomenech, I. 1999. Program MEDUSA (make Equilibrium diagrams using sophisticated algorithms).

Disponible en web: <Http://www.kemi.kth.se/medusa/index.html>

Sarmiento, D., Estupiñan, A., Belalcázar, A. 1998. "Remoción de cobre y níquel por intercambio catiónico con una zeolita natural. *Revista Colombiana de Química.* Vol. 27. p. 10.

Sing, K.S.W, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L, Moscou, R.A. Pierotti, J Rouquerol y T. Siemieniowska. 1985. "Reporting Physisorption for gas/solid system". *Pure Appl. Chemm.* Vol. 57 (4) 603-619.

Slejko, F. 1985. "A step-step approach to process evaluation and application". Adsorption Technology. Marcel-Decker Inc. USA.

Swiderska-Broz, M. 1999. "Removal of nitrate and ammonium ions from water by ion exchange". Environmental Protection Engineering. Vol. 25. p 115-121

Tsitsishvili, G. V. 1992. "Natural Zeolitas". Inglaterra: Hellis Horwood.

World Health Organization (WHO). Guidelines for Drinking-Water Quality. Tercera Edición. Vol. 1. Geneva. 2004.

Wright, J. 2003. Environmental Chemistry. Primera edición. Roul Ledge.