



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES

CARACTERIZACIÓN DE UNA CHABASITA NATURAL
SONORENSE Y EVALUACIÓN DE SU POTENCIAL PARA
UTILIZARSE EN LA REMOCIÓN DE METALES EN AGUA

TESIS

Presentada como requisito parcial para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Por:

JUANA ALVARADO IBARRA

Hermosillo, Sonora

Junio de 2014

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

VOTOS APROBATORIOS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de doctorado de JUANA ALVARADO IBARRA han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.

Dra. Mérida Sotelo Lerma
Presidente

Dra. Rosa Elena Navarro Gautrin
Secretario

Dra. Diana María Meza Figueroa
Vocal

Dr. Raúl Pérez Salas
Vocal

Dra. Ana Marisela Maubert Franco
Vocal Externo

Dr. Francisco Abraham Paz Moreno
Suplente

Para mi amado esposo Adolfo y mi hijo Jesús Antonio.

AGRADECIMIENTOS

Es sorprendente llegar a este episodio, el de agradecer, pues aunque este escrito es personal, estoy plenamente convencida de que son muchas las personas que conforman una parte o un todo de este escrito.

Primero, quiero agradecer a quienes me formaron en lo que soy, mis padres, María Ibarra Hernández, a quien en mis momentos de flaqueza y en mis necesidades de salud siempre está ahí, cumpliendo como sólo las mamás lo hacen, apoyándome en TODO, gracias mami. Asimismo, este escrito lo dejo como homenaje póstumo a mi padre, Adalberto Alvarado Hernández (†), a quién el Señor llamó ante su presencia, *Requiescat in pace* amado padre.

Gracias a mi hermana Martha y a mis hermanos Miguel, Martín, Luis y Javier y por supuesto a sus respectivas familias, quienes a pesar de la distancia siempre están en mi mente y en mi corazón.

Por otro lado, quiero decir que aunque ya han pasado bastantes años, aún recuerdo el momento en que llegue al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, en busca de encontrar a alguien con quien compartir mi locura de estudiar las zeolitas y sus bondades. En este trayecto coincidí con la Dra. Judith Tánori, quien en ese entonces era la coordinadora del posgrado en Ciencia de Materiales y fue ella quien me recibió y me orientó en los trámites a seguir para poder estudiar, gracias doctora.

A quien más, sino a la Dra. Mérida Sotelo, quien inició conmigo el viaje en el laboratorio, me tuvo confianza y además fue la directora de esta investigación, gracias Dra. Sotelo por tantos años de compartir conmigo un espacio en su laboratorio y un sueño.

A todos los miembros del comité tutorial, por sus aportes y comentarios para hacer de éste un mejor trabajo. Comenzando por las damas a quienes estimo y agradezco de forma especial su empuje y confianza, gracias a las doctoras Dra. Diana Meza Figueroa, Dra. Marisela Maubert Franco y Dra. Rosa Elena Navarro Gautrin; continuando con los caballeros, a los doctores Dr. Francisco Abraham Paz Moreno y Dr. Raúl Pérez Salas, por sus atinados comentarios.

Agradezco a todos los académicos de la Universidad de Sonora quienes de alguna forma colaboraron para complementar el presente documento y porque en las instalaciones del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales desarrollé la presente tesis, asimismo aprovecho para decirles gracias a todos los profesores que participaron en mi formación académica.

No hubiera sido posible tener la muestra de zeolita sin la travesía a Divisaderos, Sonora, encabezada por el maestro Leonel Servín. Los diversos análisis (DRX, MEB, ICP, EAA) fueron realizados por amigos y compañeros a quienes agradezco su apoyo, de la Universidad de Sonora, M.C Abraham Mendoza Córdova, Dra. Silvia Burruel, Dr. Guillermo Munive y a los investigadores del CNYN-UNAM, Dra. Amelia Olivas, maestro Erick Aquino e ingeniero Israel Gradilla, a todos ustedes, gracias.

Ya que el espacio es insuficiente para enumerar la cantidad de referencias bibliográficas que Arcelia Fierro me ayudó a conseguir, simplemente diré, gracias Arcelia, por tu compromiso, entrega y apoyo incondicional.

A mis amigos de laboratorio, a los presentes y a los ausentes, con quienes compartí divertidos, emocionantes y angustiantes momentos, así como también compartimos y disfrutamos de pizzas, galletas y hamburguesas, a ustedes Cristina, Omar, Dalia, Jorge y Raquel, gracias por su cariño y amistad.

No quiero ni omitir ni olvidar mi agradecimiento al pueblo de México, quien por cuatro años financió mis estudios a través del disfrute de la beca escolar 153854 otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Espero con este proyecto aportar al conocimiento científico y compensar el esfuerzo económico.

Ya que este trabajo es en realidad un poco de todos con los que he compartido un rato de labor, a mis amigos y compañeros, a todos los que me han ayudado, me han dado un consejo o me brindan su amistad, a todos muchas gracias.

Finalmente, si con alguien me siento en deuda y a la vez agradecida y acompañada es de mi familia, ellos siempre están ahí, en los buenos y en los malos momentos. Ellos creen en mí y me dan su tiempo y apoyo incondicional. Quizá ya se los he dicho, aun así no dejaré pasar esta oportunidad. Gracias Adolfo y Jesús Antonio, porque nunca es demasiado el agradecimiento a quien no te abandonó en tus peores momentos. Los amo.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vii
NOTACIONES	viii
ABREVIATURAS	ix
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivo general	5
2.2 Objetivos particulares	5
3. ANTECEDENTES	6
3.1 Zeolitas naturales	6
3.1.1 Historia	6
3.1.2 Estructura, formación y definición	7
3.1.3 Propiedades fisicoquímicas	12
3.1.4 Aplicaciones	17
3.2 Chabasita y su uso medioambiental	18
3.2.1 Estructura	18
3.2.2 Intercambio iónico (I.I)	21
3.2.3 Composición química	22
3.2.4 Aplicación medioambiental	23

4. MATERIALES Y MÉTODOS	28
4.1 Obtención de muestra	28
4.2 Preparación de la muestra	31
4.3 Métodos instrumentales de análisis físico-químicos	32
4.3.1 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	32
4.3.2 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	34
4.3.3 Análisis Térmico Gravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (ATG/ATD)	36
4.3.4 Análisis texturales y de superficie por Brunauer, Emmet y Teller/ Barret, Joyner y Halenda (BET/BJH)	37
4.3.5 Análisis químicos por Espectrometría de Emisión Óptica acoplada Inductivamente a Plasma/ Espectrometría de Masas acoplada Inductivamente a Plasma (ICP-OES/ICP-MS)	39
4.4 Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	40
4.5 Experimentos en reactores	42
4.5.1 Preparación de soluciones de estudio	43
4.5.2 Cinéticas de remoción	44
4.5.3 Isotermas de adsorción	46
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
5.1 Caracterización física y química de la CHA-SON	51
5.1.1 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	51
5.1.2 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	56
5.1.3 Análisis Térmico Gravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (ATG/ATD)	62
5.1.4 Análisis texturales y de superficie por los métodos de Brunauer, Emmet y Teller/ Barret, Joyner y Halenda (BET/BJH)	64
5.1.5 Análisis químicos por Espectrometría de Emisión Óptica acoplada Inductivamente a Plasma/ Espectrometría de Masas acoplada Inductivamente a Plasma (ICP-OES/ICP-MS)	70
5.1.6 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	72

5.2 Experimentos en reactores	73
5.2.1 Cinéticas de remoción	73
5.2.2 Isotermas de adsorción	88
6. CONCLUSIONES	93
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	94
REFERENCIAS	95
ANEXOS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la formación de la estructura porosa de las zeolitas	8
Figura 2. Unidades Secundarias de Construcción (SBU) de zeolitas	9
Figura 3. Esquema de construcción de la estructura de la chabasita, formada a partir de las PBU (unidades TO_4), SBU y finalmente la estructura completa	10
Figura 4. Ejemplos de microporos de las zeolitas de acuerdo a la unión de tetraedros	14
Figura 5. Canales de CHA vistos a lo largo de $\langle 010 \rangle$ y a lo largo de $\langle 111 \rangle$	19
Figura 6. Representación estructural de la zeolita CHA con una distribución tetraédrica generadora de canales en la que se indican las cuatro posiciones catiónicas	21
Figura 7. Esquema composicional de cationes divalentes y monovalentes de la chabasita	22
Figura 8. Esquema Na-Ca-K de las series de chabasita	23
Figura 9. Ubicación de los yacimientos de zeolita conocidos en Sonora	29
Figura 10. Zona de extracción del mineral objeto de estudio	30
Figura 11. Detalle del mineral extraído de la cantera	31
Figura 12. Esquema de los efectos que se presentan cuando un haz de electrones atraviesa una muestra	35
Figura 13. Difractograma de la zeolita MXZ	52
Figura 14. Referencia de CHA: JCPDS 34-0137	52
Figura 15. DRX de MXZ comparativo, sin tratamiento térmico y después del tratamiento a 400 °C, 600 °C y 800 °C	55
Figura 16. Proceso de migración catiónico a alta temperatura en una chabasita natural	56
Figura 17. Imagen MEB de MXZ, aumento 3500X	57
Figura 18. Espectro de energía dispersiva de electrones de MXZ	58
Figura 19. Espectro de energía dispersiva de electrones de MXZNa	59

Figura 20. Espectro de energía dispersiva de electrones de MXZNH	59
Figura 21. Curva de análisis ATG y ATD de MXZ	63
Figura 22. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K en la zeolita natural y las muestras modificadas	66
Figura 23. Distribución de tamaño de poro por medio del método BJH	69
Figura 24. Cinética de remoción de plomo por intercambio iónico con MXZ, MXZNa y MXZNH	74
Figura 25. Cinética de remoción de cadmio por intercambio iónico con MXZ, MXZNa y MXZNH	75
Figura 26. Cinética de remoción de cobre por intercambio iónico con MXZ, MXZNa y MXZNH	76
Figura 27. Porcentaje de remoción de ión plomo, cadmio y cobre en MXZ, MXZNa y MXZNH	77
Figura 28. Análisis EDX de la fase sólida de la muestra MXZ intercambiada con plomo en concentración de 1000 mgL ⁻¹ con tiempo de contacto de 24 h	80
Figura 29. Análisis EDX de la fase sólida de la muestra MXZ intercambiada con cadmio en concentración de 1000 mgL ⁻¹ con tiempo de contacto de 24 h	80
Figura 30. Análisis EDX de la fase sólida de la muestra MXZ intercambiada con cobre en concentración de 1000 mgL ⁻¹ con tiempo de contacto de 24 h	81
Figura 31. Capacidad de sorción de plomo como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZ	83
Figura 32. Capacidad de sorción de cadmio como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZ	83
Figura 33. Capacidad de sorción de cobre como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZ	84
Figura 34. Capacidad de sorción de plomo como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNa	84

Figura 35. Capacidad de sorción de cadmio como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNa	85
Figura 36. Capacidad de sorción de cobre como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNa	85
Figura 37. Capacidad de sorción de plomo como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNH	86
Figura 38. Capacidad de sorción de cadmio como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNH	86
Figura 39. Capacidad de sorción de cobre como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNH	87
Figura 40. Curvas de ruptura a diferentes concentraciones (mgL^{-1}) de plomo en la muestra MXZ	88
Figura 41. Isoterma de adsorción, ajustada por regresión lineal al modelo de Langmuir, aplicada a la relación en equilibrio en MXZ	90
Figura 42. Isoterma de adsorción, ajustada por regresión lineal al modelo de Freundlich, aplicada a la relación en equilibrio en MXZ	91

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características generales de las zeolitas	13
Tabla 2. Límites máximos permisibles de concentración de metales en agua	24
Tabla 3. Picos representativos de la referencia JCPDS 34-0137	53
Tabla 4. Composición por EDX de las muestras MXZ, MXZNa y MXZNH	60
Tabla 5. Áreas específicas y volumen de poro	67
Tabla 6. Composición química de MXZ por ICP-OES y ICP-MS	71
Tabla 7. Capacidad de intercambio catiónico teórica y calculada	72
Tabla 8. Radio iónico del Pb, Cd y Cu; elementos en estudios de cinética de remoción	78
Tabla 9. Intercambio Iónico al contacto por 24 h de MXZ con los iones metálicos Pb, Cd y Cu, en solución simple	81
Tabla 10. Correlación de datos experimentales de las isothermas	89
Tabla 11. Constantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich por regresión lineal en el intercambio de Pb con MXZ	91

NOTACIONES

Å	Angstrom
a_L	Constante de Langmuir, energía de enlace
a_s	área específica del adsorbente, cm^2/g
C_e	Concentración en el equilibrio del soluto, mg/g
C_f	Concentración final en la solución, mgL^{-1}
C_o	Concentración de inicio en la fase líquida, mgL^{-1}
C1-C4	Posiciones catiónicas
D	Diámetro de poro
F_d	Factor de dilución
h	Hidrofilia
K	Temperatura, Kelvin
K_f	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
m	Masa
M	Molaridad
meq	Mili equivalentes
Me^{2+}	Ión metálico (Pb o Cd o Cu)
1/n	Constante del sistema
nm	Nanómetro
pm	Picometro
ppm	Partes por millón
ppt	Partes por trillón
q_e	Concentración de soluto en equilibrio
TO_4	Tetraedros de silicio o aluminio
V	Volumen (L)

ABREVIATURAS

ATD	Análisis Térmico Diferencial
ATG	Análisis Térmico Gravimétrico
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barret-Joyner-Halenda
CHA-SON	Chabasita sonorense
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
CICT	Capacidad de Intercambio Catiónico Teórico
DIPM	Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales
DRX	Difracción de Rayos X
EAA	Espectrometría de Absorción Atómica
EDX	Energía Dispersiva de Rayos X
EPA	Environmental Protection Agency
HEU	Heulandita
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción, por sus siglas en inglés.
ICP MS	Espectrometría de Masas acoplada Inductivamente a Plasma, por sus siglas en inglés.
ICP OES	Espectrometría de Emisión Óptica acoplada inductivamente a Plasma, por sus siglas en inglés.
II	Intercambio Iónico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	The International Zeolite Association
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MXZ	Muestra de zeolita sonorense sin modificar
MXZNa	Muestra de zeolita sonorense modificada con hidróxido de sodio
MXZNH	Muestra de zeolita sonorense modificada con nitrato de amonio

NOM	Norma Oficial Mexicana
PBU	Primary Building Units
PQM	Productos Químicos Monterrey
QZ	Cuarzo
SBU	Secondary Building Units
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
Si/Al	Relación silicio/aluminio
STP	Condiciones estándar de temperatura y presión, por sus siglas en inglés
UNISON	Universidad de Sonora
u.a	Unidades arbitrarias

RESUMEN

En esta tesis se estudió a una zeolita mexicana, tanto en su caracterización como en su uso para remover metales pesados en agua.

Para llevar a cabo lo anterior, se utilizó una roca zeolítica tipo chabasita proveniente de un yacimiento ubicado en el municipio de Divisaderos, Estado de Sonora, México. Se molió, se tamizó y se caracterizó mediante diferentes técnicas.

Posteriormente, se evaluó a la zeolita en su forma homoiónica, por lo que se modificó la superficie externa con NaOH y NH_4NO_3 . Obteniendo tres diferentes muestras, identificadas como MXZ, para la forma natural; MXZNa, para la muestra modificada con NaOH y MXZNH, para la muestra modificada con NH_4NO_3 . Se realizaron experimentos en lote para llevar a cabo la remoción de iones plomo, cadmio y cobre en las tres muestras, las cuales presentaron diferentes eficiencias de remoción, destaca que la muestra MXZ demostró tener los cationes de intercambio (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+) suficientes para la remoción del ión plomo, pues reportó una eficiencia de 90% desde los primeros 10 minutos de contacto con una solución en concentración de 1000 mg de plomo/L. Mientras que las eficiencias en tiempos y concentraciones similares para cadmio y cobre fueron de 30% y 20%, respectivamente.

Por lo anterior, se decidió realizar las cinéticas de adsorción para el ión plomo con la muestra MXZ utilizando 8 diferentes concentraciones (100, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 y 2500 mg plomo/L). Los resultados experimentales de las curvas de ruptura se ajustaron a los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich con el propósito de identificar los mecanismos dominantes en el equilibrio del sistema en estudio. Se evidencia que los resultados obtenidos ajustan en ambos modelos, obteniendo buenas constantes de regresión lineal, siendo $R^2 = 0.94$ para el modelo de Langmuir y $R^2 = 0.92$ para el modelo de Freundlich; atribuyendo el ajuste en los dos modelos por la heterogeneidad del material.

Con los resultados obtenidos se logró proponer la fórmula molecular $\text{Na}_{0.302}\text{K}_{0.138}\text{Ca}_{0.358}\text{Mg}_{0.544}\text{Ti}_{0.024}\text{Sr}_{0.007}\text{Ba}_{0.007}\text{Fe}_{0.243}[\text{Al}_{1.979}\text{Si}_{6.086}\text{O}_{24}] \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$ para la muestra en estudio; se identificaron las fases cristalinas, destacando la presencia de la

zeolita tipo chabasita, se demostró lo innecesario de modificar la zeolita para remover iones plomo en solución acuosa y se obtuvo que la chabasita sonoreense tiene alta estabilidad térmica ($>600^{\circ}\text{C}$).

Por lo anterior, se concluyó que la chabasita sonoreense puede usarse en el campo medioambiental tanto para la remoción de metales pesados en agua como en el área de catálisis, esta última por la alta estabilidad térmica que presenta.

Finalmente, el actual estudio realizado con una chabasita sonoreense relativamente poco estudiada y con un enfoque en el uso de la remediación a la contaminación ambiental, puede ser de gran importancia para la región.

ABSTRACT

In this thesis a Mexican zeolite is studied both in its characterization and use to remove heavy metals in water.

To accomplish the above, a rock type zeolite chabazite from a deposit located in the town of Divisaderos, State of Sonora, Mexico was used. It was ground, sifted and characterized by various techniques.

Subsequently, the zeolite was evaluated in its homoionica shape, so that the outer surface with NaOH and NH_4NO_3 was modified. Getting three different samples, identified as MXZ, for naturally; MXZNa to the modified sample with NaOH and MXZNH to the modified sample with NH_4NO_3 . Experiments in batch were made to carry out the removal of lead ions, cadmium and copper in the three samples, which showed different removal efficiencies, stresses that the MXZ sample proved to have the exchangeable cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+) sufficient for the removal of lead ion, as reported an efficiency of 90 % for the first 10 minutes of contact with a solution at a concentration of 1000 mg of lead/L. While times and efficiencies similar concentrations for cadmium and copper were 30 % and 20 % respectively.

Therefore, it was decided to perform the adsorption kinetics for lead ion with the MXZ sample using 8 different concentrations (100, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 and 2500 mg lead/L). The experimental results were fitted to the kinetic mathematical models of Langmuir and Freundlich in order to identify the dominant mechanisms in the balance of the system under study. It is evident that the results fit in both models, obtaining good linear regression constant, being $R^2 = 0.94$ for the Langmuir model and $R^2 = 0.92$ for the model of Freundlich; attributing the adjustment in the two models by the heterogeneity of the material.

With the results achieved propose the molecular formula $\text{Na}_{0.302}\text{K}_{0.138}\text{Ca}_{0.358}\text{Mg}_{0.544}\text{Ti}_{0.024}\text{Sr}_{0.007}\text{Ba}_{0.007}\text{Fe}_{0.243}[\text{Al}_{1.979}\text{Si}_{6.086}\text{O}_{24}]\cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$ for the study sample, the crystalline phases are identified, highlighting the presence of zeolite chabazite,

unnecessary to modify the zeolite for removing lead ions in aqueous solution and shows that the sonorensis chabazite has high thermal stability ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) was demonstrated.

Therefore, it is concluded that the sonorensis chabazite can be used in the environmental field for both the removal of heavy metals in water and in the field of catalysis, the latter having high thermal stability.

Finally, the current study in a relatively unexplored Sonoran chabazite and with a focus on the use of remediation of environmental pollution, can be of great importance for the region.

Capítulo 1

1. INTRODUCCIÓN

Existen alrededor de 50 zeolitas naturales conocidas en todos los grupos (IZA, 2013). En México, existen zeolitas con relativa abundancia y en Sonora se han identificado yacimientos de zeolitas, entre las que se encuentra la zeolita tipo chabasita (Cochemé, et al., 1996). Cada especie de zeolita tiene su propia estructura cristalina y sus propias características físicas y químicas, estos materiales poseen propiedades de intercambio iónico y, por lo tanto, tienen aplicación en procesos de remoción de iones metálicos de aguas contaminadas.

La información de la literatura publicada reveló que existen investigaciones y desarrollos de procesos industriales, ambientales, entre otros, usando zeolitas de diversos depósitos. Sin embargo, existe variación significativa en las características de adsorción y la rigidez estructural de las zeolitas de diversas fuentes. Por otro lado, el uso de las zeolitas puede tener potencialidad para su utilización en el tratamiento de aguas contaminadas, además de ser un medio efectivo, de bajo costo y de fácil mantenimiento. Lo anterior se debe a que las zeolitas tienen una alta afinidad para los iones metálicos, por lo que pueden ser removidos de las aguas por el proceso de intercambio iónico.

Lo que justifica el interés de tratar el agua se debe a que, a pesar de la abundancia del agua, puesto que se sabe cubre tres cuartas partes de la superficie del planeta Tierra, existen varios factores que limitan la cantidad y calidad del agua disponible para consumo humano. Además, se debe recordar que la humanidad depende sólo del 0.6% del agua del planeta (Henry & Heinke, 1999), por lo que se ve la necesidad de su cuidado.

Un abastecimiento de agua adecuado en cantidad y calidad es esencial para la vida. Desde la antigüedad, las civilizaciones reconocieron la importancia del agua, ya que muchas se cimentaron y desarrollaron alrededor de los cuerpos de agua, los cuales eran vitales para las actividades agrícolas y de transporte. Si bien, en ese entonces la disposición

de las aguas de desecho no era importante, hoy en día, la amenaza de la escasez, los altos costos de suministro y los altos costos ambientales, han llevado al establecimiento de normas de control para la calidad del agua, ya sea de desecho, de uso industrial y de servicios o de consumo humano.

Paradójicamente, son las actividades humanas las que influyen de diversas formas en la calidad del agua, adicionando diversos agentes contaminantes físicos, químicos o biológicos, biodegradables y no biodegradables (Guerrero, 2001). Estos agentes tienen su sabida alteración en la estructura y función de los organismos expuestos a la contaminación, que se aprecian como enfermedades, incapacidades o daños irremediables. Dentro de los contaminantes químicos se encuentran los metales pesados que además son clasificados como prioritarios para su control y mitigación por su conocida toxicidad, particularmente en el agua (EPA, 2013).

Por lo anterior, la remoción de contaminantes es indispensable para evitar efectos nocivos sobre los componentes de los ecosistemas, es necesario que el tratamiento de las aguas se realice de forma técnicamente viable y económicamente factible y que además las descargas de agua cumplan con las normas de calidad establecidas por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT).

Es así como surge el interés por esta investigación, aunado al hecho de que la zeolita sonorensis tipo chabasita no ha sido lo suficientemente estudiada y su potencial aplicación en el tratamiento de remoción de metales pesados en agua aún no es conocida.

Por la justificación anterior, se inicia con el establecimiento de los objetivos de esta tesis, los cuales se presentan en el capítulo 2. El objetivo general de la investigación es proponer un proceso de mejora medioambiental al utilizar a la zeolita natural tipo chabasita como un material con potencial para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados (Pb^{2+} , Cd^{2+} y Cu^{2+}), a través de la caracterización fisicoquímica de una zeolita natural obtenida de un yacimiento sonorensis y la evaluación de una relación óptima de zeolita solución con metal.

Para el logro del objetivo planteado, se realizó como primera acción una exhaustiva revisión literaria, misma que se desarrolla en el capítulo 3 del presente escrito. Destaca que hay un gran avance en la investigación para caracterizar las propiedades fisicoquímicas y

de intercambio iónico de las zeolitas (Al-Sewailem, 2007; Barret, et al., 1951; Carland & Aplan, 1995; Bosso & Enzweiler, 2002). Asimismo, ha habido un desarrollo importante de los modelos de difusión en materiales porosos (Hernández, et al., 2005) como las zeolitas. Pero existen contados estudios que hayan enfocado su atención en la chabasita sonoreense (Leyva-Ramos, et al., 2010; Munive, et al., 2010; Mejía-Zamudio, et al., 2009; Cochemé, et al., 1996) y aun éstos no han estudiado a la chabasita y su uso en la remoción de metales pesados en agua.

Esta revisión literaria representó un paso para comprender y caracterizar la remoción de metales con zeolita natural.

Para continuar con la investigación, se planteó la metodología experimental, misma que se presenta en el capítulo 4 y que se enfoca en la remoción de iones plomo, iones cadmio y iones cobre usando chabasita natural sonoreense, que en lo sucesivo del escrito también se identifica, de forma general, como CHA-SON.

La metodología consistió en tres fases:

La primera fase fue para caracterizar las propiedades fisicoquímicas de la zeolita natural denominada CHA-SON, usando diversas técnicas, tales como: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microanálisis Semicuantitativo por sonda de electrones (EDX), Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD), análisis de área específica mediante Brunauer-Emmet-Teller (BET) y análisis de porosidad mediante Barret-Joyner-Halenda (BJH), Espectrometría de Emisión Óptica acoplada Inductivamente a Plasma (ICP-OES, por sus siglas en inglés), Espectrometría de Masas acopladas inductivamente a Plasma (ICP-MS, por sus siglas en inglés) y también se determinó la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).

La segunda fase consistió; primero, en llevar a la CHA-SON a su forma homoiónica, modificando una muestra con hidróxido de sodio (NaOH) y otra con nitrato de amonio (NH_4NO_3); segundo, en estudiar a las 3 muestras (la natural y las dos formas modificadas), para evaluar su eficiencia en la remoción de iones plomo, iones cadmio y iones cobre, usando una sola concentración (1000 mgL^{-1}). Las soluciones se mantuvieron en contacto hasta encontrar el equilibrio, el cual se presentó a los 500 minutos para el ion plomo, a las 50 horas para el ion cadmio y a las 72 horas para el ion cobre. Las eficiencias

de remoción fueron diferentes en las 3 muestras; sin embargo, la muestra natural demostró tener los cationes de intercambio suficientes para la remoción de iones plomo, teniendo una eficiencia de 90% de remoción.

La tercera fase se efectuó con base en el análisis de las características fisicoquímicas de la fase 1 y los resultados de eficiencia de remoción de la fase 2. Por lo anterior, se decidió usar la muestra en su forma natural para obtener las cinéticas de remoción exclusivamente para el ion plomo experimentando con 8 diferentes concentraciones.

En el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos de las tres fases descritas anteriormente. Destaca el aporte que se realiza al caracterizar la zeolita por ICP-OES y ICP-MS, lo que permitió proponer una fórmula para la chabasita en estudio, asimismo se reveló la alta estabilidad térmica de la zeolita natural CHA-SON, misma que supera los 600°C.

En el capítulo 6 se presentan las conclusiones obtenidas por este trabajo de investigación. Destaca que la zeolita en estudio, tal y como se recibe del yacimiento, tiene alto potencial para su uso en el tratamiento de aguas contaminadas con plomo y representa una investigación de interés para la región.

En el capítulo 7 se hace referencia a las perspectivas futuras, mismas que enriquecerán y permitirán dar continuidad a la investigación aquí desarrollada. Lo que representará un avance en la generación del conocimiento.

Asimismo se presenta, en el apartado 8, el listado de fuentes bibliográficas consultadas y referenciadas en el cuerpo del documento.

En el apartado de anexos se encuentra el desarrollo del cálculo de la fórmula molecular propuesta en esta investigación. Así como la relación de los productos obtenidos de esta tesis. Uno de ellos es el artículo publicado con el título “Evaluación de la potencialidad de una chabasita natural mexicana en la remoción de plomo en agua” en la Revista Internacional de Contaminación Ambiental, en el volumen 29(2), páginas 201-210, 2013.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

El capítulo 2 presenta, tanto el objetivo general como los objetivos particulares planteados en este proyecto.

2.1 Objetivo general

Proponer un proceso de mejora medioambiental al utilizar a la zeolita natural tipo chabasita como un material con potencial para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados ($\text{Me}^{2+} = \text{Pb}^{2+}$ o Cd^{2+} o Cu^{2+}).

2.2 Objetivos particulares

2.2.1 Caracterizar por las técnicas DRX, MEB, EDX, ATG/ATD, BET/BJH, ICP-OES y ICP-MS las propiedades físicas y químicas de la zeolita natural denominada CHA-SON, además de la CIC y la CICT.

2.2.2 Determinar la selectividad del intercambio iónico de las muestras de zeolita denominada CHA-SON en su forma natural y en sus formas homoiónica para iones plomo, iones cadmio y iones cobre.

2.2.3 Evaluar la adsorción del sistema óptimo zeolita-ion Me^{2+} en solución acuosa simple.

Capítulo 3

3. ANTECEDENTES

En virtud de que la presente Tesis Doctoral es la primera que se realiza en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora sobre zeolitas naturales, se decidió comenzar con una introducción general sobre este tema. Se describe la historia, estructura, propiedades y aplicaciones más importantes de las zeolitas. Relacionando los temas con los capítulos posteriores.

3.1 Zeolitas naturales

3.1.1 Historia

En 1756 el geólogo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt descubrió un mineral al que llamó zeolita, ya que éste perdía agua cuando se calentaba y tomó como referencia las palabras de origen griego *zein*-hervir y *lithos*-piedra — piedra que hierve—, que hace referencia a esta propiedad, conocida como intumescencia (Cornelis & Cornelius, 2003).

En 1858 Eichhorn comprobó, que un mineral conocido como chabasita contenía metales alcalinos y alcalinotérreos y que podían ser fácilmente intercambiados por otros iones, éste fue uno de los trabajos más importantes para el posterior uso de las zeolitas como intercambiadores iónicos (Čejka, et al., 2007).

El análisis elemental de las zeolitas mostraba que eran aluminosilicatos, y tanto la pérdida reversible de agua como la propiedad de intercambiar iones, sugerían una estructura abierta (Dyer, 2005).

En 1930 Taylor resolvió la estructura de la analcima y en ese mismo año Pauling comenzó una serie de publicaciones semanales basadas en la difracción de rayos-x de monocristales de silicatos y aluminosilicatos. Estos trabajos mostraron que las zeolitas están constituidas por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos de forma que todos los vértices están compartidos, resultando una red tridimensional muy abierta y atravesada por canales. Esta arquitectura molecular característica confiere a las zeolitas unas propiedades únicas y muy atractivas industrial y ambientalmente (Coulomb & Floquet, 2008).

En 1932 McBain introdujo el término tamiz molecular para describir el comportamiento de algunos carbones y de las zeolitas. Entre los años 1942 y 1945, se dieron los primeros pasos para la utilización de zeolitas como tamices moleculares y se usaron también para intercambiar iones con el fin de conseguir tamices de tamaño y poro adecuado (Luna & Schuchardt, 2001).

Hoy en día, el mineral encontrado por Cronstedt se denomina estilbita, miembro de una gran familia de sólidos cristalinos, tanto naturales como sintéticos, conocida como zeolitas (Bosch & Shifter, 2003).

3.1.2 Estructura, formación y definición

La estructura de las zeolitas se conforma por un sistema de canales que deben de tomarse en cuenta desde su forma, dimensión e interconexiones ya que influyen en el conjunto de propiedades de la zeolita, como ejemplo de la formación estructural se presenta la **figura 1**.

Existen elementos estructurales comunes en todas las estructuras zeolíticas llamadas Unidades Secundarias de Construcción (*Secondary Building Units*, SBU, por sus siglas en inglés). Éstas se van formando por las agrupaciones con pocas unidades TO_4 , (tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos a través de los átomos de oxígeno, conocidas como Unidad Primaria de Construcción (*Primary Building Units*, PBU, por sus siglas en inglés)), las unidades que forman estructuras sencillas, se unen por sus aristas formando primero cadenas y luego planos estructurales que se unen hasta formar la estructura tridimensional definitiva y que

se pueden identificar como constitutivas de la estructura zeolítica total. En la **figura 2** se esquematiza la formación de las SBU.

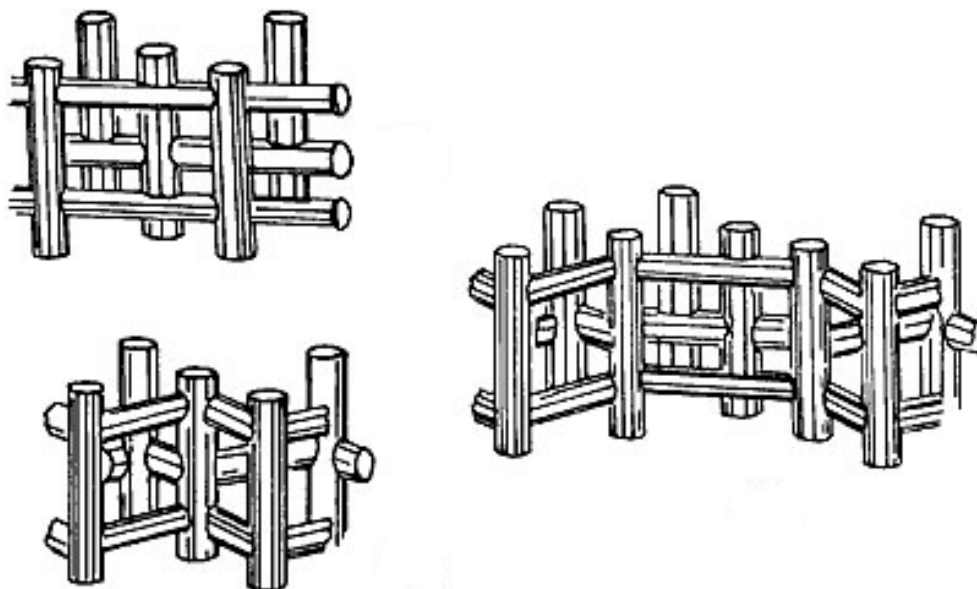


Figura 1. Esquema de la formación de la estructura porosa de las zeolitas. Fuente: (Bosch & Shifter, 2003).

Utilizando estas SBU se pueden describir todas las estructuras zeolíticas conocidas. De acuerdo con el libro *Introduction to Zeolite Science and Practice* editado por Čejka y colaboradores (2007), la chabasita se conforma por el apilamiento de anillos dobles de prismas de 6 miembros, interconectados a través de 4 anillos en un arreglo cúbico. Este arreglo produce una estructura (jaula) con poros de ocho anillos y un sistema de canales tridimensionales. Lo anterior se muestra en la **figura 3**.

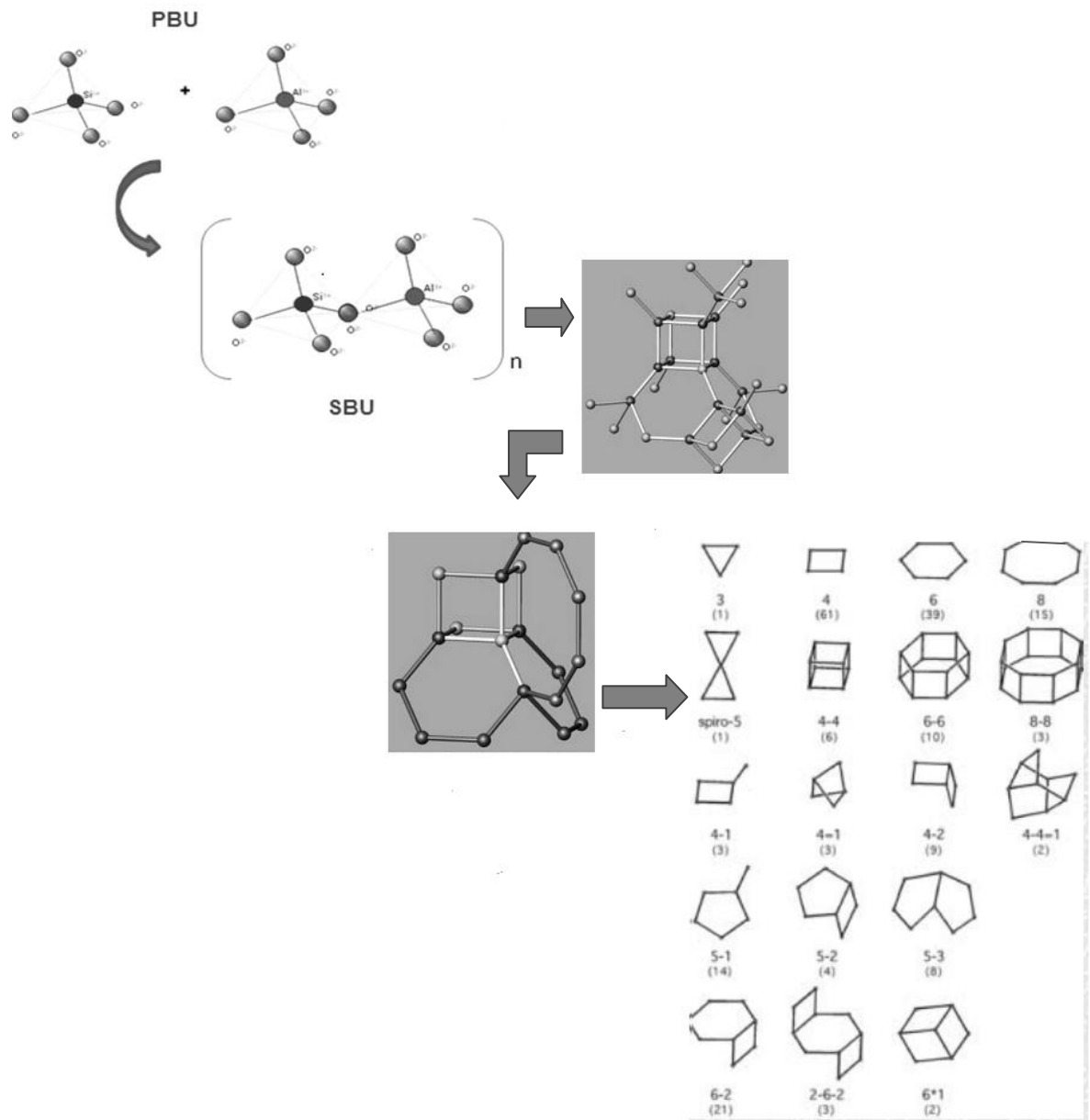


Figura 2. Unidades Secundarias de Construcción (SBU) de zeolitas. Fuente: Adaptación propia usando las imágenes de (IZA, 2013).

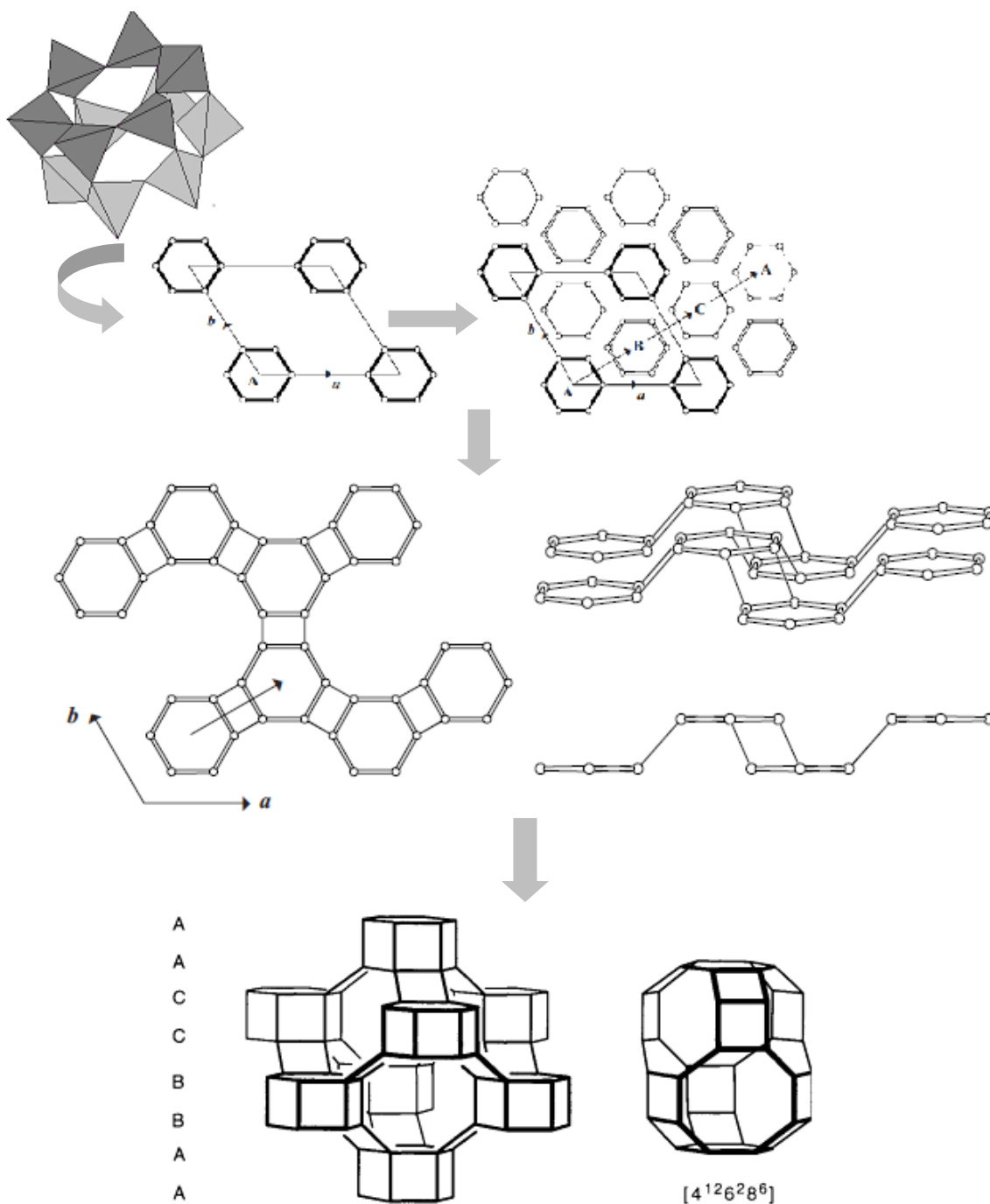


Figura 3. Esquema de construcción de la estructura de la chabazita, formada a partir de las PBU (unidades TO₄), SBU y finalmente la estructura completa. Fuente: Adaptación propia con información de Dyer (2005) e imágenes de (IZA, 2013).

Basándose en su localización geológica, composición mineralógica y origen, las zeolitas se han clasificado, en general, en seis grupos (Mumpton & Ormsby, 1976). Los primeros tres tipos de yacimiento son los que se consideran con interés comercial por sus grandes volúmenes.

- Depósitos formados de material volcánico en sistemas hidrológicamente cerrados de lagos salinos. Con la evaporación, las condiciones de alcalinidad y concentración salina se hacen ideales para la síntesis de zeolitas, de las cuales existen grandes depósitos en Estados Unidos de Norteamérica (E.U.A), Japón, Cuba e Italia asociadas a procesos a baja temperatura, alrededor a los 313 K.
- Depósitos formados en sistemas abiertos en lagos de agua dulce o subterránea. En este caso encontramos la zeolita en vetas o cavidades en rocas volcánicas, como resultado del enfriamiento de corrientes de lava que han entrado en contacto con agua, formando grandes cristales, asociadas a procesos de alta temperatura. Un buen ejemplo de este caso son las zeolitas en basalto que se encuentran en muchos lugares del mundo, como en los baños romanos de Plombières en Francia o en el parque de Yellowstone en Estados Unidos de Norteamérica (Bosch & Shifter, 2003).
- Depósitos formados en ambientes marinos.
- Depósitos formados por actividad hidrotermal o de manantiales termales
- Depósitos formados de restos volcánicos o minerales arcillosos en suelos alcalinos.
- Depósitos formados sin evidencias directas de precursores volcánicos.

En 1992 la clasificación de las zeolitas atendiendo a las SBU fue desestimada, siendo entonces aceptada por la Comisión de Estructuras de *The International Zeolite Association* (IZA, por sus siglas en inglés), una nueva forma de clasificación. Así, las zeolitas y materiales semejantes se clasifican basándose solamente en la topología idealizada de la estructura, ignorándose la relación Si/Al, los cationes y las moléculas de agua presentes en los canales zeolíticos.

Las estructuras zeolíticas clasificadas hasta el momento se encuentran en el Atlas de la IZA, estas aparecen ordenadas alfabéticamente en base a 3 letras que derivan del nombre de la especie, para el caso de la chabasita es CHA.

En cuanto a la definición de zeolita, en recientes estudios se ha valorado la definición¹ actual de zeolita, ya que ésta se limita a los materiales constituidos por silicio y aluminio, exclusivamente. Por lo anterior, la IZA propone una definición más amplia, y se indica a continuación: “Una zeolita está caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados que contienen cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes. La estructura puede ser interrumpida por grupos (OH⁻, F⁻) que ocupan los vértices de los tetraedros los cuales no son compartidos con tetraedros adyacentes. Los canales son los suficientemente largos para permitir el paso de especies huéspedes” (IZA, 2013).

3.1.3 Propiedades fisicoquímicas

Whyte y Dalla Betta (1982), después de algunas investigaciones, establecieron las características generales de las zeolitas, mismas que se pueden observar en la **tabla 1**, ellos indicaron que éstas dependen esencialmente de la estructura y composición fisicoquímica de los sólidos.

¹ Una zeolita se define como un aluminosilicato cristalino con una estructura basada en una red tridimensional que contiene cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua, las cuales tienen gran libertad de movimiento de modo que posibilitan el intercambio iónico y la deshidratación reversible (Smith, 1976).

3.1.3.1 Porosidad

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC, por sus siglas en inglés) la descripción de una estructura zeolítica se basa en su tamaño de poro. Las zeolitas pueden ser clasificadas según el número de tetraedros (TO_4 , T= Si ó Al) que definen el poro. Como se puede ver en la **figura 4**, el tamaño de poro dependerá del número de tetraedros que lo formen y suele estar comprendido entre 0.3 y 0.74 nm, de forma que las zeolitas son materiales típicamente microporosos, con una distribución de tamaño de poro muy estrecha, con lo que se presentarán áreas específicas altas (Giannetto, et al., 2000).

Tabla 1. Características generales de las zeolitas

Característica	Valor (unidades)
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	100 - 1000 m ² /g
Capacidad de Intercambio Catiónico	0 – 650 meq/100 g
Capacidad de adsorción	< 0.35 cm ³ /g
Estabilidad térmica	200 °C a más de 1000 °C

Fuente: (Whyte & Dalla Betta, 1982)

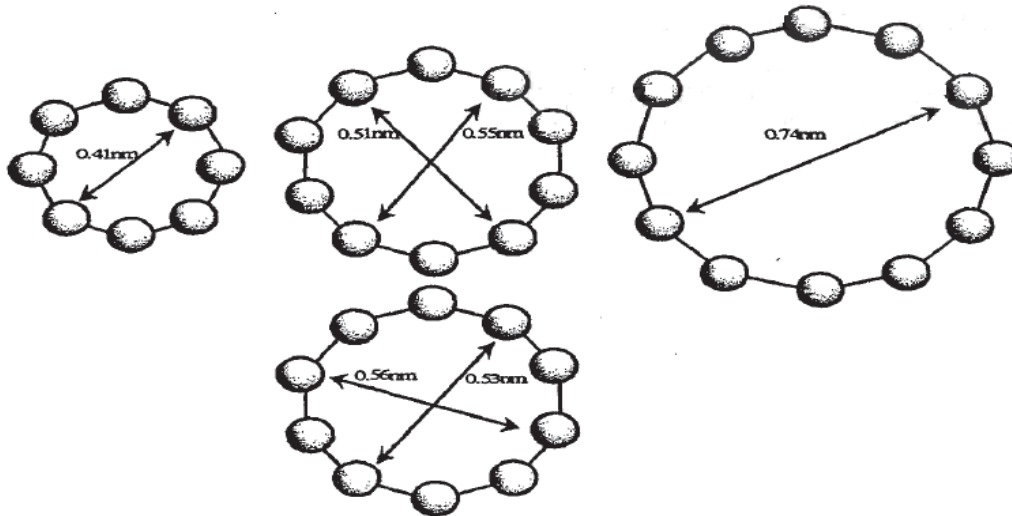


Figura 4. Ejemplos de microporos de las zeolitas de acuerdo a la unión de tetraedros.
Fuente: (García-Martínez, 2000)

Una propiedad importante de las zeolitas es que son capaces de adsorber pequeñas moléculas, por lo tanto se puede obtener información sobre el tamaño de poro utilizando moléculas de distintas dimensiones. Así, las moléculas muy pequeñas se adsorberán en zeolitas con poros de 8, 10 y 12 tetraedros; moléculas algo mayores se adsorberán sólo en zeolitas con poros formados por 10 o 12 tetraedros y las más grandes sólo se adsorberán en zeolitas con poros más grandes formados por 12 tetraedros.

El tamaño de poro es un parámetro muy importante. Además del número de tetraedros que lo forman, los factores que influyen en el tamaño de poro son (Giannetto, et al., 2000):

- La sucesión de tetraedros (TO_4) que configuran el poro
- La relación silicio/aluminio
- El tamaño y localización de los cationes
- La temperatura

La sucesión de tetraedros en el poro modificará su tamaño y forma, debido a la diferencia de tamaño entre el $[SiO_4]^{4-}$ y el $[AlO_4]^{5-}$. Otro factor importante es el catión que compensa la carga de la estructura. Cada catión tiene su tamaño, así el número y tamaño de cationes modificarán, también, el tamaño de poro.

Al aumentar el tamaño del catión, por ejemplo al intercambiar Na^+ por K^+ , el tamaño de poro disminuye, pero si lo intercambiamos por Ca^{2+} , que tiene un tamaño similar, pero doble carga, el tamaño de poro aumentará ya que el número de cationes necesarios para compensar la carga será la mitad (García-Martínez, 2000).

Un buen ejemplo para mostrar el efecto que tiene la temperatura en el tamaño del poro, es por el uso de oxígeno y nitrógeno, pues a temperatura ambiente ambos gases difunden a través de la estructura de la zeolita, pero a temperaturas suficientemente bajas las vibraciones de la red disminuyen significativamente y la difusión de nitrógeno se ve impedida (Breck, 1974).

Por otro lado, la estructura en canales es la causa de la superficie típicamente microporosa de las zeolitas. La distribución de tamaño de poros es tan estrecha, de ahí su uso como tamices moleculares.

3.1.3.2 Estabilidad y relación Si/Al

La estabilidad de una zeolita decrece con la relación silicio/aluminio (Si/Al). Con una relación Si/Al alta el número de cationes será menor y el tamaño de poro se verá poco disminuido al variar el catión. Existen zeolitas extraordinariamente estables, tanto frente a altas temperatura, como a los medios ácidos (Tschernich, 1992; Tsitsishvili, et al., 1992). Según García-Martínez (2000), las zeolitas ricas en aluminio, apenas son estables a pH alrededor de 4, pero a partir de una relación Si/Al mayor de 10 son estables incluso en ácidos minerales. La relación Si/Al juega un papel muy importante en las propiedades de las zeolitas, y va a determinar el exceso de carga negativa de la estructura zeolítica. Además de que la relación Si/Al influye en la zeolita para definir las propiedades fisicoquímicas, morfológicas, catalíticas, estructurales y en la capacidad de intercambio catiónico.

3.1.3.3 Intercambio iónico

La estructura zeolítica presenta un exceso de carga negativa debido al enrejado tridimensional que está compuesto por unidades TO_4 enlazados entre sí, de un modo tal que comparten sus oxígenos. Como resultado de las diferencias entre las cargas de silicio $[Si:4+]$ y el aluminio $[Al:3+]$ se genera por cada átomo de aluminio tetracoordinado, una carga negativa en exceso, misma que crece al disminuir la relación Si/Al, de forma que las zeolitas ocupan cationes que compensan esta carga para mantener la neutralidad eléctrica de la red cristalina y que pueden ser fácilmente intercambiados, lo que hace de las zeolitas excelentes intercambiadores catiónicos.

Por su parte, Ruiz-Serrano y colaboradores (2010) indican que la transferencia de materia entre el espacio intercrystalino de los canales y las cavidades y el medio que rodea a la zeolita, está limitado por el diámetro de los poros de la misma, ya que solo podrán ingresar o salir del espacio intercrystalino las moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cuál varía de una zeolita a otra.

Las zeolitas suelen presentar una gran selectividad frente a algunos cationes. Así, las zeolitas ricas en aluminio compensan su carga con cationes alcalinos y alcalinotérreos de tamaño pequeño y mediano, mientras que las zeolitas ricas en silicio compensan su carga con cationes de tamaño grande (García-Martínez, 2000).

3.1.3.4 Área específica

Se ha tratado de determinar el área específica de las zeolitas mediante la adsorción de distintos gases, generalmente utilizando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) (Breck, 1974). Las áreas específicas típicas que presentan las zeolitas son de 100 a 1000 m^2/g , áreas extremadamente grandes en relación con la superficie externa de sus cristales (Dyer, 2005). Estas áreas hacen de las zeolitas materiales idóneas para la adsorción, que incluso es selectiva, debido al tipo de estructura tan determinada que presentan y

complementando con la eliminación de agua de la zeolita dando paso al albergue de nuevas moléculas huéspedes.

3.1.4 Aplicaciones

El interés sobre las zeolitas ha ido en aumento, hasta el punto de que hoy en día se utilizan ampliamente como materiales adsorbentes, intercambiadores iónicos y como tamices moleculares. Con base en la bibliografía (Giannetto, et al., 2000; García-Martínez, 2000; Luna & Schuchardt, 2001; Bernal, et al., 2007; Cortés-Martínez, et al., 2009) se obtiene que los principales usos y aplicaciones de las zeolitas se basan en: la separación y selectividad de moléculas; adsorción y secado de gases; eliminación de radioisótopos, iones amonio y metales pesados en el tratamiento de aguas residuales; en la mejora de fertilizantes; en descontaminación de suelos; como aditivo en alimento para ganado y más recientemente se ha usado en catálisis y petroquímica.

Según Mumpton (1973), el primer uso que se le dio a una zeolita fue como material de construcción, hace ya más de 2000 años. También se ha reportado en la bibliografía que las obras hidráulicas construidas por los arquitectos romanos fueron ejecutadas con lo que se ha denominado como *Cemento Romano*, mezcla de roca zeolítica y óxido de calcio. En México las construcciones de templos y viviendas de los indígenas establecidos en el sur del país, hoy Estado de Oaxaca, fueron realizadas, en tiempos precolombinos, con bloques tallados en rocas zeolíticas.

La intención de este apartado no es mostrar todas las aplicaciones de las zeolitas naturales sino de destacar la diversidad de aplicaciones posibles, así como el dejar claro que su utilización está basada en las propiedades fisicoquímicas que posee cada zeolita. Además, de que hoy en día las zeolitas constituyen uno de los materiales más importantes por las propiedades tan particulares que poseen y son las responsables de las numerosas aplicaciones en áreas industriales, médicas, tecnológicas y ambientales.

Gracias a sus particularidades excepcionales, las zeolitas naturales son merecedoras de llamarse el “mineral del siglo” ya que son las únicas que poseen cinco propiedades:

adsorción, intercambio catiónico, tamiz molecular, actividad catalítica y estimulación biológica.

3.2 Chabasita y su uso medioambiental

En virtud de que este trabajo de tesis se desarrolló con la especie chabasita, es interesante detallar sus aspectos. En este apartado se presentan los principales avances en la investigación de las propiedades de la chabasita natural, su caracterización y su uso como material para tratar agua contaminada con metales pesados.

3.2.1 Estructura

El nombre de chabasita pudiera derivarse de la etimología griega, de la palabra *chabaios*, nombre utilizado por Orfeo en uno de sus poemas para describir una piedra con las características del granizo (IZA, 2013).

La estructura de la chabasita, cuyo esquema de construcción se aprecia en la **figura 5**, se definió por Dent y Smith en 1958. En 1962 Smith estableció el orden del silicio y el aluminio y la posición de los cationes como una función de la temperatura y los efectos de la hidratación; asimismo, se indica que las chabasitas se conforman de 36 tetraedros por celda unitaria y relación Si/Al entre 2.5 y 4.0 (Meier, et al., 1996).

La chabasita, cuya fórmula se puede representar como: $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 34-0137), tiene los siguientes parámetros de celda unitaria $a=13.675\text{\AA}$, $b=13.675\text{\AA}$, $c=14.767\text{\AA}$, diámetro máximo de esfera 7.37\AA (Trzpit, et al., 2008) y se identifican al Ca^{2+} , Na^+ y K^+ como los iones que con mayor frecuencia balancean su carga. Es de destacar que existen zeolitas dentro de una misma familia en las que se presentan estructuras tanto

ordenadas como desordenadas. Las estructuras ordenadas se observan en dos casos: a) cuando la relación Si/Al es muy baja, debido a la reglas de Löwenstein, en la cual un tetraedro de Al no puede estar unido a otro tetraedro de Al y b) en zeolitas predominantemente cálcicas. Por otro lado, las estructuras desordenadas son características de relaciones Si/Al altas y de la presencia de cationes monovalentes (Gottardi & Alberti, 1988).

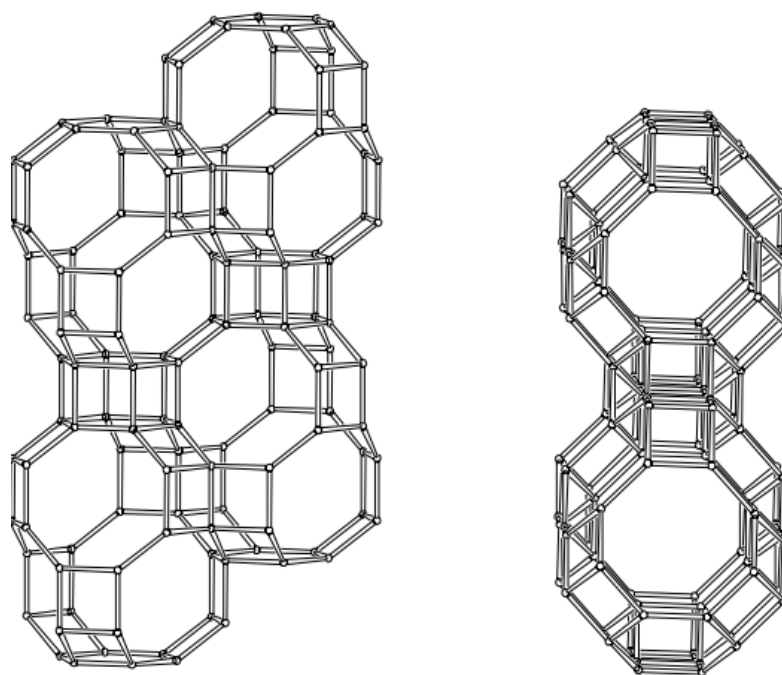


Figura 5. Canales de CHA vistos a lo largo de <010> (izquierda) y a lo largo de <111> (derecha). Fuente: (IZA, 2013)

Gottardi y Alberti (1988) mencionan que la chabasita, según la determinación estructural mediante DRX, presenta una simetría trigonal o triclínica. Lo anterior, mencionan los autores, pudiera ser por que manifiesta desorden estructural a nivel microscópico, muestra dominios biaxiales que pueden ser explicados por el orden en la distribución Si/Al que varía entre 1 y 6 de acuerdo con la abundancia relativa del silicio en la naturaleza. La definición de una u otra estructura cristalina es altamente dependiente de

la velocidad de crecimiento del cristal: cuando la velocidad de crecimiento del cristal es alta, la estructura de la chabasita es trigonal en tanto que si la velocidad de crecimiento es baja, la estructura es triclínica.

La chabasita es de las zeolitas naturales más conocidas, pero su pureza y composición varía entre los numerosos depósitos encontrados en diferentes partes del mundo.

Para justificar lo anterior, a continuación se presentan algunos ejemplos de las diversas investigaciones realizadas con chabasita y que denotan la variabilidad en su composición.

Mohan & Raddy (1999) estudiaron una chabasita originaria de Christmas, Arizona, e indicaron que ésta presenta la fórmula química $(Ca, Na_2, K_2)_2[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O$, con una relación Si/Al de 3.2.

Carland & Aplan (1995) investigaron la composición de una chabasita de Hungry Valley, Nevada y demostraron que ésta tiene una composición de 65% chabasita, 20% clinoptilolita y 15% de componentes minoritarios como vidrio volcánico, cuarzo y feldspatos.

Por otro lado, Stakebake & Fritz (1984) realizaron un estudio dónde evaluaron el área específica de cuatro chabasitas naturales de diferentes localidades: Oregon, New Mexico, New Jersey y Northern Ireland, las cuales presentaron variabilidad en sus valores, mientras que la chabasita de Northern Ireland presentó un área específica de $700 \text{ m}^2/\text{g}$, la chabasita de New Mexico presentó $809 \text{ m}^2/\text{g}$, teniendo una diferencia entre las muestras de $109 \text{ m}^2/\text{g}$, además de que estos valores son superiores a lo reportado por Payne & Abdel-Fattah (2005), quienes estudiaron una chabasita natural de una mina de Arizona con un diámetro de poro de 4.3 \AA , área específica de $520 \text{ m}^2/\text{g}$ y relación Si/Al de 1.5 a 4.0.

3.2.2 Intercambio iónico (I.I)

La Comisión en Zeolitas Naturales (IZA, 2013) ofrece la siguiente información:

Se han realizado experimentos de intercambio catiónico (Na, K, Ag, Cs, Ca, Sr, Ba, Cd, Mn, Co y Cu) con chabasitas hidratadas y deshidratadas, donde se han llegado a distinguir cuatro zonas catiónicas (C1, C2, C3 y C4) en los canales, lo cual se aprecia en la **figura 6**, donde C1 está fuera del anillo doble de 6 tetraedros y enlazado con 3 átomos de oxígeno, C2 está cerca del anillo de 8 de la jaula de la chabasita y unido a tres átomos de oxígeno estructural, C3 está cerca del centro del canal y no enlazado a la estructura y C4 se encuentra al centro del anillo de 8. Generalmente C1 y C3 contienen los cationes extra estructurales. Los círculos no enlazados representan la posición de las moléculas de agua.

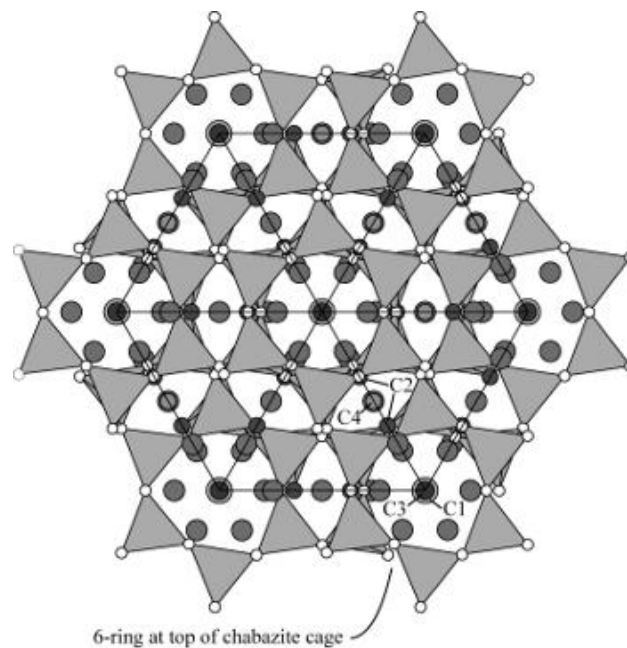


Figura 6. Representación estructural de la zeolita CHA con una distribución tetraédrica generadora de canales en la que se indican las cuatro posiciones catiónicas.
Fuente: (IZA, 2013)

3.2.3 Composición química

Aunque Zema y colaboradores (2008) expresaron que la chabasita con composición química ideal es $(Ca_{0.5}, Na, K)_4-[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O$, lo cierto es que la chabasita puede tener un amplio intervalo de composiciones basada tanto en el contenido estructural de Al y Si, como de los cationes en las cavidades.

Es así como la Comisión en Zeolitas Naturales (IZA, 2013) reporta que la composición de la chabasita es de acuerdo a la formación natural que se da en los diversos yacimientos y hace una compilación de investigaciones, esto lo representa a través de una adaptación de esquemas triangulares, mismos que se presentan en las **figuras 7 y 8**.

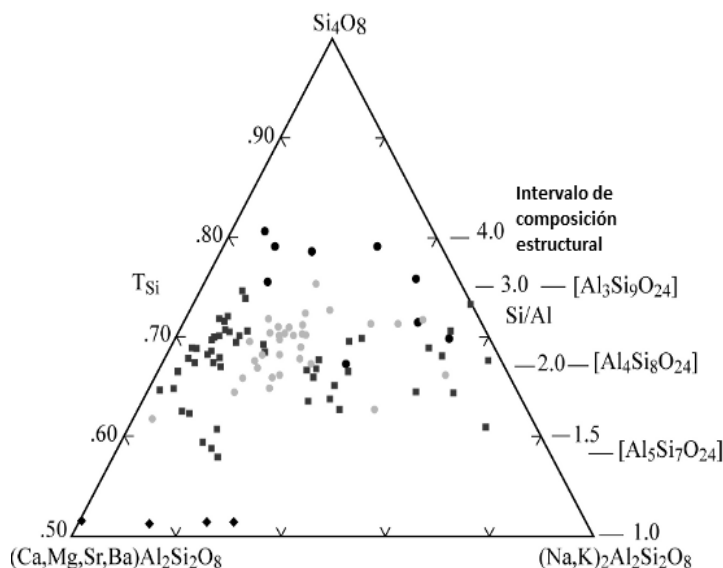


Figura 7. Esquema composicional de cationes divalentes y monovalentes de la chabasita.

Los cuadros representan las muestras de cavidades en rocas basálticas. Los círculos negros representan las muestras de yacimientos riolíticos alterados diagenéticamente. Los círculos claros representan las muestras de rocas piroclásticas potásicas. Fuente: (IZA, 2013).

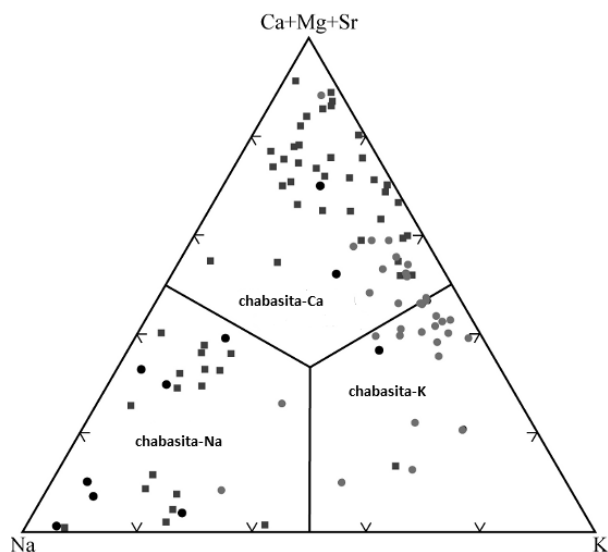


Figura 8. Esquema Na-Ca-K de las series de chabasita

Los cuadros representan las muestras de cavidades en rocas basálticas. Los círculos negros representan las muestras de yacimientos riolíticos alterados diagenéticamente. Los círculos claros representan las muestras de rocas piroclásticas potásicas. Fuente: (IZA, 2013).

3.2.4 Aplicación medioambiental

Se puede decir que durante las últimas cinco décadas la chabasita ha atraído la atención de la comunidad científica y es una de las primeras zeolitas en ser ampliamente estudiada por sus aplicaciones en la industria, la agricultura, la medicina, áreas tecnológicas y en la preservación del medio ambiente, principalmente por su capacidad para remover, en soluciones acuosas, cationes metálicos.

La presencia de los cationes metálicos en el ambiente crece año con año, en el caso de los metales pesados se tiene que estos no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos, por lo que son un gran problema de riesgo ambiental y de salud. Además de la conocida toxicidad de los metales pesados, el plomo, el cadmio y el cobre aún en cantidades traza son muy tóxicos y al encontrarse en el agua, el aire o el suelo pueden llegar al hombre a través de la cadena alimenticia causando problemas digestivos, respiratorios y neurológicos (Calderón Salinas & Maldonado Vega, 2008). Aunado a que su

confinamiento y/o disposición final son un verdadero problema (Shinya, et al., 2006; Bosso & Enzweiler, 2002).

Por lo anterior, en México se han establecido límites máximos permisibles de metales, tanto en agua para consumo humano como en aguas residuales (**Tabla 2**). Sin embargo, Cajuste et al. (1991) y Vázquez-Alarcón et al. (2001) han determinado que existen concentraciones de metales tóxicos superando lo permitido por la normatividad nacional que regula el uso de agua, tanto de consumo humano como residual con fines agrícolas.

No es novedosa la existencia de métodos para remover metales potencialmente tóxicos disueltos en agua y suelo, entre estos métodos se incluyen el intercambio iónico, la precipitación, la fitoextracción, la ultrafiltración, la ósmosis inversa, la biosorción y la electrodiálisis (Rožic, et al., 2000; Cañizares-Villanueva, 2000; Curi, et al., 2006; Bernal, et al., 2007). Sin embargo, la tendencia sustentable es enfocarse en la búsqueda de alternativas ambientalmente amigables y factibles económicamente. En este contexto, el uso de zeolitas naturales, para remover metales parece tener potencialidad debido a sus ventajas y a su peculiaridad sobre algunas resinas de intercambio iónico convencionales y costosas.

Tabla 2. Límites máximos permisibles de concentración de metales en agua

Norma Oficial Mexicana	Límites (mgL ⁻¹)		
	Plomo	Cadmio	Cobre
NOM-201-SSA1-2002	0.01	0.005	N.A
NOM-127-SSA1-1994	0.025	0.005	2.0
NOM-001-SEMARNAT-1996	0.2-10*	0.05-0.4	4.0-6.0
NOM-002-SEMARNAT-1996	2 (instantáneo)	1 (instantáneo)	20 (instantáneo)

*Depende del tipo de cuerpo receptor.

Por lo anterior, varios científicos han realizado diversos trabajos de investigación en los que han utilizado zeolitas naturales provenientes de algunos lugares del mundo, por ejemplo Kesraoui-Ouki y colaboradores (1993) utilizaron una chabasita y una clinoptilolita para remover plomo y cadmio del agua, ellos demostraron la eficiencia de la chabasita para remover el ión plomo en soluciones acuosas, logrando 90% de eficiencia de remoción.

Torraca et al. (1998) utilizaron una chabasita para remover iones plomo y iones amonio del agua, ellos concluyen en su trabajo que la chabasita sedimentaria tiene buena aplicación para remover esos iones del agua.

Mohan & Raddy (1999) estudiaron la remoción de plomo en solución acuosa, ellos utilizaron erionita, mordenita, clinoptilolita y chabasita, concluyendo que la adsorción depende del pH de la solución y que, en este trabajo, la adsorción más fuerte se dio sobre la chabasita, demostrando ser la más efectiva para la remoción de plomo.

Carland y Aplan (1995) estudiaron la remoción de Cu^{2+} y Co^{2+} en cuatro zeolitas naturales diferentes y determinaron que la preferencia de esos dos iones es: erionita>clinoptilolita>chabasita>mordenita.

Además, otros estudios han demostrado la efectividad de la chabasita para remover iones metálicos en solución acuosa, tales como: el hierro, el manganeso, el cadmio, el níquel, el cromo y el zinc (Pansini, et al., 1991; Zamzow & Murphy, 1992; Kesraoui-Ouki, et al., 1994; Colella, 1995; Kesraoui-Ouki & Kavanagh, 1997), así como el arsénico (Lievremont, et al., 2003; Payne & Abdel-Fattah, 2005; Ruggieri, et al., 2008; Mejía-Zamudio, et al., 2009), el amonio (Langwaldt, 2008; Juan, et al., 2009; Leyva-Ramos, et al., 2010), cationes radiactivos (Campbell & Davies, 1997; Gennaro, et al., 2003) e incluso micotoxinas (Munive, et al., 2010).

Por otro lado, Campbell (1997) destaca que la chabasita natural ejerce una eficaz influencia en el pH del suelo, así como en la eficiencia para la retención de agua, en la disponibilidad de elementos esenciales, aún como elementos traza, situación que puede facilitarse por el proceso de intercambio y la posibilidad de retención de metales tóxicos en agua y suelo, generando especies de gran estabilidad.

De los estudios anteriores destaca el hecho que éstos se han realizado tomando en cuenta parámetros como: masa del adsorbente, concentración de iones metálicos, pH,

temperatura, velocidad de agitación, volumen de solución de intercambio, tipo de reactores batch o en columna, entre otros. Por lo que es evidente que las condiciones de estudio, incluyendo el tipo de zeolita, son determinantes para el proceso de intercambio iónico y el éxito en el uso de la zeolita para su aplicación medioambiental.

Finalmente, dentro de las potenciales desventajas de la aplicación de las zeolitas naturales, se atribuye el hecho común relativo a la mineralogía, dado que en general son mezclas minerales donde la fase zeolítica suele ser un constituyente variable. Aunque existen depósitos de mayor pureza, dónde se determina que la fase zeolítica puede estar en una proporción del orden de 80% o superior (Torraca, et al., 1998).

3.2.4.1 Estudios con zeolitas mexicanas

De acuerdo con los datos bibliográficos, en México, en los años setentas fue descubierta la primera manifestación de zeolitas, clinoptilolita, en el estado de Oaxaca (Mumpton, 1973). En Sonora se encontraron yacimientos de estilbita, erionita, mordenita, clinoptilolita y chabasita, destacando los yacimientos: El cajón, La palma, Tetauachi, Agua Prieta, Arizpe y San Pedro con potencialidad de explotación (Cochemé, et al., 1996; Mejía & Aguayo, 2007).

En las últimas décadas, dada la importancia que tienen las zeolitas, se ha visto un incremento en el número de estudios reportados con el uso de zeolitas naturales provenientes de la República Mexicana. Dichas investigaciones están representadas por varios grupos de científicos, tanto nacionales como extranjeros, que han manifestado un gran interés en la caracterización y el uso de estos materiales en diferentes áreas, destacando la aplicación en el área medioambiental (Hernández-Huesca, et al., 1999; Vaca, et al., 2001; Cortés-Martínez, et al., 2004; Díaz-Nava, et al., 2005; Llanes-Monter, et al., 2007; Dávila-Jiménez, et al., 2008; Cortés-Martínez, et al., 2009; Leyva-Ramos, et al., 2010; Jiménez-Cedillo, et al., 2011; Ostrooumov, et al., 2012).

En cuanto a la zeolita natural denominada CHA-SON, hasta este momento se han hecho pocos estudios. No obstante que la chabasita ha tenido excelentes resultados y demuestra su utilidad en el tratamiento de aguas contaminadas. Por ejemplo, Leyva-Ramos y colaboradores (2010) estudiaron y compararon una chabasita sonorense con una clinoptilolita, ellos concluyeron que la chabasita sonorense tuvo una capacidad 1.43 veces mayor de remoción de amonio que la clinoptilolita. Por otro lado, Mejía-Zamudio et al. (2009) obtuvieron resultados favorables (90%) en la remoción de arsénico y Munive, et al. (2010) demostraron la facilidad de la chabasita para adsorber aflatoxinas.

Infortunadamente no se ha logrado establecer a la chabasita con el valor que le corresponde como recurso natural, de hecho el Servicio Geológico Mexicano de la Secretaría de Economía, no incluye este mineral como explotable, esto puede ser porque se considera como material de baja calidad, debido a su condición de mineral con una composición heterogénea y propiedades físicas y químicas diferentes. Aunque, de forma paradójica, las zeolitas han demostrado su efectividad en el tratamiento de efluentes minero metalúrgicos (Curi, et al., 2006). Lo anterior, se debe a que la escasa información científica y técnica que avale su utilidad no ha sido suficiente como para establecer una demanda que justifique un mercado importante. Por lo que, el presente estudio realizado con una chabasita mexicana relativamente poco estudiada y con un enfoque a la remediación ambiental, puede ser de gran importancia para la Región.

Capítulo 4

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se describe el proceso de obtención del mineral empleado, el procedimiento para el tratamiento de homoionización y los métodos y/o técnicas empleados para su caracterización. Se presenta la descripción de los experimentos en lote realizados para investigar tanto las cinéticas de remoción del ion plomo, ion cadmio y ion cobre, así como la dinámica para obtener la isoterma de adsorción del ion plomo en solución con la zeolita natural CHA-SON. También se refieren los modelos matemáticos de adsorción utilizados para describir el comportamiento del sistema en estudio zeolita-ion.

4.1 Obtención de muestra

En Sonora, los depósitos conocidos de zeolita natural están en sedimentos continentales y en intercalaciones volcánicas, ambos de flujo basáltico y de toba riolítica (Cochemé, et al., 1996). El yacimiento de la zeolita en estudio se ubica a 10 km al sureste de la ciudad de Moctezuma, en el Estado de Sonora, en el noroeste de la República Mexicana.

El proyecto inició al adquirir del depósito conocido como La Palma ubicado en el municipio de Divisaderos, Sonora (**figura 9, punto 8**); una muestra de mineral cuyo aspecto físico (color, textura y porosidad aparente) semejaba al de una zeolita natural. El yacimiento es de formación geológica de basaltos cuaternarios, el tipo de roca es de ceniza

volcánica, la formación de los cristales es de lagos salinos y la superficie del afloramiento es de 2 X 1.5 km (Cochemé, et al., 1996).

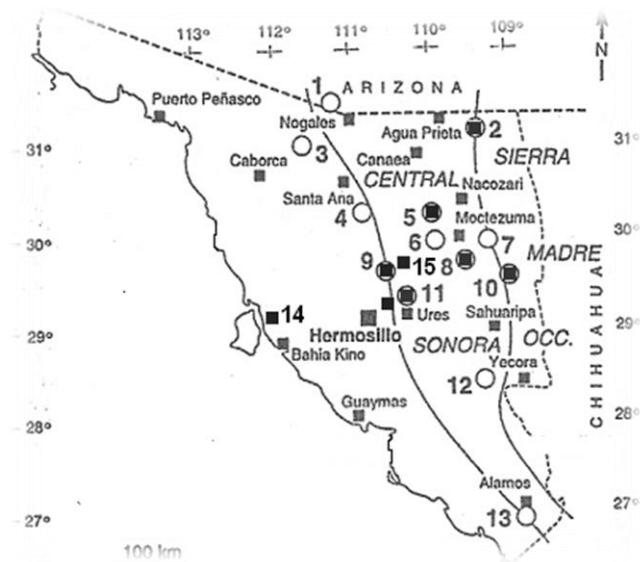


Figura 9. Ubicación de los yacimientos de zeolita conocidos en Sonora Lacustres (L) y Piroclásticos (P).

1 Nogales (L); 2 Agua Prieta (L); 3 Tubutama (L); 4 Magdalena (L); 5 Tetuachi (P); 6 Mazocahui (L); 7 Huasabas (L); 8 Las Palmas, Divisaderos (L); 9 El cajón, Rayón (P); 10 El Sauz, Nacori, Chico (L); 11 San Pedro Ures (L); 12 Tepoca (L); 13 Los Mezcales, Álamos (P); 14 Cerro Pinto, Hermosillo (P); 15 Las Palomas, Rayón (P).
Fuente: (Cochemé, et al., 1996)

El procedimiento para la toma de muestra fue como sigue: Se limpió el afloramiento (**figura 10**), se tomó la muestra en canal con las dimensiones aproximadas de 2 m de longitud, 10 cm de amplitud y 15 cm de profundidad. La orientación del canal es perpendicular al estrato o las fracturas. El peso de la muestra tomada fue de aproximadamente 10 kg, cantidad suficiente para realizar los análisis para la caracterización de CHA-SON y realizar los estudios de intercambio iónico.

El mineral fue colocado en bolsas de plástico transparente, éstas se etiquetaron como zeolita natural y se transportaron al laboratorio del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora (DIPM-UNISON).



Figura 10. Zona de extracción del mineral objeto de estudio. Fuente: Elaboración propia

En la **figura 11** se muestra el detalle del material extraído y que fue caracterizado y modificado para su posterior aplicación en este trabajo de tesis.



Figura 11. Detalle del mineral extraído de la cantera. Fuente: Elaboración propia

4.2 Preparación de la muestra

En el laboratorio, en un primer paso el mineral se limpió de la suciedad superficial, tal como lodo. Posteriormente, se trituró con un mazo de plástico y se molió en un mortero de porcelana hasta que al cribarla se obtuvo un tamaño de partícula $\leq 425 \mu\text{m}$ (60 mesh Tyler TM). Luego, 500 g de muestra se lavó con agua bidestilada y se secó en una estufa a 100°C por 24 horas, obteniendo un polvo de color café claro, mismo que fue guardado en un recipiente de plástico cerrado y seco, identificando la muestra como MXZ.

En un siguiente paso, la zeolita MXZ se trató químicamente. Se tomaron 50 g de MXZ y se pusieron en contacto con 1000 mL de una solución de NaOH (Spectrum Chemical) 0.1 M. La mezcla se calentó a 40°C y se agitó durante 24 h con un agitador magnético con cubierta de teflón accionado por una placa de agitación. Concluido ese tiempo las muestras se separaron por decantación y la fracción sólida se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar residuos del hidróxido, lo cual fue probado usando papel indicador pH. Finalmente, la muestra se secó a 100°C por 24 h y se pesó, identificando a ésta como MXZNa.

Una segunda muestra se modificó siguiendo el mismo procedimiento descrito párrafo arriba, sólo que en ésta se usó una solución de NH_4NO_3 (Productos Químicos Monterrey (PQM)) 1M. La muestra obtenida se identificó como MXZNH.

La modificación de la zeolita se realizó para incrementar la capacidad de intercambio catiónico y poder comparar los resultados de las pruebas de intercambio en lote, para la remoción de los iones plomo, cadmio y cobre, utilizando tanto a la zeolita en su forma natural (MXZ) como a las formas modificadas (MXZNa y MXZNH).

El uso de zeolitas naturales y sus formas modificadas, tienen la ventaja del bajo costo, la amplia disponibilidad, las buenas propiedades mecánicas y térmicas y la combinación de una alta capacidad de adsorción de iones metálicos (Bosso & Enzweiler, 2002). Además, las zeolitas naturales, no introducen contaminación adicional en el medio ambiente (Misaelides, 2011).

4.3 Métodos instrumentales de análisis físico-químicos

Se caracterizaron aquellas propiedades físicas y químicas de la zeolita que son de utilidad para su aplicación como material de intercambio iónico en solución acuosa. A continuación se presentan las técnicas empleadas.

4.3.1 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos-x se usa para la caracterización estructural de materiales, el análisis se realiza con un difractómetro que está constituido principalmente por: un tubo de rayos-x, un detector y un sistema de control y adquisición de datos. La difracción de rayos-x se produce por la superposición de dos o más ondas de rayos-x reflejadas en los planos cristalográficos de la muestra, las cuales presentan ciertas diferencias de fase debidas a la

diferencia del camino recorrido para llegar al detector. Como resultado de lo anterior se presentan fenómenos de interferencia que dan lugar a un espectro con picos muy estrechos, cuya posición es determinada por la ley de Bragg: $2d\sin\theta=n\lambda$ (Klug & Alexander, 1962).

Las intensidades de los rayos difractados están relacionadas con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que ocupan en la red cristalina, de forma que se puede obtener información acerca de la estructura interna del cristal. Razón por la que se utiliza esta técnica para la caracterización de la zeolita natural denominada CHA-SON.

Para este estudio se trabajó con el método de polvo policristalino, cuya teoría se sustenta en dos condiciones: el empleo de una radiación monocromática y una muestra constituida por un agregado cristalino (polvo). El equipo utilizado fue un difractómetro Bruker, D8 Advance, completamente automatizado, empleando la línea $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.542\text{\AA}$) en un intervalo de barrido de 10° - 70° (2θ), localizado en el Departamento de Geología de la Universidad de Sonora.

Por medio de este análisis se obtuvo el difractograma de polvos de MXZ. Posteriormente, se compararon cualitativamente los ángulos de máxima difracción obtenidos en el diagrama de las muestras con los datos de bibliografía.

Por otro lado, se realizaron difractogramas a muestras de MXZ que estuvieron bajo el siguiente tratamiento: 5 g de zeolita (MXZ) fueron calentados por 4 horas en una mufla con control de temperatura a 400°C , 600°C y 800°C , luego se colocaron en un desecador y se dejaron enfriar para determinar por DRX la estructura cristalina y determinar si se mantenía ó se modificaba, por la temperatura, la estructura de la zeolita denominada CHA-SON y concluir acerca de su estabilidad térmica.

4.3.2 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se hizo un análisis por MEB para investigar la morfología de los materiales en estudio ya que esta técnica permite obtener imágenes de gran resolución en minerales pétreos. Para lo anterior se utilizó un microscopio electrónico, ya que a través del uso de electrones forma imágenes de objetos muy pequeños. Un microscopio electrónico funciona con un haz de electrones generados por un filamento metálico colocado en un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas, esto al alto vacío ya que los electrones son absorbidos en el aire. Para esta técnica la muestra es recubierta con una capa delgada de metal, los electrones atraviesan la muestra, un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de una computadora mediante un barrido (Albella, et al., 1993).

Para esta investigación, la morfología se determinó mediante un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-5410LV que tiene acoplado un sistema de microanálisis de rayos-x dispersivo en energía (EDX), cada una de las muestras se colocó directamente en un portamuestras de aluminio con cinta de carbón doble adhesiva y se recubrieron con oro en atmósfera de argón. El equipo se encuentra en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora.

4.3.2.1 Análisis de Rayos X dispersivo en energía (EDX)

La técnica EDX es una herramienta muy eficaz para la identificación y caracterización de materiales, ya que proporciona información cualitativa que consiste en la identificación de los elementos presentes a partir de su correspondiente longitud de onda y también proporciona información semicuantitativa, a través del análisis de las intensidades que son comparadas, en general, con las muestras de referencia de composición conocida.

En Cuando un haz de electrones interacciona con la materia suceden una serie de fenómenos que se clasifican en; a) dispersión elástica, b) dispersión inelástica, b.1) producción de electrones secundarios y electrones retrodispersados, b.2) emisión de rayos-x (Albella, et al., 1993). Para una mejor comprensión, en la **figura 12** se presenta el esquema de los efectos que tienen lugar cuando un haz de electrones atraviesa una muestra.

La emisión de rayos-x de cada elemento va a constar de una serie de energías emitidas (variada cuánto mayor número atómico) de valor descendente (K, L, M..) de las cuales se puede utilizar sólo aquella que sea capaz de excitar el haz electrónico del microscopio utilizado. La intensidad de la señal generada por cada elemento va a depender de su número atómico y de la probabilidad de ionización y variará con la profundidad alcanzada por el haz en a muestra. Se debe entender que el volumen de muestra analizado es variable, dependiendo de la propia naturaleza de la muestra y la aceleración del haz electrónico.

En este estudio, el análisis de la composición de la CHA-SON por EDX se determinó con el microscopio JEOL JSM-5410LV que tiene acoplado un sistema de microanálisis de rayos-x dispersivo en energía, para este análisis las muestras no se recubrieron con oro.

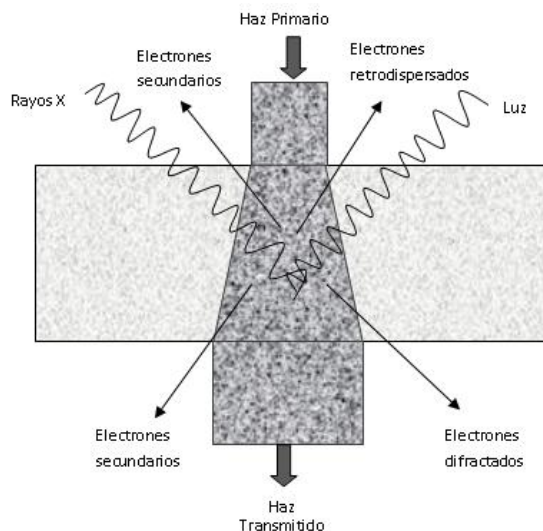


Figura 12. Esquema de los efectos que se presentan cuando un haz de electrones atraviesa una muestra. Fuente: diseño propio, tomando como referencia información de Albella et al., (1993).

4.3.3 Análisis Térmico Gravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (ATG/ATD)

Los métodos de análisis térmico se basan en la medida de los cambios en las propiedades físicas o químicas de una sustancia en relación con la temperatura, la masa, el calor de reacción o del tiempo, mientras la muestra se somete a un programa de temperatura controlado (Brown, 1988). Al someter la muestra de zeolita a altas temperaturas se llevan a cabo diferentes procesos endotérmicos o exotérmicos, los cuales se representan por picos, convencionalmente los picos endotérmicos se representan apuntando hacia abajo y los exotérmicos hacia arriba (Martín, et al., 2005).

El instrumento para realizar un análisis termogravimétrico se denomina termobalanza, que incluye: una balanza analítica, horno, mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y equipo opcional para trabajar en vacío o en atmósfera a presión controlada (Martín, et al., 2005).

Los valores de masa dados por la unidad de control de la balanza y los de diferencia de temperatura traducidos de la señal eléctrica correspondiente, previamente amplificada, se recogen en la unidad central conformando las curvas ATG y ATD que constituyen el termograma y proporciona información cualitativa y cuantitativa de la muestra (Agosto, 2012).

Para este estudio, la estabilidad térmica se realizó por ATG, que estudia el cambio en la masa y por ATD que mide cambios en la energía. El análisis se realizó en una muestra de 5 g de zeolita malla 60, se determinó el porcentaje de humedad por el método gravimétrico. Se realizó de forma simultánea las curvas de ATG y ATD en un intervalo de temperaturas de 30° - 1000°C con un flujo de aire de 23 mL/min con una razón de calentamiento de 10°C/min en un equipo DSC-TGA SDT 2960 TA. El equipo se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora.

4.3.4 Análisis texturales y de superficie por Brunauer, Emmet y Teller/ Barret, Joyner y Halenda (BET/BJH)

Las fuerzas de cohesión en la superficie de un sólido no están compensadas, como ocurre en su interior. Esto provoca que al ponerse en contacto un gas y un sólido, las moléculas del gas se asocian a la superficie del sólido, fenómeno conocido como adsorción, el sólido como adsorbente y el gas como adsorbato. Si ocurre que el gas penetre en el seno del sólido, entonces se da una absorción.

La representación de la cantidad de gas adsorbida por un sólido frente a la presión relativa del gas a temperatura constante se denomina isoterma. De acuerdo a las características de las isotermas de algunos sólidos con propiedades superficiales similares, origina la clasificación en seis tipos de isotermas diferentes (Jiménez Molero, et al., 1987). El análisis de estas curvas mediante distintos modelos permite caracterizar la textura porosa de los sólidos en estudio. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC, por sus siglas en inglés) ha sugerido la siguiente clasificación de los poros de acuerdo con su tamaño, d : microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) y macroporos ($d > 50 \text{ nm}$).

Se han usado distintos adsorbatos (N_2 , CO_2 , Ar, He, CH_4 , entre otros) para determinar la textura del material sólido, el área específica, el volumen de porosidad y la distribución de tamaño de poro, siendo el método de BET de adsorción de N_2 a 77 K el más utilizado, pese a que este modelo ha sufrido varias críticas debido a que las superficies reales de los sólidos no siguen todas las aproximaciones del modelo, ya que el llenado de microporos no ocurre mediante el llenado sucesivo de monocapas como asume el modelo de BET (Anderson & Dawson, 1976).

Las mediciones necesarias son llevadas a cabo en una muestra colocada en una cámara con temperatura criogénica, en la cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. El área de la muestra se calcula partiendo de la premisa de Langmuir (1918) de que los gases forman una única capa molecular sobre la superficie sólida. La colisión de la molécula de gas con el sólido se considera inelástica, de forma que la molécula de gas se mantiene en contacto con el sólido durante un periodo de tiempo antes

de volver a la fase gaseosa. Este periodo de tiempo de desfase entre el choque inelástico y el retorno a la fase gaseosa es el origen del fenómeno de adsorción. La medición de la presión de gas y de los cambios de ésta, permiten determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa y en consecuencia el número de moléculas. Para los sólidos microporosos, el volumen computado por la ecuación de BET corresponde al volumen de microporos más el volumen de la monocapa (V_m), que se entiende como el volumen de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta. En este caso es recomendable utilizar el término “área aparente” (Langmuir, 1918).

Por lo tanto, cuando se usa N_2 como adsorbato, es posible calcular el área de la superficie (a_s) de 1 g de adsorbente a partir de V_m mediante la **ecuación 1** (Agosto, 2012):

$$\frac{4.35 V_m (\text{cm}^3 \text{ en condiciones estándar PT})}{m (g)} = a_s \left(\frac{m^2}{g} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde 4.35 es una constante que involucra el área cubierta por una molécula de N_2 .

Para este estudio, todas las isotermas de adsorción fueron determinadas a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K (-196°C) a los 2,200 m de altitud de la ciudad de México), previo al estudio las muestras se calentaron a 300°C durante 24 horas al vacío. Las isotermas de adsorción fueron determinadas en el intervalo de presiones relativas, p/p_0 , la presión de saturación del N_2 fue registrada continuamente durante todo el intervalo de la medición de las curvas de adsorción-desorción.

Los resultados texturales (área y volumen de poro) fueron obtenidos empleando el método de BET; y la distribución de tamaño de poros por el método de BJH, asumiendo que los poros tienen una geometría cilíndrica (Hernández, et al., 2005).

El estudio se evaluó mediante el uso de un equipo totalmente automatizado Belsorp Max Instrument Bel Japan Inc. El equipo se encuentra en el Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Azcapotzalco.

4.3.5 Análisis químicos por Espectrometría de Emisión Óptica acoplada Inductivamente a Plasma/ Espectrometría de Masas acoplada Inductivamente a Plasma (ICP-OES/ICP-MS)

La técnica analítica de Espectrometría de Emisión Óptica acoplada inductivamente a Plasma (ICP-OES, por sus siglas en inglés) es popular y poderosa para la determinación de elementos traza en matrices como las zeolitas. La técnica se basa en una emisión espontánea de fotones provenientes del plasma que consiste en un gas altamente ionizado y eléctricamente neutro, formado por iones, electrones y átomos que han sido excitados con una descarga de radio frecuencia. La mayoría de los plasmas analíticos operan con argón (Ar), lo que hace que no se genere combustión (Wingenfelder, et al., 2006).

Para el caso de las zeolitas, se requiere obtener el lixiviado de la matriz sólida, por lo que previa digestión, la solución de la muestra es introducida vía nebulizador dentro de la antorcha utilizando un flujo transportador de Ar de 1L/min (Kastenmayer, 1997). El nebulizador perfora el plasma y las moléculas de la muestra son calentadas por conducción y radiación, presentándose entonces la liberación de los elementos a analizar como átomos libres en estado gaseoso (Hou & Jones, 2000).

La ventaja del análisis ICP-OES es su límite muy bajo de detección. El método ICP-OES es especialmente apropiado para la determinación de concentraciones pequeñas (traza) y de elementos difíciles de atomizar como los elementos de las tierras raras. Otras ventajas del método ICP-OES son la determinación simultánea de varios elementos y su susceptibilidad baja con respecto a interferencias químicas.

La técnica analítica elemental de Espectrometría de Masas acoplada Inductivamente a Plasma (ICP-MS, por sus siglas en inglés) es rápida, de alta sensibilidad y multielemento a niveles ultratraza (partes por trillón (ppt)), combina la alta energía de un plasma inductivamente acoplado con la espectrometría de masas.

Para esta investigación, el análisis químico de los elementos mayores y ultratraza de MXZ se determinó mediante ICP-OES y ICP-MS, respectivamente, utilizando los servicios del laboratorio comercial ALS Laboratory Group Chemex (2012), acreditado bajo los requerimientos de ISO/IEC 17025:2005.

4.4 Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La CIC 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. Esta capacidad está directamente relacionada con el aluminio presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química (Breck, 1974). Una alta CIC corresponde a zeolitas con baja relación Si/Al (Curi, et al., 2006).

La Capacidad de Intercambio Catiónico Teórica (CICT) máxima, es el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, ésta no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles.

En este trabajo de tesis se determinó la CIC y la CICT de la CHA-SON, para la CIC se siguió la metodología implementada por Leyva-Ramos y colaboradores (2005), el procedimiento consta de tres etapas: (1) Saturación del adsorbente con iones Na^+ , (2) Intercambio de los iones Na^+ por iones NH_4^+ y (3) Análisis de los iones Na^+ en solución.

La saturación del adsorbente con iones Na^+ se realizó al poner en contacto por 24 horas 1 g de zeolita con 50 mL de una solución de acetato de sodio (CH_3COONa) 1.0 N en un tubo de centrifuga. Al término del tiempo la mezcla se separó por decantación. Este paso

se realizó tres veces para asegurar la saturación completa del adsorbente. Posteriormente, la zeolita saturada con los iones Na^+ se lavó tres veces con alcohol isopropílico para eliminar el exceso de sodio.

El intercambio de los iones Na^+ por iones NH_4^+ se llevó a cabo utilizando la solución intercambiante de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). El intercambio catiónico se efectuó poniendo en contacto por 24 horas la zeolita saturada con Na^+ en 50 mL de la solución de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1.0 N, al término del tiempo la mezcla se separó por decantación; este paso se realizó por triplicado y las soluciones de intercambio se colectaron en un solo matraz volumétrico de 250 mL.

El matraz conteniendo la solución colectada se aforó a 250 mL con agua desionizada y se leyó la concentración de Na^+ . El análisis de la concentración de sodio se realizó en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de doble haz, marca Varian, modelo spectrAA 220 operando en el modo de emisión. Esta determinación se hizo en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

La CIC se estimó con la **ecuación 2** (Leyva-Ramos, et al., 2005):

$$CIC \left(\frac{meq}{100g} \right) = \frac{[Na]V Fd}{m PM} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde

$[Na]$ = concentración de Na^+ , mgL^{-1}

V = volumen extraído, L

Fd = factor de dilución

m = masa de zeolita, g

PM = peso molecular de Na^+ (23 g/mol = mg/meq)

La CICT se determinó con base en el contenido de aluminio y el peso molecular obtenido por análisis elemental, se puede determinar la CICT, asumiendo que cada átomo de aluminio crea un sitio de intercambio y puede ser calculada por la **ecuación 3** (Leyva-Ramos, et al., 2005):

$$CICT \left(\frac{meq}{g} \right) = \frac{meq \text{ de Al}}{m} \quad \text{Ecuación 3}$$

4.5 Experimentos en reactores

La experimentación en reactores se llevó a cabo en dos etapas, la primera fue para obtener las cinéticas de remoción de los iones metálicos y la segunda para obtener la isoterma de adsorción del sistema zeolita-ion. Estos estudios se hicieron por duplicado, párrafos adelante se explica el procedimiento para cada una de las etapas. El análisis de la concentración del ion metálico en solución se determinó por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).

El método EAA consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo los distintos procedimientos utilizados para llegar al estado fundamental del átomo lo que diferencia las técnicas y accesorios utilizados.

En esta tesis se utilizó el método de atomización de llama, que es de las más usadas en EAA, usando acetileno como combustible y aire como oxidante, cuya mezcla alcanza temperaturas entre 2100-2400 °C. El equipo utilizado es un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 3110, ubicado en el Departamento de Ingeniería química de la Universidad de Sonora.

Por otro lado, previo a la experimentación en reactores, es necesario tener las soluciones a ocupar, tanto aquellas para elaborar la curva de calibración por el análisis de

EAA como las usadas en las cinéticas de remoción de iones plomo, iones cadmio y iones cobre y las utilizadas para obtener la isoterma de adsorción.

Por lo anterior, a continuación se explica la metodología seguida para la preparación de las soluciones requeridas.

4.5.1 Preparación de soluciones de estudio

Soluciones para la curva de calibración. A partir de las soluciones patrón de 1000 mgL^{-1} de plomo, 1000 mgL^{-1} de cadmio y 1000 mgL^{-1} de cobre, los tres de marca Fluka para EAA, se prepararon las soluciones madre y por dilución sucesiva se prepararon cinco soluciones estándar de concentración 1, 3, 5, 10 y 15 mg/L , utilizando agua con calidad Milli Q (Millipore) a las que posteriormente se les agregó ácido nítrico (HNO_3 , J.T. Baker) al 2% v/v. También se preparó un blanco de muestra, compuesto por agua MilliQ y HNO_3 al 2% v/v.

Soluciones para los experimentos de cinética de intercambio. Se prepararon soluciones simples de 1000 mgL^{-1} de Pb^{2+} , 1000 mgL^{-1} de Cd^{2+} y 1000 mgL^{-1} de Cu^{2+} , a través de acetato de plomo trihidratado ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Productos Químicos Monterrey (PQM)), acetato de cadmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Sigma Aldrich) y acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Sigma Aldrich), respectivamente.

Soluciones para las isotermas de intercambio. El contaminante fue estudiado en solución simple, por lo que se prepararon ocho soluciones, una de cada una de las siguientes concentraciones: 2500, 2000, 1500, 1000, 750, 500, 250 y 100 mgL^{-1} de iones plomo a partir del reactivo $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y agua destilada con calidad MilliQ.

4.5.2 Cinéticas de remoción

En los procesos de cinética implicados en el intercambio iónico las moléculas de adsorbato llegan desde fuera de las partículas del adsorbente y se difunden dentro de las partículas para ocupar completamente los sitios de intercambio.

La velocidad de intercambio está relacionada con (Weber & Smith, 1987):

1. El transporte de los iones intercambiables de la solución hacía la superficie externa de la partícula del intercambiador (adsorbente).
2. El transporte a través de la película o capa límite formada en la superficie de dicha partícula.
3. El transporte de los iones intercambiables situados internamente a través de la partícula hacia los sitios activos de intercambio.
4. El proceso de intercambio.
5. El transporte en el poro de los iones intercambiados hacia fuera de la partícula desde los sitios activos de intercambio.
6. El transporte a través de la película o capa límite formada en la superficie de dicha partícula.
7. El transporte de los iones intercambiados desde la superficie externa del adsorbente hacia la solución.

Una distribución favorable para la remoción de un soluto de una solución se puede lograr solamente si hay una atracción entre el soluto y el sólido y para tal sistema, la velocidad de movimiento del soluto desde el exterior hasta el interior de la partícula puede ser afectada por varias fuerzas moleculares (Weber & Smith, 1987; Inglezakis & Grigoropoulou, 2001).

Varias ecuaciones están propuestas en la literatura. Generalmente es aceptado que el intercambio iónico y la adsorción pueden ser tratados como el mismo proceso; sin embargo, en el intercambio iónico el campo eléctrico en el sólido puede jugar un papel crítico en este fenómeno (Helfferich, 1962).

Por lo anterior, cuando se busca un mecanismo de cinética de sorción, la cuestión es seleccionar un modelo que ajuste los datos con exactitud y que sea consistente y razonable con un mecanismo propuesto (Lizaridis, et al., 2003). Debido a la diversidad de modelos, la selección de uno es complicada; por lo tanto, en este trabajo, se usó el criterio de selección propuesto por Ho y colaboradores (2000) concerniente a la sorción de contaminantes en sistemas acuosos. Asimismo, se enfatiza que es probable que la naturaleza de la interacción ion metálico-adsorbente sea diferente para distintos adsorbentes; así que la sorción de iones metálicos puede ser un proceso controlado por la cinética de reacción, o un proceso controlado por difusión o una combinación de ambos (Cheung, et al., 2003).

Un factor adicional a tomar en cuenta es que el proceso dominante inicial puede cambiar durante el tiempo de contacto del experimento.

Para este estudio, la remoción de iones metálicos por la zeolita en su forma natural y en su forma homoiónica se realizó mediante experimentos en lote por duplicado, empleando matraces Erlenmeyer (50 mL).

Las pruebas se llevaron a cabo con las muestras MXZ, MXZNa y MXZNH. En los estudios de eficiencia, la suspensión del sistema (1g de zeolita + 30 mL de solución de iones plomo, iones cadmio y iones cobre [1gL^{-1}]) se puso en agitación en un Reciprocal Shaking Water Baths, modelo 25, por periodos de tiempo hasta encontrar el equilibrio a una velocidad de 100 rpm y una temperatura de 25 °C. Al término del tiempo de contacto las muestras se filtraron a través de un embudo Buchner con filtros Whatman No. 1 y se obtuvo una fracción líquida y una fracción sólida; la primera se recogió en un vial y se adicionó HNO_3 al 2% v/v y se analizó por EAA de acuerdo al procedimiento señalado por la NMX-AA-051-SCFI-2001 (SE, 2001); y la segunda se secó a 80 °C por 24 h y se analizó por EDX para confirmar que el ión era retenido en la zeolita.

La eficiencia en la remoción del ión metálico (Pb, Cd y Cu) para MXZ, MXZNa y MXZNH, fue calculada de acuerdo con la **ecuación 4**, donde C_0 es la concentración del ion metálico inicial en la solución (mgL^{-1}), C_f es la concentración final del ion metálico en la solución (mgL^{-1}) (Erdem, et al., 2004). La remoción del metal q (mg/g), expresado como cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de zeolita fue calculado de acuerdo a

la **ecuación 5**, donde V es el volumen batch (L) y m es el peso de la zeolita (g) (Englert & Rubio, 2005).

$$\% \text{ adsorción} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

$$q = \frac{(C_o - C_f) V}{m} \quad \text{Ecuación 5}$$

Continuando con la obtención del proceso cinético, se realizó el análisis de los datos de cinética de sorción de los iones plomo, iones cadmio y iones cobre en MXZ, MXZNa y MXZNH, con la prueba de raíz de t , a partir de los datos experimentales de cinética, se graficó la concentración del ión adsorbido a un tiempo dado versus la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{1/2}$). Si dicha gráfica produce una línea recta que pase por el origen, indica que el proceso es controlado por la difusión intraparticular (Ho, et al., 2000).

4.5.3 Isotermas de adsorción

El proceso de sorción da como resultado la remoción de un soluto de una solución y su concentración en la superficie de un sólido, por lo que la cantidad de soluto remanente en la solución se encuentra en equilibrio dinámico con la cantidad que se concentra en dicha superficie. En este punto de equilibrio, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida. El coeficiente de distribución es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción, y puede ser función de la concentración de soluto, la concentración y naturaleza de otros solutos presentes, la naturaleza de la solución y algunos otros factores.

La forma más usual de representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente, q_e , como función de la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio, C_e , a una temperatura fija. Esto se conoce como isoterma de adsorción. Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido, q_e , se incrementa al aumentar la concentración de la solución, aunque no en proporción directa.

Pueden presentarse diferentes tipos de isotermas de adsorción. Las más comunes se obtienen para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la deposición de una capa simple de moléculas de soluto en la superficie del sólido. Ocasionalmente se forman capas multimoleculares en la superficie del sólido.

En este estudio la isoterma de remoción del ión plomo sobre MXZ se realizó por duplicado y fueron procesadas usando 1g de zeolita + 30 mL de solución conteniendo iones plomo (100- 2500 mgL⁻¹). La solución se colocó en matraces erlenmeyer y se pusieron en contacto mediante agitación continua en intervalos de tiempo diferente hasta alcanzar el equilibrio. La mezcla se agitó en un Reciprocal Shaking Water Baths, modelo 25, a una velocidad de 100 rpm y una temperatura de 25 °C. Al término del tiempo de contacto las muestras se filtraron a través de un embudo Buchner con filtros Whatman No. 1; la fracción líquida se recogió en un vial y se le adicionó HNO₃ al 2% v/v y se analizó por EAA en flama.

Se han desarrollado varios modelos para describir las relaciones de intercambio. Algunos de ellos se basan solamente en la forma gráfica de la adsorción y la desorción; mientras que otros son puramente empíricos e intentan correlacionar los datos experimentales en ecuaciones simples con dos o tres parámetros como máximo. Entre los modelos o ecuaciones con dos variables más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir y Freundlich (Susuki, 1990; Freeman, 1989; Weber, 1972).

4.5.3.1 Modelos de ajuste para las isotermas de intercambio

El intercambio iónico es un proceso fundamental para separar contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua. Sin embargo, los modelos no pueden ser empleados a gran escala sin recurrir a datos de laboratorio o escala piloto para predecir las relaciones de equilibrio y transferencia de masa, porque éstas dependen de la interacción específica adsorbato/adsorbente y no solo de las propiedades de cada uno de ellos.

4.5.3.1.1 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir se basa en los siguientes supuestos (Langmuir, 1918).

La adsorción de las moléculas ocurre en sitios específicos en la superficie del adsorbente.

Existe solo una capa en la cual la adsorción ocurre (adsorción monocapa)

El área de cada sitio disponible para adsorción es determinada por su geometría.

La energía de adsorción es homogénea en cualquier sitio.

Además, las moléculas adsorbidas no pueden migrar a través de la superficie o interactuar con moléculas vecinas (Faust & Aly, 1999).

La isoterma de Langmuir se expresa por la **ecuación 6**.

$$q_e = \frac{K_L a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad \text{Ecuación 6}$$

Dónde:

q_e = cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente usado

C_e = concentración de soluto en el equilibrio

a_L y K_L = constantes de Langmuir

La constante de la isoterma de Langmuir puede ser determinada al graficar C_e/q_e vs C_e . Al reescribir la **ecuación 6** para llevarla a su forma lineal, queda la **ecuación 7**:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L a_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde K_L y a_L son las constantes. Si la adsorción sigue la isoterma de Langmuir, al aplicar la **ecuación 7** se obtendrá una línea. El valor de la pendiente será K_L y a_L la intersección al origen. K_L es designada como la máxima adsorción y a_L es la energía de enlace (Sakadevan & Bavor, 1998)

4.5.3.1.2 Modelo de Freundlich

La ecuación de Freundlich generalmente ajusta bien los datos experimentales de solutos puros y reconocen una heterogeneidad de la superficie del adsorbato; por tanto este modelo semiempírico es empleado con frecuencia en el diseño de adsorbedores. La isoterma de Freundlich, que corresponde a una distribución exponencial de los valores de adsorción, describe los datos isotérmicos experimentales del intercambio adsorptivo que se da entre la fase sólida y la líquida y determina la cantidad de material adsorbido como una función de la concentración a temperatura constante. Este modelo tiene la forma de la **ecuación 8**:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde

q_e = concentración de soluto adsorbido por peso de adsorbente

C_e = concentración de soluto en el equilibrio

$K_F, 1/n$ = constantes características del sistema

El uso extensivo de la isoterma de Freundlich ha producido una base de datos importante de coeficientes asociados al modelo para diferentes sistemas adsorbato/adsorbente simple (Mertz, et al., 1999).

La constante de la isoterma de Freundlich puede ser determinada por la gráfica q_e vs C_e y llevarla a la forma lineal reescribiéndola como:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ecuación 9}$$

El valor de $\ln K_F$ será la ordenada al origen y $1/n$ será la pendiente (Tchobanoglous & Burton, 1991).

Los anteriores modelos matemáticos se usaron para describir el comportamiento de la adsorción del sistema en estudio.

Después de la experimentación se realizó el proceso de captura de datos, esto se hizo mediante software computacional (Excel, Origin), derivando en el posterior análisis de los resultados.

Capítulo 5

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos por las diversas técnicas utilizadas para la caracterización de la zeolita natural denominada CHA-SON; se presentan también los resultados en las fases experimentales, tanto de las cinéticas de remoción como de las isotermas de adsorción y, finalmente, se presentan los resultados de la aplicación de los modelos matemáticos de Langmuir y de Freundlich para describir el intercambio del ión plomo en la zeolita.

5.1 Caracterización física y química de la CHA-SON

5.1.1 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

En la **figura 13** se presenta el difractograma de rayos-x obtenido para la muestra MXZ. Se realizó la comparación de los picos observados con los difractogramas de referencia reportados por el Centro Internacional de Datos de Difracción (*ICDD*, por sus siglas en inglés) y se determinó que la especie dominante en el material es la chabasita (CHA), de acuerdo a la referencia JCPDS 34-0137, correspondiente a la fórmula $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ que se muestra en la **figura 14**. Adicionalmente a las señales de CHA se identificó la forma cristalina de la heulandita (JCPDS 25-144) y como componente menor al cuarzo (JCPDS 33-1161). De los resultados dados por el equipo de análisis, se estimó que MXZ tiene un contenido de 73% de chabasita, asimismo, en la **tabla 3** se presentan los 7 picos encontrados y característicos de las señales de mayor intensidad, reconociendo las especies cristalinas del material, principalmente por los picos con planos (*hkl*) que aparecen en la posición (2θ) correspondiente.

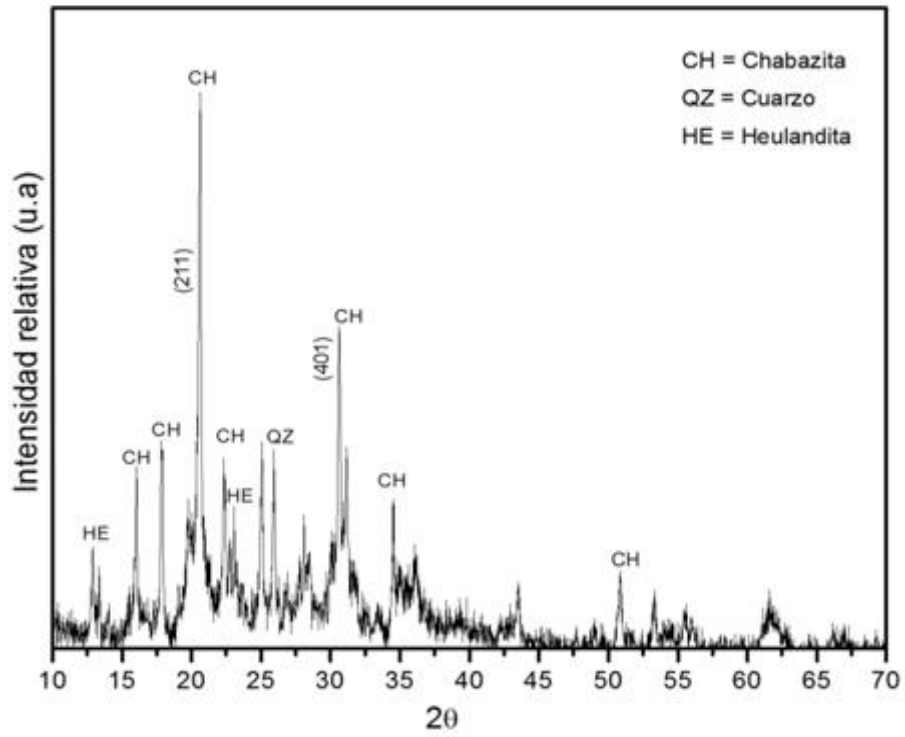


Figura 13. Difractograma de la zeolita MXZ.

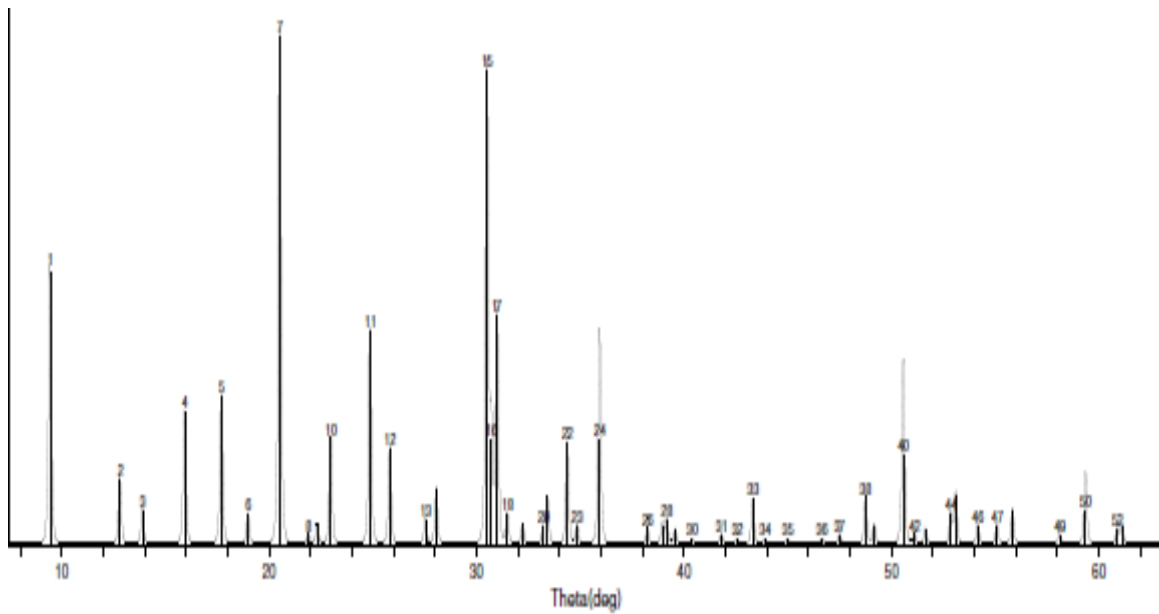


Figura 14. Referencia de CHA: JCPDS 34-0137.

Tabla 3. Picos representativos de la referencia JCPDS 34-0137, utilizados en el difractograma de rayos X de polvos

$2(\theta)$	h	k	l	Intensidad relativa (u.a)
15.950	0	2	1	26
17.720	0	0	3	29
20.528	2	1	1	100
24.878	1	0	4	42
30.516	4	0	1	93
34.384	4	1	0	20
50.568	4	1	6	18

Mejía-Zamudio et al. (2009) y Leyva-Ramos et al. (2010) investigaron la composición cristalina de una chabasita sonorese. Los primeros reportaron, por el difractograma de rayos-x, que encontraron erionita dentro de los componentes menores y los segundos albita. Mientras Cochemé y colaboradores (1996) reportaron, del análisis de un depósito de zeolita ubicado en Las Palmas, Divisaderos, arcillas, chabasita, zeolita del grupo heulandita y erionita, siendo la chabasita el principal tipo de zeolita con más de 60% de composición en volumen.

Con lo anterior se evidencia que la composición de las zeolitas naturales es variante, dependiendo de su origen y de la formación del yacimiento; incluso se puede pensar que en el mismo yacimiento existen variaciones en los componentes, particularmente en los elementos menores.

5.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX) de muestras calcinadas

En la **figura 15** se presentan los difractogramas comparativos de la muestra MXZ después de someterse por 4 horas a calentamiento constante de 400 °C, 600°C y 800°C, bajo flujo de aire y analizar por DRX la estabilidad térmica de la muestra en estudio.

Como se sabe, por las propiedades típicas de las zeolitas, la presencia de cationes y agua definen el comportamiento del mineral, a temperatura ambiente y bajo condiciones normales de humedad, se encuentran en equilibrio. Por calentamiento y deshidratación el agua se remueve de la estructura, paso que conduce a otro estado de equilibrio bajo las nuevas condiciones, proceso que Smith estableció desde 1962, concluyendo que el orden del silicio y del aluminio y la posición de los cationes están en función de la temperatura y los efectos de la hidratación (Meier, et al., 1996).

Del análisis de los difractogramas, se observa que la muestra MXZ mantiene su estructura y estabilidad térmica al menos a 600°C, ya que la chabasita refleja una pérdida progresiva de moléculas de agua, pues el proceso de deshidratación avanza con el aumento de la temperatura y los iones coordinados con las moléculas de agua migran a nuevas posiciones, se puede definir que hasta los 600°C la chabasita manifiesta que el proceso es reversible ya que al bajar la temperatura, el agua entrará de nuevo a la estructura y los cationes volverán a sus posiciones originales.

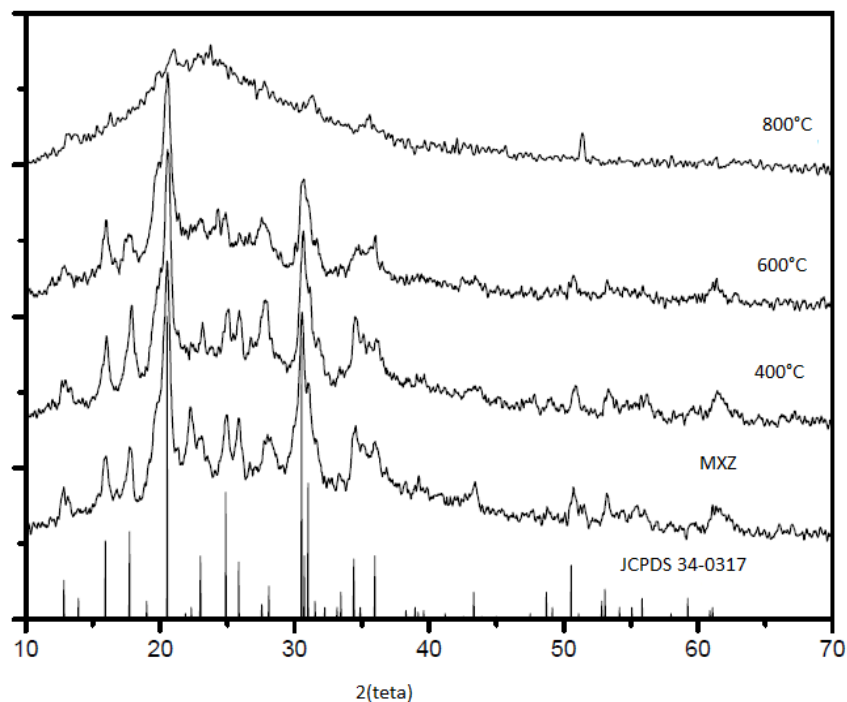


Figura 15. DRX de MXZ comparativo, sin tratamiento térmico y después del tratamiento a 400 °C, 600 °C y 800 °C.

Los picos en posición 20.52 y 30.51 (2θ) se mantienen para las muestras tratadas térmicamente a 400°C y 600°C. Como se observa, la muestra tratada a 800°C tiene una considerable afectación en la intensidad y forma de los picos de difracción, indicando pérdida de cristalinidad debido a un colapso térmico de la estructura de la zeolita y formación de material amorfo.

El resultado presentado en esta investigación coincide con lo reportado por Zema y colaboradores (2008) en un estudio pionero que realizaron con una chabasita natural de composición $(Ca_{1.1}Na_{0.4}K_{0.7})[Si_{8.6}Al_{3.4}O_{24}] \cdot 14.4H_2O$ y ésta presentó migración de los cationes. Se muestra la **figura 16** en la que se observa que a 25°C los cationes en la zeolita se encuentran a lo largo de la caja estructural de la chabasita y están parcialmente coordinados con los átomos de oxígeno y con las moléculas de agua. A los 175°C se hace evidente la pérdida de las moléculas de agua y la migración de cationes (K^+ , Na^+ y Ca^{2+}). A los 600°C los cationes migran por las pequeñas cavidades y las posiciones para el Na^+ y Ca^{2+} se mantienen estables a esa temperatura.

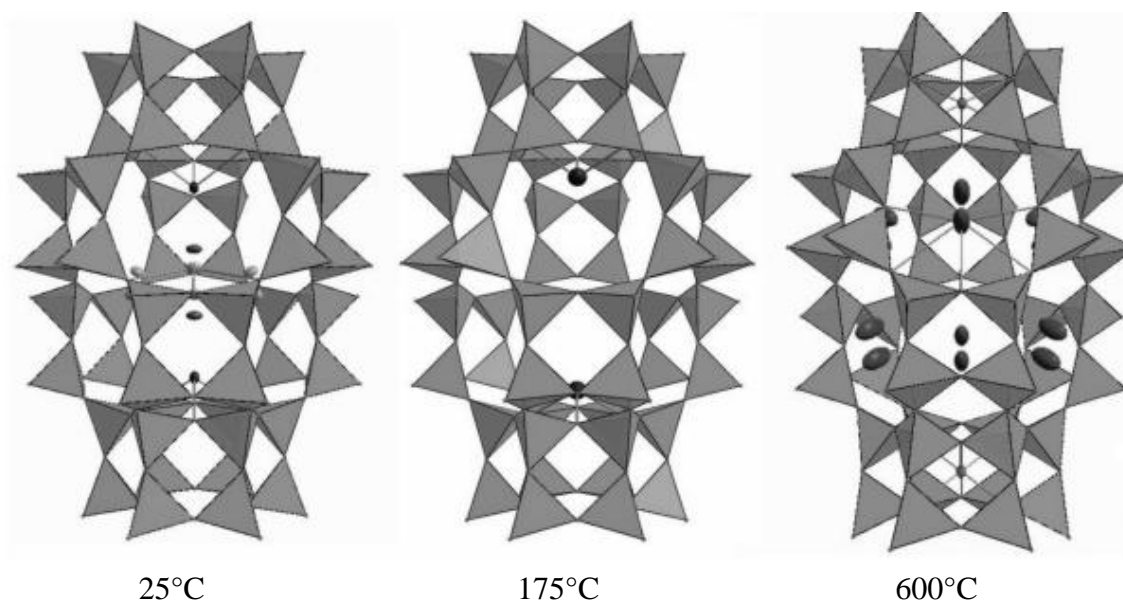


Figura 16. Proceso de migración catiónico a alta temperatura en una chabasita natural. Fuente: (Zema, et al., 2008)

5.1.2 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis MEB se llevó a cabo empleando la muestra de zeolita tal y como se recibe del yacimiento y de las zeolitas homoiónicas.

De todas las muestras se obtuvieron imágenes a diferentes ampliaciones, en las cuales se observa el material como un sistema de poros y se identifican fases cristalinas. Lo anterior se evidencia con la **figura 17**, en donde se muestra la micrografía de MXZ con una ampliación de 3500X, escala de 20 μ m. Se pueden observar claramente cristales triclinicos bien definidos correspondientes a la chabasita y placas (plates) propios a la heulandita, presenta variación de tamaño de partículas, con forma estructural porosa y diferentes cavidades en su estructura cristalina, además de impurezas relacionadas directamente con el origen natural de la chabasita.

La morfología de la chabasita en estudio, coincide con lo dicho por varios autores para el caso de zeolitas naturales, al describirlas con fases cristalinas y estructuras porosas (Cochemé, et al., 1996; Kesraoui-Ouki, et al., 1993).

Asimismo, usando el equipo de MEB con acoplamiento por sonda de electrones se realizó el análisis químico semicuantitativo por EDX a las muestras en estudio.

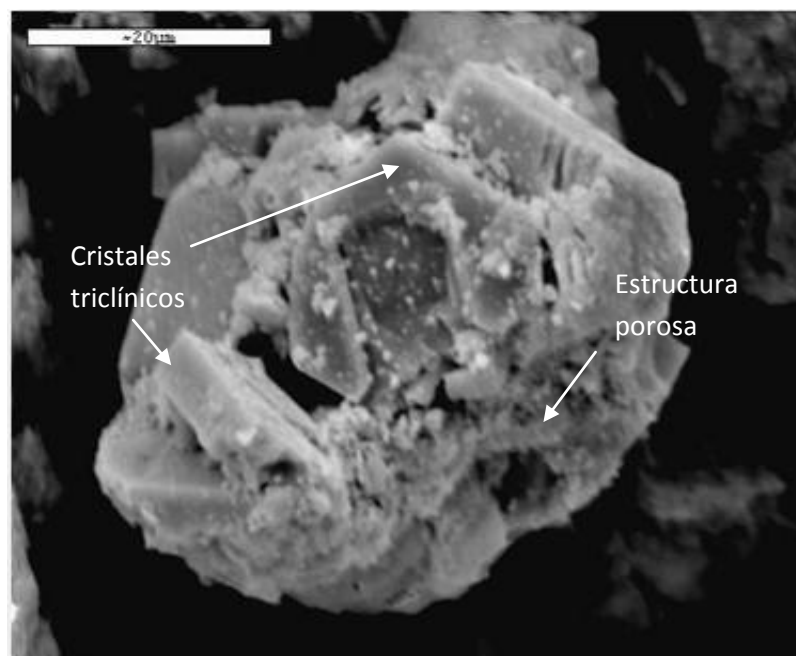


Figura 17. Imagen MEB de MXZ, aumento 3500X.

5.1.2.1 Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

En las **figuras 18, 19 y 20** se presentan los espectros de energía dispersiva de las muestras MXZ, MXZNa y MXZNH, respectivamente, se observan los picos representativos de la composición del material. Resulta evidente que en las figura 18 y 19 el pico correspondiente al sodio no muestra un cambio significativo en la intensidad, esto se puede justificar al análisis, que indica presencia y semicuantitativamente la cantidad

presente. Sin embargo y con la intención de comparar y analizar los resultados de las tres muestras, se hace un compilado de éstos en la **tabla 4**.

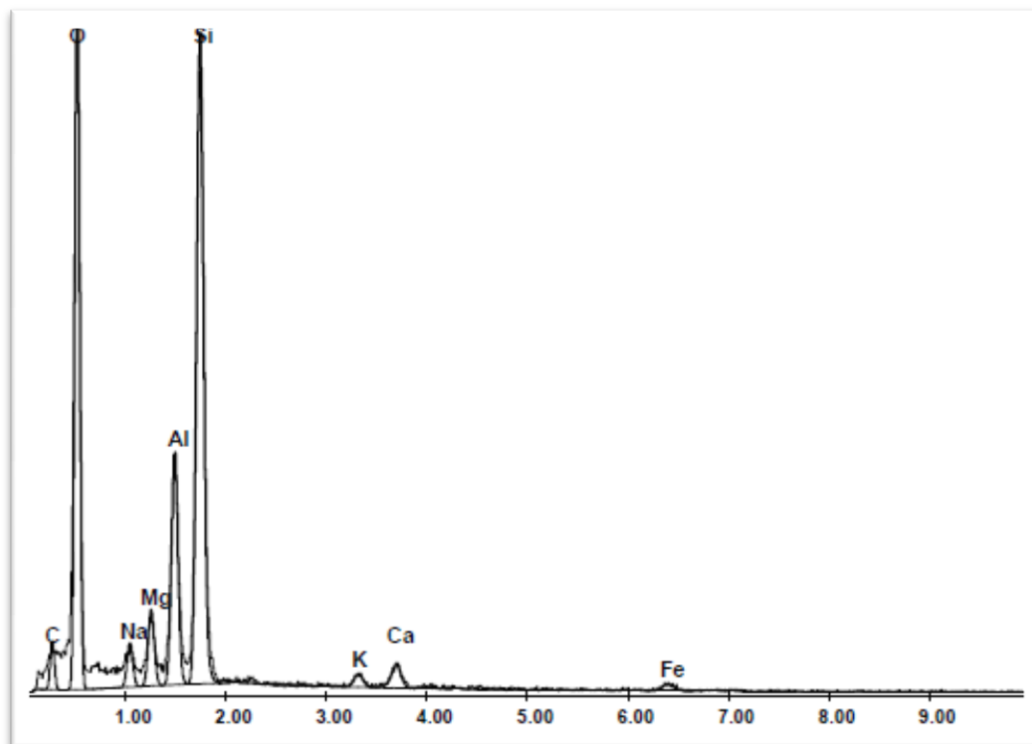


Figura 18. Espectro de energía dispersiva de electrones de MXZ.

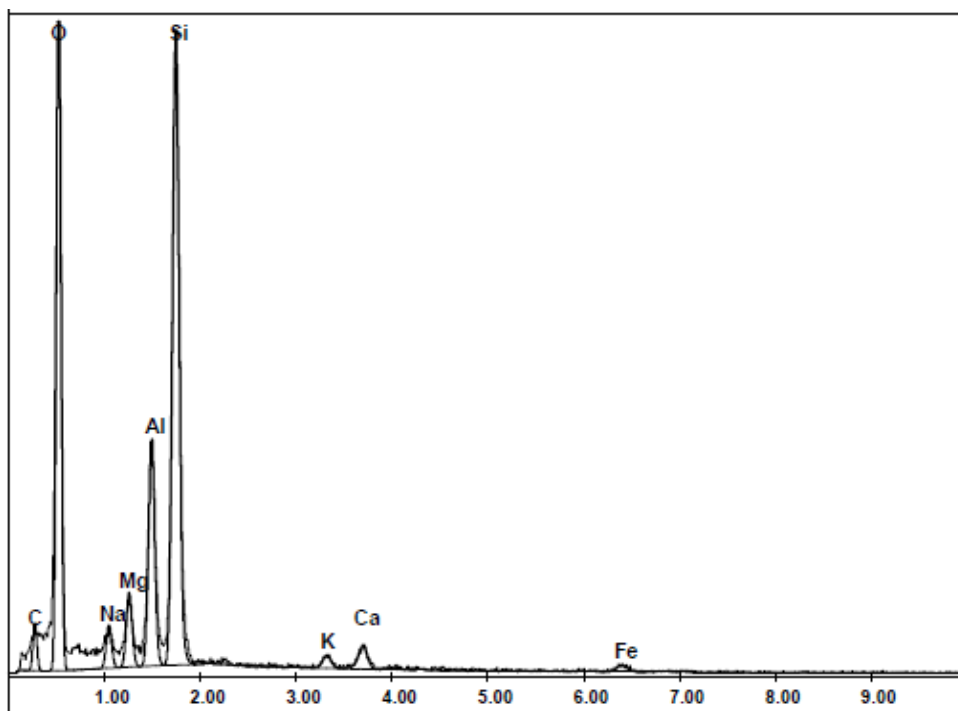


Figura 19. Espectro de energía dispersiva de electrones de MXZNa.

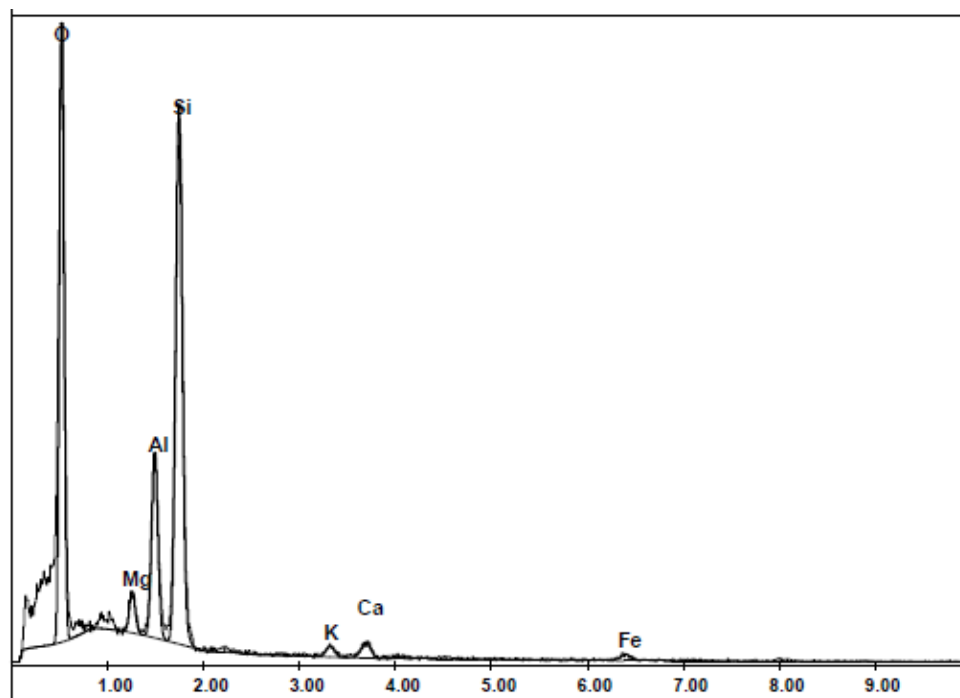


Figura 20. Espectro de energía dispersiva de electrones de MXZNH.

Tabla 4. Composición por EDX de las muestras MXZ, MXZNa y MXZNH

Elemento (% peso)	MXZ	MXZNa	MXZNH
O	48.88	48.42	50.16
Na	0.47	2.24	0.00
Mg	1.64	1.04	0.73
Al	8.74	8.87	9.15
Si	33.58	32.81	35.52
K	1.10	0.97	1.57
Ca	2.45	3.08	0.00
Fe	3.14	2.57	2.87
Si/Al	3.84	3.70	3.88
Si/(Al+Fe ⁺³)	2.83	2.86	2.95
Total	100	100	100

Se puede observar que en las muestras de zeolita en estudio los cationes de intercambio son Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ y Na⁺, y estos cationes están balanceando la carga negativa debido a la sustitución isomórfica de los átomos de aluminio en la estructura zeolítica. El peso de las fracciones de esos cationes tiene diferente comportamiento, para el caso de la muestra MXZ el porcentaje en peso de los cationes decreciente en el siguiente orden Ca²⁺>Mg²⁺>K⁺>Na⁺, revelando que la zeolita puede ser considerada como chabasita cálcica (CHA-Ca).

Con base en el diagrama triangular (**figura 8**), se determina que la chabasita en estudio es de origen basáltico, es rica en silicio (Si/(Si-Al+Fe)=R=0.74) y en calcio (2.45). Comparando estos resultados con la zeolita de Divisaderos, Sonora, estudiada por Cochemé y colaboradores (1996), existen ligeras diferencias en la composición catiónica, lo que sugiere que se debe al ambiente de origen.

La presencia del potasio en las tres muestras se debe a que éste tiene un radio iónico (151 pm) mayor que el sodio (102 pm), ya que mientras menor sea el tamaño del ión, la fuerza de interacción ión-dipolo es mayor y atraerá a las moléculas de agua más

fuertemente; como resultado, el sodio se hidratará más que el potasio y por lo tanto pueden acomodarse en la estructura cristalizante un mayor número de iones potasio hidratados, de menor tamaño (3.31Å) que los iones sodio hidratados (3.58Å), permitiendo que una mayor cantidad de aluminio se incorpore a la estructura de la zeolita (Dyer, 2005). Además, con base a la **figura 6**, se puede deducir que el potasio ocupa una posición central en los canales, lo cual cumpliría una función de sostén estructural inhibiendo el colapso de la red a temperaturas menores a 600°C.

La proporción de metales alcalinos y/o calcio depende de la forma de ocurrencia y de la relación $\text{Si}/(\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+})$ y el contenido en cationes predominantes. Giannetto et al. (2000, pp. 83-84) indican que la composición de la chabasita tiene una relación $\text{Si}/(\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+})$ entre 1.7 y 3.8 y como cationes predominantes el calcio y el sodio. Como se observa en la **tabla 4**, el catión predominante es el calcio, asumiendo que el valor obtenido se acerca a lo reportado en bibliografía.

La relación molar Si/Al es una propiedad importante de las zeolitas, está directamente relacionada con la CIC y con la acidez de la zeolita. Los resultados obtenidos para las muestras MXZ, MXZNa y MXZNH son presentados en la **tabla 4** y éstos son del orden de 3.8, valor muy similar a lo reportado en trabajos previos; por ejemplo Zamzow et al. (1992) estudiaron muestras de chabasita de Bowie y Christmas, ambas en Arizona, y determinaron que presentaban relación Si/Al de 3.8 y 3.2, respectivamente. Mientras que otros estudios con chabasita obtenidas en minas de Arizona, E.U.A, reportan una relación Si/Al de 4.54 (Gennaro, et al., 2003), 4.3 (Payne & Abdel-Fattah, 2005) y 3.7 (Langwaldt, 2008).

Por otro lado, comparando la relación (Si/Al =3.8) de la muestra en estudio con otros estudios de chabasita sonoreense, se observa que los resultados en esta investigación son ligeramente superiores a la relación (Si/Al=3.2) reportada por Leyva-Ramos et al. (2010) y por la relación (Si/Al=3.29) reportada por Mejía-Zamudio et al. (2009).

Asimismo, cuando la chabasita se modificó con NaOH, el análisis EDX reveló que los cationes de intercambio (% en peso) para la muestra MXZNa se presentan en el siguiente orden $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+}$, el cambio se observa en el sodio, ya que éste

incrementó, con respecto a la natural, en más del 400%, lo anterior se justifica por la modificación química realizada.

En cuanto a MXZNH el orden que los cationes presentan es $K^+ > Mg^{2+}$, en esta muestra los cationes Na^+ y Ca^{2+} se intercambiaron en su totalidad por el catión NH_4^+ . Por lo anterior, para esta última muestra, se deduce que la chabasita tiene selectividad por los iones Mg^{2+} y K^+ , por lo que para un proceso de intercambio iónico serán competidores importantes sobre todo cuando se pretenda eliminar amonio del agua.

5.1.3 Análisis Térmico Gravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (ATG/ATD)

En la **figura 21** se muestran las curvas obtenidas para MXZ. Del análisis ATG (**curva A**) se puede observar que el peso de la muestra disminuye significativamente con el aumento de temperatura hasta aproximadamente 600 °C, después de este valor se aprecia una reducción progresiva del peso muy lenta, indicando que la CHA-SON se deshidrata casi completamente alrededor de los 600 °C. Determinando que la chabasita perdió el 20% de su peso, conformado principalmente por agua.

Entonces, la deshidratación empieza tan pronto como la temperatura se incrementa y los estados de la isoterma sugieren que a 200°C, 400°C y 600°C se puede ir midiendo la pérdida de peso hasta alcanzar una “meseta”. Esto claramente indica que el contenido de agua en la chabasita, bajo condiciones atmosféricas estáticas, depende exclusivamente de la temperatura y por lo tanto el proceso de hidratación/deshidratación es reversible. Aproximadamente a los 650°C, en cuánto se alcanza la “meseta”, la chabasita empieza a descomponerse. Esto confirma los resultados de investigaciones previas para la estabilidad térmica de estas fases, por ejemplo se ha reportado una estabilidad térmica en un intervalo de 400°C – 600 °C (Tsitsishvili, et al., 1992 y Kesraoui-Ouki, et al., 1993). Destacando que después de los 600 °C se produce material amorfo en la estructura de la zeolita, pues estudios realizados (Zema, et al., 2008) afirman que el 90% del agua estructural se pierde por debajo de los 450 °C en las zeolitas.

Adicionalmente, en la curva de ATD (**curva B**) se observa la pérdida de agua en dos pasos: el primero a bajas temperaturas, a 90 °C se atribuye a la pérdida de moléculas de agua (2%) adsorbidas en la zeolita y alrededor de 130 °C, la pérdida se atribuye al agua retenida débilmente en la zeolita. El segundo proceso de pérdida de agua se presenta a los 330°C, correspondiente a la pérdida de agua estructural, retenida fuertemente en la zeolita. Además, se observa una señal endotérmica de descomposición a los 660°C, lo que permite constatar que MXZ presenta estabilidad térmica al menos hasta 600 °C.

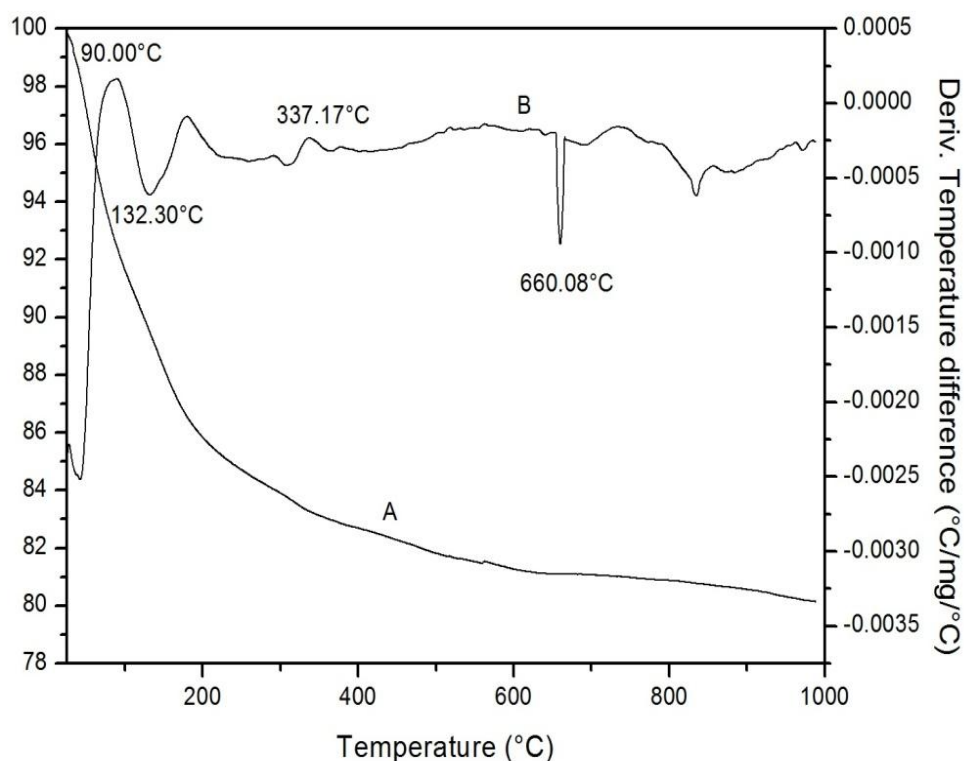


Figura 21. Curva de análisis ATG (A) y curva de ATD (B) de MXZ.

Con los resultados obtenidos se demuestra que la zeolita natural CHA-SON tiene alta estabilidad térmica, lo que le da potencialidad para ocuparse como desecante, lo antes mencionado se apoya en el parámetro de hidrofobicidad, que está íntimamente ligado a la relación Si/Al. Así, cuanto más aluminio existente en la estructura, más carga hay que

compensar mediante cationes situados fuera de la red y por lo tanto, existen más sitios en los que el agua puede interaccionar fuertemente con la zeolita, aumentando la hidrofilia del material.

Uno de los métodos existentes para determinar la hidrofobicidad de un material es el que se hace en este estudio y que consiste en seguir mediante termogravimetría la pérdida de agua de la muestra con la temperatura. La hidrofobia, h , se puede calcular como la pérdida de peso a bajas temperaturas ($\approx 150^\circ\text{C}$) dividido entre la pérdida total de peso a temperaturas elevadas. Así, la muestra en estudio tiene un comportamiento hidrofílico ya que su valor ($h=0.3$) es más cercano a cero que a uno (Anderson & Klinowski, 1986).

5.1.4 Análisis texturales y de superficie por los métodos de Brunauer, Emmet y Teller/ Barret, Joyner y Halenda (BET/BJH)

5.1.4.1 Análisis por el método BET

En la **figura 22** se muestran las isothermas de adsorción de nitrógeno [presión relativa, p/p_o versus volumen adsorbido en cm^3 STP (condiciones estándar de temperatura y presión, por sus siglas en inglés)] para cada una de las muestras estudiadas (MXZ, MXZNa y MXZNH).

Las isothermas se pueden clasificar como híbridas, ya que presentan la combinación de isothermas del tipo I, II y IV. La identificación de la isoterma tipo I se muestra en la forma cóncava con respecto al eje de la presión relativa (p/p_o), aumenta rápidamente a baja presión. Posteriormente se identifica la isoterma tipo II, ya que viene un progresivo aumento lineal y finalmente se vuelve convexa. Y la identificación de la isoterma tipo IV es el rasgo distintivo del lazo de histéresis, característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar. Lo anterior se sugiere porque mientras menor sea el radio, menor será la presión a la que condense el vapor. En consecuencia, la

condensación capilar del vapor en un dado poro de tamaño r_m ocurrirá a una presión p (menor que p_0). Es muy importante tener presente que cuando ocurre la condensación capilar en el interior de un poro, este ya tenía sus paredes cubiertas por una capa preadsorbida de espesor t , por lo que la condensación capilar no ocurre directamente en el poro mismo, sino mas bien en su núcleo interior.

La isoterma del tipo I es ampliamente usada para describir a los materiales microporosos y se atribuye a la adsorción en monocapa. Sin embargo, pudiera deberse también al llenado de los microporos y no al completo llenado de la monocapa.

Las isothermas tipo II y IV, se deben a la formación de capas multimoleculares de adsorción así como al fenómeno de condensación capilar que se desarrolla en los mesoporos o porosidades secundarias de las zeolitas naturales. Además de la presencia de impurezas, como el cuarzo, dentro de los poros de la zeolita.

Las zeolitas naturales de este estudio distan mucho de tener un comportamiento similar al descrito en la isoterma tipo I, aplicada a materiales microporosos, ya que éstas son sólidos cristalinos que están constituidos de microporos como integrantes primarios y de mesoporos como constituyentes secundarios. No obstante, existen reportes de otros investigadores donde se hace alusión al mismo fenómeno (Hernández, et al., 2005).

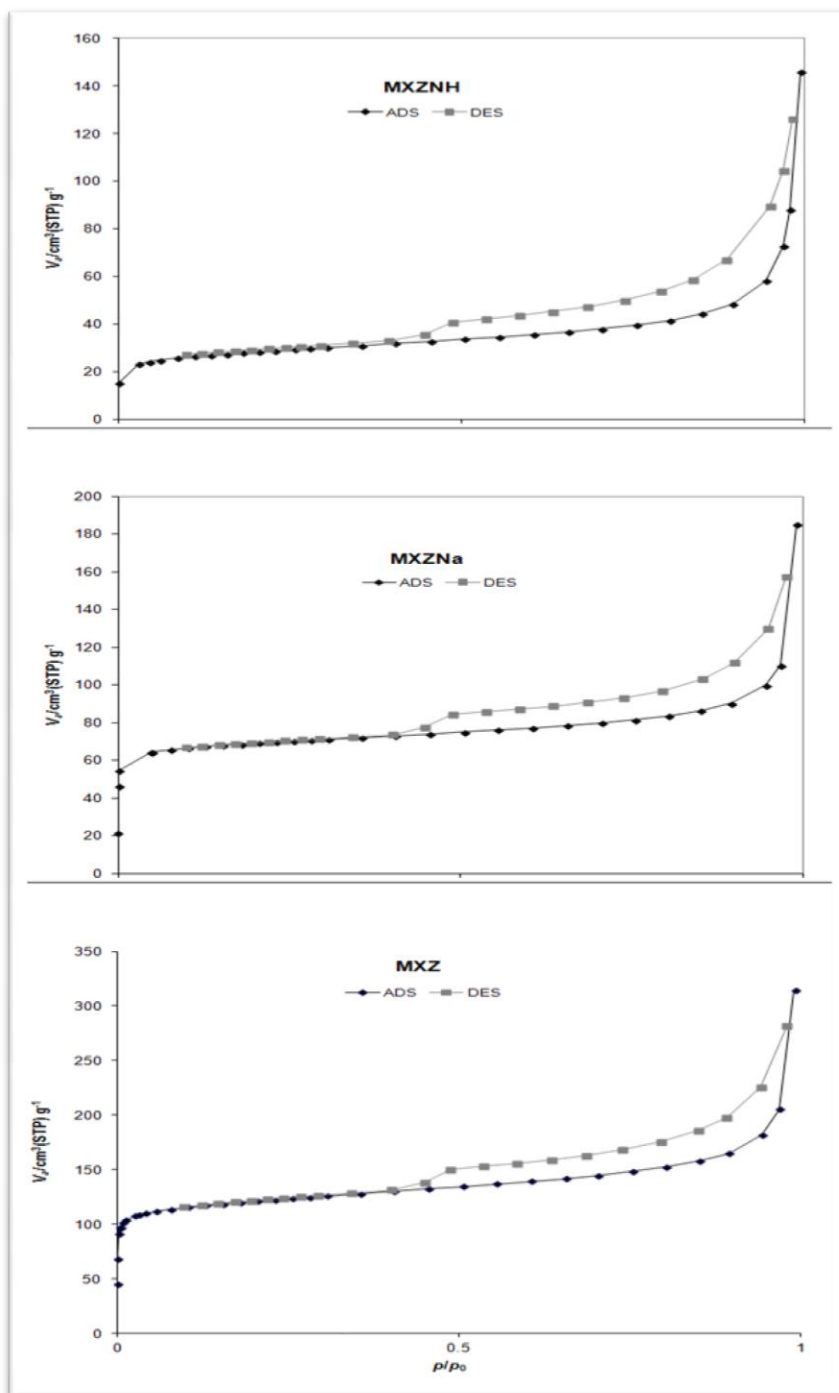


Figura 22. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K en la zeolita natural y las muestras modificadas.

El análisis determinado por adsorción de gas de nitrógeno (modelo BET) de las propiedades de la superficie de las muestras de CHA-SON se presenta en la **tabla 5**.

Tabla 5. Áreas específicas y volumen de poro

	MXZ	MXZNa	MXZNH
$A_s(\text{BET}) \text{ (m}^2/\text{g)}$	399.07	228.35	88.03
$A_s(\text{Langmuir}) \text{ (m}^2/\text{g)}$	535.86	323.31	
Cte. (BET)	-282.29	-151.79	-45.91
Diámetro promedio de poro (nm)	4.7538	4.8914	9.0312
Volumen total de poro ($p/p_0=0.990$) (cm^3/g)	0.4743	0.2792	0.1988

A_s = área específica, se compara BET y Langmuir.

Se puede observar que los valores del área específica de las muestras modificadas decrecen con respecto a la natural, fenómeno que coincide con lo presentado por Susuky y Okuhara (2001). Estos resultados se pueden explicar por las áreas de sección transversal de las moléculas de los adsorbatos, ya que los diferentes valores hacen que la accesibilidad dentro de la estructura interna de los poros sea disímil.

De la **tabla 5** también se observa que los valores de la constante (BET) son negativos, lo cual, según Hernández y colaboradores (2005), carece de significado físico. Esto puede ser explicado por el hecho de que la adsorción en microporos no está contemplada dentro del modelo BET, dado que se supone que la adsorción multimolecular, no es físicamente posible en cavidades tan pequeñas como los microporos.

Los valores de área específica obtenidos para MXZ por BET ($399 \text{ m}^2/\text{g}$) y Langmuir ($535.86 \text{ m}^2/\text{g}$) son de comportamiento similar a lo descrito por Stakebake & Fritz en 1984.

Por otro lado, los valores texturales reportados para este estudio, son diferentes a lo reportado por otros estudios para una chabasita natural, por ejemplo Payne y Abdel-Fattah (2005) determinaron un área específica de $520 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que para una chabasita de origen francés se determinó por BET un área de $206 \text{ m}^2/\text{g}$ (Lievremont, et al., 2003).

Stakebake y Fritz (1984) estudiaron varios depósitos de E. U.A e Irlanda y ellos determinaron, por la ecuación de Langmuir, que las muestras de chabasita presentan un área específica en un intervalo de 726 m²/g hasta 831 m²/g; mientras Tchernev (1978) y Trschrnich (1992) indican que las chabasitas naturales presentan en promedio áreas específicas de 500 – 600 m²/g.

Finalmente, un estudio hecho a una chabasita sonoreña reportada por Leyva-Ramos et al. (2010) presentó un área específica de 202 m²/g.

Con lo anterior, se puede concluir que las propiedades de las zeolitas naturales variarán de una localidad a otra, dependiendo de su origen. Además, los valores de área específica que presentan los diversos estudios dependen del método seleccionado y de las condiciones experimentales (Ribeiro, et al., 2003).

5.1.4.2 Análisis por el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH)

El método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (Barret, et al., 1951) es un procedimiento para calcular la distribución del tamaño de poro a través de isotermas experimentales usando el modelo de llenado de poro. Esto aplica solo en intervalo de microporos y mesoporos.

La distribución de tamaño de poro se calculó usando N₂ como adsorbato y los resultados se muestran en la **figura 23**, con la intención de mejorar la apreciación de las gráficas, los valores de las muestras modificadas se multiplicaron por un múltiplo de tres. Se puede observar que la distribución de tamaño de poros es muy similar, exhiben una amplia distribución, indicando que existen tamaños de poro (dp) de las muestras en estudio que se encuentran en el intervalo de 2.42 a 70 nm, los cuales corresponden a mesoporos y macroporos. La señal predominante se presenta en la zona de diámetro de poro $dp = 2.42$ nm. Con base en estos valores, el volumen acumulado de poros indica una fuerte evidencia que el acceso de nitrógeno al volumen de microporos de la chabasita es cinéticamente restringido debido a la condensación capilar de N₂ en esta región (Susuki, 1990). De

acuerdo con los resultados obtenidos, el diámetro promedio de poro evidencia que las moléculas de nitrógeno fueron poco accesibles a la estructura microporosa. Esto sugiere que los diámetros de poro mayores a 2.0 nm, evidentemente son de adsorción de nitrógeno y puede ser una contribución de los poros intercrystalinos. Con lo anterior, se puede deducir la existencia de una estructura microporosa de tamaño uniforme que se encuentra dispersa dentro de una matriz mesoporosa.

Meier y Olson (1987) mencionan que la amplitud de la distribución de tamaño de poro puede estar relacionada con la heterogeneidad del diámetro promedio de los diferentes canales en la estructura y con la variación de los diámetros de los canales a lo largo de la longitud de cada uno de los canales individuales que constituyen esta zeolita.

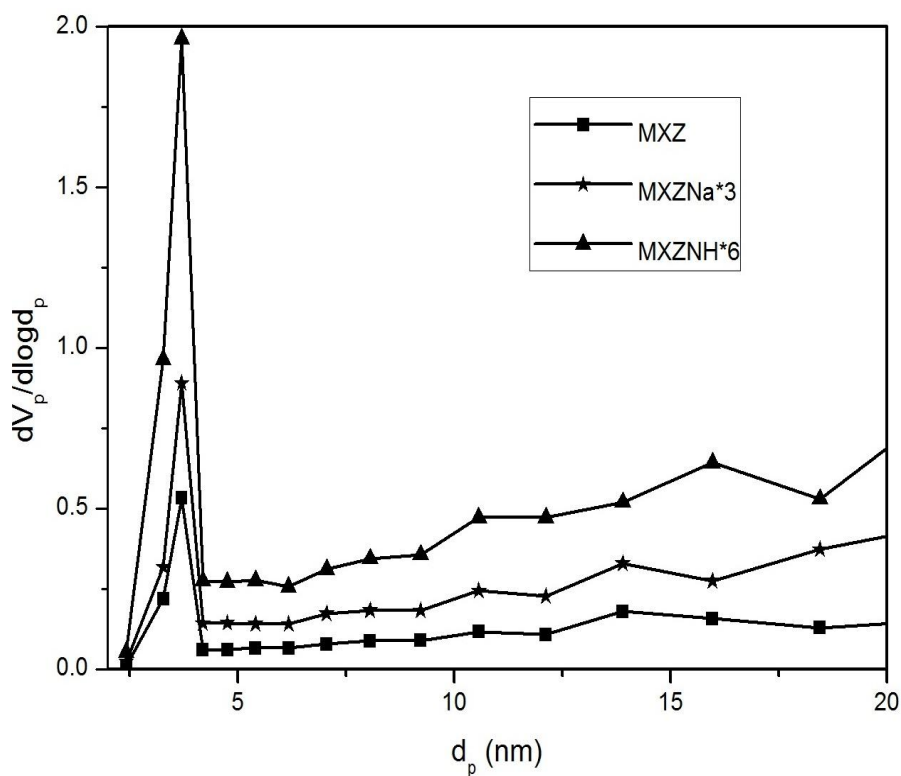


Figura 23. Distribución de tamaño de poro por medio del método BJH.

Por otro lado, en la **tabla 5** se aprecia que el valor del volumen total de poro disminuye en las muestras modificadas, con respecto a la forma natural, y esto está relacionado con el tratamiento químico al que se sometió, siendo posible que se lleve a efecto la disolución de sílice amorfa que bloquee los canales en la estructura zeolítica.

5.1.5 Análisis químicos por Espectrometría de Emisión Óptica acoplada Inductivamente a Plasma/ Espectrometría de Masas acoplada Inductivamente a Plasma (ICP-OES/ICP-MS)

En la **tabla 6** se presentan los resultados por la técnica ICP-OES de la composición de los elementos mayoritarios de la muestra MXZ, y de los elementos traza determinados por la técnica de ICP-MS. Los resultados están expresados como porcentaje en masa de óxidos. Se puede ver que la muestra se compone principalmente por óxidos de: silicio (53%), aluminio (15%), magnesio (3%), hierro (3%), calcio (3%), sodio (1%) y potasio (1%) y cantidades menores de óxidos de fósforo, titanio y manganeso.

La muestra presenta considerables concentraciones de los elementos traza bario y estroncio (1930 y 1220 mgL⁻¹, respectivamente), característica común de las chabasitas lacustres (Cochemé *et al.* 1996). Este resultado es congruente con lo reportado para una chabasita de E.U.A, en la cual también se encontró estroncio y bario en alta proporción con respecto al resto de elementos traza (Kesraoui-Ouki, et al., 1993).

Se observa un ligero predominio de los elementos alcalino-térreos con respecto a los alcalinos, los cationes más frecuentes en la estructura decrecen en el siguiente orden Mg²⁺>Ca²⁺=Na⁺>K⁺ los cuales están balanceando las cargas negativas debido a la sustitución isomorfa de los átomos de aluminio en la estructura de la zeolita.

Tabla 6. Composición química de MXZ por ICP-OES y ICP-MS

Óxidos	(% masa)	Elemento	(ppm)
	ICP-OES		ICP-MS
SiO ₂	53.1	Ba	1930
Al ₂ O ₃	14.65	Ce	47.3
Fe ₂ O ₃	2.8	Co	17.5
MgO	3.18	Cu	8
CaO	2.93	Dy	6.41
Na ₂ O	1.38	La	39.7
K ₂ O	1.01	Nb	21.2
P ₂ O ₅	0.04	Nd	18.5
TiO ₂	0.28	Ni	30
MnO	0.02	Zr	482
SrO	0.15	Sr	1220
BaO	0.22	V	13
Total	79.76	Zn	69
LOI	19**	Pb	17

** analizado por Fluorescencia de Rayos X (XRF, por sus siglas en inglés), ** LOI.- pérdida de agua por ignición (Loos on Ignition, por sus siglas en inglés)

Considerando que todos los datos reportados en la **tabla 6** forman parte de la zeolita (MXZ) y asumiendo 24 átomos de oxígeno por unidad de celda, se sugiere la siguiente fórmula molecular:



De lo anterior se obtiene que el peso molecular de MXZ es de 925.145 g/mol, valor relativamente bajo comparado con los 1056 g/mol que se obtiene de la fórmula propuesta por Zema y colaboradores (2008) o los 1497 g/mol que reporta Kesraoui-Ouky, et al. (1993). A partir de la fórmula química se determina la relación Si/Al = 3.07 y se observa que está en concordancia con lo reportado en la bibliografía (Zamzow, et al., 1990) y muy cercano a lo reportado para una chabasita sonoreense (Mejía-Zamudio, et al., 2009 y Leyva-Ramos, et al., 2010).

5.1.6 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

En la **tabla 7** se reportan los resultados obtenidos por la determinación de la CIC y de la CICT de la zeolita CHA-SON, la primera se obtuvo experimentalmente de la forma heteroiónica a la homoiónica sódica y de la forma homoiónica sódica a la homoiónica amónica, calculando el valor mediante la aplicación de la **ecuación 2** y la segunda se obtuvo del cálculo de la **ecuación 3**.

Tabla 7. Capacidad de intercambio catiónico calculada y teórica

Heteroiónica a Homoiónica sódica (meq/g)	Homoiónica sódica a homoiónica amónica (meq/g)	CICT (meq/g)
4.09	1.44	2.8

Por el método empleado, en el paso de heteroiónica a homoiónica sódica no es posible conocer si el ion sodio es generado por el intercambio iónico o forma parte de la matriz estructural o de cristales poco robustos de la zeolita, por lo que en un segundo paso se cuantifican sólo los iones de intercambio y éste fue inferior; por lo que la CIC de la CHA-SON en estudio es el equivalente a 1.44 meq/g de zeolita.

La CICT de una zeolita natural no corresponde a la capacidad de intercambio catiónico real pero representa el valor máximo teórico de la capacidad de intercambio. En general la CICT es mayor porque se considera que todos los sitios catiónicos son accesibles a los cationes, que todos los cationes presentes en la estructura zeolítica pueden ser intercambiados y porque se supone que todo el aluminio presente pertenece al esqueleto estructural de la zeolita.

De lo reportado en bibliografía se encuentra que Juan, et al. (2009) indican que una K-CHA tiene una CIC de 0.85 meq/g, Langwaldt (2008) obtiene una CIC de 3.86 meq/g, mientras que Englert & Rubio (2005) reportan un valor de 1.02 meq/g y Torraca y

colaboradores (1998) reportan para una chabasita de origen sedimentario 2.68 meq/g. Reafirmando que la CIC está en relación directa con la composición de la zeolita.

5.2 Experimentos en reactores

5.2.1 Cinéticas de remoción

En las **figuras 24, 25 y 26** se muestran los resultados obtenidos de los experimentos de cinética de iones plomo, cadmio y cobre, respectivamente, con la zeolita en su forma natural y modificada. Las pruebas se realizaron con soluciones simples de 1000 mgL^{-1} de Pb^{2+} , 1000 mgL^{-1} de Cd^{2+} y 1000 mgL^{-1} de Cu^{2+} .

En la **figura 24**, las curvas de remoción de plomo tanto para la zeolita en su forma natural como en su forma modificada, presentan una forma caracterizada por un aumento rápido de la retención en los primeros minutos de contacto, seguido por un aumento lento hasta que se alcanza el equilibrio en aproximadamente 500 minutos. Aunque MXZNa y MXZNH presentan un mejor intercambio para el ion plomo, la remoción con respecto a MXZ no es considerable, lo que refiere que la chabasita en estudio, en su forma natural, tiene los iones de intercambio suficientes para usarla en el proceso de tratamiento de agua contaminada. Se puede sugerir el siguiente orden de selectividad para remover el ion plomo $\text{MXZNa} \geq \text{MXZNH} \geq \text{MXZ}$.

Este comportamiento de la chabasita ya se ha reportado previamente, Torraca y colaboradores (1998) concluyeron que una zeolita de tipo chabasita sedimentaria, en su forma sódica, manifestó una buena selectividad y rápida cinética en la remoción de plomo. Así mismo, en su forma natural el material con un contenido aproximado de 81% de chabasita y obtenida de un yacimiento italiano, demostró ser suficientemente buena para recomendar su uso para remoción de Pb^{2+} .

Por otro lado, en un estudio con cuatro zeolitas naturales (clinoptilolita, analcima, filipsita y chabasita) se evaluó el comportamiento en la remoción de plomo en concentración de $1-5 \text{ mgL}^{-1}$ y los resultados indicaron que la adsorción sigue el modelo de Langmuir y que el orden de selectividad fue filipsita>chabasita>clinoptilolita>analcima (Al-Sewailem, 2007).

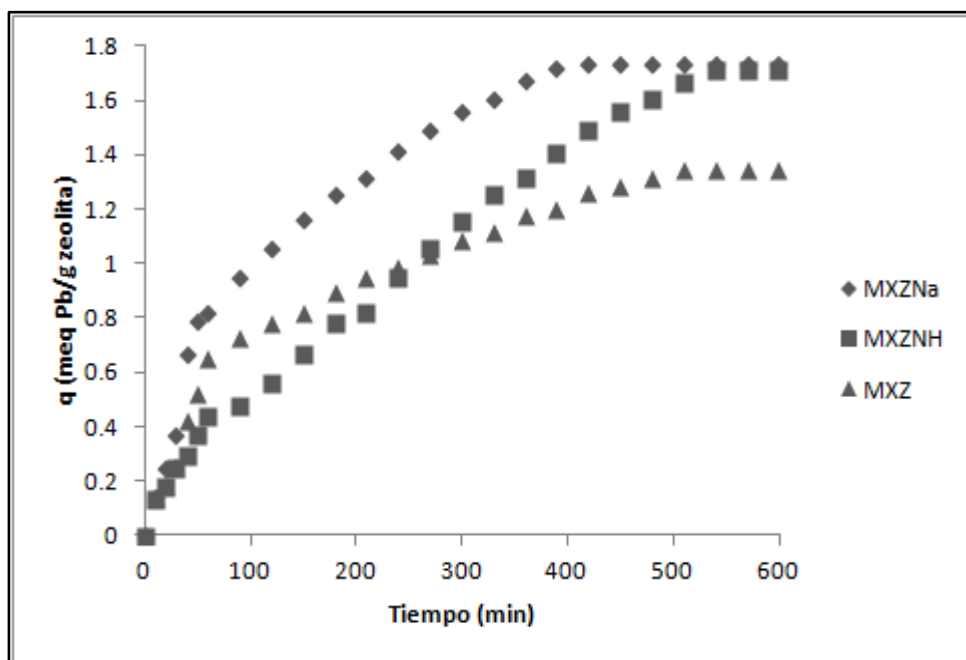


Figura 24. Cinética de remoción de plomo por intercambio iónico con MXZ, MXZNa y MXZNH.

En la **figura 25** se presentan las curvas de remoción de cadmio tanto para la zeolita en su forma natural como en su forma modificada, éstas presentan una forma caracterizada por una rápida adsorción del cadmio durante las primeras 10 horas, después el proceso se hace paulatinamente más lento hasta alcanzar el equilibrio en aproximadamente 50 horas. Para la remoción de cadmio, la muestra que mejor eficiencia muestra es MXZNa. MXZ y MXZNH tienen una selectividad por el ion cadmio muy similar. Se puede sugerir el siguiente orden para la selectividad del ion cadmio $\text{MXZNa} > \text{MXZNH} \geq \text{MXZ}$.

Por la forma de las curvas se puede observar que el intercambio con NaOH (MXZNa) mejoró considerablemente la capacidad de intercambio de la zeolita natural, logrando remover 56% de cadmio.

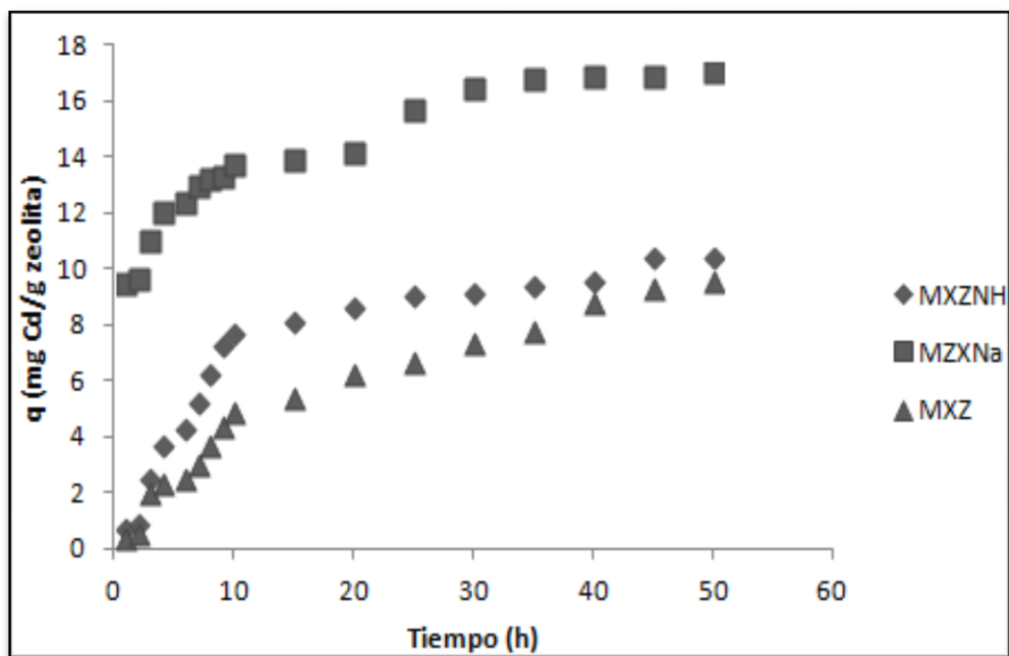


Figura 25. Cinética de remoción de cadmio por intercambio iónico con MXZ, MXZNa y MXZNH.

Relacionando los resultados de la cinética de cadmio de este estudio con lo reportado en la bibliografía, se encontró que un estudio comparativo de chabasita y clinoptilolita en sus formas natural y modificada sódica, usadas para remoción de plomo y cadmio, demostró que las formas modificadas mejoraban la capacidad de remoción cuando la concentración del ion metálico plomo y cadmio superaban los 250 mgL^{-1} y a concentraciones menores las formas naturales de ambas zeolitas tenían un comportamiento similar. Por lo que resulta interesante que para remover plomo, la chabasita tal y como se recibe del yacimiento tiene similar CIC que la muestra modificada, lo que se puede atribuir a la composición elemental de la chabasita (Kesraoui-Ouki, et al.,1993).

En la **figura 26** se presentan las curvas de remoción del ion cobre sobre MXZ, MXZNa y MXZNH. Se aprecia que presentan una rápida adsorción en las primeras 20 horas, después presentan un proceso de remoción muy lento hasta alcanzar el equilibrio a las 72 horas de contacto.

Se puede sugerir el siguiente orden de selectividad para el ion cobre: MXZNa >> MXZ > MXZNH.

En la bibliografía se encontró que existe evidencia de la potencialidad de una zeolita jordana, de composición chabasita-filipsita, para la remoción de cobre, reportan los autores una remoción de poco más del 20% de cobre en agua residual proveniente de una empresa de electroplatinado, la cual contenía iones cromo, níquel y zinc (Ibrahim, et al., 2002).

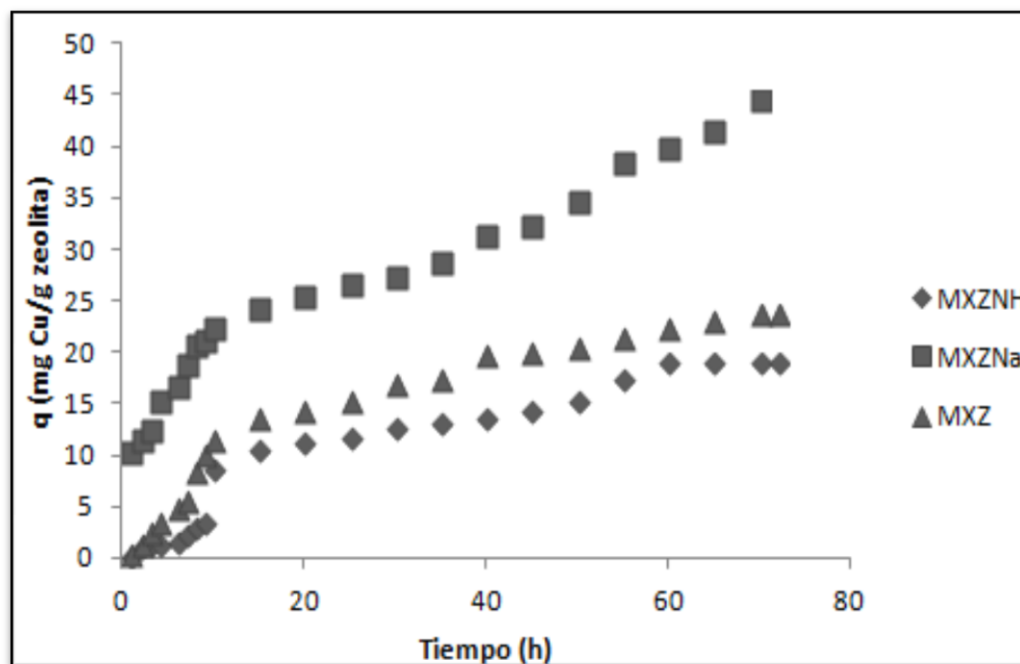


Figura 26. Cinética de remoción de cobre por intercambio iónico con MXZ, MXZNa y MXZNH.

En la **figura 27** se presenta una gráfica de barras, en donde se hace un comparativo del porcentaje de remoción de los iones metálicos sobre cada una de las muestras de zeolita (MXZ, MXZNa y MXZNH). Los datos sugieren que el orden de selectividad de la zeolita CHA-SON es $Pb \gg Cd > Cu$. Siendo la muestra en su forma sódica (MXZNa) la que mejor eficiencia presentó, removiendo $\approx 99\%$ para plomo, $\approx 57\%$ para cadmio y $\approx 45\%$ para cobre.

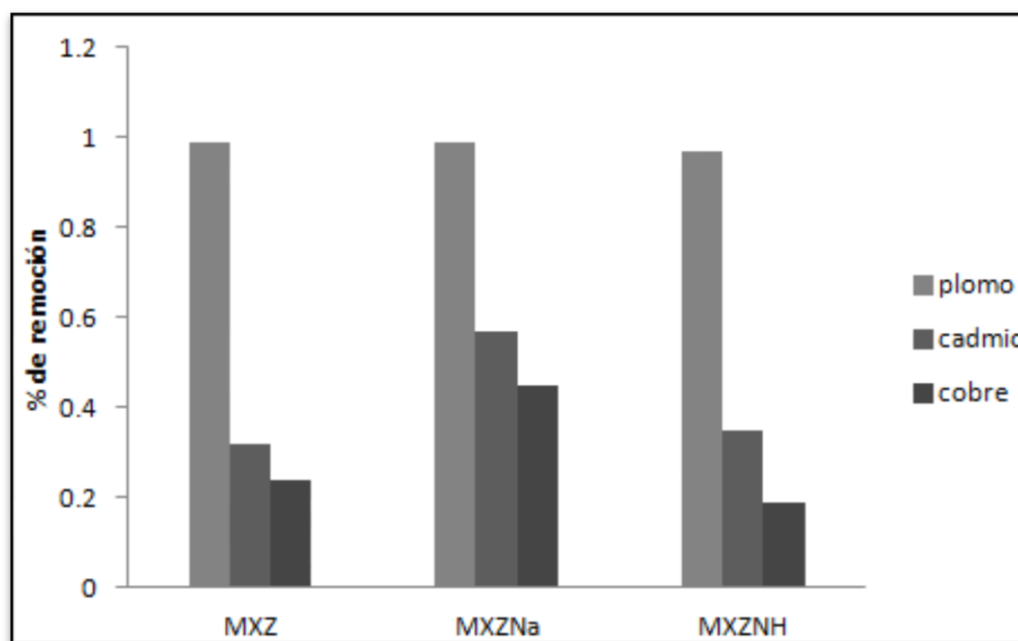


Figura 27. Porcentaje de remoción de ion plomo, cadmio y cobre en MXZ, MXZNa y MXZNH.

Se puede observar que la capacidad de intercambio de la zeolita modificada depende del ion que se usó para modificarla, y aunque la muestra MXZNa fue la que mayor porcentaje de remoción tuvo para los iones en estudio, para el caso de plomo, MXZ demostró tener los cationes de intercambio suficientes para lograr una eficiente remoción, por lo que se hace innecesaria la modificación para remover plomo del agua.

Para explicar el comportamiento de la selectividad se sugiere que esta tiene relación con la propiedad periódica de los elementos, electronegatividad y el radio iónico (ver **tabla**

8), se concluye que la selectividad de los iones divalentes disminuye con la disminución del radio iónico. Por otro lado, también se puede explicar por la competencia de cationes con la energía de hidratación; ya que según Wingenfelder y colaboradores (2006), los cationes divalentes con baja energía de hidratación, como el plomo, son adsorbidos preferentemente a los cationes con alta energía de hidratación.

Tabla 8. Radio iónico del Pb, Cd y Cu; elementos en estudios de cinética de remoción

Elemento	Valencia	Radio iónico (Mc., 2012)	ΔG (KJmol ⁻¹) (Wingenfelder, et al., 2006)
Pb	2, 4	1.2 (+2)	-1425
Cd	2	0.97 (+2)	-1755
Cu	1, 2	0.69 (+2)	

Comparando los resultados de esta investigación con otros trabajos reportados en la bibliografía, se encontró que hay similitud y congruencia de lo hallado. Por ejemplo, se tiene que un estudio comparativo de 4 zeolitas naturales provenientes de 14 diferentes localidades, entre las que se encontraban tres chabasitas de Arizona, E. U. A., mostraron el siguiente orden en la efectividad de las zeolitas y un orden aproximado en la remoción de cationes en solución y fue como sigue (Mondale, et al., 1995):

Erionita>chabasita>clinoptilolita>>mordenita

$Ag^+ > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} \geq Cu^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$

Asimismo, un estudio realizado por Ouki y Kavannagh (1999) revela que la eficiencia de remoción tanto de una clinoptilolita como de una chabasita fue del 99% para plomo, los resultados también indicaron que la chabasita presentó mayor CIC que la clinoptilolita y lo atribuyen a la alta substitución de Al por Si, el cual provee una carga negativa a la estructura zeolítica. La eficiencia de remoción se analizó en un intervalo de concentración de 1 a 30 mgL⁻¹ y la chabasita presentó el siguiente orden de selectividad: Pb> Cd> Zn>Co>Cu>Ni>Cr.

En cuanto a la chabasita sonorense se tiene que ha demostrado su utilidad en el uso del tratamiento de aguas contaminadas con arsénico (90%) (Mejía-Zamudio, et al., 2009). Demostró una capacidad 1.43 veces mayor que una clinoptilolita para remover amonio (Leyva-Ramos, et al., 2010) y removió fácilmente aflatoxinas (Munive, et al., 2010).

Es importante resaltar que estos datos de remoción son válidos sólo en las condiciones en las que se obtuvieron, debido a que dependen de la concentración inicial del ión metálico, la relación masa de zeolita/volumen de solución, el pH y la temperatura de la solución, incluso la composición de la chabasita varía en función de su contenido de elementos traza y el papel de éstos en el potencial de remoción del material debe ser estudiado con mayor detalle.

5.2.1.1 Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X de la fase sólida (EDX)

En las **figuras 28, 29 y 30** se muestran las gráficas del análisis EDX de la fase sólida de las cinéticas de remoción del sistema en estudio zeolita-Me²⁺, tanto en su forma natural como en su forma modificada (MXZ, MXZNa y MXZNH). A manera de ejemplificar lo obtenido, se usan las imágenes correspondientes a la muestra MXZ al tiempo 1440 minutos de intercambio, donde se hace evidente que el ion queda atrapado en las cavidades de la zeolita y el fenómeno que se lleva a cabo es el de Intercambio Iónico, lo cual se evidencia con los datos de la **tabla 9**, donde se hace un comparativo de los valores de los iones de intercambio. Se observa que el valor de los cationes de intercambio (K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺) reportado por MXZ en su forma natural, va disminuyendo en las muestras intercambiadas. Además, por el contenido porcentual retenido en cada muestra, en un tiempo similar, se puede distinguir la clara evidencia de la selectividad por el ion plomo.

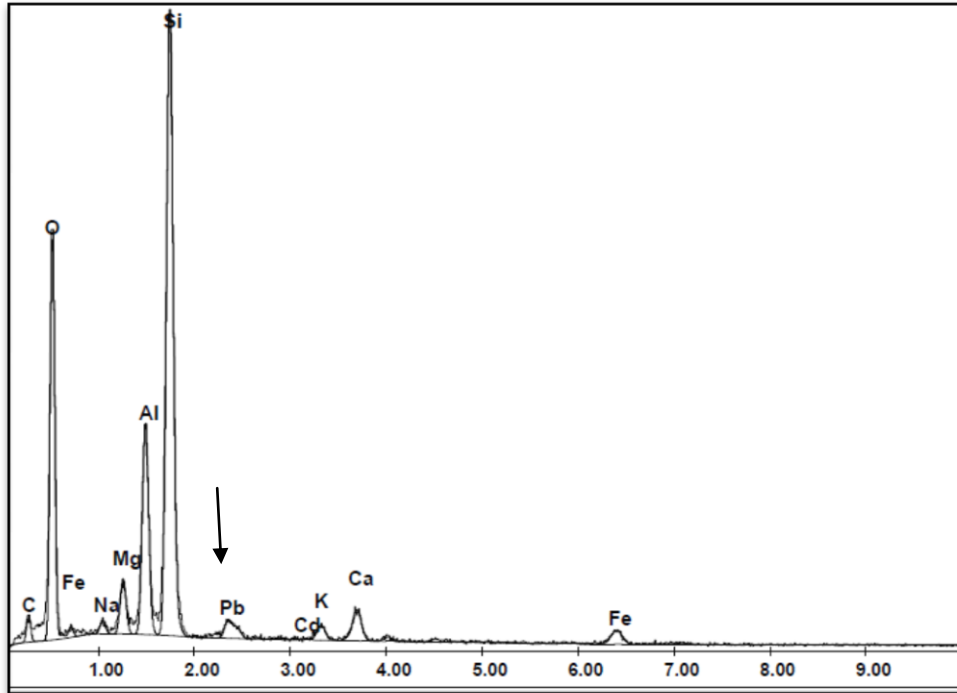


Figura 28. Análisis EDX de la fase sólida de la muestra MXZ intercambiada con plomo en concentración de 1000 mgL^{-1} con tiempo de contacto de 24 h.

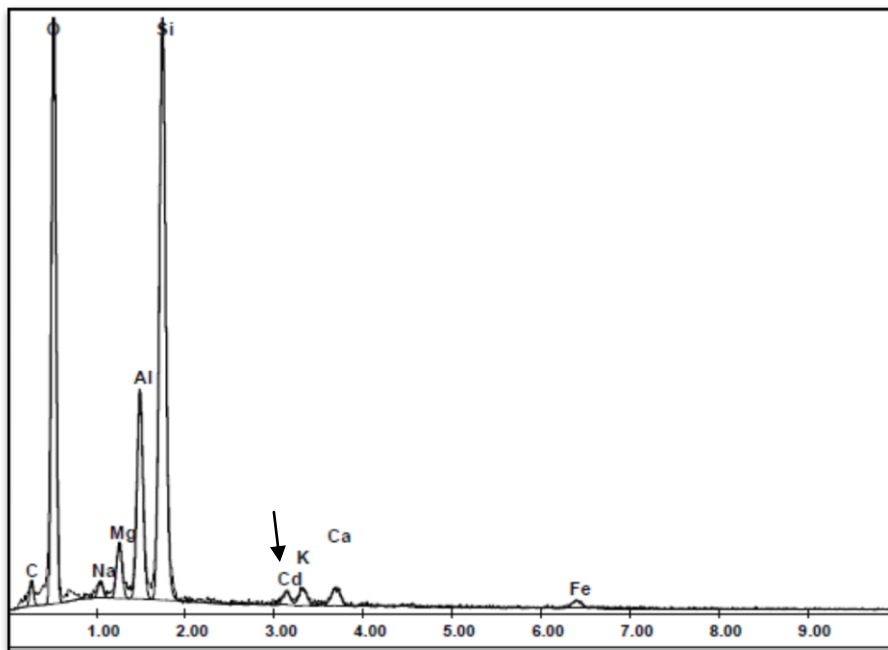


Figura 29. Análisis EDX de la fase sólida de la muestra MXZ intercambiada con cadmio en concentración de 1000 mgL^{-1} con tiempo de contacto de 24 h.

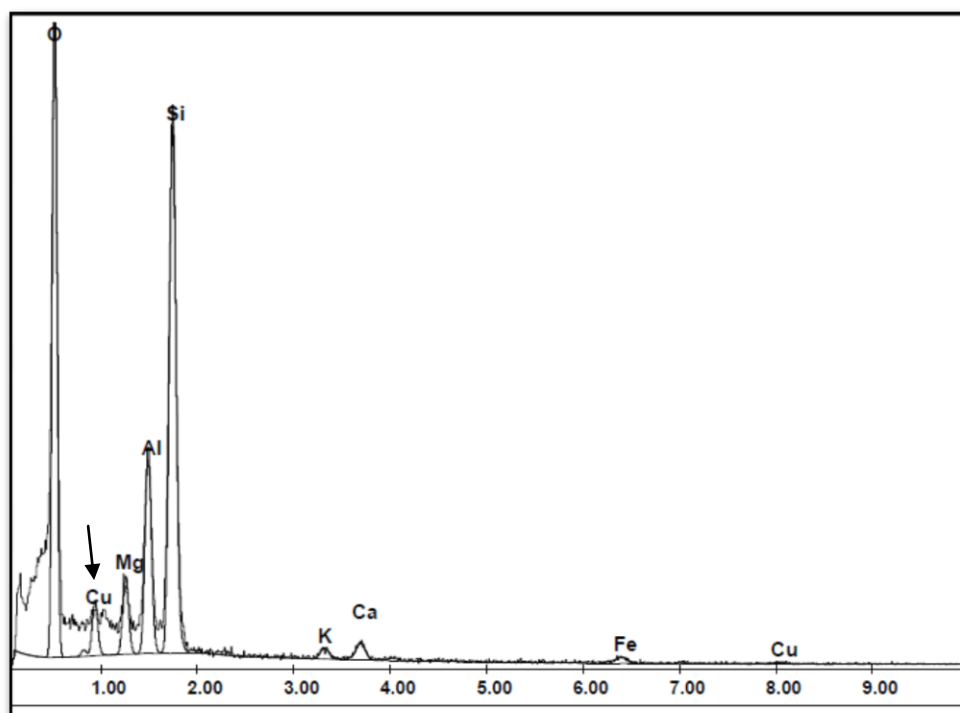


Figura 30. Análisis EDX de la fase sólida de la muestra MXZ intercambiada con cobre en concentración de 1000 mgL^{-1} con tiempo de contacto de 24 h.

Tabla 9. Intercambio Iónico al contacto por 24 h de MXZ con los iones metálicos Pb, Cd y Cu, en solución simple

Catión de Intercambio (% peso)	MXZ	MXZ- Pb	MXZ-Cd	MXZ-Cu
Mg	1.64	1.49	1.57	1.19
K	1.10	1.02	1.06	1.10
Ca	2.45	1.83	1.83	2.08
Fe	3.14	2.04	2.63	2.88
Pb/Cd/Cu		6.08	3.01	2.30

5.2.1.2 Selección de mecanismo en la cinética de sorción

Las **figuras 31, 32 y 33** muestran los resultados de graficar la concentración del ion plomo, cadmio y cobre, respectivamente, adsorbidos sobre MXZ a un tiempo dado versus la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{1/2}$) y su ajuste por correlación lineal, recordando que si dicho ajuste produce una línea recta que pase por el origen, indica que el proceso es controlado por la difusión intraparticular (Ho, et al., 2000).

Las **figuras 34, 35 y 36**, muestran los resultados de graficar la concentración del ion plomo, cadmio y cobre, respectivamente, adsorbidos sobre MXZNa a un tiempo dado versus la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{1/2}$) y su ajuste por correlación lineal.

Las **figuras 37, 38 y 39**, muestran los resultados de graficar la concentración del ion plomo, cadmio y cobre, respectivamente, adsorbidos sobre MXZNH a un tiempo dado versus la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{1/2}$) y su ajuste por correlación lineal.

Se puede observar que sólo la correlación lineal de la muestra MXZ produce, en los tres casos, una línea recta que pasa por el origen y los coeficiente de correlación son aceptables ($R^2= 0.9681, 0.9811$ y 0.9648 ; para plomo, cadmio y cobre; respectivamente); lo cual sugiere que la difusión intraparticular puede tener un papel importante en el sistema, que puede deberse a que es un material hidrófilo, teniendo afinidad por la solución acuosa que lo rodea y por lo tanto la resistencia a la transferencia en la película no es significativa (Ho, et al., 2000).

En el caso de las zeolitas modificadas, MXZNa y MXZNH producen una línea recta que pasa por el origen solo en el proceso de intercambio del ion plomo. Lo cual indica que el mecanismo de difusión intraparticular puede ser el paso que limita este sistema, pudiéndose deber a la sustancia con que se modificó la superficie de la zeolita.

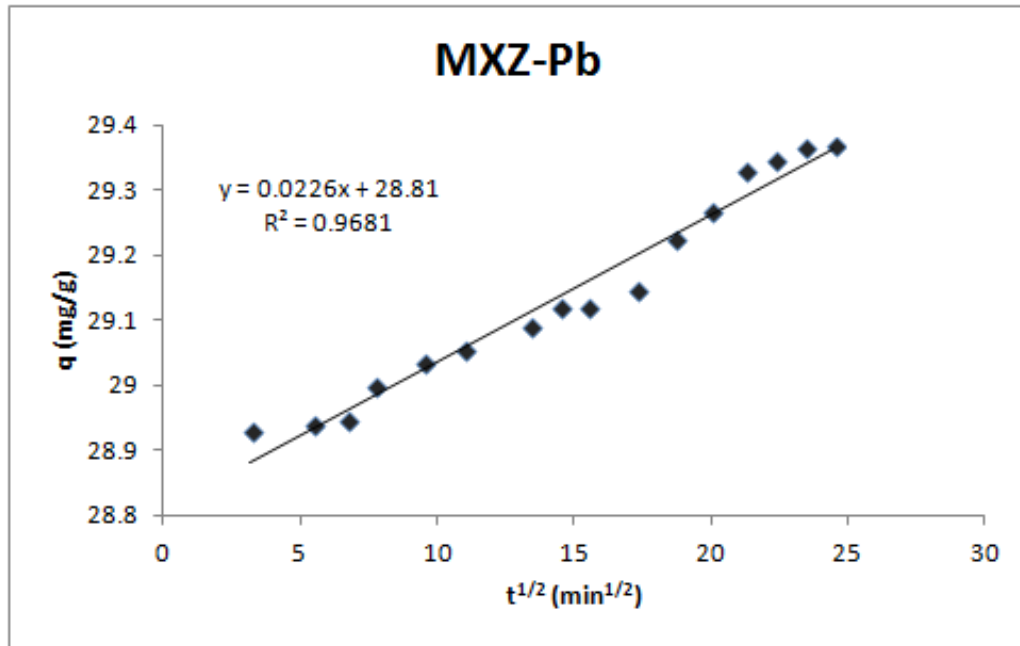


Figura 31. Capacidad de sorción de plomo como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZ, para analizar si la difusión intraparticular es el paso limitante.

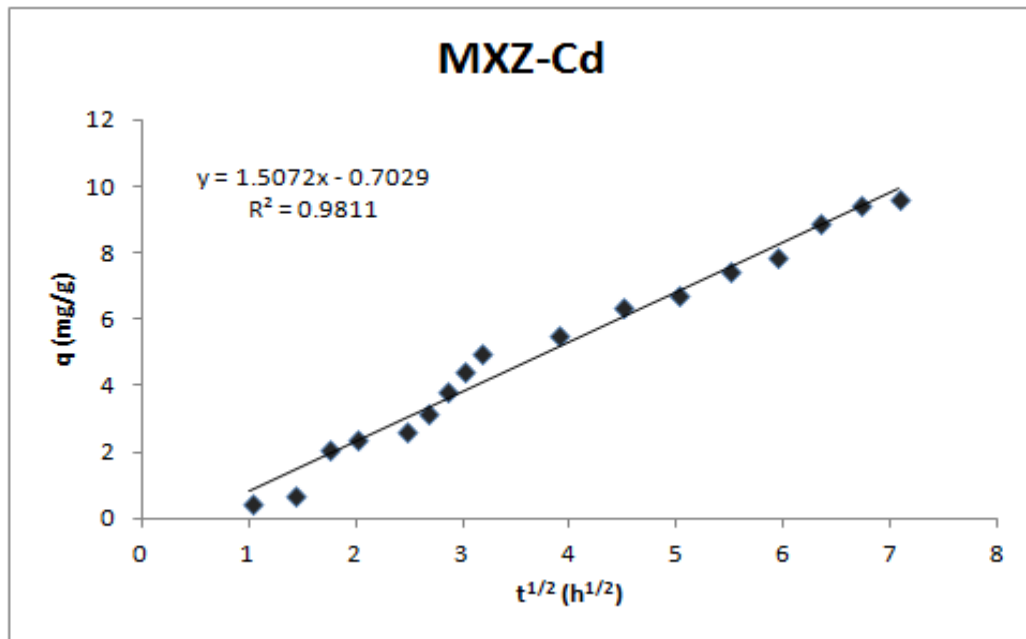


Figura 32. Capacidad de sorción de cadmio como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZ, para analizar si la difusión intraparticular es el paso limitante.

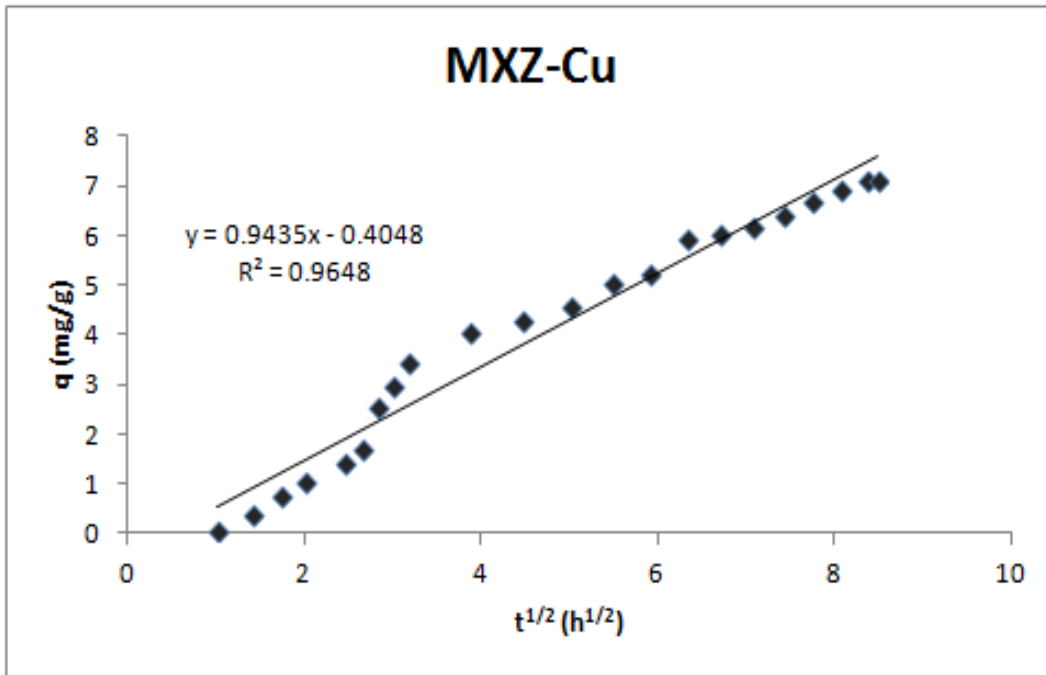


Figura 33. Capacidad de sorción de cobre como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZ, para analizar si la difusión intraparticular es el paso limitante.

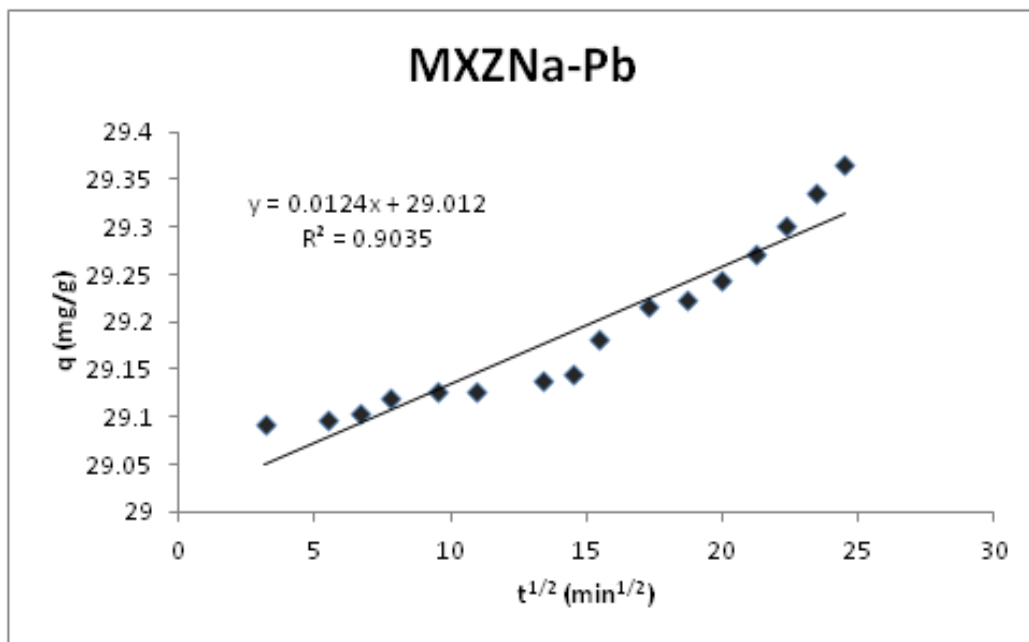


Figura 34. Capacidad de sorción de plomo como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNa, para analizar si la difusión intraparticular es el paso limitante.

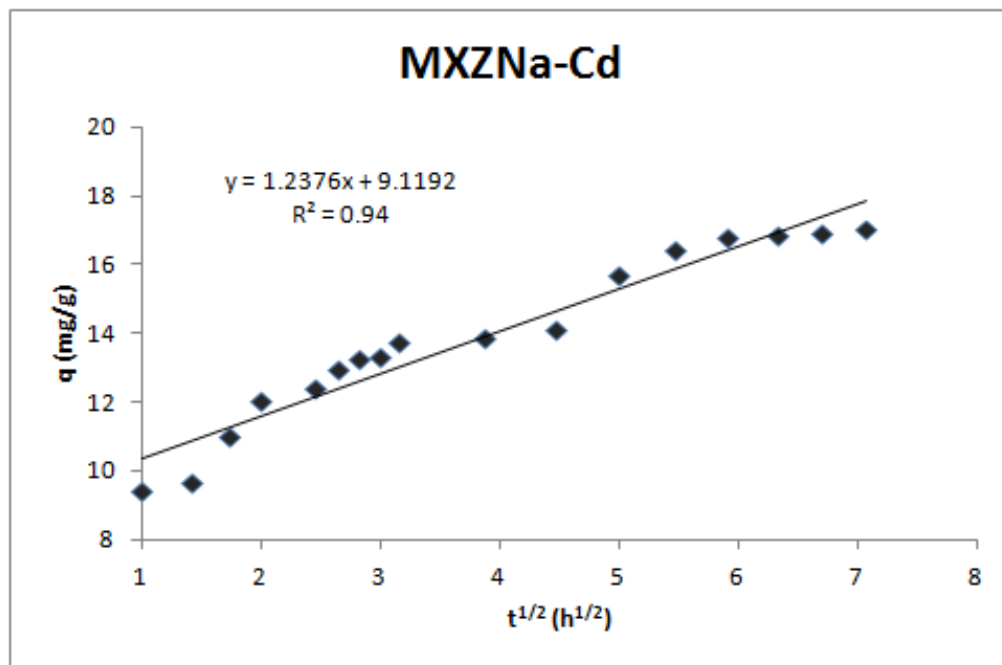


Figura 35. Capacidad de sorción de cadmio como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNa, para analizar si la difusión intraparticular es el paso limitante.

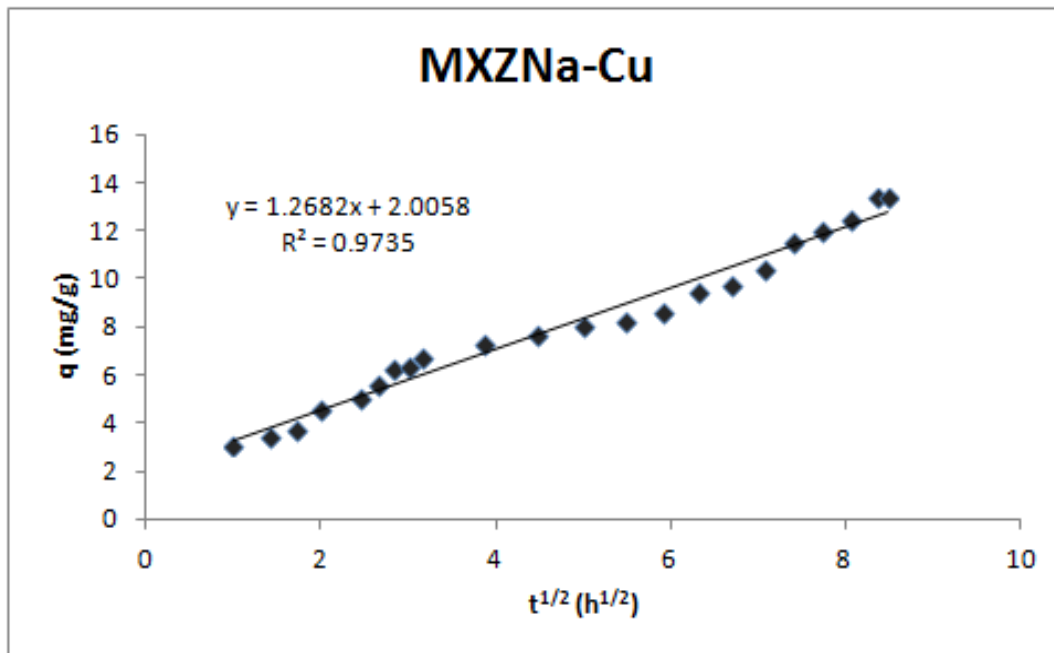


Figura 36. Capacidad de sorción de cobre como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNa, para analizar si la difusión intraparticular es el paso limitante.

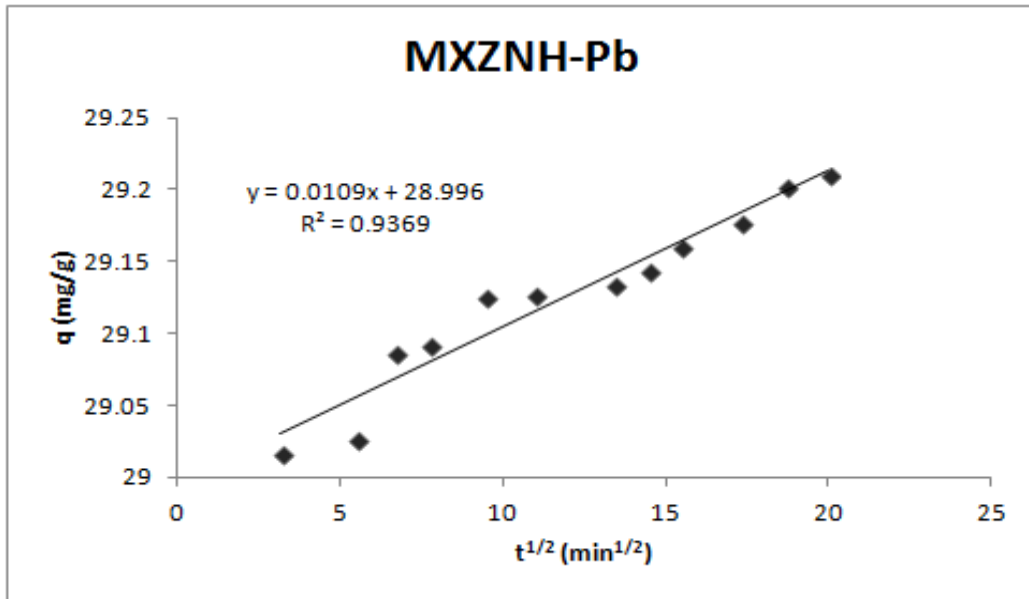


Figura 37. Capacidad de sorción de plomo como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNH, para analizar si la difusión intraparticular es el paso limitante.

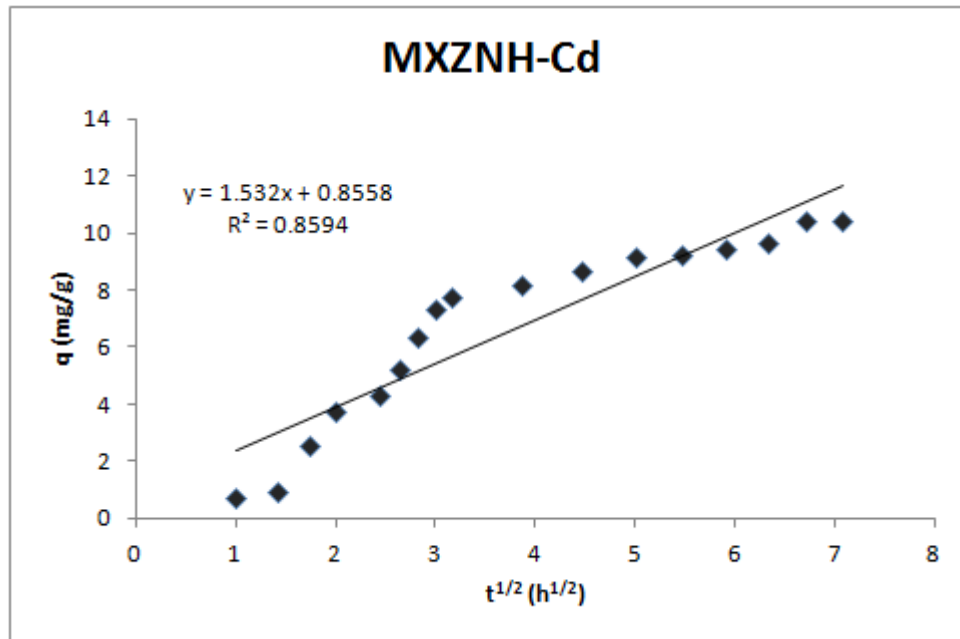


Figura 38. Capacidad de sorción de cadmio como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNH, para analizar si la difusión intraparticular es el paso limitante.

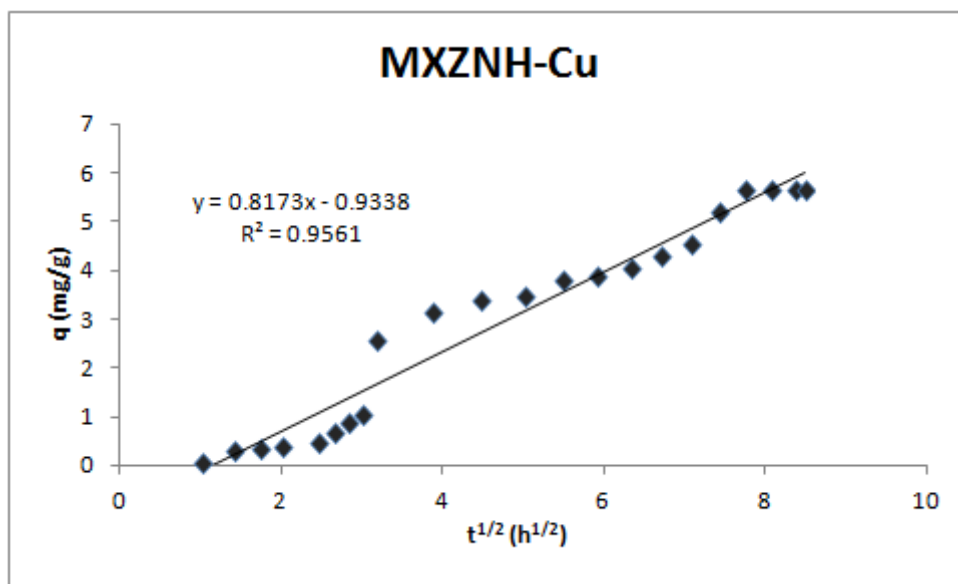


Figura 39. Capacidad de sorción de cobre como una función de la raíz cuadrada del tiempo en MXZNH, para analizar si la difusión intraparticular es el paso limitante.

Se puede observar que el proceso de cinética de adsorción depende de la naturaleza del sistema adsorbato-adsorbente en particular. Para este estudio, el sistema MXZ-Me²⁺ presenta un mecanismo de intercambio iónico entre los iones alcalinos y/o alcalinotérreos y el Me²⁺, por lo que la difusión intraparticular es el paso limitante y no el proceso de intercambio en sí. Aunado a lo anterior, la zeolita CHA-SON es un material hidrófilo, por lo que puede minimizarse el efecto de la difusión en la película externa.

Al concluir la fase de experimentación de las cinéticas de remoción y analizar los resultados, se determinó usar, para obtener la isoterma de adsorción, únicamente a la zeolita en su forma natural (MXZ) para experimentar exclusivamente con la remoción del ion plomo, utilizando ocho diferentes concentraciones (100, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 y 2500 mgL⁻¹).

5.2.2 Isotermas de adsorción

En la **figura 40** se presentan las curvas de ruptura del sistema MXZ-plomo a diferentes concentraciones (100, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000 y 2500 mgL⁻¹) al graficar la remoción (q_e) versus tiempo.

Se puede observar que, independientemente de la concentración, en todas las curvas hay una rápida adsorción en los primeros minutos, posteriormente se va reduciendo hasta alcanzar el equilibrio, el cual se logra aproximadamente a los 500 minutos de contacto.

No es raro encontrar la alta eficiencia de la chabasita en la remoción de plomo; estudios previos (Payne & Abdel-Fattah, 2004 y Al-Sewailem, 2007) han reportado una eficiencia de remoción de plomo sobre chabasita del 90%.

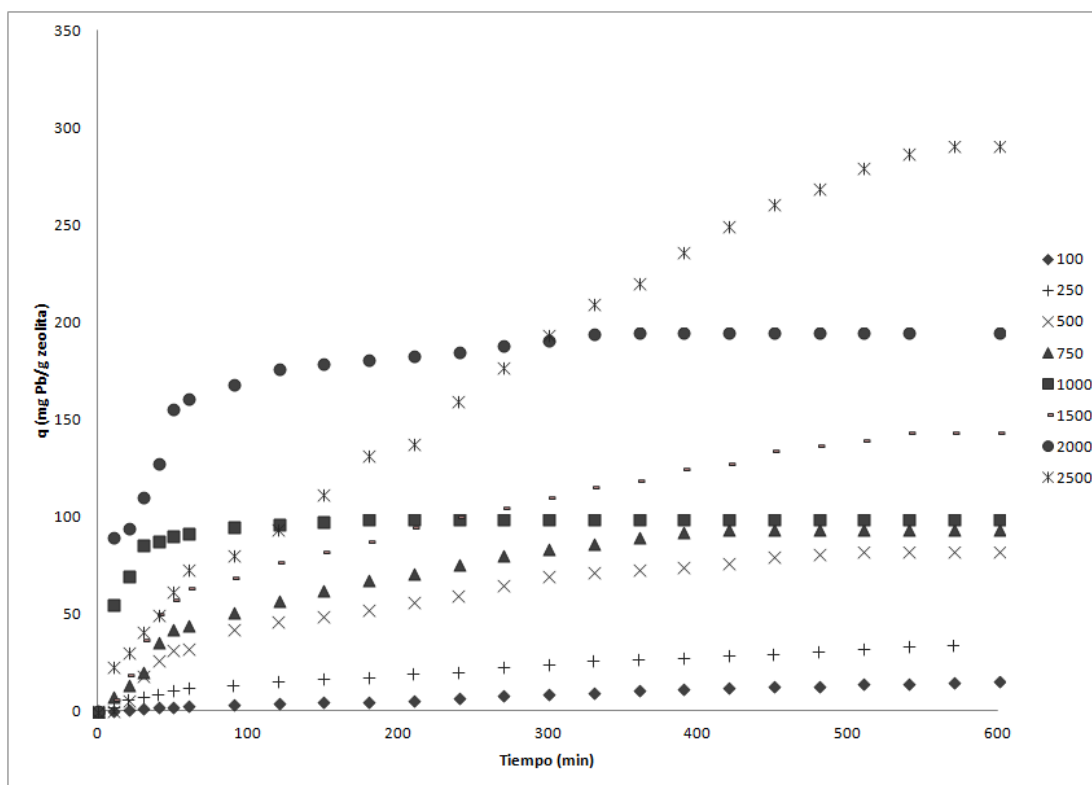


Figura 40. Curvas de ruptura a diferentes concentraciones (mgL⁻¹) de plomo en la muestra MXZ.

Los datos obtenidos directamente de las curvas de ruptura, expresados como plomo adsorbido por unidad de peso de la zeolita (qe) y concentración de la solución en equilibrio (Ce), fueron graficados y después ajustados a los modelos de las isothermas de Langmuir y Freundlich, mediante regresión lineal. Dichos modelos se describieron en el capítulo 4.

El método más simple para determinar las constantes de las isothermas de dos parámetros, es transformar las variables de la isoterma para que la ecuación se convierta a su forma lineal, aplicando después una regresión lineal para obtener las constantes a partir de la pendiente y la ordenada.

En la **tabla 10** se muestra la correlación de los datos experimentales de las isothermas aplicando una regresión lineal y obtención de las constantes correspondientes a partir de la pendiente y la ordenada al origen.

Tabla 10. Correlación de datos experimentales de las isothermas

Isoterma	Linealización de la ecuación			
	Eje x	Eje y	Pendiente	Ordenada
Langmuir	C_e	C_e/q_e	a_L/K_L	$1/K_L$
Freundlich	$\ln(C_e)$	$\ln(q_e)$	$1/n_F$	$\ln K_F$

La **figuras 41 y 42** muestra el ajuste lineal para los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente; la línea recta obtenida en cada caso, claramente indica que la adsorción de plomo por la zeolita natural CHA-SON puede ajustarse a cualquiera de las dos isothermas. Los valores de regresión lineal para las ecuaciones de Langmuir y Freundlich se presentan en la **tabla 11**.

Evaluando ambos modelos, Langmuir ($R^2 = 0.94$) ajusta mejor que Freundlich ($R^2 = 0.92$). La correlación del modelo de Freundlich da una rápida forma de calcular la concentración aproximada de plomo para una fase (sólida o líquida) dada para la

concentración de la otra fase. El valor K_F de Freundlich y el valor n de Langmuir dan una medida de relativa capacidad de adsorción de plomo. En este estudio el valor de K_L de la constante de Langmuir no está directamente relacionado con la máxima adsorción (n) de Freundlich.

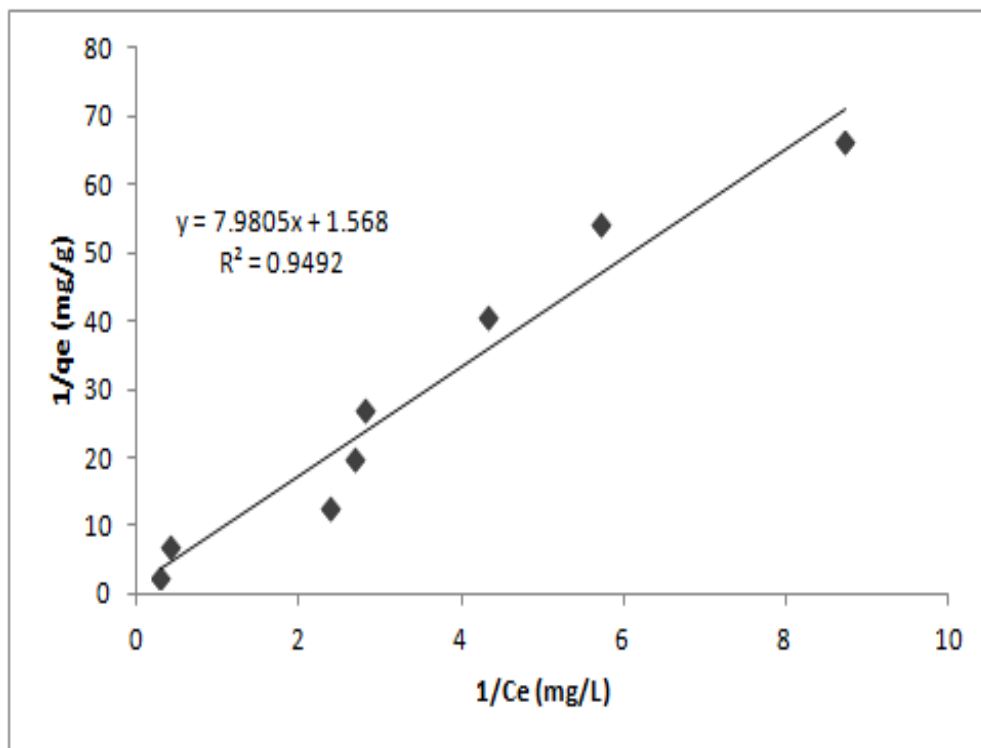


Figura 41. Isotherma de adsorción, ajustada por regresión lineal al modelo de Langmuir, aplicada a la relación en equilibrio en MXZ.

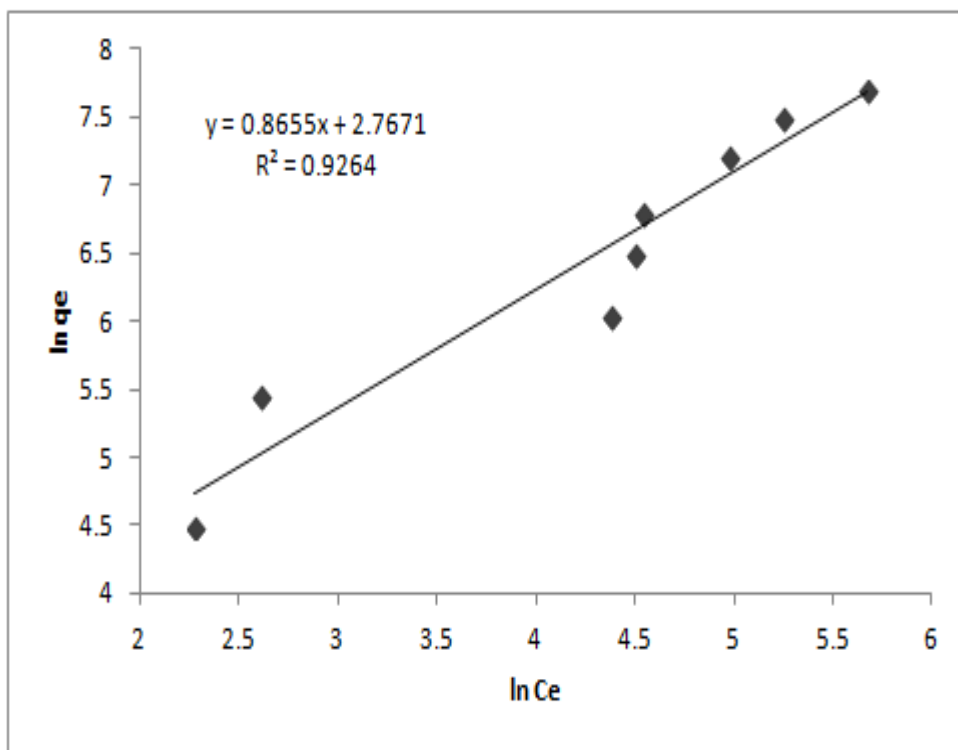


Figura 42. Isoterma de adsorción, ajustada por regresión lineal al modelo de Freundlich, aplicada a la relación en equilibrio en MXZ.

Tabla 11. Constantes de las isotermas de Langmuir y Freundlich por regresión lineal en el intercambio de Pb con MXZ

Zeolita	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)(mg/L) ^{1/n}	n	R^2
MXZ	0.637	5.102	0.9492	0.44	1.16	0.9264

Comparando los resultados obtenidos en el equilibrio, se concluye que para este estudio la isoterma de Langmuir es más recomendable para su uso en el análisis de capacidad de adsorción. Lo anterior, puede ser porque Langmuir asume la constante de energía de enlace.

Sin embargo, ambas isothermas son utilizadas y los investigadores recomiendan tanto el uso del modelo de la isoterma de Langmuir como el modelo de Freundlich para los estudios de la evaluación de la capacidad de las zeolitas en la remoción de metales, metaloides y compuestos orgánicos del agua (Erdem, et al., 2004; Payne & Abdel-Fattah, 2004; Englert & Rubio, 2005; Payne & Abdel-Fattah, 2005; Leyva-Ramos, et al., 2005).

Capítulo 6

6. CONCLUSIONES

La zeolita identificada como CHA-SON puede considerarse como un material natural con potencial para la eliminación de iones plomo en solución acuosa. Por lo tanto, es una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con este ion metálico.

La chabasita-heulandita es la fase mineralógica principal en la composición de la zeolita sonorensis proveniente del yacimiento ubicado en Divisaderos, municipio de Sonora.

Se propuso como la fórmula molecular para la zeolita natural denominada CHA-SON: $\text{Na}_{0.302}\text{K}_{0.138}\text{Ca}_{0.358}\text{Mg}_{0.544}\text{Ti}_{0.024}\text{Sr}_{0.007}\text{Ba}_{0.007}\text{Fe}_{0.243}[\text{Al}_{1.979}\text{Si}_{6.086}\text{O}_{24}] \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$ con un peso molecular de $925.145 \text{ gmol}^{-1}$. Se determinó que los principales cationes promotores del intercambio son Ca^{2+} y Na^+ .

Se concluye que el potasio tiene una función importante al ocupar una posición central en los canales, lo que inhibe el colapso de la red. Además de que la chabasita en estudio presenta estabilidad térmica alrededor de los 600°C .

La zeolita caracterizada presenta una relación Si/Al del orden de 3. Contiene los cationes de intercambio suficientes para remover el ion plomo del agua, por lo que es innecesaria la modificación a la forma homiónica para remover este ion metálico.

El proceso de sorción del sistema zeolita- Me^{2+} ($\text{Me}^{2+} = \text{Pb}^{2+}$, Cd^{2+} y Cu^{2+}) se da por los mecanismos de intercambio iónico (entre los iones alcalinos y alcalinotérreos y Me^{2+}) y el mecanismo de difusión intraparticular, siendo éste último el paso limitante para el caso de intercambio con plomo. La selectividad de la muestra en estudio por los iones metálicos fue como sigue: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

Al aumentar la concentración del ion plomo, la adsorción en la zeolita también aumenta, pero no se da de forma proporcional y los resultados de remoción ajustan tanto al modelo de la isoterma de Langmuir como al modelo de Freundlich, lo que se atribuye a la heterogeneidad del material.

Capítulo 7

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Para estudios futuros se sugiere lo siguiente:

- 1.- Pretratar la zeolita con soluciones intercambiantes diferentes a las aquí usadas, para incrementar la capacidad de adsorción de cadmio y cobre.
- 2.- Evaluar el comportamiento de la zeolita al contemplar las variables pH y temperatura para determinar la capacidad de adsorción de iones metálicos.
- 3.- Realizar experimentos de adsorción en columna para poder escalar el sistema a planta piloto al obtener los datos relacionados al empaquetamiento de la zeolita.
- 4.- Se debe estudiar más a fondo el comportamiento y la participación de los componentes menores y traza de las zeolitas en los experimentos de intercambio iónico.

REFERENCIAS

- Agosto, M.F., 2012. *Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental*. Argentina: Tesis doctoral, Universidad Nacional de la Plata.
- Albella, J.M., Cintas, A.M., Miranda, T. & Serratos, J.M., 1993. *Introducción a la Ciencia de Materiales*. Madrid: Textos Universitarios CSIC.
- Al-Sewailem, M.S., 2007. Characteristics of lead sorption by zeolite minerals. *J. Applied Sci*, 7(13), pp. 1718-1725.
- ALS, L. G. C., 2012. *ALS, Laboratory Group Chemex*. [En línea]. Available at: <http://www.alsglobal.com>. [Último acceso: 17 agosto 2012].
- Anderson, M.W. & Klinowski, J., 1986. Zeolites treated with silicon tetrachloride vapour. Part 1. Preparation and characterisation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, Volumen 1, pp. 1449-1469.
- Anderson, R.B. & Dawson, P.T., 1976. Experimental Methods. *Catalytic Research*, Volumen II, pp. 15-17.
- Barret, E.P., Joyner, L.S. & Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volumen and area distribution in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc*, Volumen 73, pp. 373-380.
- Bernal, M.P., Clemente, R., Vazquez, S. & Walker, D.J., 2007. Aplicación de la fitorremediación a los suelos contaminados por metales pesados en Aznalcóllar. *Ecosistemas*, Volumen 16, pp. 1-14.
- Bosch, P. & Shifter, I., 2003. *La zeolita: Una piedra que hierve*. Tercera ed. México, D. F.: Fondo de Cultura Económica.
- Bosso, S.T. & Enzweiler, J., 2002. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Research*, 36(19), pp. 4795-4800.
- Breck, D.W., 1974. *Zeolite molecular sieves*. New York: John Wiley.
- Brown, M.E., 1988. *Introduction to Thermal Analysis*. Londres: Chapman y Hall.
- Cajuste, L.J., Carrillo, R.G., Cota, E.G. & Laird, R.J., 1991. The distribution of metals from wastewater in the Mexican Valley of Mezquital. *Water, Air, and Soil Pollut*, 57-58(1), pp. 763-771.

Calderón Salinas, J.V. & Maldonado Vega, M., 2008. *Contaminación e intoxicación por plomo*. México, D.F.: Trillas.

Campbell, L.S. & Davies, B.E., 1997. Experimental investigation of plant uptake of caesium from soils amended with clinoptilolite and calcium carbonate. *Plant and Soil*, 189(1), pp. 65-74.

Cañizares-Villanueva, R.O., 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Rev. Latinoam. Microbiol*, Volumen 42, pp. 131-143.

Carland, R.M. & Aplan, F.F., 1995. Improving the ion-exchange capacity and elution of Cu^{+2} from natural sedimentary zeolites. *Min.Metall. Process.*, Volumen 12, pp. 210-218.

Čejka, J., van Bekkum, H., Corma, A. & Schüth, F., 2007. *Introduction to zeolite, Science and Practice*. 3 ed. Hungría: Elsevier.

Cheung, C. W., Ng, J. C. & McKay, G., 2003. Kinetic analysis of sorption of copper (II) ion on chitosan. *J. Chem. Tech. Biotech.*, Volumen 78, pp. 562-571.

Cochemé, J.J., Lassauvagerie, A.C., González-Sandoval, J., Pérez-Segura, E., Münch, P., 1996. Characterisation and potential economic interest of authigenic zeolites in continental sediments from NW Mexico. *Miner. Deposita*, 31(6), pp. 482-491.

Colella, C., 1995. Use of italian chabazite and phillipsite for the removal of heavy metals from wastewaters: A review. *Natural Zeolites '93*, D.W. Ming and F.A. Mumpton Int. Comm. *Natural Zeolites*, pp. 363-375.

Cornelis, K. & Cornelius, S., 2003. *Manual de mineralogía*. en español ed. Barcelona, España: Reverté, S.A..

Cortés-Martínez, R., Martínez-Miranda, V., Solache-Ríos, M. & García-Sosa, I., 2004. Evaluation of natural and surfactant modified zeolites in the removal of cadmium from aqueous solutions. *Sep. Sc. Tech.*, 39(11), pp. 2711-2730.

Cortés-Martínez, R., Solache-Ríos, M., Martínez-Miranda, V. & Alfaro-Cuevas, R., 2009. Removal of cadmium by natural and surfactant-modified mexican zeolitic rocks in fixed bed columns. *Water, Air, Soil Pollut*, Volumen 196, pp. 199-210.

Coulomb, J.P. & Floquet, N., 2008. Características de la superficie interior de la zeolita y la influencia de las fases confinadas. En: A. Gédéon, M. Pascale & F. Babonneau, edits. *Estudios en Ciencia de Superficies y Catálisis*, Vol. 174, parte B. Marseille, Francia: Elsevier, pp. 825-828.

Curi, A., Granda, W.J., Lima, H.M. & Sousa, W.T., 2006. Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros. *Información Tecnológica*, 17(6), pp. 111-118.

Dávila-Jiménez, M. M., Elizalde-González, M.P., Mattusch, J., Morgenstern, P., Pérez-Cruz, M.A., Reyes-Ortega, Y., Wennrich, R. & Yee-Madeira, H., 2008. In situ and ex situ study of enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff arsenic sorption from aqueous solutions. *J. Colloid Interf. Sci*, 322(2), pp. 527-536.

Díaz-Nava, M.C., Olguín, M.T., Solache-Ríos, M., Alarcón-Herrera, M.T., Aguilar-Elguezabal, A., 2005. Characterization and improvement of ion-exchange capacities of mexican clinoptilolite-rich tuffs. *J. Incl. Phenom. Macro*, 51(3-4), pp. 231-240.

Dyer, A., 2005. Ion-exchange properties of zeolites. En: J. Cejka & H. van Bekkum, edits. *Studies in Surface and Catalysis*. Tercera edición revisada ed. Hungria: Elsevier, pp. 181-205.

Englert, A.H. & Rubio, J., 2005. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *Int. J. Miner. Process*, 75(1-2), pp. 21-29.

EPA, E. P. A., 2013. *Current Drinking Water Standards*. Office of Groundwater and Drinking Water. [En línea] Available at: <http://www.epa.gov>. [Último acceso: 25 noviembre 2013].

Erdem, E., Karapinar, N. & Donat, R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Coll. Interface Sc.*, 280(2), pp. 309-314.

Faust, S.D. & Aly, O.M., 1999. *Chemistry of water treatment*. 2 ed. Estados Unidos de América: Lewis Publishers.

Freeman, H. M., 1989. *Satndard Handbook of Hazardous waste treatment and disposal*. 1 ed. Nueva York: Mc-Graw-Hill.

García-Martínez, J., 2000. *Síntesis y caracterización de zeolitas y materiales compuestos zeolita/carbón. Aplicaciones para la eliminación de SO₂*. Alicante: Tesis de doctorado, Universidad de Alicante.

Gennaro, B., Colella, A., Aprea, P. & Colella, C., 2003. Evaluation of an intermediate-silica sedimentary chabazite as exchanger for potentially radioactive cations. *Micropor. Mesopor. Mater*, Volumen 61, pp. 159-165.

Giannetto, P.G., Montes, R.A. & Rodríguez, F.G., 2000. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas, Venezuela: Innovación Tecnológica.

Gottardi, G. & Alberti, A., 1988. *Ocurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*. s.l.: D. Kalló and S. Sherry (eds).

- Guerrero, M., 2001. *El agua*. 3 ed. México, D.F.: Fondo de Cultura Económica.
- Helfferich, F.G., 1962. *Ion Exchange*. Nueva York: Mc. Graw-Hill.
- Henry, J. G. & Heinke, G. W., 1999. *Ingeniería Ambiental*. 2 ed. México, D.F.: Prentice Hall.
- Hernández-Huesca, R., Díaz, L. & Aguilar-Armenta, G., 1999. Adsorption equilibria and Kinetics of CO₂, CH₄ and N₂ in natural zeolites. *Sep. Purif. Technol*, 15(2), pp. 163-173.
- Hernández, M.A., Rojas, F., Corona, L., Lara, V.H., Portillo, R., Salgado, M.A., Petranoskii, V., 2005. Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. *Rev. Int. Contam. Ambient*, 21(2), pp. 71-81.
- Hou, X. & Jones, B.T., 2000. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. En: R. A. Meyers, ed. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: John Wiley and Sons Ltd, pp. 9468-9485.
- Ho, Y.S., Ng, J.C. & McKay, G., 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Sep. Purifica. Meth.*, 29(2), pp. 189-232.
- Ibrahim, K.M., NasserEd-Deen, T. & Khoury, H., 2002. Use of natural chabazite-phillipsite tuff in wastewater treatment from electroplating factories in Jordan. *Environmental Geology*, Volumen 41, pp. 547-551.
- Inglezakis, V.J. & Grigoropoulou, H.P., 2001. Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites. *J. Coll. Interface Sc.*, Volumen 234, pp. 434-441.
- IZA, I. Z. A., 2013. *IZA International Zeolite Association*. [En línea] Available at: www.iza-online.org. [Último acceso: 24 octubre 2013].
- Jiménez Molero, M.C., Soto Camino, J. & Villaescusa Alonso, L.A., 1987. *Química física para ingenieros químicos*. segunda edición ed. Valencia: de la UPV.
- Jiménez-Cedillo, M.J., Olguín, M.T., Fall, C. & Colín, A., 2011. Adsorption capacity of iron- or iron-manganese modified zeolite-rich tuffs for As (III) and As (V) water pollutants. *Appl. Clay Sci*, 54(3-4), pp. 206-216.
- Juan, R., Hernández, S., Andrés, J.M. & Ruiz, C., 2009. Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from sewage treatment plant by zeolitic materials from fly ash. *J. Hazar. Mater.*, 161(2-3), pp. 781-786.

Kastenmayer, P., 1997. Producción y manejo de datos de composición química de alimentos en nutrición. En: FAO, ed. *Análisis de minerales y elementos trazas en alimentos*. Santiago de Chile: INTA- Universidad de Chile, pp. 271-294.

Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. & Perry, R., 1993. Effects of conditioning and treatment of Chabazite and Clinoptilolite prior to lead and cadmium removal. *Environ. Sci. Technol*, 27(6), pp. 1108-1116.

Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. & Perry, R., 1994. Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals effluents. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 59(2), pp. 121-126.

Kesraoui-Ouki, S. & Kavanagh, M., 1997. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Manag. Res*, 15(4), pp. 383-394.

Klug, H.P. & Alexander, L.E., 1962. *X-Ray Crystallography*. III ed. Birmingham: Kynoch Press.

Langmuir, I., 1918. Adsorption of gases on glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc*, 40(9), pp. 1361-1403.

Langwaldt, J., 2008. Ammonium removal from water by eight natural zeolites: A comparative study. *Sep. Sc. Technol.*, 43(8), pp. 2166-2182.

Leyva-Ramos, R., Medellín-Castillo, N.A., Guerrero-Coronado, R.M., Berber-Mendoza, M.S., Aragón-Piña, A., Jacomo-Azuara, A., 2005. Intercambio iónico de plata (I) en solución acuosa sobre clinoptilolita. *Rev. Int. Contam. Ambient*, 21(4), pp. 193-200.

Leyva-Ramos, R., Monsivais-Rocha, J.E., Aragón-Piña, A., Berber-Mendoza, M.S., Guerrero-Coronado, R.M., Alonso-Dávila, P., Mendoza-Barrón, J., 2010. Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite. *J. Environ. Manag.*, 91(12), pp. 2662-2668.

Lievremont, D., Négue, M.A., Behra, P. & Lett, M.C., 2003. Biological oxidation of arsenite: batch reactor experiments in presence of kutnahorite and chabazite. *Chemosphere*, 51(5), pp. 419-428.

Lizaridis, N.K., Karapantsios, T.D. & Georgantas, D., 2003. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Research*, Volumen 37, pp. 3023-3033.

Llanes-Monter, M.M., Olguín, M.T. & Solache-Ríos, M.J., 2007. Lead sorption by a mexican clinoptilolite-rich tuff. *Env. Sci. Pollut. Res*, Volumen 14, pp. 397-403.

- Luna, F.J. & Schuchardt, U., 2001. Modificacao de zeolitas para uso em catalise. *Química Nova*, 24(6), pp. 885-892.
- Martín, J.D., Sanfeliu, T. & Gómez, D., 2005. *Mineralogía de arcillas cerámicas*. s.l.:Universitat Jaume.
- Mc., G.H., 2012. *Tabla periódica*. [En línea] Available at: www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla_periodica/element. [Último acceso: 14 noviembre 2013].
- Meier, W.M. & Olson, D.H., 1987. Atlas of zeolite types structure. En: 2 ed. Londres: Butterworths, pp. 75-103.
- Meier, W.M., Olson, D.H. & Baerlocher, C., 1996. *Atlas of zeolites structure types*. Fourth revised ed. Amsterdam: Elsevier Sc. Pub.
- Mejía, F. & Aguayo, S., 2007. Contaminación por arsénico en agua y el uso de las zeolitas naturales. *Epistemus*, Issue 2, pp. 38-41.
- Mejía-Zamudio, F., Valenzuela-García, J.L., Aguayo-Salinas, S. & Meza-Figueroa, D., 2009. Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Rev. Int. Contam. Ambient*, 25(4), pp. 217-227.
- Mertz, K.A., Gobin, F., Hand, D.W., Hokanson, D.R., Crittenden, J.C., 1999. *Michigan Technological University-Adsorption Design Software for Windows (AdDesignS)*. [En línea] Available at: <http://cpas.mtu.edu/etdot>. [Último acceso: 24 octubre 2013].
- Misaelides, P., 2011. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 144(1), pp. 15-18.
- Mohan, M.K. & Raddy, R.G., 1999. Recovery of lead from process solutions. *EPD Congress, Ed. B. Mishra. The Minerals, Metals and Material Society*, pp. 905-918.
- Mondale, K.D., Carland, R.M. & Aplan, F.F., 1995. The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. *Minerals Engineering*, 8(4-5), pp. 535-548.
- Mumpton, F.A., 1973. First reported occurrence of zeolites in sedimentary rocks of Mexico. *Am. Mineral*, Volumen 58, pp. 287-290.
- Mumpton, F.A. & Ormsby, W.C., 1976. Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. *Clay and Clays Miner*, 24(1), pp. 1-23.
- Munive, G., Valenzuela-García, J.L. & Jordán-Hernández, R., 2010. Zeolitas sonorenses para la adsorción de micotoxinas. *Intec. J*, 1(1), pp. 15-23.

Ostrooumov, M., Cappelletti, P. & de Gennaro, R., 2012. Mineralogical study of zeolite from New Mexican deposits (Cuitzeo area, Michoacan, Mexico). *Appl. Clay Sci*, Volumen 55, pp. 27-35.

Ouki, S.K. & Kavannah, M., 1999. Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Wat. Sci. Tech*, 39(10-11), pp. 115-122.

Pansini, M., Colella, C. & de Gennaro, M., 1991. Chromium removal from water by ion exchange using zeolite. *Desalination*, 83(1-3), pp. 145-157.

Payne, K.B. & Abdel-Fattah, T.M., 2004. Adsorption of divalent lead ions by zeolites and activated carbon: Effects of pH, temperature and ionic strength. *J. Environ. sci. Health*, A39(9), pp. 2275-2291.

Payne, K.B. & Abdel-Fattah, T.M., 2005. Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated active carbon and zeolites: Effects of pH, temperature and ionic strength. *J. Environ. Sci. Heal*, 40(4), pp. 723-749.

Ribeiro, T.H., Rubio, J. & Smith, R.W., 2003. A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter oil/water emulsions. *Spill Sci. Technol. Bull*, 8(5-6), pp. 483-489.

Rozic, M., Cerjan-Stefanovic, S., Kurajica, S., Vancina, V., Hodzic, E., 2000. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Water Res*, 34(14), pp. 3675-3681.

Ruggieri, F., Mariv, V., Gimeno, D., Fernández-Turiel, J.L., García-Valles, M., Gutiérrez, L., 2008. Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. *Eng. Geol*, 101(3-4), pp. 245-250.

Ruiz-Serrano, D., Flores-Acosta, M., Conde-Barajas, E., Ramírez-Rosales, D., Yáñez-Limón, J.M., Ramírez-Bon, R., 2010. Study by XPS of different conditioning processes to improve the cation exchange in clinoptilolite. *J. Molecular Structure*, 980(1), pp. 149-159.

Sakadevan, K. & Bavor, H.J., 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Research*, 32(2), pp. 393-399.

SEMARNAT, 1997. *Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996*. [En línea]. Available at: <http://www.semarnat.gob.mx> [Último acceso: 17 octubre 2013].

SEMARNAT, 1998. *Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996*. [En línea] Available at: <http://www.semarnat.gob.mx> [Último acceso: 15 Octubre 2013].

SE, S. d. E., 2001. *NMX-AA-051-SCFI-2001, Análisis de agua- Determinación de metales por Absorción Atómica en aguas naturales potables, residuales y residuales tratadas*. México, D.F: s.n.

Shinya, M., Funasaka, K., Katahira, K., Ishikawa, M., Matsui, S., 2006. Lead isotope ratios in urban road runoff. *Water Sci. Technol.*, 53(2), pp. 185-191.

Smith, J.V., 1976. Zeolite Chemistry and Catalysis. *Am. Chem. Soc. Monogr.*, 171(1).

SSA, 1996, *Secretaría de Salud, Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994*. [En línea]. Available at: <http://www.ssa.gob.mx> [Último acceso: 12 octubre 2013].

SSA, 2002, *Secretaría de Salud, Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002*. [En línea]. Available at: <http://www.ssa.gob.mx> [Último acceso: 12 octubre 2013].

Stakebake, J.L. & Fritz, J., 1984. Characterization of natural chabazite and 5A synthetic zeolites. Part II. Adsorption properties and porosity. *J. Colloid Interf. Sci*, 100(1), pp. 33-40.

Susuki, M., 1990. *Adsorption Engineering*. 1 ed. Tokio: Kodansha y Elsevier.

Tchernev, D.I., 1978. *In Natural Zeolites, occurrence, properties, use*. s.l.:L.B. Sand and F.A. Mumpton, Pergamon.

Tchobanoglous, G. & Burton, F.L., 1991. *Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse*. 3 ed. s.l.:Metcalf and Eddy, Inc..

Torraca, E., Galli, P., Pansini, M. & Colella, C., 1998. Cation exchange reactions of a sedimentary chabazite. *Micropor. Mesopor. Mat*, 20(1-3), pp. 119-127.

Trzpit, M., Rigolet, S., Paillaud, J.L., Marichal, C., Soyland, M., Patarin, J., 2008. Pure silica Chabazite molecular spring: A structural study on water intrusion-extrusion processes. *J. Phys. Chem. B*, 112(24), pp. 7257-7266.

Tschernich, R.W., 1992. *Zeolites of the world*. Arizona, Estados Unidos: Geoscience Press Inc.

Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.M. & Filizova, L.D., 1992. *Natural zeolites*, Chichester, Reino Unido: Ellis Horwood Limited.

- Vaca, M., López, R., Gehr, R., Jiménez, B.E., Álvarez, P.J., 2001. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. *Water Res.*, 35(2), pp. 373-378.
- Vázquez-Alarcón, A., Cajuste, L.J., Siebe-Grabach, Ch., Alcantar-González, G., de la Isla de Bauer, M.L., 2001. Cadmio, Níquel y Plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Agrociencia*, 35(3), pp. 267-274.
- Weber, W.J., & Smith, E.H., 1987. Simulation and design models for adsorption processes. *Environ. Sci. Technol*, 21(11), pp. 1040-1050.
- Weber, W.J., 1972. *Physicochemical processes for water quality control*. 1 ed. Estados Unidos de América: Wiley Interscience.
- Whyte, T.E. & Dalla Betta, R.A., 1982. *Catal. Appl. Sci. Eng*, 24(4), pp. 567-598.
- Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G. & Schulin, R., 2006. Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. *Environ. Sci. Technol*, 39(12), pp. 4606-4613.
- Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R. & Shanks, D.E., 1990. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Sep. Sci. Technol.*, 25(13-15), pp. 1555-1569.
- Zamzow, M.J. & Murphy, J.E., 1992. Removal of metal cations from water using zeolites. *Sep. Sci. Technol.*, 27(14), pp. 1969-1984.
- Zema, M., Tarantino, S.C. & Montagna, G., 2008. Hydration/Deshydration and cation migration processes at high temperature in zeolite chabazite. *Chem. Mater*, 20(18), pp. 5876-5887.

ANEXOS

A. Cálculo de la fórmula química de la CHA-SON

Óxidos	% en peso de óxidos (1)	Peso molecular (2)	Proporción molecular de óxidos (1)/(2) = (3)	Proporción atómica de oxígenos de cada molécula (3)*no. Oxígenos (4)	No. De aniones en base de 24 oxígenos (4) *6.89 (5)	(6)	No. Iones en fórmula (5)/(6)
SiO ₂	53.1	60.08	0.884	1.767	12.174	Si (1/2)	6.086
Al ₂ O ₃	14.65	101.96	0.144	0.431	2.969	Al (2/3)	1.979
Fe ₂ O ₃	2.8	159.69	0.017	0.053	0.365	Fe (2/3)	0.243
MgO	3.18	40.30	0.079	0.079	0.544	Mg (1/1)	0.544
CaO	2.93	56.08	0.052	0.052	0.358	Ca(1/1)	0.358
Na ₂ O	1.38	61.98	0.022	0.022	0.151	Na (2/1)	0.302
K ₂ O	1.01	94.20	0.010	0.010	0.069	K (2/1)	0.138
P ₂ O ₅	0.04	141.94	0.000	0.000	0.000	P (2/5)	0.000
TiO ₂	0.28	79.88	0.003	0.007	0.048	Ti (1/2)	0.024
MnO	0.02	70.94	0.000	0.000	0.000	Mn (1/1)	0.000
SrO	0.15	103.62	0.001	0.001	0.007	Sr (1/1)	0.007
BaO	0.22	153.33	0.001	0.001	0.007	Ba (1/1)	0.007
H ₂ O+	19	18.01	1.055	1.055	7.269	OH (2/1)	14.538
Total	98.76			3.478			

$$24/3.478 = 6.89$$



PM = 925.145 g/mol

B. Productos de la investigación

- 1- Escrito de divulgación intitulado zeolitas vs contaminación del agua, publicado en la revista TijuanaVa, septiembre 2013.
- 2- Artículo de investigación. Caracterización de una chabasita natural y evaluación de su potencialidad para remover iones metálicos del agua, publicado en la Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 29(2), 201-210, 2013.
- 3- Presentación del cartel “Chabasita sódica en el tratamiento de aguas por intercambio iónico” en la XV Reunión Universitaria de Investigación en Materiales RUIM 2010.
- 4- Presentación del trabajo “Evaluación del uso potencial de la chabasita sonorense para tratar agua residual industrial contaminada con plomo” en el VIII Coloquio Bienal en Ciencias de Materiales, 2009.