



S.E.P.

S.E.S.T.N.M.

T.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA  
DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**REMOCIÓN DE CADMIO EN AGUAS RESIDUALES URBANAS CON  
SISTEMAS A BASE DE ZEOLITA TIPO CLINOPTILOLITA**

**P R E S E N T A:**

**PERFECTO BARRAGÁN PEÑA**

No. Control 1328D0001

**DIRECTORA:**

Dra. Ma. Guadalupe Macedo Miranda

**CODIRECTORA:**

Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez

METEPEC, EDO. DE MÉXICO, OCTUBRE DE 2016

ESTE PROGRAMA FUE REALIZADO CONJUNTAMENTE CON EL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES, DEPARTAMENTO DE CIENCIAS BÁSICAS, CON EL PROYECTO CB-505 (ETAPA 2), BAJO LA DIRECCIÓN DE LA DRA. MARÍA TERESA OLGUÍN GUTIÉRREZ.

Meteppec, Méx., 06/Octubre/2016

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1332/2016

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. PERFECTO BARRAGÁN PEÑA**  
**CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR**  
**EN CIENCIAS AMBIENTALES**  
**PRESENTE.**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado **"REMOCIÓN DE CADMIO EN AGUAS RESIDUALES URBANAS CON SISTEMAS A BASE DE ZEOLITA TIPO CLINOPTILOLITA"** la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

**ATENTAMENTE**  
*Educación, Integridad y Ciencia*



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

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

JLGR/magj





Metepec, Méx., 04/octubre/2016

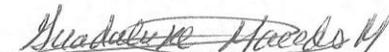
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1512/2016

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

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"REMOCIÓN DE CADMIO EN AGUAS RESIDUALES URBANAS CON SISTEMAS A BASE DE ZEOLITA TIPO CLINOPTILOLITA"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el C. PERFECTO BARRAGÁN PEÑA, con número de control 1328D0001 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesarios para proceder a la impresión del mismo.

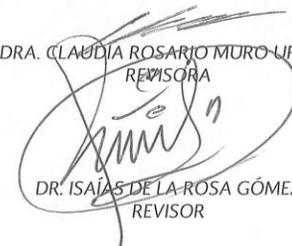
**ATENTAMENTE**

  
DRA. MA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA  
DIRECTORA DE TESIS

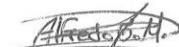
  
DRA. MARÍA TERESA OLGÚN GUTIÉRREZ  
CO DIRECTORA DE TESIS

  
DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA  
REVISORA

  
DR. JULIO CÉSAR GONZÁLEZ JUÁREZ  
REVISOR

  
DR. ISAJAS DE LA ROSA GÓMEZ  
REVISOR



  
DR. ALFREDO GARCÍA MENDIETA  
REVISOR

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

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍA S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,  
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,  
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00  
e-mail: [info@toluca.tecnm.mx](mailto:info@toluca.tecnm.mx), [www.toluca.tecnm.mx](http://www.toluca.tecnm.mx)



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco el financiamiento parcial por parte del proyecto SEP-CONACYT 254665 “Comportamiento de intercambiadores iónicos y adsorbentes de origen natural frente a especies nucleares, químicas o microbiológicas consideradas contaminantes del agua.”

Mi agradecimiento al Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental del Instituto Tecnológico de Toluca por las facilidades prestadas e infraestructura que hicieron posible la realización de este estudio.

Especial agradecimiento a la Dra. María Teresa Olguín Gutiérrez del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por su valiosa contribución al desarrollo y culminación del proyecto de tesis.

A mi asesora de tesis, Dra. Ma. Guadalupe Macedo Miranda, por su generosidad y gran calidad profesional en la dirección del trabajo de tesis.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por el apoyo y beca concedida para la realización del trabajo de tesis.

Al Instituto Tecnológico de Nogales, por las gestiones realizadas por su personal y el Sr. Director M.C. José Escárcega Rubio, a quien agradezco infinitamente sus atenciones.

A mi familia, quienes han estado presentes de principio a fin, con el apoyo incondicional e inexorable que me alienta a seguir adelante.

## RESUMEN

De un problema ambiental detectado en muestras de agua residual municipal del subcolector Colinas del Yaqui de Nogales, Sonora, relacionado con contaminación por cadmio, surgió el proyecto de investigación cuyo objetivo fue implementar un sistema de remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  en aguas residuales urbanas a base de zeolitas naturales no modificadas y modificadas. Los materiales zeolíticos utilizados fueron la zeolita natural tipo clinoptilolita modificada con NaCl y tiourea, procedente de El Cajón y de Guaymas, Son. Se caracterizaron los materiales por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido acoplado a EDS, espectroscopia infrarroja y análisis BET. Se investigó la cinética de los cuatro materiales a  $\text{pH}=5$  y concentración inicial de  $30 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ . Se aplicaron los modelos de pseudo-primer orden, de pseudo-segundo orden y de Elovich, a los resultados experimentales obteniéndose mejor ajuste con el modelo de pseudo-segundo orden. Se investigó la capacidad de adsorción máxima de las zeolitas con experimentos de isoterma, posteriormente se aplicaron los modelos de Langmuir, de Langmuir-Freundlich y el modelo de Freundlich. ZGuayTio presentó la mayor capacidad de adsorción que fue de  $11.60 \text{ mgg}^{-1}$ , con un coeficiente  $R^2=0.978$  para el modelo de Langmuir-Freundlich. Se realizaron experimentos en columna de adsorción de lecho fijo con ZGuayNa y ZGuayTio a tres alturas de lecho con solución de  $30 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $1 \text{ mLmin}^{-1}$  de velocidad de flujo, a  $\text{pH} 5$ . Se aplicaron los modelos de Thomas, de balance de masa y el de tiempo de operación de profundidad de lecho a los resultados obtenidos. Se determinó la capacidad de adsorción dinámica ( $N_o$ ) y la constante de velocidad de sorción ( $K_a$ ), como  $28.67 \text{ gL}^{-1}$  y  $0.072 \text{ Lg}^{-1}\text{min}^{-1}$  respectivamente, para ZGuayNa, con  $R^2=0.9954$ . Se realizaron experimentos en columna con agua residual del subcolector Colinas del Yaqui de Nogales, Son., previamente caracterizada, utilizando ZGuayNa y ZGuayTio. Se aplicó el modelo de transferencia de masa a los resultados experimentales; para este modelo la constante de adsorción  $K_p=0.815 \text{ m}^3\text{Kg}^{-1}$ , con un coeficiente de determinación  $R^2=0.9789$  para ZGuayNa y  $3.1 \text{ m}^3\text{Kg}^{-1}$  para ZGuayTio, con  $R^2= 0.78$ . Finalmente se investigó la capacidad de la columna con agua residual municipal sometida a tratamiento biológico y ZGuayTio. Los resultados mostraron un porcentaje de remoción de  $34.17\%$  con  $31.04 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  en el influente.

## ABSTRACT

From an environmental issue detected in wastewater samples taken in a municipal wastewater collector in Nogales, Sonora, which is related to cadmium pollution, a research project came out where the principal aim was “to implement a system to remove metallic ions of cadmium in wastewater, based on modified and unmodified natural zeolites.” The zeolitic material used was natural clinoptilolite modified with NaCl and tiourea, sourced in El Cajón and Guaymas, Sonora. The materials were characterized with X-ray diffraction, SEM, FT-IR spectra, and BET analysis. The kinetics of four modified zeolites was investigated at pH=5 and initial concentration of 30 mgL<sup>-1</sup> of Cd<sup>2+</sup>. The pseudo-first, the pseudo-second order, and Elovich models were applied to the experimental results. The results best fitted to pseudo-second order model. The maximum sorption capacity of modified zeolites was investigated through isotherms, The Langmuir model, Freundlich, and the combined Langmuir-Freundlich models were applied to the experimental results afterwards. ZGuayThio showed the highest sorption capacity, 11.60 mgg<sup>-1</sup>, with R<sup>2</sup>=0.978 according to Langmuir-Freundlich model. Fixed-bed column adsorption experiments were carried out with ZGuayNa and ZGuayThio with three bed heights with 30 mgL<sup>-1</sup> solution of Cd<sup>2+</sup> influent at a flow rate of 1 mLmin<sup>-1</sup>, at pH=5. The Thomas, mass balance, and Bed Depth Service Time models were applied to the results. The dynamic adsorption capacity (N<sub>o</sub>) and the constant of sorption velocity (K<sub>a</sub>) were determined, 28.67 gL<sup>-1</sup> and 0.072 Lg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> respectively for ZGuayNa with R<sup>2</sup>= 0.9954. Column experiments with municipal wastewater from Colinas del Yaqui sub-collector, previously characterized, were conducted using ZGuayNa and ZGuayThio. A mass transference model was applied to the results which accounted for K<sub>p</sub>= 0.815 m<sup>3</sup>Kg<sup>-1</sup> with R<sup>2</sup>=0.9789 for ZGuayNa, and K<sub>p</sub>=3.1 m<sup>3</sup>Kg<sup>-1</sup> for ZGuayThio with R<sup>2</sup>=0.78. Finally, the capacity of the column system was investigated with ZGuayThio and municipal wastewater that had experienced biological oxidation. The results showed a Cd<sup>2+</sup> uptake of 34.17% for an influent concentration of 31.04 mgL<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup>.

## CONTENIDO

<b>RELACIÓN DE TABLAS</b>	<b>vii</b>
<b>RELACIÓN DE FIGURAS</b>	<b>viii</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>FUNDAMENTOS</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Contaminación del agua</b>	<b>5</b>
<b>1.1.1 Cadmio y su toxicidad en organismos vivos</b>	<b>7</b>
<b>1.1.2 Métodos de remoción de cadmio</b>	<b>7</b>
<b>1.2. Zeolitas</b>	<b>9</b>
<b>1.2.1 Propiedades de las zeolitas</b>	<b>10</b>
<b>1.2.2 Características de las zeolitas clinoptilolitas</b>	<b>10</b>
<b>1.2.3 Modificación de materiales zeolíticos</b>	<b>122</b>
<b>1.2.3.1 Modificación con surfactantes y óxidos metálicos</b>	<b>122</b>
<b>1.2.3.2 Tiourea en la modificación de zeolita natural</b>	<b>133</b>
<b>1.2.4 Investigaciones realizadas para la remoción de contaminantes con zeolitas</b>	<b>16</b>
<b>1.3 Adsorción e Intercambio iónico</b>	<b>188</b>
<b>1.3.1 Adsorción</b>	<b>188</b>
<b>1.3.1.1 Modelos cinéticos</b>	<b>20</b>
<b>1.3.1.2 Modelos de isotermas de adsorción para sistemas monocomponentes</b>	<b>222</b>
<b>1.3.1.3 Tratamiento de agua residual en sistemas en lote</b>	<b>266</b>
<b>1.3.1.4 Tratamiento de agua residual en sistemas en columna</b>	<b>277</b>
<b>1.3.1.5 Columnas de adsorción</b>	<b>288</b>
<b>1.3.1.6 Modelos para sistemas en columna de lecho fijo</b>	<b>322</b>
<b>1.3.1.6.1 Modelo de Tiempo de Operación y Profundidad de Lecho (BDST)</b>	<b>322</b>

<b>1.3.1.6.2 Modelo de Thomas</b>	<b>344</b>
<b>1.3.1.6.3 Modelo de balance de masa</b>	<b>355</b>
<b>1.3.1.6.4 Modelo de Transferencia de masa</b>	<b>388</b>
<b>1.3.2 Intercambio iónico</b>	<b>399</b>
<b>1.3.2.1 Modelos cinéticos</b>	<b>40</b>
<b>1.3.2.2 Modelos de Isotermas de intercambio iónico</b>	<b>422</b>
<b>1.4 Teoría de similitud para escalamiento de procesos</b>	<b>444</b>
<b>1.4.1 Similitud geométrica</b>	<b>455</b>
<b>1.4.2 Similitud cinemática</b>	<b>466</b>
<b>1.4.3 Similitud dinámica</b>	<b>466</b>
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>488</b>
<b>2.1 Acondicionamiento de zeolita</b>	<b>499</b>
<b>2.1.1 Molienda y tamizado</b>	<b>499</b>
<b>2.1.2 Acondicionamiento de la zeolita natural tipo clinoptilolita con NaCl</b>	<b>499</b>
<b>2.1.3 Zeolita sódica modificada con tiourea</b>	<b>499</b>
<b>2.2 Caracterización del material zeolítico no modificado y modificado</b>	<b>50</b>
<b>2.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)</b>	<b>50</b>
<b>2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS)</b>	<b>50</b>
<b>2.2.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)</b>	<b>511</b>
<b>2.2.4 Análisis elemental (carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre)</b>	<b>511</b>
<b>2.2.5 Análisis BET</b>	<b>511</b>
<b>2.2.6 pH del punto de carga cero</b>	<b>522</b>
<b>2.2.7 Capacidad de intercambio catiónico efectivo</b>	<b>522</b>
<b>2.3 Sorción de Cd<sup>2+</sup> por una zeolita natural modificada para un sistema en lote</b>	<b>522</b>
<b>2.3.1 Efecto de pH sobre la remoción de Cd<sup>2+</sup></b>	<b>522</b>

<b>2.3.2 Cinética del proceso de sorción</b>	<b>544</b>
<b>2.3.3 Isotermas de sorción</b>	<b>544</b>
<b>2.4 Sorción de Cd<sup>2+</sup> por una zeolita natural modificada para un sistema en flujo continuo</b>	<b>555</b>
<b>2.4.1 Solución acuosa de Cd<sup>2+</sup></b>	<b>555</b>
<b>2.4.2 Agua residual municipal</b>	<b>566</b>
<b>2.4.2.1 Evaluación del sitio</b>	<b>566</b>
<b>2.4.2.2 Muestreo del agua residual municipal</b>	<b>566</b>
<b>2.4.2.3 Caracterización fisicoquímica del agua residual</b>	<b>566</b>
<b>2.4.2.4 Componentes metálicos del agua residual determinados por análisis por activación neutrónica</b>	<b>577</b>
<b>2.4.2.5 Columna empacada con zeolita modificada</b>	<b>578</b>
<b>2.4.2.6 Curvas de desorción de Na<sup>+</sup></b>	<b>599</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>60</b>
<b>3.1 Caracterización del material zeolítico natural</b>	<b>60</b>
<b>3.1.1 Difracción de rayos- X (DRX)</b>	<b>60</b>
<b>3.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS)</b>	<b>61</b>
<b>3.1.3 Espectroscopia Infrarroja</b>	<b>633</b>
<b>3.1.4 Análisis elemental (carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre)</b>	<b>633</b>
<b>3.1.5 Análisis BET</b>	<b>644</b>
<b>3.1.6 Determinación del punto de carga cero</b>	<b>666</b>
<b>3.1.7 Capacidad de intercambio catiónico efectivo (CICE)</b>	<b>666</b>
<b>3.2 Sorción de Cd<sup>2+</sup> por una zeolita natural modificada para un sistema en lote</b>	<b>677</b>
<b>3.2.1 Efecto de pH</b>	<b>677</b>
<b>3.2.2 Cinética del proceso de sorción de Cd<sup>2+</sup></b>	<b>699</b>

<b>3.2.3 Isotermas de sorción</b>	<b>744</b>
<b>3.3 Sorción de Cd<sup>2+</sup> por una zeolita natural modificada para un sistema en flujo continuo</b>	<b>811</b>
<b>3.3.1 Solución acuosa de Cd<sup>2+</sup></b>	<b>811</b>
<b>3.3.1.1 Modelo de Tiempo de Operación y Profundidad de Lecho (BDST)</b>	<b>833</b>
<b>3.3.1.2 Modelo de Thomas</b>	<b>844</b>
<b>3.3.1.3 Modelo de balance de masa</b>	<b>86</b>
<b>3.3.2 Agua residual</b>	<b>899</b>
<b>3.3.2.1 Evaluación del sitio</b>	<b>899</b>
<b>3.3.2.2 Caracterización fisicoquímica del agua residual</b>	<b>90</b>
<b>3.3.2.3 Componentes metálicos del agua residual determinados por análisis por activación neutrónica</b>	<b>911</b>
<b>3.3.2.4 Columna empacada con zeolita modificada</b>	<b>94</b>
<b>3.3.2.4.1 Aplicación del Modelo de Transferencia de masa</b>	<b>977</b>
<b>3.3.2.4.2 Agua residual municipal sometida a tratamiento biológico (TB)</b>	<b>99</b>
<b>3.3.2.4.3 Curvas de desorción de Na<sup>+</sup></b>	<b>102</b>
<b>3.4 Mecanismo de interacción</b>	<b>105</b>
<b>3.5 Propuesta de diseño</b>	<b>1066</b>
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>109</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>113</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>128</b>

## RELACIÓN DE TABLAS

	Página
1.1 Modelos de isoterma para diferentes sistemas	24
3.1 Composición elemental de zeolita natural no modificada y modificada	62
3.2 Análisis de C, H, N y S para las zeolitas modificadas	64
3.3 Parámetros de textura de las zeolitas modificadas	65
3.4 pH del punto de carga cero de las zeolitas no modificadas y modificadas	66
3.5 Capacidad de intercambio catiónico efectivo en dos tipos de zeolitas naturales	67
3.6 Porcentaje de remoción de $\text{Cd}^{2+}$ a diferentes valores de pH	68
3.7 Parámetros cinéticos de la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por zeolitas naturales modificadas	71
3.8 Parámetros de las isotermas de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por zeolitas naturales modificadas	76
3.9 Cuadro comparativo de las capacidades de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por diversos materiales	79
3.10 Capacidades de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ para diferentes zeolitas naturales	80
3.11 Parámetros de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por dos zeolitas modificadas (BDST)	84
3.12 Parámetros del modelo de Thomas para la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por dos zeolitas	85
3.13 Variables para evaluar la zona de transferencia primaria en la columna empacada para dos zeolitas modificadas	86
3.14 Eficiencia del sistema de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por las columnas empacadas con material zeolítico	88
3.15 Análisis fisicoquímico de agua residual de tres subcolectores de Nogales, Sonora	90
3.16 Componentes metálicos del agua residual determinados por análisis por activación neutrónica	91

3.17 Análisis fisicoquímicos de agua residual del subcolector Colinas del Yaqui	92
3.18 Análisis fisicoquímico de agua residual de la planta de tratamiento de Metepec, Edo. De México	93
3.19 Concentración de $Cd^{2+}$ en el efluente después del proceso de sorción en un sistema en columna empacada con material zeolítico	95
3.20 Relación tiempo-concentración para la columna empacada con ZGuayNa	97
3.21 Relación tiempo-concentración en columna con ZGuayTio	98
3.22 Perfil de concentración como función del tiempo para el sistema Cd-ZGuayTio	101
3.23 Factores calculados por similitud geométrica para el escalamiento de una columna	107

## RELACIÓN DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Fórmula de la tiourea	14
Figura 1.2 Representación gráfica de modelos de isoterma	25
Figura 1.3 Isoterma de intercambio para los sistemas K-Ca y K-Mg	44
Figura 2.1 Principales actividades experimentales	48
Figura 2.2 Colocación de muestras para la observación por MEB	51
Figura 2.3 Microscopio electrónico de barrido	51
Figura 3.1 Patrón de rayos-X de la zeolita natural de El Cajón, Son.	60
Figura 3.2 Patrón de rayos-X de la zeolita natural de Guaymas, Son.	61
Figura 3.3 Imágenes MEB de ZCNa, ZCTio, ZGuayNa y ZGuayTio	61
Figura 3.4 Espectros infrarrojos de ZCNa y ZCTio	63
Figura 3.5 Remoción de $\text{Cd}^{2+}$ a diferentes valores de pH	68
Figura 3.6 Diagrama de especiación de Cd	69
Figura 3.7 Cinética de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ para ZCNa y ZCTio	70
Figura 3.8 Cinética de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ para ZGuayNa y ZGuayTio	70
Figura 3.9 Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZGuayTio	72
Figura 3.10 Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZGuayTio	73
Figura 3.11 Modelo cinético de Elovich aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZGuayTio	73
Figura 3.12 Isoterma de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZC	74

Figura 3.13 Isoterma de sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZGuay	75
Figura 3.14 Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZCNa	77
Figura 3.15 Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZCTio	77
Figura 3.16 Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZGuayNa	78
Figura 3.17 Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZGuayTio	78
Figura 3.18 Curva de ruptura de la remoción de $\text{Cd}^{2+}$ , 3 cm de altura de lecho	81
Figura 3.19 Curva de ruptura de la remoción de $\text{Cd}^{2+}$ , 4.5 cm de altura de lecho	82
Figura 3.20 Curva de ruptura de la remoción de $\text{Cd}^{2+}$ , 6 cm de altura de lecho	82
Figura 3.21 Modelo BDST aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZGuayNa	83
Figura 3.22 Modelo BDST aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZGuayTio	83
Figura 3.23 Pozo de visita, subcolector Colinas del Yaqui, Nogales, Sonora	89
Figura 3.24 Perfil de concentración contra tiempo para el agua residual municipal	95
Figura 3.25 Modelo de Transferencia de masa aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZGuayNa	98
Figura 3.26 Modelo de Transferencia de masa aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZGuayTio	99
Figura 3.27 Sorción de $\text{Cd}^{2+}$ del agua residual municipal sometida a tratamiento biológico (TB) por ZGuayTio en un sistema en columna	100
Figura 3.28 Modelo de Transferencia de masa aplicado a la sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por ZGuayTio	102
Figura 3.29 Curva de desorción de $\text{Na}^+$ para ZGuayNa	103
Figura 3.30 Curva de desorción de $\text{Na}^+$ para ZGuayTio	103
Figura 3.31 Curva de desorción de $\text{Na}^+$ para ZGuayTio con agua residual municipal sometida a tratamiento biológico (TB)	104
Figura 3.32 Diagrama de mecanismos de interacción de zeolita con cationes	106



## INTRODUCCIÓN

En el marco de los acuerdos transfronterizos de México y Estados Unidos de Norteamérica, el municipio de Nogales, Son., envía al canal de aguas residuales internacional los caudales procedentes de los sistemas de drenaje municipal e industrial y que eventualmente son recibidos en la planta PITAR de Río Rico, AZ., para su tratamiento. La complejidad en el tratamiento de estas aguas residuales aumenta cuando se detectan concentraciones de metales pesados como el cadmio que rebasan la norma mexicana.

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

El tratamiento de agua residual con el objeto de eliminar metales pesados como cadmio, plomo, níquel o mercurio, implica establecer primeramente los tratamientos a que ha sido sometida antes de ser descargada. Esto permite considerar si las condiciones de pH, temperatura, sólidos disueltos, etc., van a permitir a un material en particular efectuar la remoción.

En vista de la problemática que el cadmio representa para el entorno y la salud de los organismos vivos, la presente investigación plantea un proceso de remoción de iones metálicos de cadmio en aguas residuales municipales utilizando materiales de la región. Si se desea

recuperar el metal en cuestión, el uso de materiales que permiten la desorción es una alternativa para el tratamiento de dichos efluentes.

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

El objetivo del presente trabajo fue implementar un sistema de remoción de iones metálicos de cadmio en aguas residuales urbanas a base de zeolitas naturales no modificadas y modificadas, como una alternativa para un tratamiento terciario. Y los objetivos específicos fueron.

- a) Evaluar el sitio de los subcolectores Parque Nuevo Nogales, Colinas del Yaqui y Avenida Raquet Club, del municipio de Nogales, Son.
- b) Caracterizar el agua residual municipal, enfocándose en la concentración de Cd y así delimitar el estudio a un subcolector.
- c) Acondicionar con tiourea la zeolita natural tipo clinoptilolita del estado de Sonora.
- d) Evaluar el proceso de sorción de Cd por zeolita natural tipo clinoptilolita modificada en un sistema por lote.
- e) Evaluar el proceso de sorción de Cd por zeolita natural tipo clinoptilolita modificada en un sistema en columna a flujo continuo.
- f) Describir la cinética y las isotermas de sorción de los resultados experimentales a través de modelos matemáticos ya establecidos.

- g) Evaluar el proceso de sorción de Cd por zeolita natural modificada en un sistema en columna a flujo continuo con agua residual municipal.
- h) Aplicar los modelos de Tiempo de Operación de Profundidad de lecho (BDST), de Thomas y de Balance de Masa a los resultados experimentales de los sistemas en columna.

## FUNDAMENTOS

La búsqueda de nuevas fuentes de suministro de agua para las poblaciones es la principal atenuante en las sociedades industrializadas de hoy en día. En México, el tipo de fuente predominante del agua de uso público-urbano es la subterránea, con 62% del volumen (CONAGUA, 2010). En muchas ocasiones se ha clasificado esta fuente como no renovable en virtud de que su extracción es mayor a la que puede infiltrarse al acuífero. Consecuentemente es de gran importancia el desarrollo de tecnologías que permitan tratar el agua residual, doméstica o industrial, para su reincorporación y reuso, una vez alcanzado el nivel de calidad establecido por las normas mexicanas.

Las aguas residuales domésticas o la mezcla de las mismas con aguas residuales industriales y/o aguas de procedencia pluvial se consideran aguas tratadas. Todas ellas habitualmente se recogen en un sistema colector y son enviadas mediante un sistema de bombeo o cárcamo a una planta tratadora de aguas residuales. Las industrias que realicen el vertido de sus aguas residuales en esta red colectora, habrán de acondicionar previamente sus aguas. En México la norma que regula las descargas de agua residual al sistema de alcantarillado municipal, por parte de las plantas industriales es la NOM-002-AA-SEMARNAT-1996.

Se define como agua residual industrial (incluida la de agroindustria) a los efluentes que resultan de actividades humanas asociadas con el procesamiento de materia prima y manufactura (Rao *et al.*, 2013). Esta agua residual procede de operaciones como lavado, enfriamiento, calentamiento, extracción, reacciones químicas, separación y control de calidad que dan por resultado un producto. La composición del agua residual industrial incluye también alguna fuente de agua residual de uso doméstico, aunque a menor grado, en vista de las instalaciones propias para apoyar al personal que labora como pueden ser sanitarios y comedores. Las descargas de aguas residuales industriales, por estar reguladas por las autoridades locales, han sufrido un tratamiento previo que varía según el proceso industrial de

la planta en cuestión. Los compuestos orgánicos e inorgánicos se encuentran en aguas residuales procedentes de plantas industriales diversas. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química. Muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo (Rodríguez *et al.*, 2006).

Las aguas residuales municipales pueden ser sometidas a diferentes tratamientos y finalmente reciclarlas. El tratamiento primario incluye procesos preliminares de naturaleza física y química tales como filtración, sedimentación y/o precipitación. El tratamiento secundario incluye oxidación biológica: la remoción de contaminantes solubles e insolubles por microorganismos que pueden ser poblaciones mixtas de hongos y bacterias. Estos convierten la materia orgánica en agua, bióxido de carbono y gas amonio (Gupta *et al.*, 2012).

## **1.1 Contaminación del agua**

El impacto que tiene en el ambiente las descargas de agua residual puede afectar adversamente los sistemas vivos, especialmente cuando no se cumple con las normas sanitarias vigentes. El agua residual vertida en los sistemas de alcantarillado municipal puede presentar una composición tan variada como el giro de las industrias ubicadas en los alrededores. Puede ser fuertemente orgánica, fácilmente biodegradable, altamente inorgánica, o potencialmente inhibitoria. Puede esperarse que los sólidos solubles totales, la demanda bioquímica de oxígeno y la demanda química de oxígeno, presenten valores tan altos como 10, 000 mgL<sup>-1</sup> (Rao *et al.*, 2013). Otros parámetros de importancia para caracterizar el agua residual industrial son la turbiedad, los sólidos suspendidos, el pH, así como concentraciones específicas de metales y/o compuestos orgánicos.

También es importante mencionar que entre las sustancias no disueltas que pueden estar presentes en el agua residual, éstas generalmente aparecen como sólidos suspendidos en forma dispersa. Los sólidos suspendidos hacen el agua turbia y algunas veces pueden fijarse con la formación de fango (Gupta *et al.*, 2009).

En el caso de los metales pesados y sus límites máximos permisibles por la norma mexicana, se especifica al cadmio, mercurio, plomo y níquel. El cadmio, cuya toxicidad en los sistemas vivos se ha investigado ampliamente, se estableció como límite máximo permisible  $1 \text{ mgL}^{-1}$  en muestreo instantáneo para aguas residuales municipales (NOM-002-SEMARNAT-1996).

La demanda bioquímica de oxígeno es una estimación de la cantidad de oxígeno requerido por una población heterogénea de microorganismos para oxidar materia orgánica contenida en una muestra de agua residual, en un período de cinco días y a  $20^\circ$  Celsius de temperatura (NMX-AA-028-SCFI-2001).

Algunas descargas de agua residual contienen una gran cantidad de aceites y grasas, éstas causan interferencia en la interfase aire-agua inhibiendo la transferencia de oxígeno, eventualmente el resultado se traduce en una disminución de la solubilidad del oxígeno en el agua, por lo que incide adversamente en los organismos aerobios. Debido al impacto que tiene en los organismos vivos los niveles de oxígeno disuelto, de los que dependen los microorganismos aerobios para oxidar la materia orgánica presente en el agua residual, la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno presenta especial importancia en una descarga de agua. Los valores límites para  $\text{DBO}_5$  se han establecido para la norma internacional de  $20\text{-}50 \text{ mgL}^{-1}$  (Rao *et al.*, 2013). La norma mexicana establece como límite máximo permisible de  $\text{DBO}_5$  para agua de riego agrícola y aguas costeras  $200 \text{ mgL}^{-1}$  como promedio diario (NMX-001-SEMARNAT-1996).

### **1.1.1 Cadmio y su toxicidad en organismos vivos**

El cadmio es un contaminante de amplio espectro y representa un riesgo para la salud tanto de seres humanos como otros organismos vivos. El cadmio tiene efectos tóxicos en varios tipos de células y tejidos y es también un carcinogénico en los seres humanos. Se le ha asociado con aumento en el riesgo de daño renal, osteoporosis y enfermedades cardiovasculares (Barregard *et al.*, 2013). La hematuria como síntoma de desórdenes de las vías urinarias, enfermedades crónicas del riñón, cálculos renales o cáncer puede ser inducida por el cadmio (Seung *et al.*, 2013).

Otra característica del cadmio que afecta los organismos vivos, es que es bioacumulable y se deposita principalmente en el hígado (Seung *et al.*, 2011). Además, el cadmio es biomagnificable (Wong *et al.*, 2014).

En vista de lo anterior es de suma importancia garantizar que las descargas de agua residual no contengan concentraciones de cadmio por encima de los límites permitidos, y de ser así darle el tratamiento correspondiente antes de que el efluente pase a incorporarse a los cuerpos de agua.

### **1.1.2 Métodos de remoción de cadmio**

Los principales métodos de eliminación de cadmio de efluentes acuosos son la precipitación química, el intercambio iónico, la ósmosis inversa (Hengpeng *et al.*, 2010), evaporación y separación con membranas (Muhamad *et al.*, 2010) y la adsorción, siendo el carbón activado y la bentonita algunos de los materiales utilizados (Rao *et al.*, 2014; Ruihua *et al.*, 2011). El principal problema que encaran estos últimos es el alto costo de los materiales y su difícil regeneración, lo que lleva a buscar alternativas para el tratamiento de aguas contaminadas (Moreno, 2011).

El método de precipitación electroquímica reporta una alta eficiencia para remoción de cadmio en aguas residuales provenientes del proceso de platinado. Para una concentración inicial de  $250 \text{ mgL}^{-1}$  de Cd, la máxima cantidad de remoción ocurre a los 70 min con un potencial eléctrico de 25 Volts y es mayor a 90%. Las desventajas de este método son principalmente los altos costos de operación (el cátodo de aluminio sufre corrosión desgastándose eventualmente lo que implica una reposición, además del consumo de energía eléctrica), el proceso depende de un rango estrecho de pH de la solución a tratar y requiere una inversión inicial alta para el procesador (Bazrafshan *et al.*, 2006).

Ahmad *et al.*, 2010, condujo un estudio en el que utilizó un método de biosorción para remoción de cadmio, plomo y zinc. Este método conocido como biomasa residual activada (ASB por sus siglas en inglés) es una técnica sustentable y ha probado ser un sistema efectivo que puede remover hasta el 59.3% de Cd de aguas residuales industriales.

El uso de plantas como material de adsorción para tratamiento de aguas residuales ha resultado ser un método eficaz. Pellón *et al.*, 2008, utilizó un reactor con un cultivo inmovilizado de alga *Scenedesmus obliquus*, para tratar aguas industriales de una planta galvanizadora en la que los metales de interés fueron Cr (III) y Cd (II). Con este método se logró recuperar de 83-85% en masa de los iones metálicos presentes en el agua residual original. La bioadsorción está cobrando cada vez mayor auge en la remoción de metales pesados pues siempre representa dar un valor adicional a los desechos vegetales para utilizarlos directamente o como materia prima para producción de biomasa (Rao *et al.*, 2014; Gupta y Arinam, 2012).

Un material heterogéneo, proveniente de rocas volcánicas, que también es utilizado para tratamiento de aguas residuales en la remoción de metales pesado como el cadmio es la zeolita. Gedik e Imamoglu investigaron la remoción de cadmio de soluciones acuosas utilizando zeolita natural Bigadic (Gedik e Imamoglu, 2008).

## 1.2. Zeolitas

Las zeolitas son minerales del tipo aluminosilicatos que presentan canales y poros, por lo que, dependiendo del tipo de zeolita, el diámetro de las cavidades varía. Existe una diversidad de conformaciones en la estructura y diámetro de los poros en los diferentes tipos de material zeolítico, localizados en países como Estados Unidos (Nuevo México, California y Oregón), México (Sonora, Chihuahua, Oaxaca, Puebla, Guerrero y San Luis Potosí) y Cuba, entre otros (Koon y Kaufman, 1975). Investigaciones realizadas reportan que la zeolita tipo clinoptilolita, proveniente del estado de San Luis Potosí (México) presenta un diámetro promedio de poro de  $93\text{\AA}$  (Leyva *et al.*, 2008); la zeolita tipo clinoptilolita proveniente de California (USA) ha reportado un diámetro de poro de  $6\text{\AA}$  (Cooney *et al.*, 1999), mientras que la zeolita proveniente del estado de Nuevo México (USA) un diámetro de poro de  $10\text{\AA}$  (Deer *et al.*, 2004).

Existen depósitos importantes de capas de ignimbrita zeolitizada en el suroeste de Cuba y en el sur de México, particularmente en el estado de Oaxaca (Popov *et al.*, 2006). También se han detectado yacimientos importantes en Bulgaria, Hungría, Líbano, India y Japón. La clinoptilolita es la más común en suelos, especialmente aquéllos que se han desarrollado a partir de procesos volcánicos (Ming y Boettlinger, 2001).

Las zeolitas figuran entre los materiales de mayor aceptación para el proceso de suavizado de agua. En este proceso, el mecanismo de intercambio iónico se da para incorporar iones de calcio y magnesio, liberando los iones metálicos alcalinos como el potasio o sodio. También se han utilizado zeolitas para tratar efluentes que contienen isótopos radiactivos (Bell, 2001).

Es posible la remoción de Cd (II) de manera efectiva, mediante  $\text{CaCO}_3$ , por un mecanismo de quimisorción cuando el metal se encuentra a bajas concentraciones. A altas concentraciones se produce la precipitación como  $\text{CdCO}_3$  sobre la superficie de la piedra caliza o como una fase separada predominante sobre el mecanismo de sorción (Zhao *et al.*, 2011).

### 1.2.1 Propiedades de las zeolitas

Las zeolitas, término que en griego antiguo significa literalmente piedra hirviente, pertenecen a la familia de minerales del tipo aluminosilicato hidratados con una composición química bien definida y una estructura semejante a una microtrampa que presenta una superficie interna y externa considerable para el intercambio iónico. Poseen una carga neta negativa, debido a la sustitución isomórfica de cationes en su estructura geométrica, lo que evidentemente les permite una gran afinidad por cationes mono y divalentes. La base de datos de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA por sus siglas en inglés) reconoce 201 tipos de estructura de zeolitas (Krivovichev, 2013). De entre todas ellas, la clinoptilolita es una de las más esparcidas en la corteza terrestre, y pertenece a la familia heulandita.

Las zeolitas son minerales no tóxicos con gran estabilidad térmica y química. Por todo esto, han sido el eje de numerosas aplicaciones en diversas áreas de investigación química: remediación, catálisis y biomedicina, por mencionar algunas (Strzemiecka *et al.*, 2012).

La relación Si/Al juega un papel preponderante en la capacidad de adsorción de las zeolitas. Zeolitas con bajas relaciones Si/Al presentan mayor capacidad de intercambio catiónico debido a que entre más aluminio posea la estructura del cristal se induce la creación de más sitios catiónicos (Delkash *et al.*, 2015).

### 1.2.2 Características de las zeolitas clinoptilolitas

Este grupo de zeolitas pertenece a la familia de las heulanditas. Presentan un sistema cristalino monoclinico y alojan en sus microcanales o poros cationes como Ba, K, Na, Ca, Mg y Sr (Wise y Colella, 2014). El diámetro promedio del poro en una zeolita natural tipo clinoptilolita

es de alrededor de 9 nm (Korkuna *et al.*, 2006). Para la clinoptilolita, los diámetros del poro determinan el tipo de iones que pueden entrar y presentar intercambio iónico (Howe, 1993).

El tamaño efectivo del poro, en la clinoptilolita, puede ser alterado al variar el catión de intercambio, puesto que la clinoptilolita no es completamente rígida y esto lleva a diferentes capacidades de intercambio catiónico, para un material sometido a diferentes procesos de acondicionamiento (Cooney *et al.*, 1999).

Las celdas unitarias de clinoptilolita consisten de estructuras de 108 átomos y generalmente de 4-7 cationes que neutralizan la carga negativa de los cristales (Uzunova y Mikosch, 2013).

Se ha determinado la capacidad de intercambio catiónico para clinoptilolitas de diferentes regiones del mundo en el rango de 0.12-2.36 meq/g (Gedik e Imamoglu, 2008; Motsi, 2009).

La fórmula aproximada de la clinoptilolita es  $(\text{Na,K,Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (Iljina *et al.*, 2013), y puede contener además otros cationes como Ba, Mg y Fe como mineral asociado. La caracterización de zeolitas tipo clinoptilolita, en un estudio realizado por Erdem y Karapinar (2004), muestra que la relación Si/Al en clinoptilolitas típicas va de 4 a 5.5. Las variedades bajas en sílica están enriquecidas con calcio, mientras que las clinoptilolitas ricas en sílica están enriquecidas con potasio, sodio y magnesio. Según el análisis por difracción de rayos-X, la zeolita natural contiene aproximadamente 70% clinoptilolita y el resto es mica, cuarzo, esmectita, plagioclasa y feldespatos.

El entorno de coordinación del aluminio en materiales inorgánicos como las zeolitas, juega un papel preponderante en el control de las propiedades físicas y químicas de materiales utilizados como catalizadores, intercambiadores iónicos y/o adsorbentes (Yamamoto *et al.*, 2013).

Algunas consideraciones importantes que hacer, con referencia al desempeño de las zeolitas naturales para la remoción de iones metálicos del agua son: la competencia por la presencia de

otros iones metálicos en el efluente y el pH de la solución. Es común encontrar en el agua, además del cadmio, otros iones que compiten con él por los sitios de sorción en el material zeolítico. Los iones de calcio y magnesio están entre los más frecuentes, y su concentración varía de acuerdo con las características del terreno donde se localicen los efluentes. Estos iones metálicos se encuentran tanto en corrientes de agua natural como en efluentes industriales e inciden en la capacidad de sorción con respecto al cadmio (Teutli-Sequeira *et al.*, 2009).

### **1.2.3 Modificación de materiales zeolíticos**

La capacidad de remoción de un material de adsorción puede, en vista de lo anterior, modificarse para que pueda interactuar tanto con aniones como con cationes.

#### **1.2.3.1 Modificación con surfactantes y óxidos metálicos**

Algunas modificaciones de zeolitas, particularmente, incluyen tratamiento térmico con soluciones a base de compuestos orgánicos como bromuro de hexadecil-trimetil-amonio, para remover Cr(VI) (Salgado-Gómez *et al.*, 2014); con FeCl<sub>3</sub> para remover fosfatos (Huo *et al.*, 2012); con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> para remover metales pesados (Nguyen *et al.*, 2015); con dicloruro de cistamina para remover mercurio (Gebremedhin-Haile *et al.*, 2003) y fenil-tiourea para interactuar con iones metálicos de Hg (Monier, 2012).

Varios estudios han sugerido un pre-tratamiento ácido de la clinoptilolita, en vista de que se ha observado que la acidez de la zeolita puede aumentar la adsorción de polímeros y es a partir de estos resultados, que algunos pre-tratamientos incluyen lavado con soluciones diluidas ácidas con el fin de aumentar la capacidad de sorción del material zeolítico (Ali y Babak, 2010). La técnica de acondicionamiento de materiales, encuentra una aplicación en la modificación de

zeolitas para una mayor eficiencia en la remoción de iones metálicos en sistemas acuosos. Existen extensos reportes sobre acondicionamiento de materiales de adsorción del tipo quelantes, sales metálicas, resinas de intercambio iónico, arcillas, carbón activado y zeolitas con sustancias orgánicas e inorgánicas. Tales investigaciones de modificación de materiales dependen de una reacción de sustitución entre los modificadores (funcionalizadores) y la superficie del material de soporte. Un adsorbente deberá tener buena capacidad de sorción, estabilidad química bajo condiciones experimentales y especialmente alta selectividad (Jal *et al.*, 2004).

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

### **1.2.3.2 Tiourea en la modificación de zeolita natural**

La modificación de materiales con miras a establecer mecanismos alternos de interacción con moléculas orgánicas o inorgánicas puede abarcar fenómenos de fisisorción, mayormente debido a fuerzas de Van der Waals; de quimisorción, si hay implicados enlaces químicos; por acción electrostática o combinados. En el primer caso es importante conocer el potencial Z de carga cero, el cual indica que, en general, los materiales poseen un valor de pH en el cual la carga neta de su superficie es cero y que por encima de ese pH pueden interactuar únicamente con aniones, pero por debajo de ese valor de pH lo hará con cationes (Faria *et al.*, 2004).

Una alternativa basada en la capacidad de establecer una interacción del tipo enlace covalente coordinado con el fin de aumentar la capacidad de remoción de iones metálicos de  $\text{Cd}^{2+}$  en solución acuosa es modificar roca zeolítica a partir de tiourea.

Si bien la zeolita natural ha dado buenos resultados en sus propiedades de sorción, también un buen número de investigaciones sugieren aumentar su eficiencia en la captura de iones metálicos en medio acuoso, mediante su modificación. El agente químico ideal para modificar material zeolítico debiera aumentar su capacidad de intercambio iónico con metales, formación de complejos y/o aumentar el área específica.

Un compuesto orgánico de gran interés en funcionalización de materiales es la tiourea, la cual posee tres grupos reactivos: dos grupos amino y un sulfhidrilo, lo que favorece su participación en muchas reacciones. La reactividad de los grupos amino con aldehídos es de interés para la producción de resinas amínicas especiales. Una propiedad importante de la tiourea es su capacidad para formar compuestos por adición y complejos (Valenzuela-Calahorro, 1995). Según la definición de Lewis una base es una especie que puede donar un par de electrones y un ácido la especie que los puede aceptar. La tiourea es una base de Lewis típica según se aprecia en la estructura punto-electrón de la molécula:

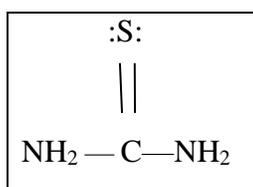


Figura 1.1 Fórmula de tiourea.

El mecanismo de reacción en la molécula de tiourea por el extremo del azufre es de donador de electrones, y el ion metálico de  $\text{Cd}^{2+}$ , en la solución acuosa, será el aceptor de electrones, es decir al ser deficiente en electrones, es entonces un ácido de Lewis (Primo, 1995).

La Teoría de Pearson, que explica el mecanismo entre cationes y el azufre para la formación de un complejo, se puede relacionar con los conceptos de enlaces iónicos y covalentes. La

combinación de un ácido duro con una base dura corresponde al enlace de un catión con baja electronegatividad y un anión con alta electronegatividad, propiedades que originan un comportamiento iónico (Rayner-Canham, 2000). Por otro lado, los ácidos blandos son los metales localizados cerca de la frontera con los no metales y tienen electronegatividades muy altas. Estos iones metálicos forman enlaces covalentes con los iones que son bases blandas, como el ion sulfuro.

Monier *et al.*, (2012), reporta el uso de la tiourea para el acondicionamiento de materiales adsorbentes como las de resinas del tipo quitosano, ya que presentan una alta capacidad de adsorción de iones  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en medio acuoso; la funcionalización del quitosano se llevó a cabo vía formación de enlaces amida entre el grupo amino del quitosano y el grupo activo isotiocianato del fenil-isotiocianato, obteniéndose finalmente la resina quitosano-feniltiourea. Otro estudio de acondicionamiento con tiourea se reporta en fibras de poliacrilonitril, material polimérico que posteriormente se utilizó para probar su efectividad en remoción de iones  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$  en aguas industriales (Bagheri *et al.*, 2010).

Pérez-Marín *et al.*, (2000), utilizó la 1,3 difenil-tiourea como ionóforo en la preparación de un electrodo selectivo para ion Hg (II). Formándose un complejo ligando-metal (S-Hg) en la reacción de “reconocimiento” (sensado) del metal, donde a  $\text{pH}=4$  la relación S:Hg era 2:1, lo que evidenciaba un complejo ligando-Hg-ligando, típico de los complejos de coordinación  $\text{Hg}^{2+}$ .

Baker y Ghanem, (2009), en un estudio realizado en la universidad Al Al-Bayt, en Jordania, acondicionaron zeolita, rica en filipsita, con urea y tiourea, para la remoción de compuestos orgánicos del tipo clorofenol de soluciones acuosas. De acuerdo con el análisis XRF, la zeolita fijó tiourea hasta un 5.8%. El resultado obtenido indica que la zeolita acondicionada con urea

mostró los niveles más altos de adsorción, respecto de la zeolita natural; en el caso de la zeolita acondicionada con tiourea su capacidad de adsorción también mejoró.

Finalmente se reporta la funcionalización de sílica gel con tiourea para la remoción de  $Pt^{2+}$  en un estudio realizado por Liu (2000) (citado por Jal *et al.*, 2004).

En vista de las propiedades de la tiourea, este compuesto orgánico presenta propiedades convenientes para modificar el material zeolítico, con fines de incrementar su capacidad de remoción de iones metálicos en solución acuosa, particularmente  $Cd^{2+}$ .

Utilizar un material acondicionado implica, sin embargo, caracterizar el material mediante curvas de desorción con el fin de establecer el tiempo efectivo para el desempeño eficaz del mismo en aplicaciones a gran escala, sin que represente un riesgo para el entorno desde la remoción del contaminante hasta su confinamiento o regeneración, si este es el caso.

El impacto ambiental que tiene la presencia de cadmio en aguas residuales municipales en concentraciones que sobrepasan los límites permitidos por la norma mexicana es mayor si el sitio afectado se encuentra en la franja fronteriza. De ahí la necesidad de contar con procesos efectivos para el tratamiento de aguas residuales que reduzcan a niveles aceptables por la norma internacional dichas concentraciones, lo cual puede incluir materiales modificados.

#### **1.2.4 Investigaciones realizadas para la remoción de contaminantes con zeolitas**

Se han reportado investigaciones referentes a la caracterización de las zeolitas que aprovechan sus propiedades como intercambiadores catiónicos selectivos y como tamiz molecular, por lo

que se considera un material efectivo y económico, comparado con resinas de intercambio iónico, para remover metales pesados disueltos en efluentes de aguas residuales (Teutli-Sequeira *et al.*, 2009). Koon y Kaufman (1975) han mostrado que la capacidad de tamiz molecular de la zeolita, depende del tamaño de los poros en la estructura tridimensional interna de las láminas y de la energía o fuerza de enlace entre el agua y la estructura de la zeolita.

La remoción de cadmio por clinoptilolita ha interesado a un gran número de investigadores desde hace algunas décadas y su aplicación en el tratamiento de residuos sólidos y líquidos. Algunos aspectos sobresalientes, resultados de dichas investigaciones, incluyen factores como la capacidad de remoción, el efecto del tamaño de la partícula, la temperatura de operación, la presencia de otros cationes y pre-tratamiento del material zeolítico que inciden en el proceso de remoción de los iones metálicos (Cincotti, 2006).

Para determinar el nivel de eficiencia en la remoción de distintos iones metálicos en solución acuosa, existe un reporte de investigación relativo a zeolita australiana modificada con nitrato de hierro. En este estudio se determinaron las propiedades de sorción de zeolita tipo heulandita, con respecto a Cd, Cr, Cu, Pb y Zn, tanto en sistema tipo lote como en columna de lecho fijo. Se encontró que la capacidad de adsorción fue mayor para la zeolita modificada que su contraparte, la zeolita no modificada. El orden de remoción en el sistema en lote fue Pb>Cu>Cd>Cr>Zn (Nguyen *et al.*, 2015).

Kocaoba *et al.*, (2006), al realizar un estudio comparativo sobre la capacidad de remoción selectiva de iones metálicos de Cd (II), Cu (II) y Ni (II) en solución acuosa, utilizando zeolita natural tipo clinoptilolita, encontraron que la selectividad de la zeolita sigue el orden:

Cd (II) > Ni (II) > Cu (II). Los parámetros que se consideraron en este estudio fueron la concentración inicial de los iones metálicos, la cantidad del material zeolítico utilizado, la velocidad de agitación y el pH de la solución.

Recientemente Riquelme *et al.*, (2015), reportaron la capacidad de adsorción de una zeolita natural chilena modificada con Cu para la remoción de tetracloroetileno en un sistema continuo como 187  $\mu$ moles de tetracloroetileno/g. La composición de la zeolita investigada fue 53% clinoptilolita, 40% mordenita y 7% cuarzo.

El reducir la presencia de contaminantes en efluentes que finalmente pasan a ser parte de aguas subterráneas es una de las aplicaciones que cada vez cobra mayor profusión en tecnologías de bajo costo frente a los métodos tradicionales (Yavuz *et al.*, 2011, García-Mendieta, 2010).

### **1.3 Adsorción e Intercambio iónico**

#### **1.3.1 Adsorción**

La propiedad de ciertos sólidos de remover sustancias de fluidos líquidos y gaseosos es bien conocida desde hace muchos años. El carbón mineral, por ejemplo, es capaz de actuar como eliminador de olores por el proceso de superficie conocido como adsorción (Worch, 2012). La interacción de partículas atmosféricas insolubles, con la humedad que les confiere el vapor de agua, atrapa moléculas contaminantes de las emisiones de combustión; este mecanismo puede explicarse bajo el proceso de adsorción (Baird, 2004).

Las superficies de algunos sólidos presentan sitios energéticamente activos capaces de interactuar con solutos en fases acuosas adyacentes gracias a sus propiedades electrónicas y de configuración espacial específicas. En este sentido, el área superficial y el tamaño y volumen del poro son propiedades de gran relevancia para determinar la capacidad de adsorción de un material (Worch, 2012). La fisisorción describe interacciones entre un sorbato y un adsorbente mayormente debidas a fuerzas de Van der Waals. Por otro lado, algunos materiales pueden

estar cargados, por así decirlo, con sustancias que contribuyen con grupos funcionales, sean carboxilos, aminas o azufre, los cuales van a establecer enlaces químicos con el soluto de interés (contaminante), lo que origina fenómenos de quimisorción.

La capacidad de adsorción de un adsorbente es función del área específica. Generalmente el área específica de los poros es mucho mayor que la parte externa del material (Zhao *et al.*, 2011). Consecuentemente el material adsorbente puede interactuar con grandes cantidades de sustancia adsorbida. Tradicionalmente los materiales adsorbentes se clasifican de acuerdo al diámetro promedio de sus poros internos. El tamaño del poro determina el tipo de sustancia que puede ser adsorbida, aunque la saturación del volumen total de poro con las moléculas de sorbato no sólo dependen del tamaño y forma de los microcanales y cavidades, sino también de la geometría y tamaño de las moléculas de sorbato (Korkuna *et al.*, 2006). Bajo este criterio, existen tres clases de materiales adsorbentes ( $\text{\AA} = \text{Angstroms}, 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ):

- a) Adsorbentes microporosos,  $2\text{\AA}-20\text{\AA}$
- b) Adsorbentes mesoporosos,  $20\text{\AA} - 500\text{\AA}$
- c) Adsorbentes macroporosos,  $>500\text{\AA}$

La isoterma de adsorción se define como la capacidad de adsorción y es función de la temperatura y de la presión de vapor. Los diferentes tipos de isotermas dan lugar a otra clasificación de materiales adsorbentes (Anjum, 2008), algunas de los cuales son:

En el primer tipo de isotermas, característicos de los adsorbentes microporosos, la capacidad para adsorber moléculas de agua es determinada por el llenado del volumen de los poros internos y no por el área total del poro interno. Las fuerzas responsables de retener moléculas de agua son básicamente de Van Der Waals. Ejemplos de materiales que presentan este tipo de isotermas son la sílica gel y diferentes tipos de carbones.

Otro tipo de materiales adsorbentes, con isothermas muy particulares incluye a sólidos no porosos o macroporosos como los polímeros, carbones del tipo grafito o aerogeles a base de sílice. Las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de la sustancia a adsorber son más grandes que las fuerzas entre el material adsorbente y la sustancia a adsorber. Los desecantes poliméricos sintéticos pertenecen a este tipo de isoterma.

Un tipo poco común de adsorción, que presenta adsorción subsecuente en multicapas sobre una superficie no porosa o macroporosa de adsorbentes es la adsorción de argón o kriptón en grafito, a muy bajas temperaturas. Este tipo de adsorción da lugar a isothermas bien caracterizados. En todos los casos, la adsorción es un proceso reversible en el que no es posible determinar los parámetros de interés por estequiometría (Worch, 2012).

Entre los materiales que han sido utilizados para operaciones de sorción están las zeolitas, tanto naturales como sintéticas (Khachatryan, 2014; Can *et al.*, 2010; Hani y Mostafa, 2012; Van Aelst *et al.*, 2015). Estos adsorbentes presentan tanto propiedades de adsorción como de intercambio iónico.

### **1.3.1.1 Modelos cinéticos**

El estudio de la cinética de la reacción en cualquier proceso químico permite caracterizar la velocidad a la que se efectuará la reacción independientemente de las concentraciones de los reactivos, bajo condiciones específicas de pH, temperatura, y la presencia o no de determinado catalizador. Generalmente se logra caracterizar bien la cinética de una reacción química en un reactor tipo lote, utilizados para reacciones en fase líquida. Cuando un catalizador sólido debe utilizarse en suspensión o cuando se trata de dos fases líquidas, es necesario contar con un sistema de agitación. En una operación puramente en lote, los reactivos se alimentan completamente al inicio. No obstante, para mejor control de la temperatura puede ser necesario suministrar el reactivo(s) gradualmente, lo que nos lleva a tener un reactor semilote.

Tanto el sistema en lote como semilote se utilizan más frecuentemente para bajas capacidades de producción.

En reacciones reversibles de primer orden la ecuación general es (Froment *et al.*, 2011):

para  $A \leftrightarrow Q$

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_Q \dots (1)$$

Para reacciones de segundo orden reversible, si el sistema es  $A + B \leftrightarrow Q + S$

$$r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_Q C_S \dots (2)$$

$$k_e = \frac{k_1}{k_2} = \left[ \frac{C_Q C_S}{C_A C_B} \right]_{eq} \dots (3)$$

La ecuación de Lagergren de pseudo primer orden describe la cinética de adsorción esencialmente en forma empírica, relacionada con la situación en que una reacción en la superficie controla la velocidad de adsorción (Wladyslaw *et al.*, 2008):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 [q_e - q(t)] \dots (4)$$

donde  $q(t)$  es la concentración en la superficie al tiempo  $t$  y  $q_e$  es la concentración en la superficie en el equilibrio.

Para procesos de sorción que presentan el fenómeno de difusión del sorbato en el sorbente, Ho y McKay han propuesto la siguiente ecuación para representar la cinética del proceso, conocida como ecuación de pseudo segundo orden (Ho y McKay, 1999):

$$\frac{dq}{dt} = k^*(q_e - q)^2 \dots (5)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots (6)$$

La ecuación (6) aparece ya en su forma linealizada.

El modelo de Elovich (Igwe y Abia, 2007), describe el proceso de quimisorción con la ecuación dinámica:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha - \beta q$$

donde  $\alpha$  es la velocidad de sorción inicial en  $\text{mg/g min}^{-1}$ ,  $\beta$  es la constante de velocidad de desorción en  $\text{mg/g min}^{-1}$ , durante cualquier experimento. Para simplificar esta ecuación puede asumirse que  $\alpha\beta t \gg t$  cuando  $q_t=0$  en  $t=0$  y que  $q_t=q_t$  en  $t=t$ , por lo que la ecuación anterior se transforma en:

$$q_t = \frac{\alpha}{\beta} \ln(\alpha\beta t)$$

de modo que si graficamos  $q_t$  contra  $\ln(t)$ , se obtendría una línea recta con pendiente  $(1/\beta)$  y con intercepto en el eje de las ordenadas  $(1/\beta) \ln(\alpha\beta)$  si el proceso de sorción se ajusta a la ecuación de Elovich para determinados datos experimentales (Hanxin *et al.*, 2012).

### 1.3.1.2 Modelos de isothermas de adsorción para sistemas monocomponentes

El estudio del equilibrio en el proceso de sorción suministra información fisicoquímica fundamental para evaluar la aplicabilidad de los procesos de sorción como una operación unitaria. El equilibrio de sorción se describe por una ecuación de isoterma cuyos parámetros

relacionan las propiedades de superficie y la afinidad de un soluto por el sorbente a condiciones fijas de pH y temperatura (Ho *et al.*, 2002).

El proceso de adsorción tiene lugar entre una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (solvente) que generalmente es agua y que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas (sorbato), en este caso iones metálicos. Si existe una afinidad del adsorbente por el sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece el equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida (Akgül *et al.*, 2006). El proceso de adsorción 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 (Hanlie *et al.*, 2008). En este punto de equilibrio, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida, lo que se define por isoterma de adsorción.

El coeficiente de distribución  $K_d$  es una medida de la relación entre las concentraciones del soluto al equilibrio en el sólido y el líquido en el proceso de adsorción y está en 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 del adsorbente ( $q_e$ ), como función de la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio ( $C_e$ ), a una temperatura (T) 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 siempre en forma proporcional.

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. Por lo tanto, deben utilizarse modelos de

adsorción más complejos para una adecuada descripción del fenómeno (Krishna *et al.*, 2001). Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones (Tabla 1.1).

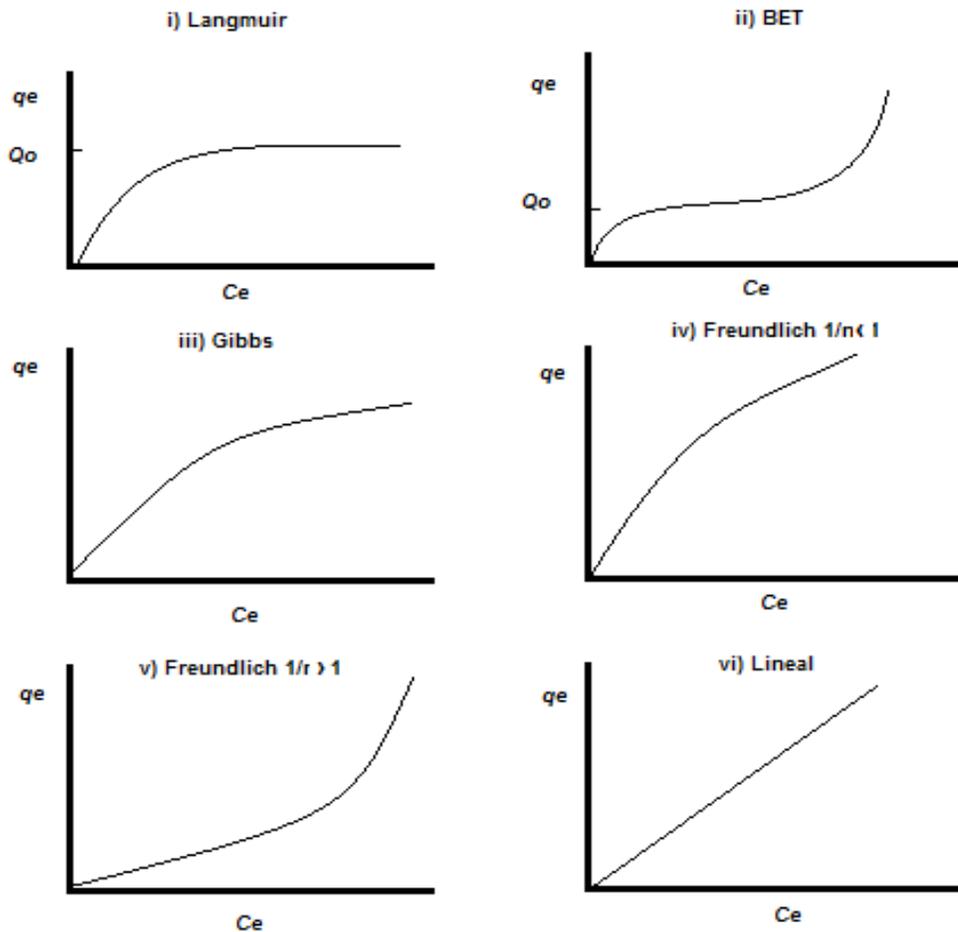
Tabla 1.1 Modelos de isoterma para diferentes sistemas.

Modelo	Ecuación	Condiciones
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 \cdot C_e}{k_L + C_e}$	Los sitios de adsorción son energéticamente uniformes. Abarca monocapas. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas <sup>i</sup> .
Freundlich 1/n<1	$q_e = k_s \cdot C_e^{1/n}$	Para procesos de sorción en multicapas, y superficies heterogéneas <sup>iii</sup> .
Freundlich 1/n>1	$q_e = k_s \cdot C_e^{1/n}$	Para procesos de sorción en multicapas, materiales homogéneos, polímeros del tipo quitosano <sup>iii</sup> .
Langmiur-Freundlich	$q_e = \frac{k_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a_{LF} C_e^{1/n}}$	Para procesos de quimisorción con difusión, donde $a_{LF} \cdot k_{LF}$ son constantes empíricas <sup>ii</sup> .
Lineal	$q_e = k_d \cdot C_e$	Para la sorción más simple de monocapa <sup>iii</sup> .
BET	$\sum_{m=0}^{\infty} y_m N_0 \sigma$	Ce de saturación, Qo y Q. La sumatoria es función del grado de subdivisión, porosidad <sup>iii</sup> .

(<sup>i</sup> Monier *et al.*, 2012, <sup>ii</sup> Gautham *et al.*, 2012, <sup>iii</sup> Rao *et al.*, 2013).

Las isotermas de adsorción se obtienen del estudio de los procesos en sistema tipo lote a temperatura constante y cada uno de los modelos descritos en la tabla 1.1 da lugar a gráficas específicas. Los modelos se eligieron en base a los resultados obtenidos para describir procesos de sorción en materiales porosos como las zeolitas naturales.

La figura 1.2 presenta las gráficas que se generan a partir de las ecuaciones matemáticas de cada modelo. La gráfica I, del modelo de Langmuir, es la que se esperaría para describir procesos de sorción para metales pesados.



Fuente: Cortés, 2007

Fig. 1.2 Representación gráfica de modelos de isothermas.

Algunos de los modelos 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: mientras más parámetros en la ecuación, mejor será el ajuste entre los datos experimentales y la ecuación empírica; por lo que el mejor modelo es el que describe adecuadamente los datos con el menor número de parámetros. Entre los modelos más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich (Froment *et al.*, 2011). Para materiales microporosos,

como el caso de la zeolita natural tipo clinoptilolita, que posee superficie heterogénea, se prefiere el modelo de Freundlich, isoterma tipo IV (García-Mendieta *et al.*, 2009).

### **1.3.1.3 Tratamiento de agua residual en sistemas en lote**

El agua residual presenta impurezas de una gran diversidad entre los que se encuentran sólidos sedimentables, sólidos finamente particulados (suspendidos), microorganismos, minerales como hierro y manganeso en forma disuelta, materia orgánica, puede contener gases disueltos, fosfatos, nitratos, surfactantes, por mencionar algunos. Por lo que se comprende que requiera diferentes métodos para su tratamiento. Los métodos convencionales, clasificados como físicos, químicos y biológicos, utilizan tanques de concentración del efluente para la aplicación de sus procesos, por lo que el sistema en lote, con algunas adecuaciones, es el que prevalece (Rao *et al.*, 2013).

Para tratar de los sólidos suspendidos y los minerales, el agua residual es sometida a métodos físicos: sedimentación, floculación, filtración y métodos de flotación de aire. Mediante estos tratamientos en lote se puede obtener un volumen de agua apropiada para su reuso, pero sin alcanzar los estándares de calidad para usos domésticos (agua potable).

Para tratar los sólidos finamente particulados, que tomarían un largo tiempo en sedimentar, se utiliza la coagulación y floculación. En la floculación se agregan sales de aluminio o hierro, las que permiten que el diámetro de las partículas aumente, resultando en mejores velocidades de sedimentación y/o flotación, más alta permeabilidad de los sólidos en el filtrado, y mejor retención de las partículas en lecho de los filtros. La coagulación permite que las partículas formen aglomerados. El proceso de floculación puede facilitarse si se desestabilizan las fuerzas de superficie de las partículas. La función de los coagulantes es simplemente neutralizar las cargas de superficie en las partículas primarias. El proceso subsecuente a la floculación-coagulación es la sedimentación y filtración o centrifugación.

Los métodos de flotación de aire tienen como objetivo reducir la DBO presente en el agua residual por un sistema de aireación y agitación en tanques. Se bombea aire a presión en el agua y entonces se libera a presión atmosférica en un tanque de flotación para separar la materia suspendida. Esta operación contribuye a los requerimientos de oxígeno por parte de los microorganismos para oxidación de la materia orgánica, lo que resulta en la producción de biomasa que luego puede ser retirada de la superficie.

Para el tratamiento de la materia orgánica presente en el agua residual se le somete a una oxidación biológica. Una población de microorganismos logra disminuir la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) como consecuencia de su actividad en lagunas de oxidación.

Los métodos químicos utilizados para la sanitación pueden utilizar tanto hipoclorito de sodio, que contengan de 9-12% de cloro, o bien compuestos cuaternarios de amonio. En el primer caso, el cloro es efectivo para combatir las poblaciones de bacterias gram-positiva y gram-negativa. Los compuestos de amonio en realidad poseen radicales bromuro y cloruros, que ejercen una acción bactericida. La desventaja es que producen espuma, lo cual no es deseable para el agua residual a reusar después del tratamiento (Rao *et al.*, 2013).

#### **1.3.1.4 Tratamiento de agua residual en sistemas en columna**

Para eliminar impurezas en el agua, causantes de su dureza como iones de magnesio y calcio, se han establecido tratamientos en columna. El proceso de suavizado implica la eliminación de Ca y Mg presentes en forma de carbonatos y sulfatos. Estos cationes causan incrustación en tuberías y se depositan como sarro en calderas, condensadores y equipos de transferencia de calor.

El tratamiento del suavizado empieza con el paso del agua a través de una columna, la cual contiene una resina catiónica fuertemente ácida con sodio como ion de intercambio. El ion sodio reemplaza los iones Ca y Mg del agua y así se elimina la dureza. Posteriormente se hace pasar una solución salina a través de la columna para regenerar la resina de intercambio iónico (Rodríguez *et al.*, 2006).

El proceso de suavizado del agua, descrito anteriormente, no elimina otros sólidos que pudieran estar presentes: aniones, bicarbonatos, sulfatos y cloruros. Para ello es necesario utilizar resinas de intercambio iónico que puedan ser regeneradas con ácido (HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Los iones hidrógeno disponibles para el intercambio eliminarán tanto Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> como Na<sup>+</sup>. El efluente que resulta de esta operación es ácido y contiene CO<sub>2</sub>, producto de la descomposición del ácido carbónico.

Para el tratamiento de materia orgánica en suspensión y si se desea eliminar compuestos de nitrógeno a la vez, existen Reactores Discontinuos Secuenciales. En estos sistemas las operaciones de aireación y sedimentación se llevan a cabo en un mismo equipo, el cual incluye una etapa de llenado y termina con la evacuación del agua tratada. Las condiciones de operación para estos sistemas son versátiles y utilizan columnas de burbujeo como reactores (Rodríguez *et al.*, 2006).

### **1.3.1.5 Columnas de adsorción**

Para cualquier diseño de columna de adsorción es importante partir de información sólida obtenida de estudios de cinética y equilibrio, la cual permite conocer las condiciones en las que un material en particular, permitirá remover un contaminante específico del agua residual a tratar (Gordon, 1995).

Para procesos de adsorción ingenieriles, se utilizan reactores de lodos y de lecho fijo. Los primeros son utilizados para adsorbentes pulverizados, mientras que los de lecho fijo son apropiados para adsorbentes granulares.

El proceso de adsorción en una columna de lecho fijo es dependiente del tiempo y la distancia y procede en forma gradual. Cada partícula de adsorbente en el lecho acumula sorbato de la solución a tratar tanto como pueda permitirlo el tiempo en que se alcance el estado de equilibrio dinámico entre la concentración del soluto en el influente y la concentración de sorbato retenido por el lecho de adsorbente (Worch, 2012).

La cinética de sorción, independientemente del material que se utilice en el lecho empacado, presenta los siguientes mecanismos para la transferencia de masa entre la fase líquida, que contiene el contaminante, y la fase sólida (Wu *et al.*, 2006):

- a) Transporte del sorbato desde la fase líquida a la capa hidrodinámica adjunta en toda la superficie de la partícula de adsorbente.
- b) Transporte de la capa adjunta a la superficie externa del adsorbente, llamada difusión externa o de película.
- c) Transporte al interior de la partícula de adsorbente, llamada difusión intrapartícula, ya sea a los poros o a la superficie interna.
- d) Interacción energética entre las moléculas de sorbato y los sitios finales de sorción.

En un sistema en columna de lecho fijo el proceso de sorción inicia con la formación de lo que se conoce como zona de transferencia de masa (Gupta *et al.*, 2000). Esta zona se forma al frente de la columna donde tiene lugar la sorción. La dimensión de la zona de transferencia de masa, MTZ, es controlada por varios factores como la naturaleza del contaminante, las características del adsorbente, el pH, la profundidad del lecho, el tamaño de la partícula de adsorbente, la concentración en el influente y la velocidad de flujo (Al-Degs *et al.*, 2009).

La zona de transferencia de masa se desplaza gradualmente, conforme se está llevando a cabo el proceso de sorción, desde el fin del influente hacia el extremo de efluente al final del lecho de adsorbente. De modo que a la vez que el adsorbente situado al inicio del lecho se satura del sorbato (contaminante), la zona de sorción activa se desplaza al extremo opuesto del lecho donde el sorbato aún no lo ha saturado (Adsorption Design Guide, 2001).

De entre todos los factores que controlan la dimensión de la MTZ la profundidad del lecho, la concentración en el influente y la velocidad de flujo afectan de manera determinante el tiempo de vida útil de la columna, es decir, cuando se hace necesario cargarla con nuevo adsorbente. La zona de transferencia de masa se denomina en ocasiones profundidad crítica del lecho.

Conforme la capacidad de sorción se agota en la etapa inicial de MTZ, MTZ avanza a lo largo del lecho hasta que el sorbato empieza a aparecer en el efluente. La concentración aumenta gradualmente hasta casi igualar la concentración del influente. En casos en que el agua a tratar presenta componentes con gran afinidad por el adsorbente, mezclado con componentes que no compiten con ellos, la concentración en el efluente rara vez alcanza la concentración del influente puesto que sólo los componentes con la más alta velocidad de sorción y afinidad por el adsorbente aparecen en la curva de ruptura (Adsorption Design Guide, 2001).

Las dimensiones de la columna para una aplicación en particular, atenderá a las necesidades del proceso; es importante considerar el efecto que pudiera tener en una operación continua la relación entre el diámetro promedio de las partículas que conformarán el lecho y el diámetro interno de la columna, es decir, evitar el efecto pared (Majeda *et al.*, 2010).

Faust y Aly (1987) recomiendan que la altura del lecho en la columna debería ser mayor de 1.35 m con el fin de permitir un lecho empacado suficientemente amplio para garantizar la formación de un sistema constante (citado en Granular Activated Carbon Adsorption, 2004).

El volumen del lecho, debiera permitir su expansión y mantenimiento, de tal modo que el adsorbente ocupe aproximadamente el 66% del volumen total del lecho, lo que se expresa en términos de la ecuación siguiente:

$$V_{ads} = 1.5V_{bed} \dots (15)$$

La fracción de vacío o porosidad del lecho  $\varepsilon$ , depende tanto de la densidad aparente del adsorbente como de la densidad de la partícula, y está dado por:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_p} \dots (16)$$

Por lo general se recomienda llevar a cabo pruebas pilotos, las que permiten determinar si las condiciones específicas del sitio de aplicación interferirán con el medio y para buscar soluciones a dichas interferencias (Adsorption Design Guide, 2001). En sistemas en que los sólidos suspendidos son un problema, se recomienda montar la columna con flujo en sentido de la gravedad y con capacidad de lavado para remover los sólidos filtrados. En procesos únicos en los que el tiempo de contacto se fija en varias horas, puede ser necesario montar las columnas en serie de hasta tres pasos.

El lavado posterior es el proceso de revertir el flujo a través del lecho con suficiente velocidad para eliminar cualquier material finamente particulado atrapado en los espacios vacíos entre partícula y partícula ó adherido al lecho. Es esencial antes de volver a cargar la columna con el agua residual. Esta operación también ayuda naturalmente a estratificar el lecho de adsorbente, lo cual reduce la probabilidad de que se forme encanalamiento dentro de la columna. La redistribución del adsorbente en el lecho que fue lavado incorrectamente puede resultar en una extensión de MTZ, lo que reducirá potencialmente la capacidad de adsorción total del sistema (Adsorption Design Guide, 2001).

### 1.3.1.6 Modelos para sistemas en columna de lecho fijo

Existen varios modelos para determinar los parámetros de sorción en un sistema a flujo continuo. Los modelos basados en la curva de ruptura experimental son necesarios para verificar la aplicabilidad de un sistema sorbato-sorbente y para estimar los coeficientes de transferencia de masa, previo estudio de la cinética e isoterma. De tal manera que posteriormente el modelo pueda entonces ser utilizado para predecir la capacidad de sorción en un reactor a gran escala (Worch, 2012).

Para una columna de sorción de lecho fijo a flujo continuo, los modelos de Tiempo de Operación y Profundidad de lecho, de Thomas y el de Balance de masa se han utilizado con bastante éxito (Cortés *et al.*, 2009; Jain *et al.*, 2013; Salmani *et al.*, 2013).

#### 1.3.1.6.1 Modelo de Tiempo de Operación y Profundidad de Lecho (BDST)

Este modelo fue propuesto originalmente por Bohart y Adams, y más tarde ajustado por Hutchins. El modelo asume que la zona de adsorción se mueve a una velocidad constante a través de la columna. Es útil para determinar la altura óptima para el lecho de la columna. Teniendo en cuenta esto, el modelo linealizado de Hutchins funciona bien y ofrece un método simple para analizar los datos en un proceso de adsorción en lecho fijo y para determinar los parámetros de diseño de una columna de adsorción, que permitan escalar para cambios en parámetros tales como velocidad de flujo y concentraciones del influente (Laila *et al.*, 2010).

Otros investigadores encontraron que el modelo linealizado BDST con  $N_o$  como constante, no podía explicar sus datos experimentales. La relación propuesta entre la capacidad del lecho y el tiempo de operación, muestra una dependencia raíz-tiempo, característica de la adsorción limitada por la difusión en la transferencia de masa.

Este modelo se ha utilizado con éxito para predecir el desempeño de adsorbentes en la remoción de metales pesados como plomo, cromo, cadmio (Castellar, 2012; Cortés, 2007; Gutiérrez-Segura *et al.*, 2014). La ecuación inicial, propuesta por Bohart y Adams es:

$$\ln\left(\frac{C}{C_o} - 1\right) = e\left(\frac{KN_oZ}{U} - 1\right) - KC_o t \dots (17)$$

En esta relación, Hutchins supone que  $\exp(kN_oZ/U) \gg 1$  por lo tanto el primer término del segundo miembro de la ecuación,  $\exp(kN_oZ/U) - 1$ , se reduce a  $\exp(kN_oZ/U)$ , resultando la siguiente ecuación lineal entre la altura del lecho de la columna ( $Z$ ) y el tiempo de operación ( $t$ ):

$$\ln\left(\frac{C}{C_o} - 1\right) = -K C_o t + e \frac{K N_o Z}{U}$$

donde  $t$  es el tiempo de operación en el punto de ruptura (min),  $N_o$  es la capacidad de adsorción dinámica del lecho en  $gL^{-1}$ ,  $U$  es la velocidad de flujo lineal en  $cm \text{ min}^{-1}$  definida como la razón entre el flujo volumétrico  $Q_v$  ( $cm^3 \text{ min}^{-1}$ ) y el área de la sección transversal de la columna ( $cm^2$ ) y  $K$  es la constante de velocidad de adsorción en  $Lg^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

Para la operación de este tipo de sistemas se requiere que el agua a tratar se encuentre libre de sólidos suspendidos y sedimentables. En este sentido, el tamaño de la partícula de adsorbente es un factor importante.

Para obtener el perfil de concentración del soluto (sustancia de interés), se grafica el tiempo contra las lecturas de concentración del soluto a la salida de la columna. Se considera que la ruptura ocurre a cierto tiempo  $t_b$  cuando la concentración del soluto que deja el lecho, se incrementa hasta un valor definido arbitrariamente  $C_e$  en el efluente (Cortés *et al.*, 2009).

Una vez que se ha establecido experimentalmente la relación entre parámetros con el modelo BDST, al correr al menos tres experimentos (3 alturas de lecho a la misma velocidad de flujo y concentración de influente), es posible calcular el valor de  $N_o$ ,  $K$  y  $Z_o$  (Pérez, 2013). Si se grafica el tiempo de ruptura contra la altura del lecho, según la ecuación (6), la pendiente y el intersepto de la línea recta obtenida permiten determinar los valores de estas variables.

Otro parámetro interesante es la tasa de utilización de adsorbente, definido por la ecuación:

$$AR = \frac{W}{V} \quad (9)$$

donde  $W$  es la masa de adsorbente y  $V$  es el volumen de líquido tratado en el punto de ruptura (Laila *et al.*, 2010).

### 1.3.1.6.2 Modelo de Thomas

El modelo de Thomas es apropiado para procesos de sorción en los que difusiones externas e internas no son el paso limitante (Han *et al.*, 2009). Se utiliza para conocer la máxima capacidad de adsorción de un material. Es uno de los modelos más utilizados para conocer el rendimiento teórico de una columna. La ecuación matemática, en su forma lineal es la siguiente:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = \frac{K_{TH}q_eM}{Q} - K_{TH}t \quad (20)$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio del modelo de Thomas, en  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $K_{TH}$  es la constante de velocidad del modelo de Thomas en  $\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ,  $M$  es la masa en gramos y  $Q$  es el caudal en  $\text{mL min}^{-1}$ .

El modelo de Thomas considera que no existe dispersión axial en el lecho y que el sistema en tratamiento sigue un isoterma de Langmuir, con una cinética de reacción reversible de segundo orden (Pérez, 2013).

El análisis de resultados para diferentes concentraciones del contaminante a remover, en el punto de ruptura, en relación a los porcentajes de remoción correspondiente a cada concentración, cumple la premisa de que mayores porcentajes de remoción están asociados con costos de operación más altos, como resultado de volúmenes de agua tratada reducidos y más frecuentes labores de regeneración del lecho (Laila *et al.*, 2010).

#### **1.3.1.6.3 Modelo de balance de masa**

En un sistema de columna empacada, la curva de ruptura es el punto de partida para aplicar el modelo basado en el balance de materiales. Esta curva se obtiene al graficar el cociente de concentración en el efluente entre la concentración en el influente contra el tiempo o volumen. Para los procesos de adsorción, la forma de la curva presenta una característica “S”, con diferentes grados de inclinación y ubicación del punto de ruptura. Este modelo considera que ocurre la remoción completa del soluto en las etapas iniciales de operación (Gupta *et al.*, 2000).

El punto de ruptura es el tiempo en el que la concentración en el efluente alcanza un valor preestablecido ( $C_b$ ). Normalmente dicho valor se elige de manera empírica; un criterio para establecer esta concentración es consultar la norma mexicana para conocer los límites máximos permisibles para ese contaminante en particular, si en su caso está normado. En el punto en el que se considera al adsorbente prácticamente saturado, la concentración  $C_x$  es lo más próxima posible a la concentración en el influente, esto es el punto de saturación. Estos valores se determinan de la curva de ruptura.

Dos parámetros de interés en el diseño de un proceso de adsorción en columna son la masa total, es decir la cantidad de soluto que pasa por la sección transversal de la columna al punto de ruptura ( $V_b$ , en  $\text{mg cm}^{-2}$ ) y la naturaleza de la curva de ruptura entre los valores de  $V_b$  (volumen del efluente que corresponde a la concentración en el efluente al punto de ruptura,  $C_b$ ) y  $V_x$  (volumen del efluente que corresponde a  $C_x$ , concentración en el efluente al punto de saturación).

Para efectos de ilustrar el concepto de balance de masa en el sistema en columna, es necesario definir la zona de adsorción primaria en el lecho fijo empacado y la cual corresponde a la porción de la curva entre  $C_x$  y  $C_b$  que tiene una longitud constante  $Z_m$ . El tiempo que se requiere para que esta zona se establezca por sí misma, puede calcularse por la siguiente ecuación:

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \dots (21)$$

donde  $V_x$  es la masa de soluto en el volumen del efluente que corresponde a  $C_x$ , dividido por la sección transversal de la columna y  $F_m$  es el flujo másico en  $\text{mg cm}^{-2}\text{min}^{-1}$ .

La zona de adsorción primaria se mueve en forma descendente a la longitud ( $d$ ) de la columna y fuera del lecho y el tiempo requerido para ello,  $t_\delta$ , está dado por la ecuación (22):

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \dots (22)$$

Aquí  $V_b$ , es la masa de soluto en el punto de ruptura, en  $\text{mg cm}^{-2}$ , y resulta del producto de la concentración por el volumen tratado hasta ese punto, dividido por el área de la sección transversal de la columna.

La zona de transferencia de masa ( $Z_m$ ) representa la longitud del lecho donde la concentración de la solución pasa desde un valor  $C_b$  hasta un valor  $C_x$  (tiempo de saturación); la longitud de

esta zona es un índice de la tasa de transferencia de masa y se calcula a partir de la ecuación (23) (Gutiérrez-Segura *et al.*, 2014):

$$Z = \frac{t_b}{t_s} \cdot \frac{C_o}{C_s}$$

La cantidad de soluto removido por el adsorbente en la zona primaria desde el punto de ruptura hasta la saturación se calcula a partir de la ecuación (24):

$$M_s = \int_{V_b}^{V_x} (C_o - C) dV \dots (24)$$

Donde  $C_o$  es la concentración en el influente y  $C$  es la concentración en el efluente al punto de ruptura;  $V_b$  es el volumen tratado al punto de ruptura y  $V_x$  es el volumen tratado al punto de saturación, obtenidos de la curva de ruptura.

La capacidad de remoción de la columna al punto de ruptura ó cantidad de soluto removido por gramo de adsorbente,  $q_b$  en  $\text{mgg}^{-1}$ , viene dada por la ecuación (25):

$$q_b = \int_0^{V_b} \frac{(C_o - C_b)}{M} dV \dots (25)$$

El porcentaje de metal removido es el cociente que resulta de dividir la masa de soluto adsorbida entre la masa total de soluto alimentado en el volumen total de tratamiento hasta el punto de saturación, multiplicado por 100.

A efecto de determinar la capacidad de la columna en términos de saturación del lecho, es importante incluir la tasa de carga de soluto (Mass Loading Rate), que se calcula a partir de la siguiente ecuación (Xu *et al.*, 2015):

$$T.C.S. = \frac{Q}{M} \dots (26)$$

donde Q es la velocidad de flujo en  $Lh^{-1}$  y M es masa de adsorbente en Kg, por lo que las unidades de T.C.S. (tasa de carga de soluto) son  $L Kg^{-1}h^{-1}$ .

#### 1.3.1.6.4 Modelo de Transferencia de masa

Este modelo está basado en la ecuación de conservación de masa macroscópica, aplicada a un volumen de control, y se establece como:

$$(\varepsilon + \rho_b K_p) \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial X} = D_{dap} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \dots (27)$$

donde  $K_p$  es la constante de adsorción en  $m^3Kg^{-1}$

$D_{dap}$  es el coeficiente de dispersión aparente en  $m^2h^{-1}$

X es la distancia a lo largo del lecho en m

$\rho_b$  es la densidad del adsorbente en  $Kgm^{-3}$

t es el tiempo de operación en horas

C es la concentración del sorbato (contaminante en el agua a tratar) dada en  $molm^{-3}$

u es la velocidad de flujo lineal en  $mh^{-1}$

Si se considera que no existe dispersión axial en el sistema, el término de la derecha se elimina, igualando la ecuación a cero (Xu *et al.*, 2013). Aplicando la relación de Lagrange, se llega la forma linealizada de la ecuación (28):

$$\frac{1}{\varepsilon + \rho_b K_p} x - \frac{1}{u} y = C \dots (28)$$

Al graficar tiempo ( $x$ ) en función de la concentración ( $C$ ), la pendiente de la línea recta permite encontrar el valor de  $K_p$ .

La velocidad de flujo ( $Q$ ) y la concentración en el influente ( $C_0$ ) son parámetros relacionados con las fuerzas que gobiernan el proceso de adsorción y consecuentemente determinan el desempeño del adsorbente en una operación continua. Específicamente el gradiente de concentración afecta la velocidad de adsorción y los fenómenos de transferencia de masa, a la vez que la velocidad de flujo en la entrada de la columna está relacionada con la respuesta hidrodinámica y determina el tiempo de contacto entre el adsorbente y el afluente a tratar (Rojas-Mayorga *et al.*, 2015).

### **1.3.2 Intercambio iónico**

El intercambio iónico utiliza una resina que elimina los contaminantes inorgánicos en el agua como arsénico, cromo, nitratos, radio, uranio y el exceso de fluoruros, intercambiándolos por iones inocuos cargados en su superficie. El intercambio iónico se utiliza con mayor frecuencia para eliminar la dureza en el agua lo que requiere el uso de una resina catiónica, o nitratos, que implica el uso de una resina aniónica. En cualquiera de los casos se logra regenerar la resina con agua salubre. La aplicación de resinas para eliminar radionúclidos no es recomendable debido a que la saturación de la resina ocurre muy rápidamente y complica enormemente la operación, sin mencionar los costos de regeneración de la resina que esto conlleva.

En consecuencia, los sistemas de tratamiento de agua convencionales para columnas, utilizan carbón activado para eliminar contaminantes orgánicos y resinas de intercambio iónico para remoción de sustancias inorgánicas solubles (Koshland-science-museum, 2007).

### 1.3.2.1 Modelos cinéticos

La velocidad e intercambio iónico está determinada por los fenómenos de difusión, es decir por la velocidad con que migran los iones desde la fase líquida hacia la fase sólida, y viceversa. Una característica importante del intercambio iónico es que es estequiométrico, es decir, por cada ion que sale del sólido una cantidad equivalente es reemplazada para mantener la condición de neutralidad eléctrica, tanto en el sólido como en el líquido.

La migración de iones debido a los gradientes de concentración crea un campo eléctrico el cual desacelera un ion y acelera a otro. Por lo tanto, la transferencia neta de iones es producto de la difusión ordinaria y de la difusión debida al potencial eléctrico. La difusión generada por el campo eléctrico puede despreciarse sólo en el caso de concentraciones muy pequeñas de iones en solución, es decir a niveles traza (Armijo, 2002).

El modelo de difusión cuasi homogéneo establece que la cinética de intercambio iónico está controlado por la relación peso de resina a volumen de solución, así como por las resistencias tanto en la partícula como la de la película de líquido que rodea la partícula.

La velocidad de intercambio se incrementa cuando la relación peso de resina a volumen de solución aumenta y cuando la resistencia a la transferencia de masa en el líquido disminuye. La resistencia en fase líquida puede disminuirse por una agitación vigorosa del medio.

El modelo cuasi homogéneo postula que existe un periodo de tiempo para el cual la velocidad de intercambio de iones es constante. Dicho periodo ocurre en los primeros instantes y su duración depende de los parámetros  $L$  y  $N$ , los cuales involucran el peso de la resina y el volumen de la solución para el primero, y el radio de la partícula (se asume es esférica) y el coeficiente de difusión en la partícula, para  $N$ .

La ecuación del modelo es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} \dots (29)$$

donde r es el radio de la partícula esférica en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$

$C_s$  es la concentración del soluto en  $\text{molL}^{-1}$

D es el coeficiente de difusión en la partícula en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$

t es el tiempo en h

El modelo de Nernst-Planck se ha aplicado para procesos que involucran intercambio iónico. Este modelo incluye los mecanismos de difusión y migración iónica para cualquier sistema iónico en fase acuosa. La siguiente ecuación describe el modelo de Nernst-Planck:

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dy} - Z_i D_i C_i \frac{d\psi}{dy} \dots (30)$$

donde  $C_i$  es la concentración de los iones intercambiantes

$Z_i$  es la valencia iónica

$D_i$  es la difusividad

$\Psi$  es el potencial electrostático o campo eléctrico autoinducido

Bajo las condiciones:

$$1.- \sum_{i=1}^3 Z_i C_i = 0 \quad \text{condición de electro-neutralidad de las soluciones.}$$

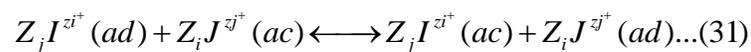
$$2.- I = F \sum_{C=1}^3 Z_i J_i = 0 \quad J_3=0$$

La condición  $J_3=0$  implica que la resina no intercambia co-iones, lo cual resulta válido para resinas sintéticas.

### 1.3.2.2 Modelos de Isotermas de intercambio iónico

Para el estudio del equilibrio en procesos de intercambio iónico se ha utilizado el modelo termodinámico de Gaines-Thomas. Este modelo permite un diseño experimental de fuerza iónica constante.

El intercambio iónico binario según la aproximación de Gaines-Thomas se puede representar por la siguiente ecuación general:



donde  $I$  y  $J$  son dos iones de valencias  $z_i$  y  $z_j$ ; (ad) y (ac) representan los iones adsorbidos y en solución, respectivamente.

La constante termodinámica de equilibrio de Gaines-Thomas ( $K_{gt}$ ) se define mediante la ecuación:

$$K_{gt} = K_{gt} \left( \frac{g_j^{z_i}}{g_i^{z_j}} \right) \dots (32)$$

donde  $N$  es la fracción equivalente en la fase de intercambio;  $g_j$  y  $g_i$  son los coeficientes de actividad de los iones en la fase acuosa y sólida, respectivamente, y  $K_{gt}$  es el coeficiente de selectividad. Aplicando la ecuación de Gibbs-Duhem al sólido húmedo, a presión y temperatura constantes, y tomando en cuenta los estados de referencia propuestos por Gaines-Thomas, se tiene:

$$\ln K_{gt} = (z_i - z_j) + \int_0^1 \ln K_{gt} dN_j \dots (33)$$

Que permite calcular la constante termodinámica de equilibrio a partir de la integración de la curva  $\ln K_{gt}$  como función de  $N_j$ , establecida de datos experimentales obtenidos a partir de las isotermas de intercambio (Escudey *et al.*, 2002).

Otro modelo de aproximación semiempírica es el de Rothmund-Kornfeld. Este modelo se basa en la premisa de que los datos obtenidos experimentales desde una reacción de equilibrio de intercambio catiónico tienen una relación lineal cuando son analizados en escala logarítmica.

La ecuación de Rothmund-Kornfeld expresada en términos de fracciones equivalentes, esto es, en forma similar a lo establecido por el modelo de Gaines-Thomas, está dada por:

$$K_{gt} = \frac{N_j^{z_j}}{N_i^{z_i}} \left[ \frac{(\gamma_I M_I)^{z_j}}{(\gamma_J M_J)^{z_i}} \right]^{n_{gt}^{ij}} \dots (34)$$

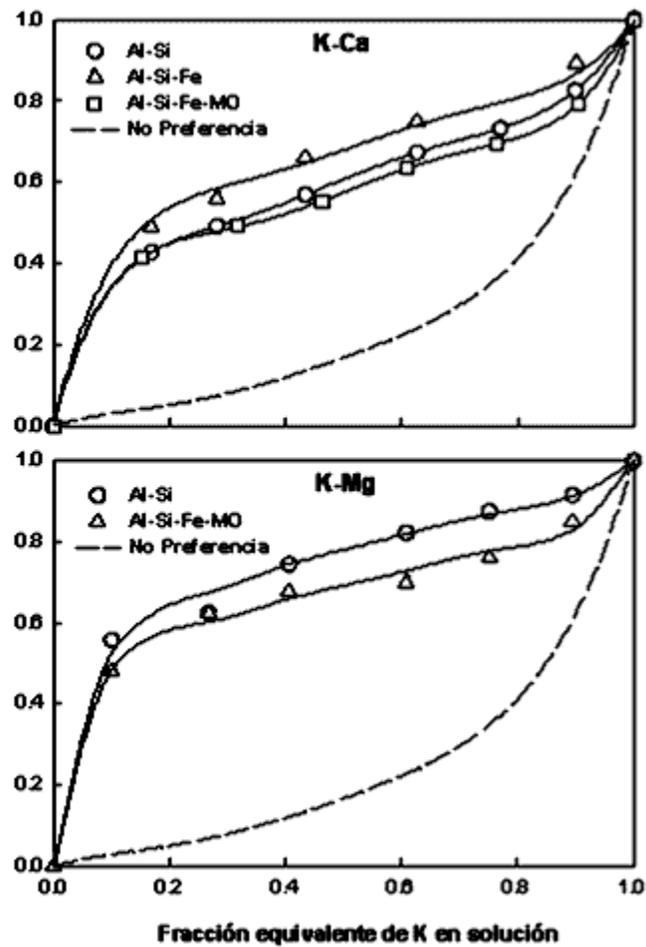
donde  $K_{gt}^{ij}$  y  $n_{gt}^{ij}$  corresponden a las constantes empíricas para un par de cationes y sustrato específico. Si es válido describir un proceso con la ecuación (34), entonces desde una gráfica de  $\log[N_I/N_I]$  contra  $\log[(\gamma_J M_J)^{z_i}/(\gamma_I M_I)^{z_j}]$  se obtendrá una línea recta cuya pendiente es  $n_{gt}^{ij}$  y su intercepto es  $\log(K_{gt}^{ij})$ .

Conocidos los parámetros empíricos de Rothmund-Kornfeld para un proceso específico, es posible expresar el coeficiente de selectividad y la constante de equilibrio en función de  $n$  y  $K$  como se muestra en las ecuaciones (35) y (36):

$$K_{gt-rk} = (K_{gt}^{ij})^{\frac{1}{n_{gt}^{ij}}} \left( \frac{N_I^{z_j}}{N_J^{z_i}} \right)^{\frac{1}{n_{gt}^{ij}-1}} \dots (35)$$

$$Ke_{gt-rk} = (K_{gt}^{ij})^{\frac{1}{n_{gt}^{ij}}} \exp[(z_i - z_j) / n_{gt}^{ij}] \dots (36)$$

La figura 1.3 muestra la isoterma de intercambio para el sistema K-Ca y K-Mg.



Fuente: Escudey *et al*, 2002

Figura 1.3 Isotherma de intercambio para los sistemas K-Ca y K-Mg.

#### 1.4 Teoría de similitud para escalamiento de procesos

Los principios básicos para el escalamiento de modelos: diseño conceptual, ingeniería básica e ingeniería de detalle, permiten hacer el traslado de un sistema experimental de laboratorio a un prototipo de dimensiones tales que funcionen para aplicaciones reales en los sitios de interés.

En esencia, la teoría de similitud establece que en dos puntos homólogos en tiempos homólogos la medición de una magnitud cualquiera sólo dependerá de la escala y no del punto en cuestión. La escala referida, a partir de un factor entre el modelo y el prototipo, puede resolverse mediante desarrollos analíticos simples que permiten encontrar dicho factor. (Urzúa, 2008). Este tipo de escalamiento es de los más utilizados en estudios de viabilidad para la implementación de procesos industriales.

Para un diseño técnicamente factible de reactores a gran escala, es necesario evaluar tres aspectos en los modelos por similitud: Geométrico, cinemático y dinámico. Asimismo, parámetros definidos por experimentación a escala laboratorio deberán mantenerse en el prototipo, tales como temperatura de operación, pH del influente, relación altura de columna y altura de lecho, concentración en el influente y relación diámetro de partícula-diámetro de columna para validez de los modelos matemáticos aplicados (Carpenter, 1986).

#### 1.4.1 Similitud geométrica

La similitud geométrica implica conservar la misma forma del reactor utilizado en las pruebas experimentales (modelo). El factor para el escalamiento se calcula a partir de la ecuación (37):

$$\lambda_L = \frac{\overline{OP}}{OP'} \dots (37)$$

donde  $\overline{OP}$  es la distancia medida en el prototipo, altura de la columna, y  $OP'$  es la distancia medida en el modelo experimental. De la misma manera se puede encontrar el factor de escala para el volumen:

$$\lambda_V = \lambda_L^3 \dots (38)$$

### 1.4.2 Similitud cinemática

Las pruebas experimentales desarrolladas a escala laboratorio permiten registrar información útil para conocer las propiedades del material con el que se va a empacar el lecho a escala industrial. Una de estas propiedades, directamente relacionada con la velocidad de flujo en el influente, es la resistencia mecánica. En la similitud cinemática se analiza el desplazamiento de las partículas al relacionar tiempos y velocidad para determinar el factor correspondiente en concordancia con las propiedades mecánicas del material de adsorción. Las ecuaciones (39) y (40) nuevamente relacionan los valores deseables en el prototipo con los del modelo experimental:

$$\lambda_t = \frac{t}{t'} \dots (39)$$

$$\lambda_v = \frac{\lambda_L}{\lambda_t} \dots (40)$$

Consideraciones colaterales en base a lo reportado en literatura para el diseño de columnas de adsorción de lecho fijo son de gran utilidad para generar las especificaciones de dimensiones y variables de operación para un proceso a gran escala (Ecuac.15 y 16, apartado 1.3.1.5).

### 1.4.3 Similitud dinámica

Si se toma en cuenta que a toda acción corresponde una reacción, igualmente sobre cuerpos homólogos de masa  $m$  (prototipo) y  $m'$  (modelo experimental) actúa un conjunto de fuerzas. La similitud dinámica total precisa de un único factor de escala de fuerzas para todo punto en estudio. Este factor de fuerzas se define como:

$$\lambda_F = \frac{F}{F'} \forall F, F' \dots (41)$$

donde  $F$  es la fuerza medida en el prototipo y  $F'$  es la fuerza medida en el modelo.

Las fuerzas en la ecuación (42) en realidad es la suma de todas fuerzas a que se halla sometido el modelo, y en su caso, el prototipo:

$$F_1 + F_2 + F_3 \dots + F_n \dots (42)$$

debiéndose cumplir:

$$\frac{F_1}{F_1} = \frac{F_2}{F_2} = \frac{F_n}{F_n} \dots (43)$$

para que exista similitud dinámica total.

Es importante destacar que en la práctica esta condición es imposible de lograr en un modelo por los efectos del cambio en las dimensiones en el reactor al realizar el escalamiento (Muñoz, 2003). Consecuentemente, y en función del tipo de proceso que se va a escalar, puede lograrse una aproximación eficaz si se conjuntan las fuerzas que experimentalmente se comprobaron preponderantes en el modelo de laboratorio, considerando el efecto de las fuerzas restantes despreciables.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Las principales actividades experimentales de la presente investigación se muestran en la figura 2.1.

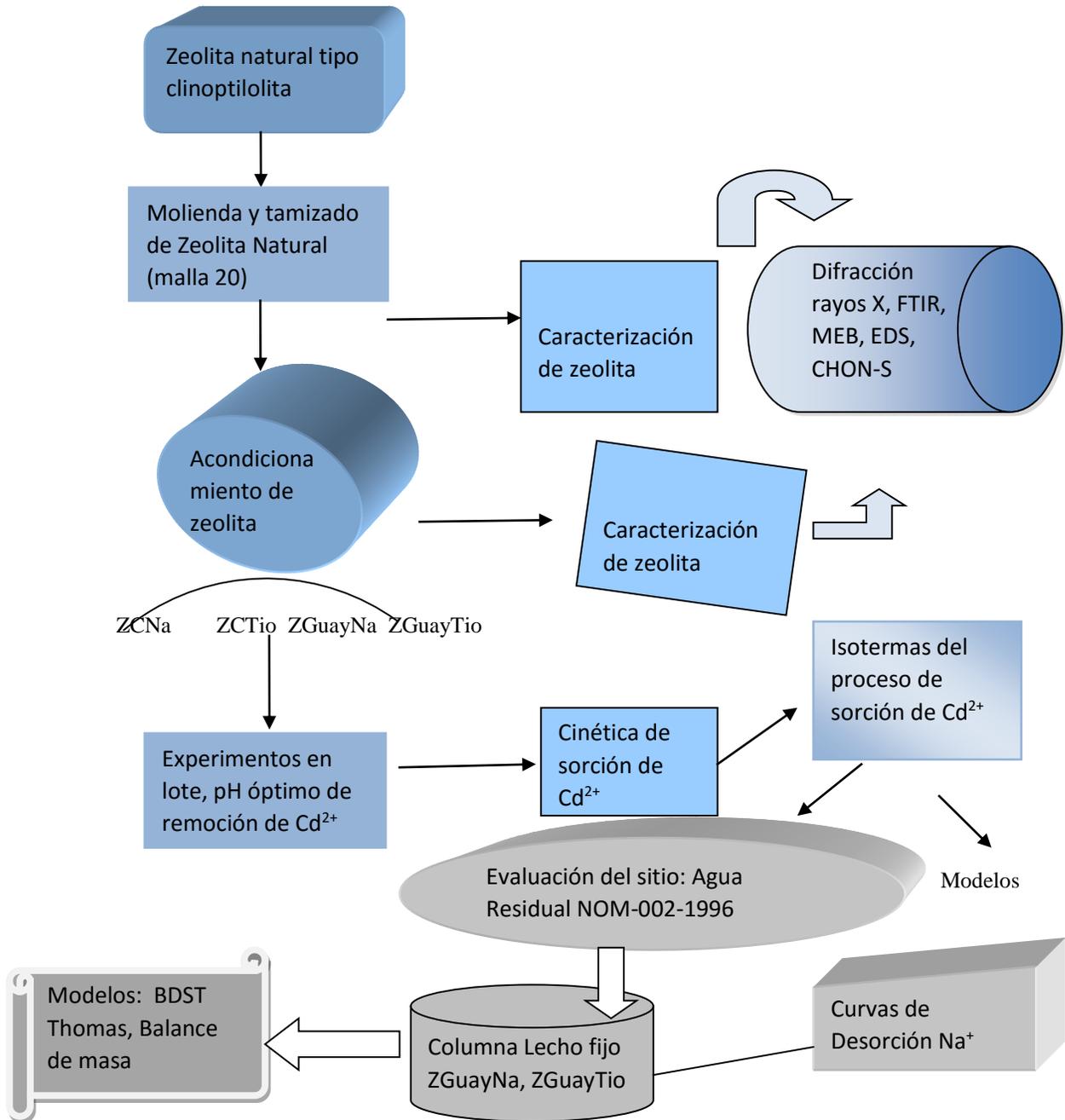


Figura 2.1 Principales actividades experimentales.

## **2.1 Acondicionamiento de zeolita**

### **2.1.1 Molienda y tamizado**

La zeolita procedente de Guaymas, Sonora, se obtuvo del proveedor Zeofiltex, de Hermosillo, Son., mientras que la de El Cajón se recolectó directamente de la mina. Se molió en un mortero de porcelana, posteriormente se tamizó para obtener un tamaño de malla 20 (diámetro promedio aproximado de 0.8 mm). Posteriormente se separaron las fracciones. La fracción de zeolita de la malla No.20 se almacenó hasta su acondicionamiento.

### **2.1.2 Acondicionamiento de la zeolita natural tipo clinoptilolita con NaCl**

A una determinada masa de zeolita natural malla 20, se le adicionó solución 0.3 M de NaCl, en una relación de 6.2 ml de solución por cada gramo de zeolita y la mezcla se mantuvo en reflujo durante 12 horas. Posteriormente se decantó el líquido, para realizar un segundo reflujo manteniendo las mismas condiciones, usando una solución nueva de NaCl, a la misma concentración. Al terminar con el acondicionamiento sódico, la fase sólida se lavó con agua desionizada para eliminar los iones cloruro, verificando lo anterior al usar una solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.1M, en donde los  $\text{Cl}^-$  al reaccionar con los iones  $\text{Ag}^+$ , dan un precipitado de aspecto lechoso en la solución. Posteriormente se colocó la zeolita sódica en un recipiente metálico y se secó a  $40^\circ\text{C}$ , durante 12 horas, a esta zeolita se le codificó como ZCNa y ZGuayNa, respectivamente.

### **2.1.3 Zeolita sódica modificada con tiourea**

Para el acondicionamiento con tiourea, la zeolita sódica se puso en contacto con una solución de tiourea 1.18M en un baño con oscilación a temperatura constante de  $60^\circ\text{C}$  por dieciséis días, en una relación de aproximadamente 50 mL por gramo de zeolita (Baker y Ghanem, 2009). Al finalizar el tiempo de contacto, se separaron las fases y la fase sólida se enjuagó por

3 ocasiones con agua desionizada y posteriormente se secó a 40°C durante 12 horas. A esta zeolita se le codificó como ZCTio y ZGuayTio.

Para la modificación de la zeolita con tiourea, la preparación de la solución 1.18M de tiourea requirió el uso del equipo de lavado ultrasónico Misonix modelo 3510R-MTH por la baja solubilidad en agua que presenta esta sustancia a temperatura ambiente.

## **2.2 Caracterización del material zeolítico no modificado y modificado**

La caracterización de la zeolita natural no modificada y modificada se realizó con las técnicas de Difracción de rayos X, Microscopia de barrido electrónico y análisis elemental (EDS), Analizador de Infrarrojo, y Analizador de CHONS.

### **2.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)**

Se realizó el análisis de patrones DRX a cuatro muestras de zeolita. Se utilizó un blanco de cobre de alta pureza a una longitud de onda de 1.5406 Å para la calibración del equipo. Se leyó a intervalos de cinco minutos y con variación de ángulo  $2\theta$  de 0.05.

### **2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS)**

Se realizó un análisis de la zeolita natural no modificada, tanto de la región de El Cajón como de Guaymas, Son., y de las zeolitas modificadas con sodio y con tiourea con un microscopio electrónico de barrido JSM-5900LV, con una sonda acoplada marca Oxford para el análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS). La zeolita de tamaño de partícula malla No.20, se colocó directamente en el portamuestras de aluminio y se analizó a

tres zonas a 500X de amplificación, tomando la imagen a 1500X y 2000X con un minuto de conteo para cuantificar correctamente la señal.



Figura 2.2 Colocación de muestras para la observación por MEB.



Figura 2.3 Microscopio electrónico de barrido.

### **2.2.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)**

Las muestras de zeolita natural no modificada y modificada, se analizaron mediante espectroscopia en la región de infrarrojo de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  con transformada de Fourier utilizando un equipo Varian 640-IR.

### **2.2.4 Análisis elemental (carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre)**

Las determinaciones de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre total (CHNS) se realizaron en un equipo Organic Elemental Analyzer Flash 2000 que cuenta con un detector de flama FPD1112.

### **2.2.5 Análisis BET**

Para determinar el área superficial y volumen total de poro de las zeolitas naturales modificadas se utilizó un analizador BELSORP-28SA. Las muestras se pre-trataron a 200°C por 4 horas. Posteriormente se aplicó el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) a los resultados. Este modelo consiste en hacer pasar un flujo de nitrógeno con una relación de presiones específica y obtener el isoterma de adsorción correspondiente. Para ZC y ZGuay la relación  $p/p_0$  utilizada fue 0.96.

### **2.2.6 pH del punto de carga cero**

Para determinar el punto cero de carga o potencial Z de las zeolitas no modificadas y modificadas se utilizó el método “drift” pH modificado (Faria *et al.*, 2004). 250 mg de cada muestra (ZC, ZG, ZCNa, ZCTio, ZGuayNa y ZGuayTio) se pusieron en contacto con 25 mL de solución 0.01 M NaCl a pH inicial de 3-9. El pH de las soluciones se ajustó con HCl 0.01M o NaOH 0.01M según el caso. Las muestras se mantuvieron por 24 h con agitación a temperatura ambiente (24°C). Al final de las 24 h se decantó para separación de la fase líquida y se leyeron los valores de pH. El valor de pH para el punto cero de carga se obtuvo al graficar pH inicial contra pH final y corresponde al punto donde cruzan la línea auxiliar de 45 grados del primer cuadrante del eje cartesiano, donde  $pH_i = pH_f$ .

### **2.2.7 Capacidad de intercambio catiónico efectivo**

Se realizó la prueba para determinar la capacidad de intercambio catiónico efectiva con la técnica de Ming y Dixon. Se realizó por duplicado.

## **2.3 Sorción de $Cd^{2+}$ por una zeolita natural modificada para un sistema en lote**

### **2.3.1 Efecto de pH sobre la remoción de $Cd^{2+}$**

Para establecer el valor de pH con el cual obtener una mayor remoción de contaminante, se realizaron los ensayos de remoción de cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), en un sistema en lote y diferentes valores de pH, partiendo de una concentración de  $30 \text{ mg CdL}^{-1}$  a partir de nitrato de cadmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . En estos experimentos se utilizó ZCNa, ZCTio, ZGuayNa y ZGuayTio.

Los valores de pH utilizados fueron: 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9, ajustando dichos valores con soluciones 0.1 M de HCl o NaOH, según el caso; posteriormente se prepararon las soluciones de Cd y, se pusieron en contacto con el material zeolítico. Una masa de zeolita sódica de 0.1 g se puso en contacto con 10 mL de solución de  $30 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  (a los diferentes valores de pH anteriormente especificados), a temperatura ambiente y bajo agitación a 590 RPM (Thermoscientific Barnstead Lab-line modelo 3589), durante 5 horas. Los experimentos se corrieron por duplicado.

Al finalizar el tiempo de contacto, se separaron las fases. La fase líquida se acidificó con ácido nítrico (grado Instra) hasta pH menor a 2 y se mantuvieron en refrigeración hasta su análisis. La determinación de cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) se realizó en la fase líquida, mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (GBC-932 plus), a 228.8 nm. Para determinar la concentración de Cd, se preparó una curva de calibración usando un estándar de cadmio preparando concentraciones 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 y 2.0 mg/L.

Se calculó el porcentaje de remoción, mediante la siguiente relación:

$$\% R = \left( \frac{C_f - C_i}{C_i} \right) 100 \dots (44)$$

Donde  $C_f$  es la concentración residual del Cd en el sobrenadante a un tiempo de contacto dado y  $C_i$  es la concentración inicial.

### 2.3.2 Cinética del proceso de sorción

Para determinar la cinética de remoción de cadmio se partió de una solución de  $25.6 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  a un valor de pH de 5, partiendo de la sal nitrato de cadmio tetrahidratada. Se investigaron las capacidades de remoción de ZCNa, ZCTio, ZGuayNa y ZGuayTio. Se pesaron por duplicado muestras de 100 mg de ZCTio y se pusieron en contacto con 10 mL de solución acuosa de  $\text{Cd}^{2+}$ , durante 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 minutos y 1, 3, 5, 8, 24 y 48 horas, bajo agitación constante de 590 RPM, a temperatura ambiente. Al finalizar el tiempo de contacto se separaron las fases y se determinó el pH. La fase sólida se secó a  $40^\circ\text{C}$  durante 24 h. La fase líquida se acidificó y se mantuvo en refrigeración hasta su análisis por espectrofotometría de absorción atómica.

Los resultados obtenidos se analizaron con tres diferentes modelos cinéticos (pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich), para determinar la constante cinética ( $k$ ) y el tiempo de equilibrio del proceso.

### 2.3.3 Isotermas de sorción

Para obtener las isotermas de sorción, se llevaron a cabo experimentos de sorción tipo lote con muestras de ZCNa, ZCTio, ZGuayNa y ZGuayTio, para lo cual se prepararon soluciones a pH 5 y a las concentraciones: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 90, 100, 125 y 150 mg Cd/L, a partir de nitrato de cadmio,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Muestras de 100 mg de zeolita (ZCNa, ZCTio, ZGuayNa y ZGuayTio) se pusieron en contacto con 10 mL de la solución de cadmio (a las diferentes concentraciones) y se mantuvieron en agitación durante 24 horas, a temperatura ambiente. Se separaron las fases y en la fase líquida se determinó la concentración de la especie metálica por espectrofotometría de absorción

atómica en un equipo GB932 plus, y se leyó a 228.8 nm. Los experimentos se realizaron por duplicado, para calcular el error experimental. Se aplicaron los modelos de Langmuir, Freundlich y el modelo combinado de Langmuir-Freundlich a los resultados experimentales con el fin de determinar la capacidad máxima de adsorción.

## **2.4 Sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por una zeolita natural modificada para un sistema en flujo continuo**

### **2.4.1 Solución acuosa de $\text{Cd}^{2+}$**

Se realizaron experimentos en columna de lecho fijo a flujo continuo con ZGuayNa y ZGuayTio a tres alturas de lecho: 6, 4.5 y 3 cm. Se utilizó una masa de adsorbente de 3.78, 2.835 y 1.89 g para cada caso. La solución simulada de concentración  $27.03 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  se hizo pasar a través de la columna de 0.9 cm de diámetro interno y 10 cm de altura de agua sobre el lecho, a una velocidad de flujo de  $0.989 \text{ mLmin}^{-1}$  en sentido de la gravedad. Se tomaron muestras cada dos horas, volúmenes fijos de 10 mL hasta el tiempo de saturación. Posteriormente se determinó la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  por espectrofotometría de absorción atómica. Con esta información se obtuvieron las curvas de ruptura graficando tiempo contra  $C/C_0$ . A los resultados obtenidos se aplicaron los modelos de Tiempo de Operación y Profundidad de Lecho (BDST), de Thomas y de Balance de masa.

Con la información obtenida de los experimentos realizados en sistema en columna de lecho fijo a flujo continuo con ZGuayNa y ZGuayTio y solución simulada de  $\text{Cd}^{2+}$ , se establecieron las condiciones de operación para realizar los experimentos con agua residual del subcolector Colinas del Yaqui del municipio de Nogales, Son, es decir, 4.5 cm de altura de lecho y con la misma velocidad de flujo y concentración de cadmio en el influente, en una columna de vidrio de 0.9 cm de diámetro interno y 30 cm de altura.

## **2.4.2 Agua residual municipal**

### **2.4.2.1 Evaluación del sitio**

Se realizó una evaluación de la ubicación del sitio, topografía del terreno y modo de descarga de aguas residuales, cuyos resultados en el análisis de Cd de aguas residuales dio por encima del límite permisible por la norma mexicana NOM-AA-002-SEMARNAT-1996. Se midió la pendiente del subcolector colinas del Yaqui con un equipo nivelador laser modelo LL300 Spectra Precision. La velocidad de flujo se determinó con un equipo ISCO 4210 ultrasonic flow meter, ubicado de manera fija en el pozo de visita (laboratorio de calidad del agua de OOMAPAS). Se verificó el uso de suelo en la ubicación del subcolector Colinas del Yaqui.

### **2.4.2.2 Muestreo del agua residual municipal**

El muestreo del agua residual se realizó de acuerdo a la norma oficial NMX-AA-003-SCFI-1980. Se tomó una muestra compuesta en el subcolector Colinas del Yaqui, y una muestra simple en el subcolector Nuevo Nogales y Boulevard del Raquet.

El volumen aproximado de la muestra fue de 2 litros, se tomaron 500 mL en intervalos de cuatro horas, en frascos de polietileno con tapón de rosca y se realizó el análisis para comparar resultados con la NOM-002-SEMARNAT-1996. Una parte de la muestra se acidificó con HNO<sub>3</sub> concentrado para la cuantificación del Cd, lo cual se realizó por espectrofotometría de absorción atómica y análisis de Cd, Zn, Cr, Na y Fe por energía de activación neutrónica.

### **2.4.2.3 Caracterización fisicoquímica del agua residual**

La caracterización de la muestra de aguas residuales tratadas se realizó bajo las especificaciones de la norma mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 y con las normas

oficiales: pH (NMX-AA-008-SCFI-2011), Temperatura (NMX-AA-007-SCFI-2013), DBO<sub>5</sub> (NMX-AA-028-SCFI-2001), Demanda química de oxígeno (NMX-AA-030-SCFI-2001), Sólidos suspendidos (NMX-AA-034-SCFI-2015), Sólidos sedimentables (NMX-AA-004-SCFI-2013), metales pesados (cadmio, níquel, zinc y cromo hexavalente) (NMX-AA-051-SCFI-2001). Dos muestras, de aproximadamente 250 mL cada una, tomadas en el subcolector Colinas del Yaqui, se acidificaron una con ácido nítrico concentrado hasta un valor de pH<2, la otra con ácido sulfúrico concentrado y se guardaron en frascos de polietileno en refrigeración para su posterior análisis. Para el caso específico del cadmio se leyó a una longitud de onda de 288.8 nm, 232 nm para Ni y 273.83 para Zn. El cromo se leyó a 357.9 nm. El equipo de absorción atómica utilizado fue un Perkin Elmer AAnalyst 200 (OOMAPAS, Nogales, Son.), Perkin Elmer 3110 (LIJA, ITT) y GB932 plus (ININ).

#### **2.4.2.4 Componentes metálicos del agua residual determinados por análisis por activación neutrónica**

También se realizó el análisis por energía de activación neutrónica de estas muestras del subcolector Colinas del Yaqui en el laboratorio del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) para metales (Na, Cr total, Zn, Fe y Cd). El análisis por energía de activación neutrónica se realizó en un reactor nuclear Triga Mark III, irradiación en la posición SINCA, con un flujo aproximado de neutrones de  $1 \times 10^{12}$  n/scm<sup>2</sup>. Se utilizó un detector de germanio hiperpuro para medir la radiactividad de las muestras. La muestra se irradió por dos horas en el sistema SIRCA, posteriormente se realizaron dos conteos uno a las 48 hrs., y el segundo conteo a los 13 días.

#### **2.4.2.5 Columna empacada con zeolita modificada**

Finalmente se realizaron experimentos en columna con agua residual municipal del subcolector Colinas del Yaqui de Nogales, Son., y con agua residual de la Planta Tratadora

Árbol de la Vida del municipio de Metepec, Estado de México. En cada caso se caracterizó el agua residual antes de iniciar los experimentos, determinándose pH, temperatura, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos, dureza total, dureza cálcica, dureza magnésica,  $\text{DBO}_5$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ . El agua residual de la planta tratadora provenía de dos niveles de tratamiento: sedimentación-filtración y de tratamiento biológico. En cada caso el agua residual se enriqueció con cadmio para lograr una concentración de  $30 \text{ mgL}^{-1}$  y entonces analizar la capacidad de sorción de ZGuayTio.

Se utilizó una muestra compuesta de cuatro horas hasta un volumen de 15 litros para probar cada material. Parte de la muestra se destinó a la determinación de los parámetros fisicoquímicos de la norma NOM-002-SEMARNAT-1996, incluida dureza total y la conductividad eléctrica; un volumen aproximado de 250 mL se acidificó con ácido nítrico grado instra para análisis de metales: Cd, Na, Cr, Zn y Fe, por energía de activación neutrónica. El sodio y cadmio también se determinaron, al igual que Ca, por espectrofotometría de absorción atómica. Para el cadmio y sodio las lecturas se realizaron a 228.8 y 330.2 nm, respectivamente, mientras que para el calcio se determinó la concentración a 422.7 nm.

En el caso del agua residual municipal del subcolector Colinas del Yaqui, se le dio un tratamiento previo que consistió en sedimentación, decantación y filtración con la intención de eliminar sólidos presentes.

Se corrieron experimentos en columna de lecho fijo por duplicado hasta por 60 horas para ZGuayNa y ZGuayTio. Se tomaron muestras de aproximadamente 10 mL cada dos horas. Las muestras se acidificaron con  $\text{HNO}_3$  grado instra y se refrigeraron hasta su análisis por espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración de cadmio en el efluente, así como de sodio.

A los resultados obtenidos se aplicó el modelo de transferencia de masa para la determinación de la constante de adsorción.

#### **2.4.2.6 Curvas de desorción de Na<sup>+</sup>**

Se determinaron las curvas de desorción con respecto al sodio y se calculó la masa de cadmio comprometida en el mecanismo de intercambio catiónico por estequiometría y tomando como base la Capacidad de intercambio catiónico efectiva de los materiales zeolíticos modificados.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización del material zeolítico natural

##### 3.1.1 Difracción de rayos- X (DRX)

La difracción con rayo-X permitió identificar el tipo de sistema cristalino y composición del material de sorción. El análisis de los patrones da como evidencia el patrón DRX 01-080-464 de clinoptilolita que corresponde a un sistema cristalino monoclinico cuya composición es  $\text{Na}_{2.88}\text{K}_{0.37}\text{Mg}_{0.80}\text{Ca}_{0.84}\text{Ba}_{0.15}(\text{Al}_{6.84}\text{Si}_{29.16}\text{O}_{72})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Iljina *et al.*, 2013). Este se ajusta en un 88.9% a la zeolita de El Cajón, mientras que la procedente de Guaymas lo hace en 99.6%. Las figuras 3.1 y 3.2 muestran los espectros para las zeolitas naturales modificadas por región para efectos comparativos.

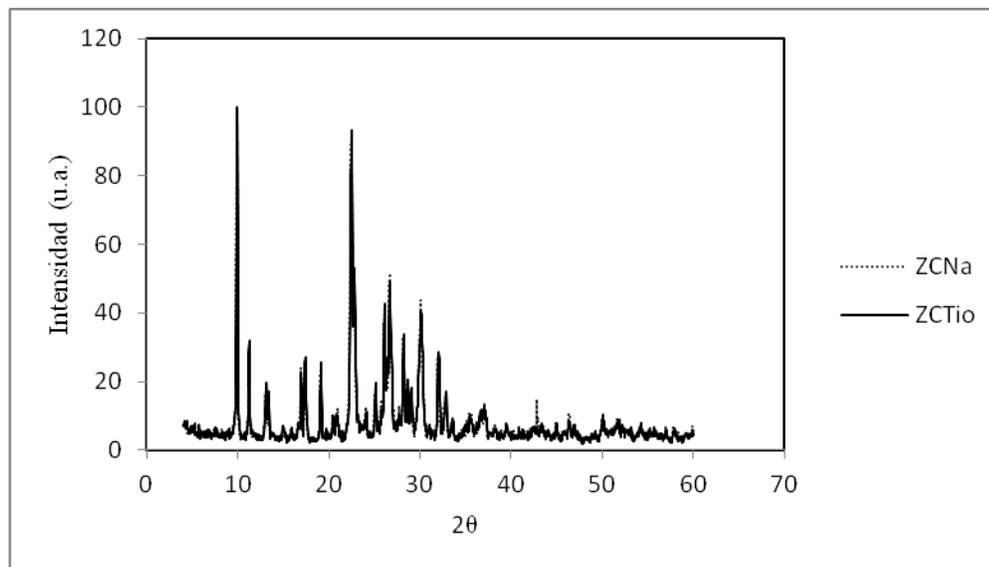


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos-X de la zeolita natural de El Cajón, Son.

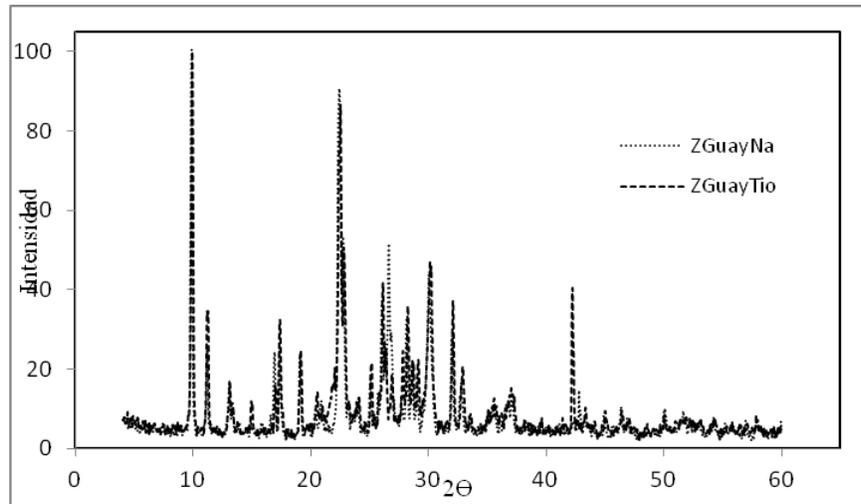


Figura 3.2 Patrón de difracción de rayos-X de la zeolita natural de Guaymas, Son.

Como puede observarse los espectros de los materiales después de la modificación con tiourea permanecen básicamente inalterables en su estructura cristalina, lo que permite esperar que sus propiedades de adsorción e intercambio catiónico igualmente prevalezcan respecto del material no modificado.

### 3.1.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS)

La morfología típica de la clinoptilolita se puede apreciar en las imágenes aumentadas 1500 y 2000 veces de la Figura 3.3.

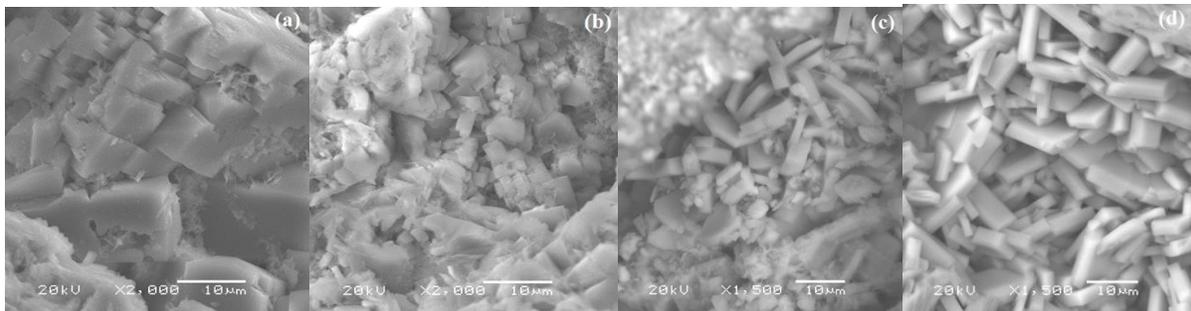


Figura 3.3 Imágenes MEB de a) ZCNa, b) ZCTio, c) ZGuayNa y d) ZGuayTio.

La apariencia fibrosa de ZCTio puede atribuirse a la presencia de erionita como impurezas (Flores *et al.*, 2006). En general la morfología semejante a lápida de la zeolita natural permaneció sin cambios después de la modificación.

El espectro de energía dispersiva (EDS) permitió conocer la composición porcentual para las cuatro zonas analizadas para cada tipo de zeolita. Los resultados se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición elemental de la zeolita natural no modificada y modificada.

Muestra	% en Peso							
	Si	Al	Na	K	Ca	Mg	Fe	S
ZC	36.5±0.12	6.52±0.30	0.06±0.05	1.71±0.15	2.46±0.52	0.63±0.09	0.83±0.17	ND
ZCNa	35.76±0.14	6.55±0.32	1.22±0.43	1.31±0.64	1.28±0.85	0.37±0.23	0.66±0.19	ND
ZCTio	35.7±1.89	6.55±0.59	1.53±0.20	1.52±0.26	1.83±0.44	0.60±0.10	0.96±0.14	0.13±0.06
ZGuay	34.14±0.40	6.83±0.20	1.58±0.26	4.30±0.41	0.87±0.12	0.18±0.03	2.04±0.5	ND
ZGNa	36.5±1.35	8.50±2.18	1.65±0.46	2.08±0.66	0.33±0.02	0.14±0.11	3.9±3.15	ND
ZGTio	38.0±0.18	6.90±0.48	2.43±0.15	3.17±0.27	0.75±0.20	0.11±0.10	0.38±0.34	0.3±0.22

ND= no detectado

La relación Si/Al fue mayor que 4 en todos los casos, típico de una zeolita tipo clinoptilolita. La zeolita procedente de El Cajón es rica en calcio, mientras que la de Guaymas es rica en potasio y sodio, estas diferencias en composición pueden impactar en el proceso de intercambio catiónico puesto que se ha demostrado que los cationes sodio y potasio son más fácilmente intercambiables que el calcio (Díaz-Nava *et al.*, 2005). La forma sódica de ambas zeolitas no modificadas, ZC y ZGuay, pierden potasio al ser acondicionadas con NaCl al ocurrir un intercambio de cationes en la estructura. Las zeolitas modificadas con tiourea

indican la presencia de azufre lo que contribuye a esperar un aumento en su capacidad de sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  respecto de las zeolitas sódicas.

### 3.1.3 Espectroscopia Infrarroja

Los resultados para la zeolita modificada con tiourea muestran una diferencia en el número de onda  $2359\text{ cm}^{-1}$ , que no aparece en ZCNa. Lo mismo se observa en la región  $547.49\text{ cm}^{-1}$  y que se atribuye al azufre (Lagadic *et al.*, 2001).

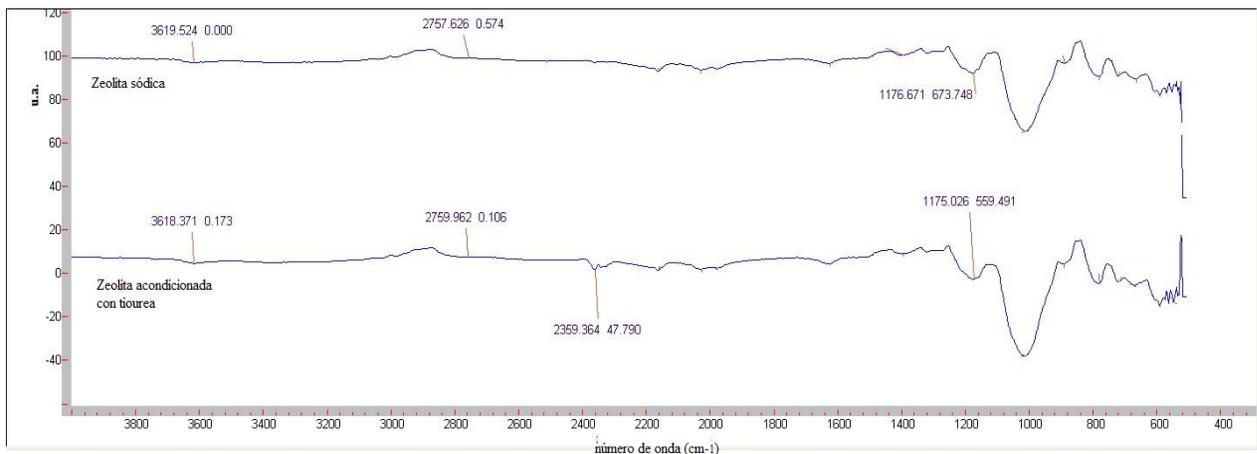


Figura 3.4 Espectros infrarrojos de ZCNa y ZCTio.

### 3.1.4 Análisis elemental (carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre)

Este análisis permite determinar en forma cuantitativa la masa de tiourea efectivamente fijada a la zeolita. En la tabla 3.2 se observa que se detectó nitrógeno y azufre en ambas muestras.

Tabla 3.2 Análisis de C, H, N y S para las zeolitas modificadas.

Muestra	% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Azufre
ZCTio	0.166±0.004	0.0215±0.008	1.0±0.036	0.028±0.008
ZGuayTio	0.1389±0.004	0.068±0.018	0.957±0.06	0.144±0.06

En vista de que el porcentaje de nitrógeno en los resultados guarda mayor consistencia, los cálculos se realizaron basándose en este átomo. El resultado indica que ZCTio retuvo mayor cantidad que ZGuayTio, es decir 4.5 mg/gZCTio y 3.7 mg/gZGuayTio respectivamente. Esto puede atribuirse a la menor cantidad de hierro que ZC posee como mineral asociado, lo que impide la reducción en la atracción electrostática de las especies involucradas (Chen *et al.*, 2012).

Puede esperarse un aumento en la capacidad de sorción en ZCTio y ZGuayTio con la presencia de azufre en vista de la Teoría de Pearson referida en el apartado 1.2.3.2.

### 3.1.5 Análisis BET

Los parámetros determinados por el análisis BET (Brunauer-Emmet-Teller) son de gran importancia para el diseño de una operación de adsorción. Las zeolitas naturales cambian la estructura de sus microcanales al ser sometidas a diferentes pre-tratamientos debido al aumento en la contribución de microporos (Korkuna *et al.*, 2006). La tabla 3.3 presenta los resultados después de aplicar el modelo BJH.

Tabla 3.3 Parámetros de textura de las zeolitas modificadas.

Muestra	Área superficial BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volumen total de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diámetro promedio de poro (nm)
ZCNa	5.24	0.024	18.62
ZCTio	4.56	0.025	21.78
ZGuayNa	5.5	0.022	16.1
ZGuayTio	3.86	0.019	19.68

El área superficial disminuyó 1.15 veces en ZC al pasar de sódica a modificada con tiourea. En el caso de ZGuay este decremento fue de 1.4 veces. Esta disminución en el área superficial es de esperarse por la fijación de la molécula de tiourea a la superficie del material.

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

Por otro lado, la contribución de microporos por el tratamiento con tiourea es evidente en ambas zeolitas. Korkuna, (2006), reportó que para clinoptilolita la contribución de microporos cambia la estructura de los canales con diferentes tratamientos.

El volumen total de poro permaneció relativamente inalterable después del tratamiento con tiourea para las dos zeolitas. Esto pudiera tener un efecto desfavorable en su capacidad de adsorción. Se ha reportado un aumento en la capacidad de adsorción mediante un pretratamiento de zeolita con NH<sub>4</sub>OH y así incrementar el volumen total de poro (Van Aelst *et al.*, 2015).

### 3.1.6 Determinación del punto de carga cero

Los resultados muestran que el potencial Z ( $\text{pH}_z$ ) de carga cero para las zeolitas sin modificar, ZC y ZGuay es bastante diferente. Definitivamente la composición y naturaleza de los materiales, como se ha señalado anteriormente en el apartado 3.1.2 es determinante para tales diferencias en el valor del punto cero de carga. Después de las modificaciones se observa un cambio significativo. La tabla 3.4 muestra los resultados.

Tabla 3.4  $\text{pH}$  del punto de carga cero de las zeolitas no modificadas y modificadas.

Muestra	$\text{pH}_z$	Muestra	$\text{pH}_z$
ZC	6.30	ZGuay	8.25
ZCNa	6.65	ZGuayNa	8.80
ZCTio	6.58	ZGuayTio	6.65

El potencial Z de los materiales modificados con tiourea, bastante cercano entre sí, indica que por debajo de ese valor de  $\text{pH}$  la superficie del material es favorable para interactuar con cationes, mientras que por encima de ese valor se esperaría la remoción de aniones (Polatoglu, 2005). Para el tratamiento de efluentes contaminados con  $\text{Cd}^{2+}$  el material está en condiciones de ser evaluado en cuanto a su capacidad de remoción.

### 3.1.7 Capacidad de intercambio catiónico efectivo (CICE)

Se determinó la capacidad de intercambio catiónico efectiva con el método de Ming and Dixon (1987) y se obtuvieron los resultados que aparecen en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Capacidad de intercambio catiónico efectivo en dos tipos de zeolitas naturales.

Zeolita	CICE (meq/g)	Zeolita	CICE (meq/g)
ZC	0.409±0.169	ZGuay	1.190±0.058
ZCNa	1.370±0.300	ZGuayNa	1.280±0.007
ZCTio	0.778±0.076	ZGuayTio	1.275±0.064

La capacidad de intercambio catiónico efectiva mejoró al pasar de la forma natural a la homioiónica (zeolita sódica) independientemente de la región de procedencia de la zeolita. Sin embargo, es interesante notar que, para la zeolita procedente de Guaymas, la CICE permaneció básicamente inalterable al pasar de ZGuayNa a ZGuayTio. Al comparar estos resultados con lo reportado en literatura se observa que los valores de ZGuayTio y ZCNa se encuentran por encima de 1.056 meq/g de la zeolita clinoptilolita de Tehuacán, Pue. (García-Mendieta *et al.*, 2009) y de 1.15 meq/g de la zeolita de Chihuahua (Díaz-Nava *et al.*, 2005), ambas pre-tratadas con NaCl. No obstante, Russo *et al.*, (2015), reportó una capacidad de intercambio catiónico experimental de 1.82±0.06 meq/g para una zeolita natural clinoptilolita de Argentina mientras que Alpat *et al.*, (2008), reportó 1.6-1.8 meq/g de CICE para una zeolita natural de Turquía. La región de procedencia está relacionada directamente con la capacidad de intercambio de las zeolitas, si son de origen volcánico o de suelos salitrosos (Erdem *et al.*, 2004).

## 3.2 Sorción de Cd<sup>2+</sup> por una zeolita natural modificada para un sistema en lote

### 3.2.1 Efecto de pH

Los resultados de los experimentos en sistema de lote se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Porcentaje de remoción de Cd<sup>2+</sup> a diferentes valores de pH.

pH	ZCNa	ZCTio	ZGuayNa	ZGuayTio
3	62	75	98.44	98
4	88	90	99.94	98
5	94	98	99.27	99
6	94	99	98.77	99
7	93	97	97.60	97
8	97	99	98.90	99
9	94	99	99.05	98

El pH ha sido identificado como uno de los parámetros más importantes que controla la remoción de metales presentes en medios acuosos mediante el uso de materiales adsorbentes.

A valores de pH 2 o cercanos ocurre la protonización en el medio acuoso y se presenta competencia por los sitios disponibles entre los cationes en solución y los iones H<sup>+</sup> que poseen mayor movilidad, por lo que así pueden explicarse los valores obtenidos para ZCNa y ZCTio a pH=3 (Homagai *et al.*, 2010; Munagapati *et al.*, 2010).

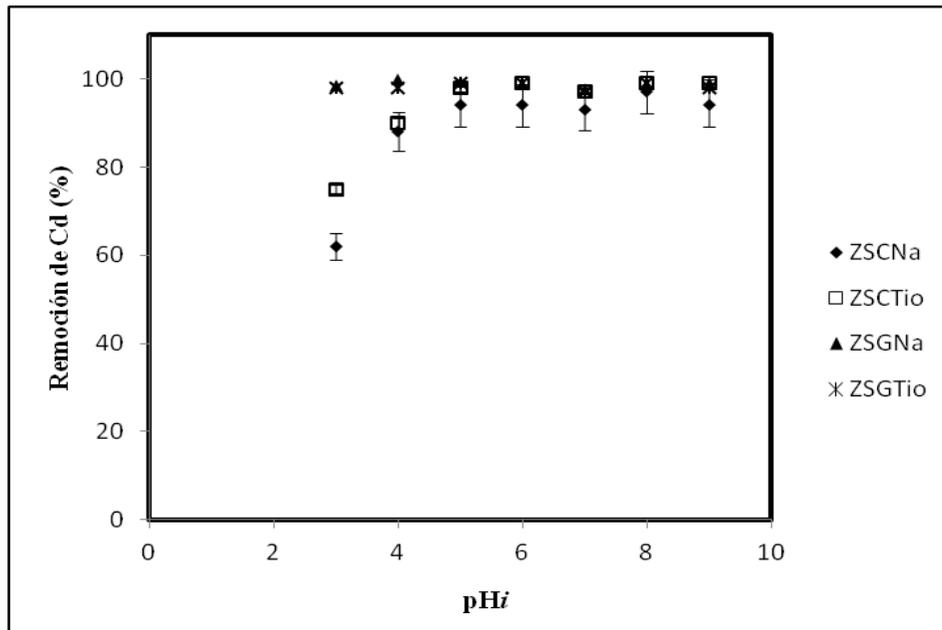


Figura 3.5 Remoción de Cd<sup>2+</sup> a diferentes valores de pH.

Aunque el rango de pH de remoción es amplio según la tabla 3.6, de acuerdo al diagrama de especiación (Fig. 1.2) para el  $\text{Cd}^{2+}$  a valores mayores de pH 8 ocurre la precipitación del ion como hidróxido, por lo que se descarta para trabajar a estos valores de pH ya que esto enmascararía la remoción real lograda por las zeolitas. Esto puede observarse en el diagrama de especiación de la figura 3.6 (Puigdomenech, 2009).

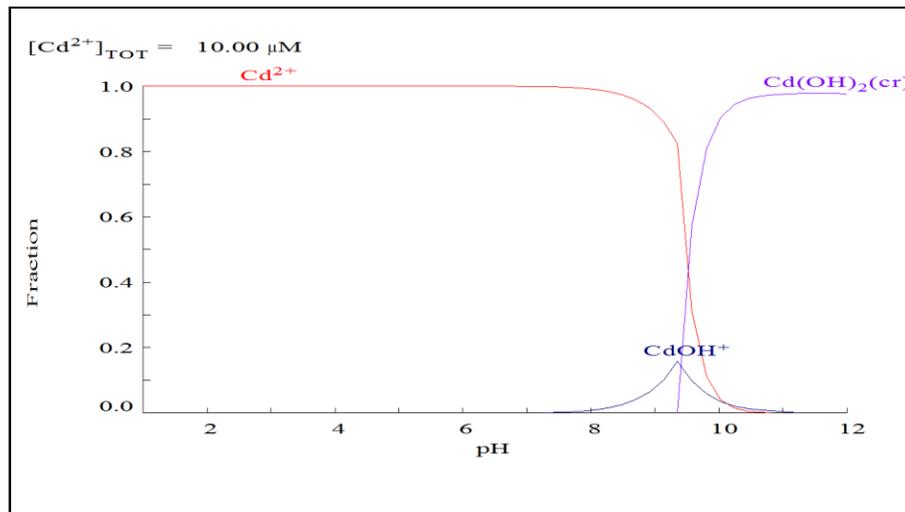


Figura 3.6 Diagrama de especiación de Cd.

Los porcentajes de remoción a pH de 7 y 8 pueden atribuirse, en el caso de ZCTio y ZGuayTio, al papel del azufre que interacciona con  $\text{Cd}^{2+}$ , además de la fisisorción. Por todo lo anterior, se eligió el pH=6 para trabajar en los siguientes experimentos con ZCNa y pH=5 para el resto de los materiales.

### 3.2.2 Cinética del proceso de sorción de $\text{Cd}^{2+}$

El estudio de cinética se realizó a pH=6 para ZCNa y a pH=5 para el resto de los materiales (ZCTio, ZGuayNa y ZGuayTio). El valor del pH al final del experimento fue 7 y 6 en cada caso.

La cinética de sorción de un adsorbente depende de las propiedades del sorbato, el pH de la solución y la relación masa de adsorbente/masa de sorbato. El proceso de sorción puede incluir secuencialmente la reacción cinética del proceso, el proceso de transferencia de masa, o una combinación de los dos (Wong *et al.*, 2014).

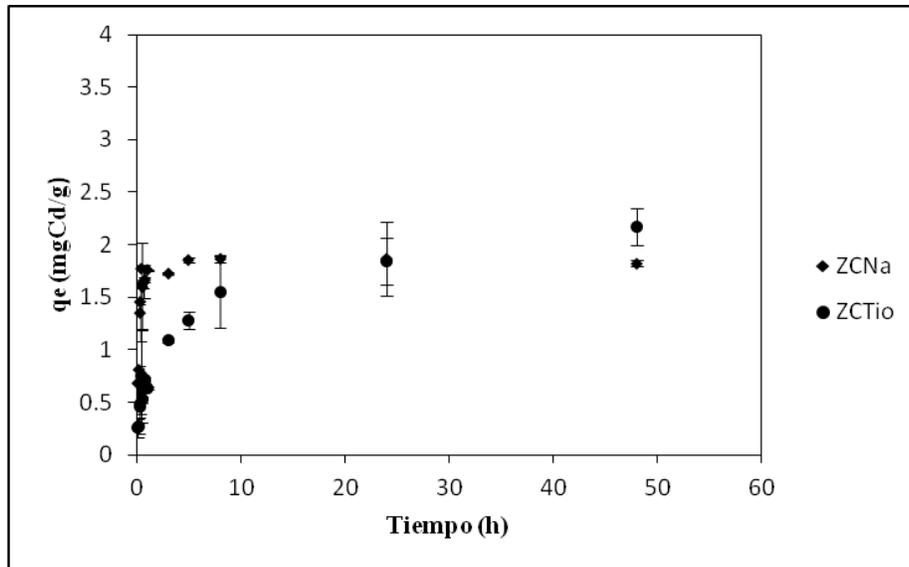


Figura 3.7 Cinética de sorción de  $Cd^{2+}$  para ZCNa y ZCTio.

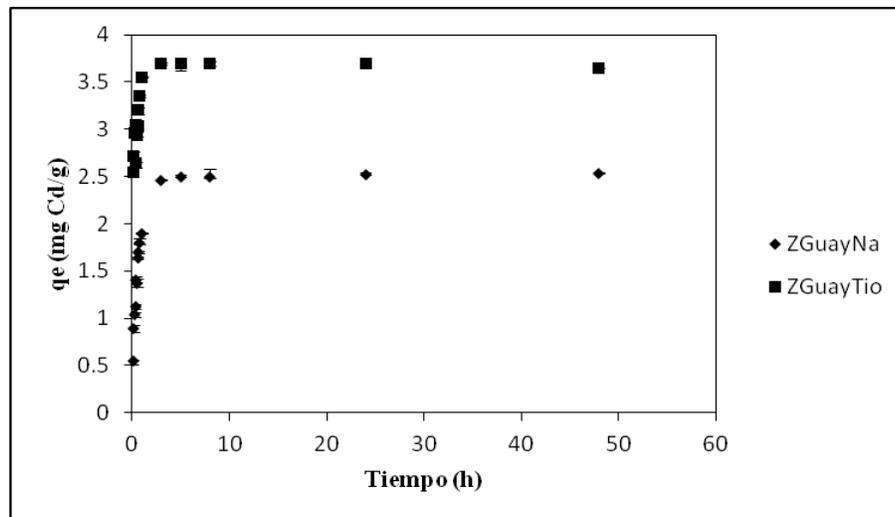


Figura 3.8 Cinética de sorción de  $Cd^{2+}$  para ZGuayNa y ZGuayTio.

Después de aplicar los modelos de pseudo-primer orden de Lagergren, el modelo de pseudo-segundo orden de Ho y McKay, y el modelo de Elovich, se encontró que el mejor ajuste para todos los casos fue el modelo pseudo-segundo orden cuyos parámetros se describen en la tabla 3.7. El tiempo de equilibrio se alcanzó a las cinco horas en todos los casos excepto ZCTio cuyo tiempo de equilibrio fue de 24 h.

Tabla 3.7 Parámetros cinéticos de la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por zeolitas naturales.

Zeolita	Modelo de Pseudo-segundo orden			
	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ [g/(mg h)]	$h=k_2 \times q_e^2$ (mg/g h)	$R^2$
ZCNa	1.83	13.33	44.64	0.999
ZCTio	1.88	3.13	11.06	0.992
ZGuayNa	2.55	1.33	8.64	0.999
ZGuayTio	3.66	6.17	82.65	0.999

El efecto de la modificación con tiourea en las zeolitas naturales puede explicarse en función de los valores de sus constantes de velocidad de sorción ( $k_2$ ), para la zeolita procedente de la misma región. ZGuayTio fue mejor que su contraparte ZGuayNa en función del papel de la tiourea, sus capacidades de intercambio catiónico efectivo permanecieron sin cambio (Tabla 3.5), pero el valor de la constante  $k_2$  aumentó. Esto no sucedió con ZCTio y ZCNa. Si se analiza el valor de  $h$ , que describe la velocidad de adsorción inicial, se aprecia claramente la diferencia en la capacidad de ZGuayTio para remover  $\text{Cd}^{2+}$  (Boparai *et al.*, 2011).

Para explicar la aparente discrepancia en estos resultados deben tomarse en cuenta las condiciones en que se llevó a cabo el proceso de sorción: el material zeolítico primeramente fue expuesto a NaCl, con lo que se obtuvo la forma homoiónica; el valor de  $\text{pH}_i$  del sistema

(5); la composición de la zeolita, diferente por provenir de dos regiones; y la intervención del azufre de la molécula de tiourea en la disposición de Cd<sup>2+</sup>. Las figuras 3.9-3.11 presentan los tres modelos cinéticos aplicados a la sorción de Cd<sup>2+</sup> con ZGuayTio.

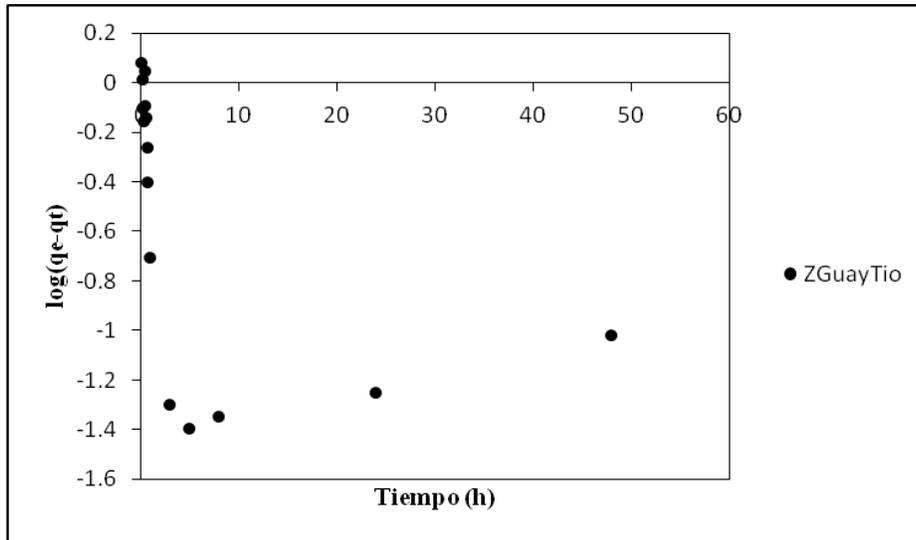


Figura 3.9 Modelo cinético de pseudo-primer orden aplicado a la sorción de Cd<sup>2+</sup> por ZGuayTio.

Para calcular  $q_e$  se utilizó la ecuación siguiente (Hani *et al.*, 2012):

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \dots (45)$$

donde  $V(L)$  es el volumen de la muestra que entró en contacto con ZGuayTio,  $M$  es la masa de adsorbente en gramos,  $C_i$  y  $C_e$  son las concentraciones en mg/L al inicio y al equilibrio, respectivamente. Con la ecuación en su forma linealizada de Lagergren, se graficó  $\log(q_e - q_t)$  como función del tiempo (Boparai *et al.*, 2011):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_t t}{2.303} \dots (46)$$

Como puede observarse, el modelo de pseudo-primer orden no ajustó a los datos experimentales.

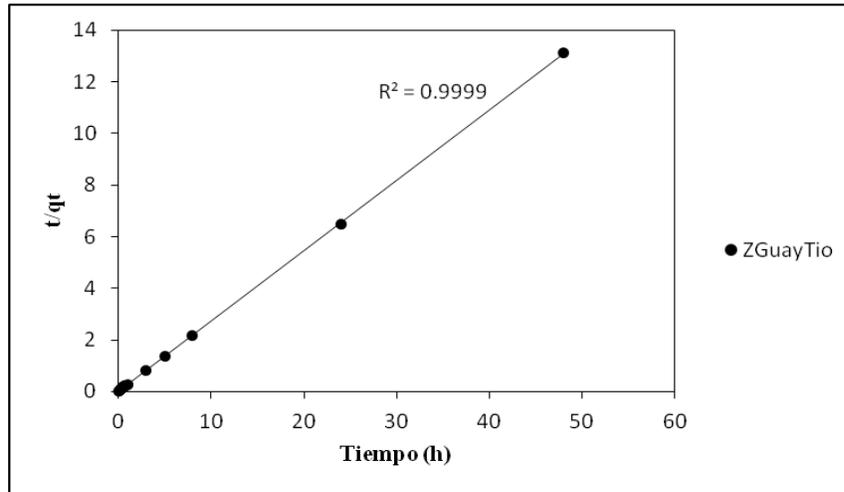


Figura 3.10 Modelo cinético de pseudo-segundo orden aplicado a la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZGuayTio.

De la pendiente de la línea recta se obtiene que  $q_e=3.66 \text{ mgg}^{-1}$  y del intercepto con el eje de las ordenadas se calculó  $k_2= 6.17 \text{ g / (mg h)}$ .

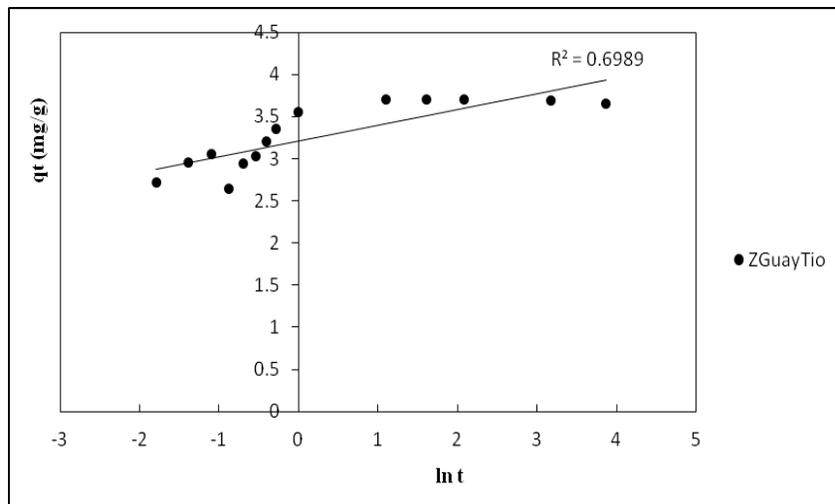


Figura 3.11 Modelo cinético de Elovich aplicado a la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZGuayTio.

### 3.2.3 Isotermas de sorción

Para determinar la capacidad máxima de sorción se realizaron experimentos con ZCNa, ZCTio, ZGuayNa y ZGuayTio a pH=5 por 24 h. Las figuras 3.12 y 3.13 muestran el comportamiento, por región, de las zeolitas naturales modificadas.

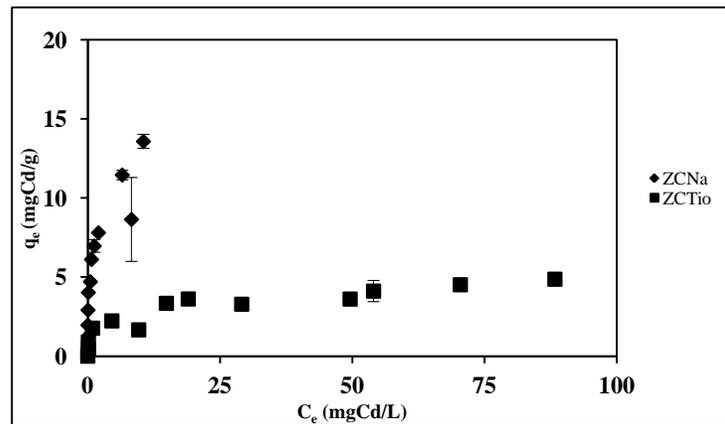


Figura 3.12 Isotherma de sorción de Cd<sup>2+</sup> por ZC.

En el caso de la zeolita procedente de El Cajón, ZCNa tuvo mejores resultados que ZCTio en la remoción de cadmio, lo que es consistente con la capacidad de intercambio catiónico que poseen, 1.37 meq/g contra 0.778 meq/g.

El equilibrio de un proceso de sorción es descrito por medio de ecuaciones cuyos parámetros describen las propiedades de la superficie y afinidad del material adsorbente a condiciones fijas de temperatura y pH (Ho *et al.*, 2002).

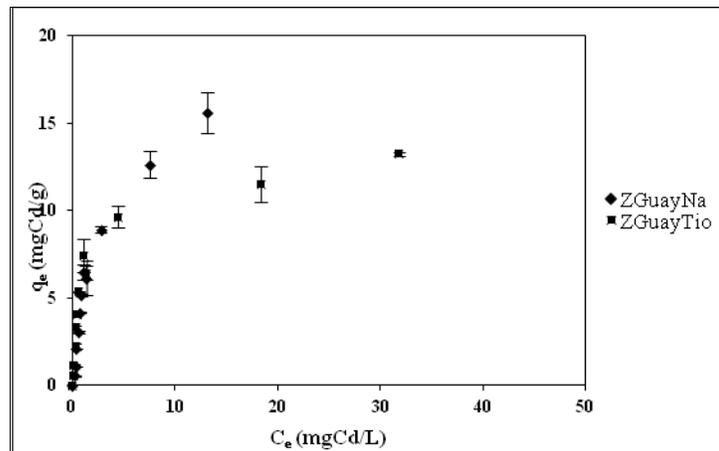
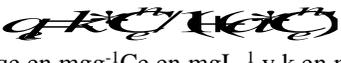


Figura 3.13 Isoterma de sorción de Cd<sup>2+</sup> por ZGuay.

De los tres modelos de isoterma aplicados, el modelo de Langmuir-Freundlich fue el que mejor ajustó a los datos experimentales para las cuatro zeolitas. Este modelo está relacionado con procesos de quimisorción y en ellos es posible que ocurra difusión intrapartícula (Rao *et al.*, 2013). El valor de  $k$  para este modelo fue más alto para ZCNa que para ZCTio, y en general, basándose en este parámetro, ZGuayTio presentó la capacidad de adsorción más alta de entre los cuatro materiales.

La tabla 3.8 presenta los parámetros obtenidos para los tres modelos evaluados: Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich para ZCNa, ZCTio, ZGuayNa y ZGuayTio.

Tabla 3.8 Parámetros de las isotermas de sorción de Cd<sup>2+</sup> por zeolitas naturales modificadas.

Langmuir  qm en mgg <sup>-1</sup> , b en Lmg <sup>-1</sup> y Ce en mgL <sup>-1</sup>				Langmuir-Freundlich  qe en mgg <sup>-1</sup> Ce en mgL <sup>-1</sup> y k en mgg <sup>-1</sup>				Freundlich $q_e = k * C_e^{\frac{1}{n}}$ k en Lmg <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>		
ZCNa	qm=12.09 b=1.18	R 0.915	R <sup>2</sup> 0.838	k=7.86	n=0.44 a=0.299	R 0.938	R <sup>2</sup> 0.882	k=5.83 n=3.12	R 0.937	R <sup>2</sup> 0.87
ZCTio	qm=4.787 b=0.1417	0.88	0.775	k=5.90	n=0.39 a=0.871	0.881	0.776	NA	NA	NA
ZGuayNa	qm=16.31 b=0.503	0.978	0.957	k=9.18	n=1.436 a=0.657	0.986	0.972	k=5.14 n=2.33	0.936	0.876
ZGuayTio	qm=12.6 b=1.07	0.987	0.974	k=11.60	n=0.79 a=0.857	0.989	0.978	k=5.43 n=3.67	0.912	0.832

Es importante destacar que el parámetro de heterogeneidad  $n_{LF}$  (modelo de Langmuir-Freundlich), el cual está relacionado con un proceso favorable de sorción para valores cercanos a la unidad por la derecha o izquierda (Worch, 2012; Rao *et al.*, 2013), se obtuvo para ZGuayTio y ZGuayNa con los valores del coeficiente R<sup>2</sup> más altos.

Se ha reportado que la disminución significativa de  $n$  después del tratamiento, en el caso del modelo de Langmuir-Freundlich, indica un aumento de la heterogeneidad de los poros como resultado del pre-tratamiento (Gedik e Imamoglu, 2008). El modelo de Freundlich no ajustó en lo absoluto para ZCTio.

Para la aplicación de los modelos a los datos experimentales se utilizó la estimación no lineal con el programa Statistics, versión siete. Las figuras 3.14-3.17 presentan el modelo de Langmuir-Freundlich para ZCNa, ZCTio, ZGuayNa y ZGuayTio.

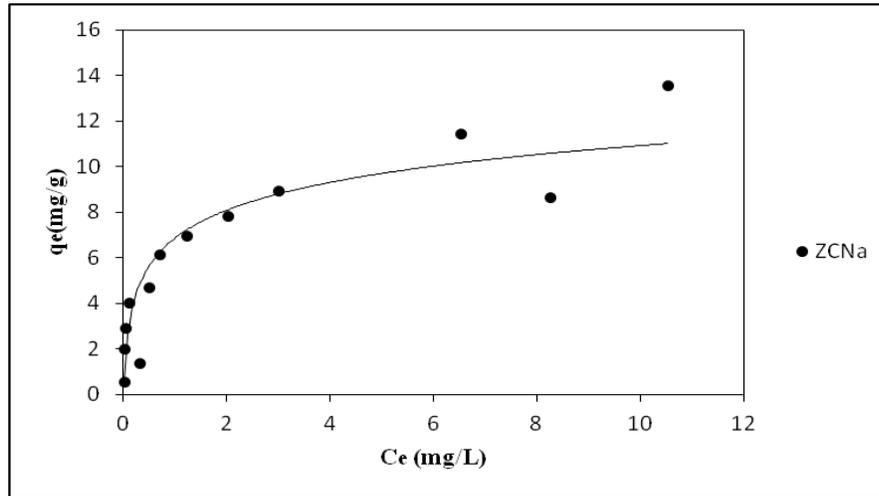


Figura 3.14 Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado a la sorción de  $Cd^{2+}$  por ZCNa.

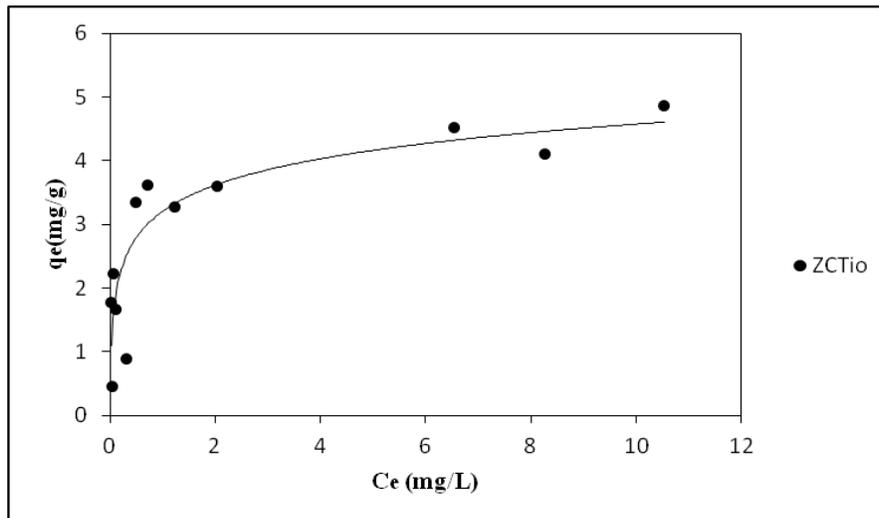


Figura 3.15 Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado a la sorción de  $Cd^{2+}$  por ZCTio.

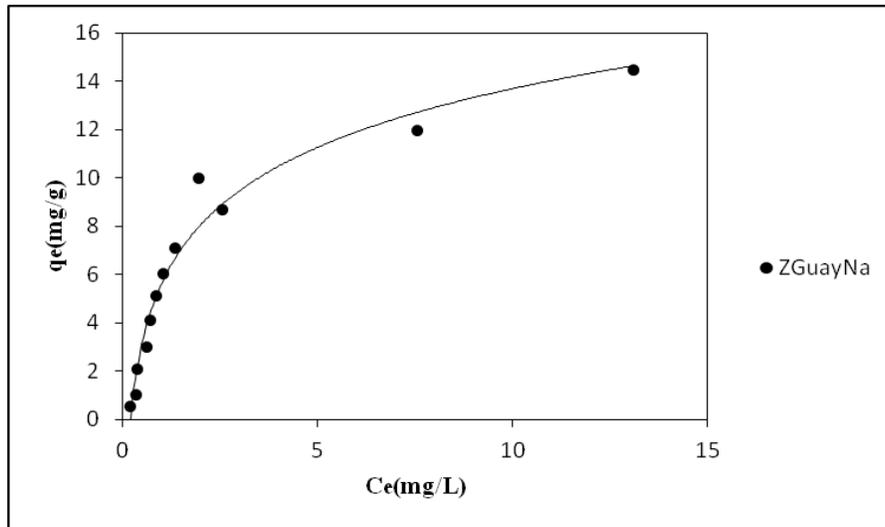


Figura 3.16 Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado a la sorción de  $Cd^{2+}$  por ZGuayNa.

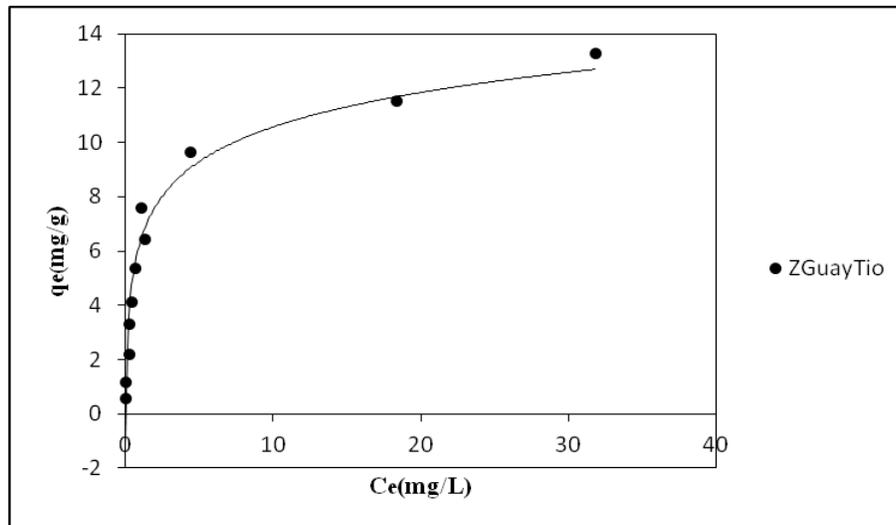


Figura 3.17 Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado a la sorción de  $Cd^{2+}$  por ZGuayTio.

La tabla 3.9 presenta las capacidades de diversos materiales para la sorción de cadmio en sistemas acuosos y se comparan con aquéllas de los materiales zeolíticos de la presente investigación. Todos los trabajos reportados se realizaron en sistema por lote.

Tabla 3.9 Cuadro comparativo de las capacidades de sorción de Cd<sup>2+</sup> por diversos materiales.

Material	Capacidad de sorción para Cd <sup>2+</sup> (meq/g)	Desventajas	Referencias
Quitosano modificado con fenil-tiourea	0.055	costo	Monier, 2012
Poliacrilamida modificada con goma arábica	0.482	costo	Shemshadi <i>et al.</i> , 2012
Boehmita	0.063	A muy baja concentración	Granados-Correa, 2011
Goetita	0.092	Baja remoción	Granados-Correa, 2011
Quitosano modificado con tiourea en ion magnético	4.56	Utiliza UV, genera intermediarios	Chen <i>et al.</i> , 2012
Olote modificado con ácido cítrico	0.23	Proceso laborioso para obtención del material	Leyva-Ramos <i>et al.</i> , 2012
ZGuayNa	0.1633	----	La presente investigación
ZGuayTio	0.2064	----	La presente investigación

Como puede observarse la zeolita modificada con NaCl y la zeolita modificada con tiourea poseen capacidades de remoción mayores, en comparación con otros materiales tanto orgánicos como inorgánicos. El caso del quitosano modificado con tiourea utiliza un soporte de TiO<sub>2</sub> y un ion magnético, que además requiere de luz ultravioleta (Chen *et al.*, 2012), lo que eleva los costos de elaboración. Además, el tratamiento genera compuestos intermediarios como 4-clorofenol, 1,4-benzoquinona, fenol y ciclohexanol, lo que presenta el problema subsecuente de qué hacer con dichas sustancias.

La comparación de las capacidades de adsorción de ZGuayNa y ZGuayTio con otras zeolitas modificadas con NaCl reportadas, procedentes de otras partes del mundo, es de gran utilidad para evaluar los resultados obtenidos, si de remover metales pesados se trata. La tabla 3.10 presenta esta información.

Tabla 3.10 Capacidades de sorción de Cd<sup>2+</sup> para diferentes zeolitas naturales.

Autor	Tipo de zeolita	Capacidad máxima de sorción (meq/g)
Cincotti <i>et al.</i> , 2006	Zeolita natural Sardinian	0.0500-0.1900
Nguyen <i>et al.</i> , 2015	Clinoptilolita Australiana	0.1200
Gedik and Imamoglu, 2008	Clinoptilolita Turca	0.1200-0.1800
Sprynsky <i>et al.</i> , 2006	Clinoptilolita de Ucrania	0.0375
El presente estudio	ZGuay modificada con tiourea	0.2064
El presente estudio	ZGuay modificada con NaCl	0.1633

De la tabla 3.10 puede apreciarse el potencial que ZGuayNa y ZGuayTio tienen para ser utilizadas en un sistema de remoción de metales pesados en sistema acuoso. De hecho, las capacidades de sorción obtenidas se encuentran por encima de lo reportado en esta tabla. Estos resultados contribuyen a considerar el uso potencial de ZGuayTio para remover metales pesados de aguas residuales.

La zeolita modificada con tiourea no mostró desorción de tiourea hasta por 48 horas de tratamiento con una solución de concentración inicial de 120 mgL<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup>.

### 3.3 Sorción de $\text{Cd}^{2+}$ por una zeolita natural modificada para un sistema en flujo continuo

#### 3.3.1 Solución acuosa de $\text{Cd}^{2+}$

Los experimentos en columna de lecho fijo a flujo continuo permiten obtener la curva de ruptura, a partir de la cual se pueden obtener los parámetros del proceso de adsorción. Para obtener la curva de ruptura se graficó la relación  $C/C_0$  en función del tiempo (min).

Las curvas de ruptura para las tres alturas de lecho, 3, 4.5 y 6 cm, para ZGuayNa y ZGuayTio, aparecen en las figuras 3.18-3.20.

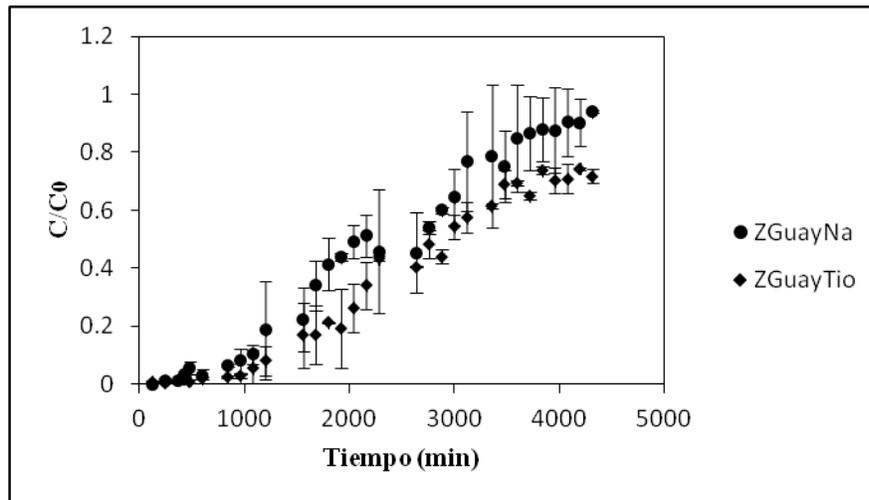


Figura 3.18 Curva de ruptura de la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ , 3 cm de altura de lecho.

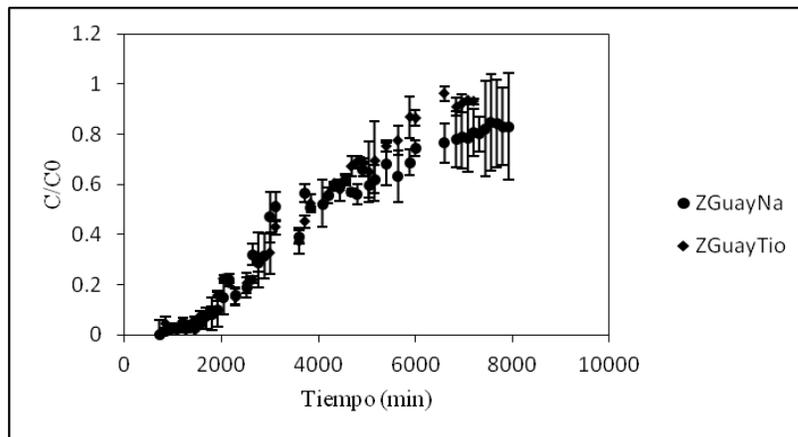


Figura 3.19 Curva de ruptura de la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ , 4.5 cm de altura de lecho.

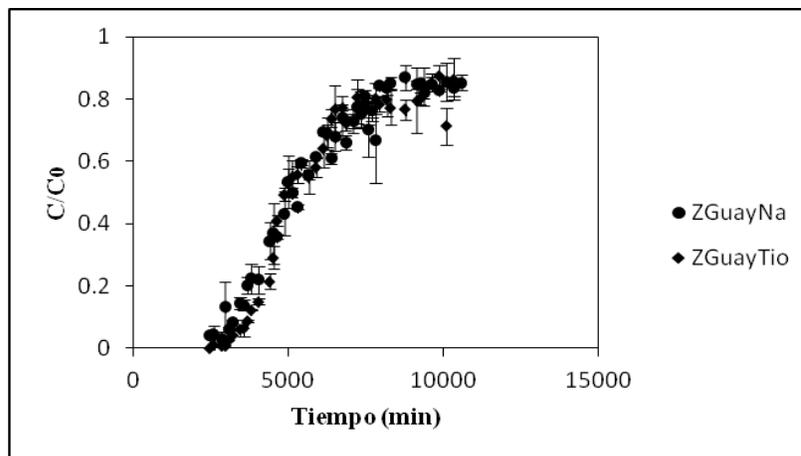


Figura 3.20 Curva de ruptura de la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ , 6 cm de altura de lecho.

Puede observarse que a mayor altura de lecho el tiempo de ruptura es mayor, por tener mayor tiempo de contacto el soluto con el sorbente al recorrer una mayor longitud. Las gráficas tienden a la verticalidad en el caso de la columna de 6 cm de altura de lecho.

### 3.3.1.1 Modelo de Tiempo de Operación y Profundidad de Lecho (BDST)

Para el Modelo BDST, aplicado a los resultados obtenidos de los experimentos realizados con 3 alturas de lecho, la figura 3.21 presenta la gráfica del ajuste del modelo de Adams y Bohart, para ZGuayNa.

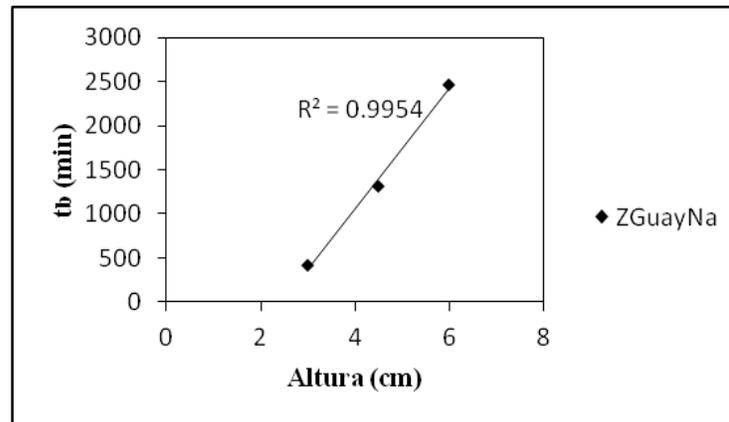


Figura 3.21 Modelo BDST aplicado a la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZGuayNa.

Para el caso de ZGuayTio, el ajuste del modelo BDST fue menor.

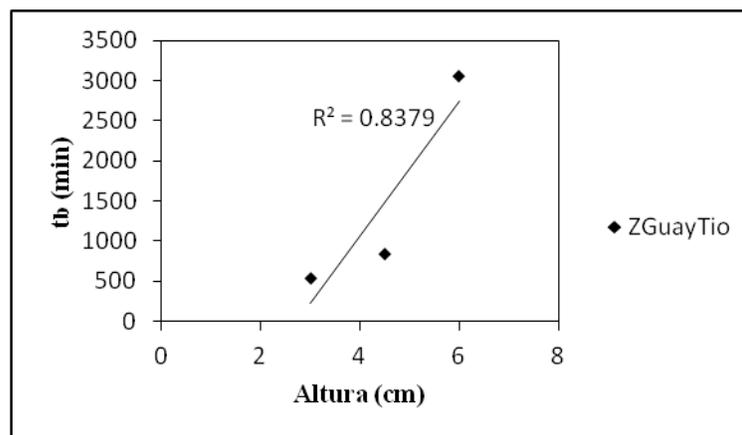


Figura 3.22 Modelo BDST aplicado a la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZGuayTio.

Con la ecuación (18), a partir del intersepto y la pendiente de la línea recta se calculó la capacidad de adsorción dinámica ( $N_0$ ) y la constante de velocidad de adsorción ( $K_a$ ). La tabla 3.11 muestra estos parámetros además de la tasa de utilización del adsorbente (A.U.R.) y la tasa de carga del soluto (M.L.R.).

Tabla 3.11 Parámetros de sorción de  $Cd^{2+}$  por dos zeolitas modificadas (BDST).

Zeolita	$N_0$ (gL <sup>-1</sup> )	$K_a$ (Lg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	A.U.R. (gL <sup>-1</sup> )		M.L.R.(Lkg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$R^2$
ZGuayNa	28.67	0.072	6 cm	1.55	15.73	0.9954
			4.5 cm	2.25	21.16	
			3 cm	4.81	29.63	
ZGuayTio	35.65	0.053	6 cm	1.3	15.46	0.8379
			4.5 cm	3.4	20.78	
			3 cm	3.6	30.85	

Para 4.5 cm de altura de lecho, las M.L.R. en ambas zeolitas son equiparables, por lo que es interesante analizar la relación Tasa de carga de soluto/Tasa de uso de adsorbente de la tabla 3.11. Se puede observar que M.L.R./A.U.R. es menor para ZGuayTio, lo que significa que mayor cantidad de adsorbente está interactuando con el  $Cd^{2+}$ , pues se utilizó la misma masa para empacar las columnas. Si se analiza dicha relación para cada altura de lecho y se comparan las diferencias de estos cocientes de las dos zeolitas, se encuentra que la mayor diferencia se da para la altura de 4.5 cm ( $9.40-6.11=3.29$ ), y en esta longitud de lecho los resultados favorecen a ZGuayTio. Esto eventualmente se traduce en una mayor capacidad de adsorción dinámica ( $N_0$ ) para ZGuayTio.

### 3.3.1.2 Modelo de Thomas

Se determinó la constante cinética de Thomas y la capacidad de adsorción en el sistema zeolita-Cd por regresión lineal a partir de la ecuación (20) de graficar  $\ln(C_0/C_e - 1)$  en función del tiempo (Sekhula *et al.*, 2012). Los resultados para ambas zeolitas aparecen en la tabla 3.12.

Tabla 3.12 Parámetros del modelo de Thomas para la sorción de  $Cd^{2+}$  por dos zeolitas.

Altura (cm)	$q_e$ (mg/g)		$K_{TH} \times 10^{-5}$ [L/(mg min)]		$R^2$	
	ZGuayNa	ZGuayTio	ZGuayNa	ZGuayTio	ZGuayNa	ZGuayTio
3	35.47	32.46	5.08	4.92	0.9679	0.9024
4.5	41.40	36.52	2.54	3.79	0.8719	0.9368
6	43.73	49.01	2.098	2.011	0.8456	0.7668

El modelo de Thomas ajusta relativamente bien al proceso de sorción del sistema  $Cd^{+2}$  y ZGuayNa. Se puede observar de la tabla 3.12 valores pequeños para la constante  $K_{TH}$ , especialmente bajo es el valor para 6 cm de altura de lecho. Un valor pequeño de  $K_{TH}$  indica que hay mayor resistencia para que se difunda el sorbato en el lecho. Siempre que se tenga un bajo gradiente de concentración entre el sorbato y el sorbente disminuye la tasa de adsorción, es decir, a caudales bajos o cuando la concentración en el influente es baja (Chatterjee y Schiewer, 2011). Se observa que a mayor altura de lecho el ajuste de los datos al modelo disminuye, esto puede atribuirse a la prerrogativa de que no existe dispersión axial, como lo asume este modelo, va siendo menos válida para una mayor cantidad de adsorbente, y consecuentemente una mayor cantidad de sitios disponibles para remoción del soluto. Los resultados para este modelo con ZGuayTio consolidan este argumento.

De elegir la capacidad de adsorción para la columna tomando como base el coeficiente de determinación  $R^2$ , 35.47 mg g<sup>-1</sup> corresponde a ZGuayNa, con una altura de lecho de 3 cm, y 36.52 mg g<sup>-1</sup> para la columna de altura 4.5 cm con ZGuayTio. De acuerdo al modelo de Thomas el mejor desempeño para la remoción de Cd<sup>2+</sup> fue ZGuayTio con una capacidad de adsorción de 36.52 mg g<sup>-1</sup>.

Las condiciones de operación de la columna limitan la comparación de estos resultados con otras investigaciones, sin embargo, Atar *et al.*, (2012), reportaron remoción de cadmio en un sistema de columna empacada con boro reutilizado, para una altura de lecho de 5 cm y 1 mLmin<sup>-1</sup> de velocidad de flujo  $q_e=85.82$  mgg<sup>-1</sup>, para una concentración en el influente de 150 mgL<sup>-1</sup>. Nguyen *et al.*, (2015), reportaron una capacidad de adsorción de cadmio  $q_e=1.82$  mgg<sup>-1</sup> para una columna de 12 cm de altura alimentada con una concentración de 5 mgL<sup>-1</sup> utilizando una zeolita acondicionada con hierro a una velocidad de flujo de 8 mLmin<sup>-1</sup>, de acuerdo al modelo de Thomas.

### 3.3.1.3 Modelo de balance de masa

A partir de la curva de ruptura es posible evaluar la capacidad de un sistema en columna a flujo continuo. Para lograrlo se calcularon las variables de operación para las tres alturas de columna investigadas y utilizando ZGuayNa y ZGuayTio en el lecho. La tabla 3.13 presenta los resultados para ambas zeolitas. Se ha marcado en azul a ZGuayTio.

Tabla 3.13 Variables para evaluar la zona de transferencia primaria en la columna empacada para dos zeolitas modificadas.

Altura (cm)	$t_b$ (min)		$t_{0.05}$ (min)		$Z_m$ (cm)		$f$		% Saturación	
3	420	540	4021.43	2970	2.72	2.54	0.896	0.818	90.50	84.61
4.5	1260	840	6928.81	6320	3.81	3.97	0.818	0.867	84.60	88.28
6	2460	3060	8020.44	7212	4.59	4.21	0.693	0.576	76.54	70.23

El parámetro  $f$  representa la capacidad fraccional del lecho y es adimensional. A partir de éste se calcula el porcentaje de saturación. Se puede observar que conforme aumenta la zona de transferencia primaria ( $Z_m$ ), disminuye la capacidad fraccional de la columna. Esto da lugar a una incompleta acción del adsorbente respecto a la remoción del contaminante (Cd).

La capacidad de remoción de la columna al punto de ruptura, es decir la cantidad de Cd removido por gramo de adsorbente ( $q_b$ ) fue  $5.93 \text{ mgg}^{-1}$  para el lecho de 3 cm;  $10.08 \text{ mgg}^{-1}$  para el lecho de 4.5 cm y  $17.80 \text{ mgg}^{-1}$  para el de 6 cm, en el caso de ZGuayNa. Es importante resaltar que la masa de sorbente utilizada en la columna de 3 cm es la mitad de la que se utilizó en el lecho de 6 cm por lo que es evidente que la columna con 6 cm de altura de lecho en este sistema aumentó su capacidad de remoción sobresalientemente. Para el caso de ZGuayTio se presenta el mismo análisis. El tiempo de saturación en cada caso fue menor en comparación con los obtenidos para ZGuayNa, aunque el tiempo de ruptura para 4.5 cm de altura de lecho fue 1.5 veces mayor en ZGuayNa.

Es interesante destacar la manera en que se comportan ahora la capacidad fraccional de la columna ( $f$ ) y la zona de transferencia primaria ( $Z_m$ ). A diferencia de ZGuayNa, aquí no disminuye  $f$  al aumentar  $Z_m$ , esto es evidente al pasar de 3 cm de altura de lecho a 4.5 cm. El papel que la molécula de tiourea juega en este comportamiento no hace sino aumentar la disponibilidad de los sitios de sorción y eventualmente multiplica, por así decirlo, la capacidad fraccional de la columna. Además, también se logra que más volumen del lecho entre en contacto con el contaminante de interés.

Al analizar la relación de  $Z_m$ /altura de lecho, para las alturas de lecho 3 y 6 cm, ésta es menor para ZGuayTio que para ZGuayNa, lo que sugiere mayor disponibilidad de sitios para interactuar con el sorbato ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Esto se confirma con el porcentaje de saturación del lecho en ambos casos: 84.61% para ZGuayTio y 90.50% para ZGuayNa (columna de 3 cm de lecho); mientras que 70.23% se obtuvo de saturación para ZGuayTio contra 76.54% de ZGuayNa

(columna de 6 cm de lecho). Valores pequeños de la zona de transferencia de masa están asociados con curvas de ruptura cercanas a un modelo ideal con resistencia a la transferencia de masa despreciable (Siahpoosh *et al.*, 2009).

Los parámetros que complementan la evaluación de la eficiencia del sistema de sorción de Cd<sup>2+</sup> aparecen en la tabla 3.14, es decir la tasa de utilización del adsorbente (A.U.R.) y la tasa de carga de soluto (M.L.R.).

Tabla 3.14 Eficiencia del sistema de sorción de Cd<sup>2+</sup> por las columnas empacadas con material zeolítico.

Lecho (cm)	M.L.R.(LKg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )		t <sub>s</sub> (h)		% Cd Removido		A.U.R.(gL <sup>-1</sup> )	
	ZGuayNa	ZGuayTio	ZGuayNa	ZGuayTio	ZGuayNa	ZGuayTio	ZGuayNa	ZGuayTio
3	29.63	30.85	74.03	58.59	4.403	28.23	1.55	3.6
4.5	21.16	20.78	136.57	119.25	17.820	6.89	2.25	3.4
6	15.73	15.46	174.27	170.87	16.65	13.64	4.81	1.3

Se puede observar que la tasa de utilización del adsorbente (A.U.R.) es mayor para la columna de 6 cm que para la de 4.5 cm de altura de lecho, en el caso de ZGuayNa. En términos de la optimización de materia prima se puede decir que la columna de 4.5 cm es más eficiente pues remueve mayor porcentaje de cadmio. En general, el porcentaje removido y la tasa de utilización del adsorbente muestran resultados más eficaces para ZGuayTio, especialmente para las alturas de lecho 3 y 6.

La proporción que guardan entre sí las alturas de lecho, 6/2, 9/2 y 12/2, aumentan 3 veces la fracción (1/2) : 6/2 + 3/2 da la segunda altura de lecho; y a 9/2 le sumamos 3/2, da la tercera altura de lecho. Esto significa que los sitios disponibles aumentan de manera proporcional,

debería esperarse que tanto la tasa de carga del soluto (M.L.R), como la tasa de utilización del adsorbente, quedaran afectados proporcionalmente. Curiosamente esto sí sucede con M.L.R., pero ni la tasa de utilización del adsorbente, ni el porcentaje de remoción del metal resultan afectados de la misma manera. Este comportamiento errático puede atribuirse al efecto de las cargas superficiales del adsorbente y cómo la fuerza iónica produce un decremento en la interacción de los cationes con ZGuayTio, si los tiempos de tratamiento se prolongaron hasta 119 y 171 horas (Chen *et al.*, 2012).

### 3.3.2 Agua residual

#### 3.3.2.1 Evaluación del sitio

El parque industrial Nuevo Nogales se encuentra ubicado al sur de la ciudad de Nogales, Sonora y cuenta con tres subcolectores de aguas residuales en la zona industrial: el subcolector del parque Nuevo Nogales, el subcolector Colinas del Yaqui y el subcolector de la avenida del Raquet. El subcolector Colinas del Yaqui es aledaño a un conjunto habitacional que lleva el mismo nombre y está ubicado en la parte sur-poniente de dicho sector poblacional. El pozo de visita de OOMAPAS, subcolector Colinas del Yaqui, recibe la descarga de aguas residuales por tubería PVC de 6 pulgadas de diámetro. El valor de la pendiente en el terreno es 0.27. La velocidad de flujo fue en promedio  $25 \text{ Lmin}^{-1}$  para el mes de Julio de 2013.



Figura 3.23 Pozo de visita, subcolector Colinas del Yaqui, Nogales, Sonora.

### 3.3.2.2 Caracterización fisicoquímica del agua residual

Los resultados de los análisis realizados al agua residual de tres subcolectores a saber, Colinas del Yaqui, Nuevo Nogales y Raquet Club, para límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado municipal se muestran en la tabla 3.15.

Tabla 3.15 Análisis fisicoquímico de muestras de agua residual de tres subcolectores de Nogales, Sonora.

Parámetro	Límite Máximo permisible	Subcolectores							
		Colinas del Yaqui				Nuevo Nogales		Raquet Club	
pH	6.5-8.5	9	5	7	6.5	7	7	7	7
Temperatura(°C)	40	28	18	23.9	25.2	32	28	29	26
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	200	166	206	156	228	287	212	353	288
DQO (mg/L)		282	215	198	254	290	240	290	294
Sólidos suspendidos (mg/L)	200	541	307	238	198	352		392	
Sólidos sedimentables (mL/L)	10	10	4	4	10	5		12	
Cadmio (mg/L)	1.0	3.8	6	ND	ND	ND		ND	
Níquel (mg/L)	8	0.184				8.806		ND	
Zinc (mg/L)	12	0.04				0.04		0.02	
Cromo (VI) (mg/L)	0.75	0.081				0.022		0.008	

Como puede observarse de la tabla 3.15 el subcolector Colinas del Yaqui presenta concentraciones de cadmio fuera de la norma mexicana. Consecuentemente, la muestra de agua residual proveniente de este subcolector se analizó para sodio, cromo, zinc hierro y cadmio por energía de activación neutrónica. Los resultados del análisis de metales a muestras de agua residual municipal de cuatro periodos se presentan en la tabla 3.16.

Los sólidos suspendidos detectados en los tres subcolectores son una limitante potencial a la aplicación de una operación de adsorción pues estos sólidos pudieran saturar rápidamente la

superficie del adsorbente en un tratamiento en columna de lecho fijo a flujo continuo. Por otro lado, los valores de DBO<sub>5</sub>, indicativos de la materia orgánica presente demandante de oxígeno para su oxidación biológica, advierte de la deposición en la superficie del material de adsorción como materia finamente particulada, aún partículas coloidales, ocasionando la obstrucción de los poros del adsorbente (Acero *et al.*, 2010).

### 3.3.2.3 Componentes metálicos del agua residual determinados por análisis por activación neutrónica

Tabla 3.16 Componentes metálicos del agua residual determinados por análisis por activación neutrónica.

Fecha	Sodio (mg/L)	Cromo (mg/L)	Zinc (mg/L)	Hierro (mg/L)	Cadmio (mg/L)
Oct 2013	1330±35	6.76±0.20	4.20±1.0	11.0±1.30	6.0±0.5
Feb 2014	100±4.10	0.21±0.05	0.60±0.25	L <sub>D</sub> =0.50µg	L <sub>D</sub> =0.60µg
May 2014	270.75±8.0	0.85±0.10	8.20±0.50	L <sub>D</sub> =16.40	5.7±0.01
Nov 2014	241.80±10	2.40±0.40	1.70±0.13	MMD=50	0.53±0.005
Observación	Muestra: agua residual del subcolector Colinas del Yaqui, Nogales, Son.			MMD= masa mínima determinada para este tipo de matriz	L <sub>D</sub> límite de detección mg/L, a menos que se indique otra unidad

La concentración de iones metálicos detectada en las muestras de agua residual es significativa, para diferentes estaciones del año, lo que puede aportar suficiente fuerza iónica al agua para que produzca un decremento en la remoción del contaminante de interés (Cd) (Chen *et al.*, 2012), esto en vista de la competencia electrónica que representa la presencia de sodio, hierro y cromo como puede observarse en la tabla 3.16, los sitios de adsorción del material estarían rodeados por Na<sup>+</sup> debilitando la fuerza de enlace por interacción electrostática (Ferrah *et al.*, 2011), con lo que eventualmente se puede tener una menor remoción de Cd<sup>2+</sup>.

Tomando en cuenta la naturaleza del adsorbente con el que se va a trabajar, ZGuayTio, a valores de pH=5 o superior, la carga negativa total en la superficie del material permite que los grupos funcionales relevantes expuestos ( $\text{NH}_2^+$  por ejemplo) sean desprotonados, lo cual favorece la atracción electroquímica y adsorción de los cationes (Rao *et al.*, 2013).

En aplicaciones con un sistema de agua residual, donde coexisten varios iones metálicos y que pueden competir entre sí por los sitios de sorción disponibles, es necesario lograr una selectividad bien definida mediante el control de la energía de hidratación, la constante de hidrólisis y el pH (Nguyen *et al.*, 2015) si se quiere reducir la interferencia.

Previo al inicio de los experimentos en columna con agua residual municipal del subcolector Colinas del Yaqui, se realizó la caracterización de la muestra, los resultados aparecen en la tabla 3.17.

Tabla 3.17 Análisis fisicoquímico de agua residual del subcolector Colinas del Yaqui.

Parámetro	Resultado		Límite permisible	Referencia
	Jul 2015	Sep 2015		
pH	7	6.5	5.5-10	NMX-AA-008-SCFI-2011
Temperatura	23.9°C	25.23°C	40°C	NMX-AA-007-SCFI-2013
Sólidos sedimentables	4	4	10 mL/L	NMX-AA-004-SCFI-2013
Sólidos suspendidos	238	198	200 mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2015
DBO <sub>5</sub>	228	156	200 mg/L	NMX-AA-028-SCFI-2001
Cadmio	ND	ND	0.75 mg/L	NMX-AA-051-SCFI-2001
Dureza Total	206	223	mg/L	NMX-AA-072-SCFI-2001
Conductividad e	2351 $\mu\text{s}/\text{cm}$			NMX-AA-093-SCFI-2000

Los sólidos suspendidos y DBO<sub>5</sub> persisten en concentraciones que dificultan el uso de la operación de adsorción para tratar agua residual como tal. Esto implica dar un pretratamiento al agua residual para reducir los sólidos que de otra manera saturarían la superficie de ZGuayTio rápidamente impidiendo la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ . Algunas medidas para combatir esto

son la recirculación del efluente para reducir el grosor de la película en la superficie de las partículas, evitar bajas velocidades de flujo y, en algunos casos colocar una pequeña capa de material adsorbente a la entrada de la columna para atrapar el exceso de dichas partículas suspendidas (Rao *et al.*, 2013). La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ , determinada por espectrofotometría de absorción atómica en la muestra de agua residual antes del tratamiento, fue  $29.53 \text{ mgL}^{-1}$ , por debajo de la concentración en el influente de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $31.04 \text{ mgL}^{-1}$ ).

Para el experimento en columna con ZGuayTio, se colectó agua residual de la planta tratadora de Metepec, Estado de México, a la salida del proceso de filtración y después del tratamiento biológico. Este experimento se realizó con el fin de determinar la respuesta de la zeolita modificada con tiourea a la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$ , como un tratamiento terciario. Los resultados del análisis fisicoquímico aparecen en la tabla 3.18.

Tabla 3.18 Análisis fisicoquímico de agua residual de la planta de tratamiento de Metepec, Edo. De México.

Parámetro	RESULTADO		Límite permisible	Referencia
	Agua de Filtrado	Agua de Trat. Biol.		
pH	7.24	6.74	5.5-10.0	NMX-AA-008-SCFI-2011
Temperatura	17°C	13°C	40°C	NMX-AA-007-SCFI-2013
Sólidos sedimentables	0.3	0	10 mg/L	NMX-AA-004-SCFI-2013
Sólidos suspendidos	15.03	0.02	200 mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2015
DBO <sub>5</sub>	219.84	12.57	200 mg/L	NMX-AA-028-SCFI-2001
Dureza Total	115.20±8.35	117.65±4.90	mg/L	NMX-AA-072-SCFI-2001
Dureza cálcica	83.25±3.33	88.8±4.44	mg/L	---
Dureza magnésica	31.95 mg/L	28.85 mg/L	mg/L	---
Conductividad eléctrica	607.3 $\mu\text{S/cm}$	432.5 $\mu\text{S/cm}$		NMX-AA-093-SCFI-2000

Se puede observar que hay concentraciones significativas de los iones calcio y magnesio en el agua residual municipal analizada. El nivel de interferencia con lo que estos iones divalentes pudieran reducir la remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  se ha investigado en un proceso de sorción en sistema acuoso reportándose que Ca interfiere más que Mg (Teutli-Sequeira *et al.*, 2009).

Se ha reportado que la presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  puede representar problemas de interferencia al competir dichos cationes por los sitios disponibles de sorción, especialmente el calcio, y evitar que el cadmio pueda ser sorbido por el material zeolítico (Wingenfelder *et al.*, 2005). Esto en parte se debe a que los cationes divalentes como el calcio y magnesio se sorben preferentemente por su baja energía de hidratación en relación con cationes que presentan altas energías de hidratación. Respecto de la competencia del catión  $\text{Ca}^{2+}$  con el  $\text{Cd}^{2+}$  por el lado de la tiourea, éste no representa una competencia real en vista de ser un ácido duro, por lo que el azufre de la tiourea tiene preferencia para establecer un enlace covalente con el ion cadmio, un ácido suave (Rayner-Canham, 2000).

#### **3.3.2.4 Columna empacada con zeolita modificada**

En vista de que el resultado del análisis realizado a la muestra de agua residual del subcolector Colinas del Yaqui, para julio y septiembre de 2015, dio negativo para cadmio el agua residual sometida a tratamiento en la columna se enriqueció con  $30 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ . Los resultados del análisis de espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de  $\text{Cd}^{2+}$  a las muestras tomadas a la salida de la columna se muestran en la tabla 3.19. La gráfica de la concentración en el efluente contra el tiempo se muestra en la figura 3.24.

Tabla 3.19 Concentración de Cd<sup>2+</sup> en el efluente después del proceso de sorción en un sistema en columna empacada con material zeolítico.

Tiempo (min)	C <sub>e</sub> mg/L ZGuayNa	C <sub>e</sub> mg/L ZGuayTio	Tiempo (min)	C <sub>e</sub> (mg/ L) ZGuayNa	C <sub>e</sub> (mg/L) ZGuay Tio
240	19.9±0.7	10.46±0.3	1920	5.69±0.3	6.16±1.75
480	15.28±2.38	9.45±0.73	1980	4.77±2.4	6.75±2.1
600	18.56±0.35	10.85±0.29	2100	6.18±2.5	4.68±0
720	16.26±1.37	9.7±1.4	2400	6.94±2.8	5±0.64
1020	15.3±1.25	8.82±1.24	2580	5.86±0.35	6.45±0.35
1380	9.84±1.24	8.62±0.9	2700	8.72±1.12	6.9±1.9
1440	8.56±2.4	7.3±0.11	3000	9.97±1.7	4.9±0.56
1500	8±2.5	7.46±0.74	3300	8.93±0.9	3.87±0.39
1800	6.7±0.16	5.3±0.13	3600	7.76±1.47	4.65±0.7

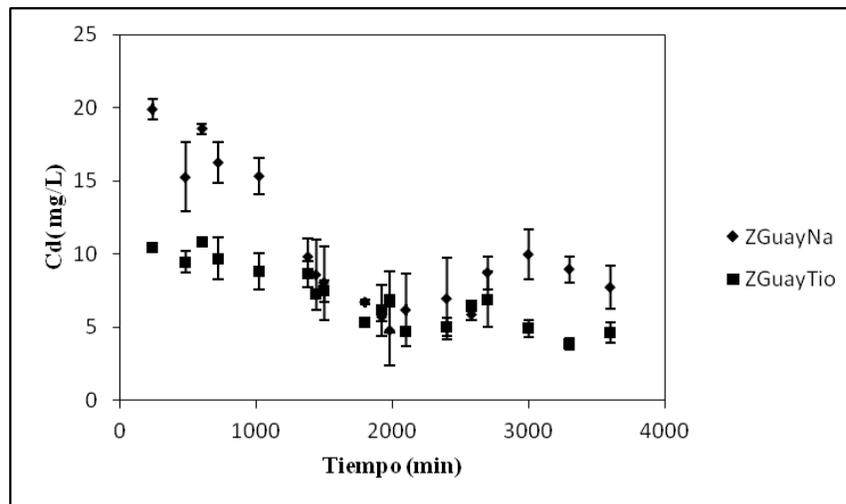


Figura 3.24 Perfil de concentración contra tiempo para el agua residual municipal.

La sorción de cadmio muestra diferencias importantes entre los dos materiales; hasta los 2400 minutos, para el caso de ZGuayTio, se puede observar una mayor capacidad de remoción respecto de ZGuayNa. Esto puede atribuirse a la presencia de azufre en ZGuayTio el cual interacciona con los iones de cadmio para formar un enlace covalente, lo que finalmente contribuye a aumentar la capacidad de remoción del material zeolítico aunado con el intercambio iónico y la fisisorción, este último debido a las fuerzas de Van der Waals.

La velocidad de flujo se redujo sensiblemente a las 22 horas pasando de 1 a 0.6 mLmin<sup>-1</sup>, en ambos casos, debido a la presencia de sólidos suspendidos en el agua residual, en la mayoría de los casos compuestos orgánicos, como se reporta en la tabla 3.21. Para eliminar el efecto de compuestos de carbono volátiles sobre la formación de una película en la superficie del adsorbente, la aireación se ha probado útil cuando se aplica junto con otras operaciones (Gordon, 1995).

El porcentaje de remoción de cadmio para ambos materiales en ninguno de los casos se acercó a 90%, para mejorar este patrón de comportamiento para el material acondicionado con tiourea, se recomienda un sistema operado en serie. Ese método ofrece varias ventajas sobre una sola columna. La configuración en serie permite una mayor utilización del adsorbente, además de permitir a la zona de transferencia de masa pasar completamente a través del primer lecho conforme la parte formada inicialmente de MTZ se desplaza dentro del segundo lecho (Adsorption Design Guide, 2001).

Como puede observarse en ambos casos no se alcanza la forma *S* típica de una curva de ruptura, esto puede atribuirse a la complejidad en la composición del agua residual tratada. Según los resultados del análisis fisicoquímico, con 238 y 198 mgL<sup>-1</sup> de sólidos suspendidos, además de DBO<sub>5</sub> de 228 y 156 mgL<sup>-1</sup> (Tabla 3.17), se puede esperar la presencia de compuestos orgánicos diversos con grupos funcionales activos. Para el caso de ZGuayTio, la relación concentración contra tiempo presenta un comportamiento relativamente lineal, lo que se atribuye a la interacción del azufre y/o grupos amino con los compuestos orgánicos que pudieran estar presentes en el agua, además de la formación de un enlace covalente con Cd<sup>2+</sup>. No obstante, a los 3300 min, ZGuayNa permite 2.3 veces más cadmio en el efluente que ZGuayTio. El resultado final es la remoción del ion metálico por más de un mecanismo, que se traduce en una baja relación C/C<sub>0</sub> en el efluente, lo cual es favorable.

Por otro lado, está ampliamente documentado en la literatura que la fuerza iónica de algunos grupos funcionales presentes en los compuestos orgánicos de alguna manera inhibe la participación de metales en la formación de complejos, como resultado de competencia

electrónica (Chen *et al.*, 2012). El valor de pH del agua residual de 6.5 y 7, antes del tratamiento, redujo la posibilidad de competencia de  $H^+$  por los sitios disponibles para la sorción, lo que favoreció el proceso de sorción de cadmio por ZGuayNa y muy particularmente por ZGuayTio. A estos valores de pH se produjo un mayor porcentaje de remoción de  $Cd^{2+}$  en los experimentos por lote, tanto por la ZGuayNa como con ZGuayTio.

### 3.3.2.4.1 Aplicación del Modelo de Transferencia de masa

La aplicación del modelo de transferencia de masa, expresado con la ecuación (28), página 38, dio como  $K_p=0.815 \text{ m}^3\text{Kg}^{-1}$  para ZGuayNa y  $3.1 \text{ m}^3\text{Kg}^{-1}$  para ZGuayTio, con  $R^2=0.9789$  y  $0.7799$  respectivamente. Es importante resaltar que el mayor problema presentado en el tratamiento del agua residual fueron los sólidos suspendidos, que impactaron directamente en la caída de la velocidad de flujo, por lo que la columna con lecho de ZGuayNa tuvo solamente 33 horas de tratamiento, mientras que la columna con ZGuayTio se corrió hasta 60 horas.

Las tablas 3.20 y 3.21 muestran la relación de tiempo contra concentración a partir de la cual se graficó para determinar la constante de sorción,  $K_p$ .

Tabla 3.20 Relación tiempo-concentración para la columna empacada con ZGuayNa.

Tiempo (h)	$Cd^{2+}$ ( $\text{mol m}^{-3}$ )	Tiempo (h)	$Cd^{2+}$ ( $\text{mol m}^{-3}$ )
4	$0.1725 \pm 0.006$	24	$0.0915 \pm 0.02$
10	$0.144 \pm 0.03$	25	$0.087 \pm 0.02$
12	$0.1325 \pm 0.018$	30	$0.061 \pm 0.0014$
17	$0.128 \pm 0.011$	32	$0.0705 \pm 0.03$
22	$0.0985 \pm 0.02$	33	$0.0575 \pm 0.02$
23	$0.0955 \pm 0.011$		

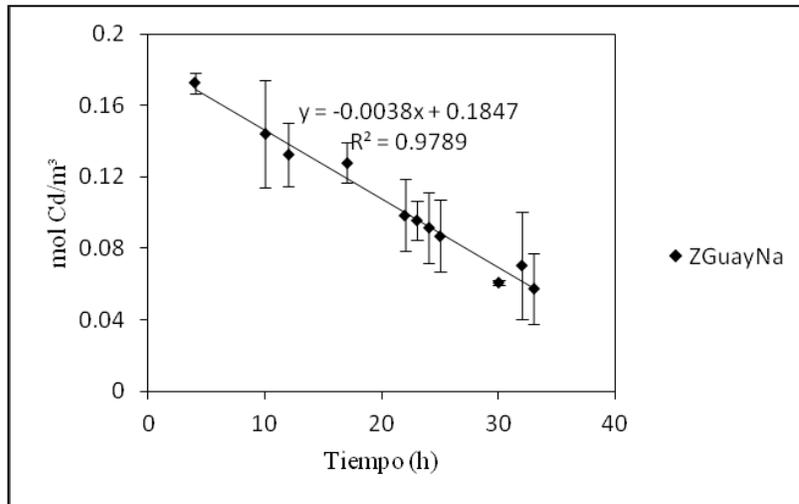


Figura 3.25 Modelo de Transferencia de masa aplicado a la sorción de  $Cd^{2+}$  por ZGuayNa.

Tabla 3.21 Relación tiempo-concentración para la columna empacada con ZGuayTio.

Tiempo (h)	$Cd^{2+}$ (mol/m <sup>3</sup> )
1	0.0825±0.018
2	0.079±0
4	0.093±0.0018
8	0.084±0.007
10	0.0965±0.002
12	0.086±0.013
17	0.0785±0.011
20	0.088±0.0014
23	0.0765±0.008
24	0.065±0.0014
25	0.0665±0.006
30	0.047±0.0014
32	0.055±0.016
33	0.06±0.018
35	0.042±0
40	0.044±0.0057
43	0.0575±0.004
50	0.0435±0.005
52	0.053±0.0014
55	0.0345±0.004
60	0.0415±0.006

Los sólidos suspendidos totales (Tabla 3.17),  $238 \text{ mgL}^{-1}$  y  $198 \text{ mgL}^{-1}$  para cada efluente utilizado, representaron el mayor obstáculo para el tratamiento por columna de adsorción.

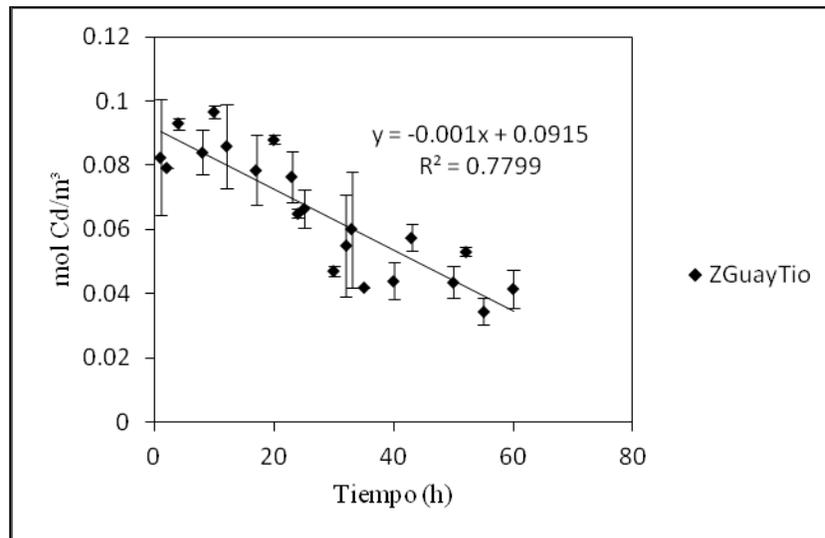


Figura 3.26 Modelo de Transferencia de masa aplicado a la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZGuayTio.

Como puede observarse de las figuras 3.25 y 3.26, el mejor ajuste al modelo de transferencia de masa lo presentó ZGuayNa, para condiciones de frontera  $C_o=29.4 \text{ mg/L}$  y nula dispersión axial. No obstante, la zeolita acondicionada con tiourea presenta un valor de  $K_p$  mayor, 3.1 contra  $0.815 \text{ m}^3\text{Kg}^{-1}$  de ZGuayNa, para un periodo de tiempo de tratamiento más largo, casi el doble. Este resultado puede atribuirse a la complejidad en las interacciones del material de sorción por tratarse de una superficie heterogénea como es el caso de ZGuayTio.

#### 3.3.2.4.2 Agua residual municipal sometida a tratamiento biológico (TB)

Con el fin de investigar la viabilidad de utilizar una columna de lecho fijo empacada con ZGuayTio para remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  en agua residual municipal, como un tratamiento terciario,

se realizó un experimento con una muestra de agua residual de la Planta de Tratamiento “Árbol de la vida” del municipio de Metepec, Edo. De México.

Se tomó una muestra de agua residual que había sido sometida a tratamiento biológico (TB) y se procedió a caracterizarla mediante sus parámetros fisicoquímicos. Los resultados se muestran en la tabla 3.18.

Se determinó la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  por espectrofotometría de absorción atómica y el resultado dio negativo. En consecuencia, se enriqueció el agua residual hasta alcanzar una concentración de  $30 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  para someterla a tratamiento en una columna de adsorción empacada con 4.5 cm de lecho de ZGuayTio. Los experimentos se corrieron por duplicado. Se tomaron muestras de 10 mL cada dos horas y se leyó  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  hasta alcanzar la saturación. Los resultados aparecen en la figura 3.27.

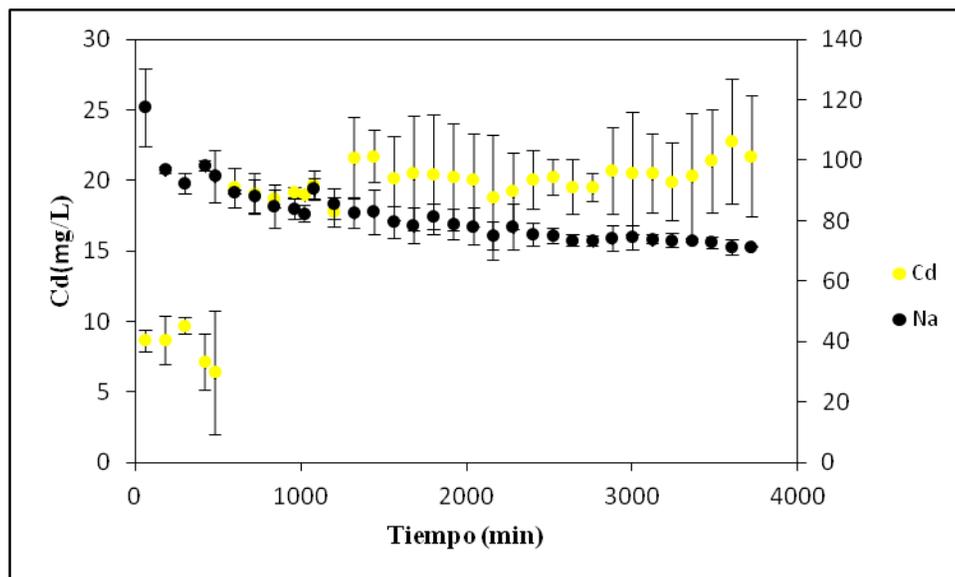


Figura 3.27 Sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  del agua residual municipal sometida a tratamiento biológico (TB) por ZGuayTio en un sistema en columna.

El sistema tuvo un comportamiento errático, cayendo la velocidad de flujo después de las 30 horas. Aunque se recuperó posteriormente, el lecho evidentemente se saturó debido a la presencia de sólidos particulados, si se toma en cuenta que la dureza total del agua fue  $117.65 \text{ mgL}^{-1}$  (Tabla 3.18). Se ha demostrado que los iones divalentes Ca y Mg interfieren en la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por zeolitas naturales del tipo clinoptilolita (Teutli-Sequeira *et al.*, 2009; Wingenfelder *et al.*, 2005).

Se aplicó el modelo de transferencia de masa hasta el tiempo en que se tuvo una velocidad de flujo promedio de  $1.05 \text{ mLmin}^{-1}$ , es decir a las 30 h. La tabla 3.22 muestra los valores de concentración como función del tiempo utilizados para la aplicación del modelo.

Tabla 3.22 Perfil de concentración como función del tiempo para el sistema Cd-ZGuayTio.

Tiempo (h)	$\text{Cd}^{2+}$ (mol/m <sup>3</sup> )
1	0.072
3	0.067
5	0.083
7	0.051
10	0.182
12	0.179
14	0.17
16	0.173
17	0.167
18	0.181
22	0.21
24	0.205
26	0.198
28	0.208
30	0.209

La figura 3.28 permite conocer el ajuste del modelo y el valor de  $K_p$ , la constante de velocidad de sorción.

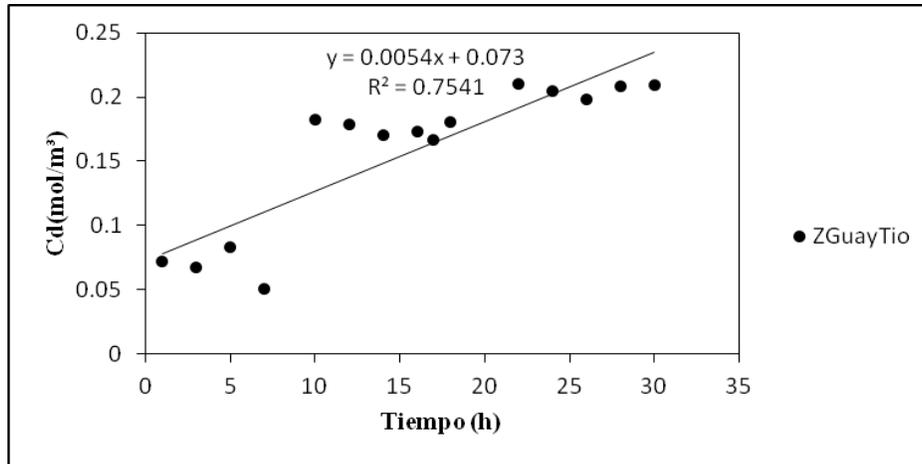


Figura 3.28 Modelo de Transferencia de masa aplicado a la sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZGuayTio.

Evidentemente el modelo no tiene un buen ajuste para el proceso a que fue sometida el agua residual, sin embargo, el porcentaje de remoción del metal calculado para estos resultados fue de 34.17% y una  $K_p=0.573 \text{ m}^3\text{Kg}^{-1}$ . Se puede establecer un sistema en serie para aumentar la capacidad de remoción de ZGuayTio no sin recalcar que el agua residual requeriría tanto filtración como tratamiento biológico.

### 3.3.2.4.3 Curvas de desorción de $\text{Na}^+$

En las figuras 3.29 y 3.30 se muestra que al inicio del tratamiento ocurre la mayor desorción del ión sodio, lo que resulta de su intercambio por  $\text{Cd}^{2+}$  presente en el agua residual a tratar.

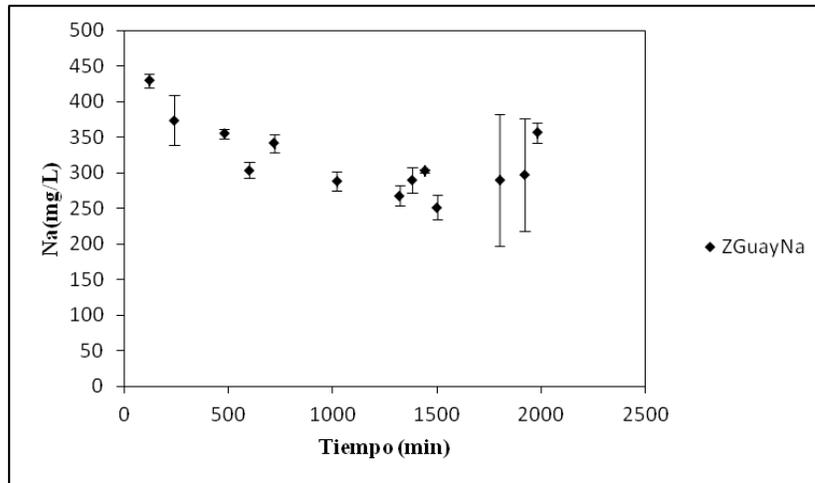


Figura 3.29 Curva de desorción de Na<sup>+</sup> para ZGuayNa.

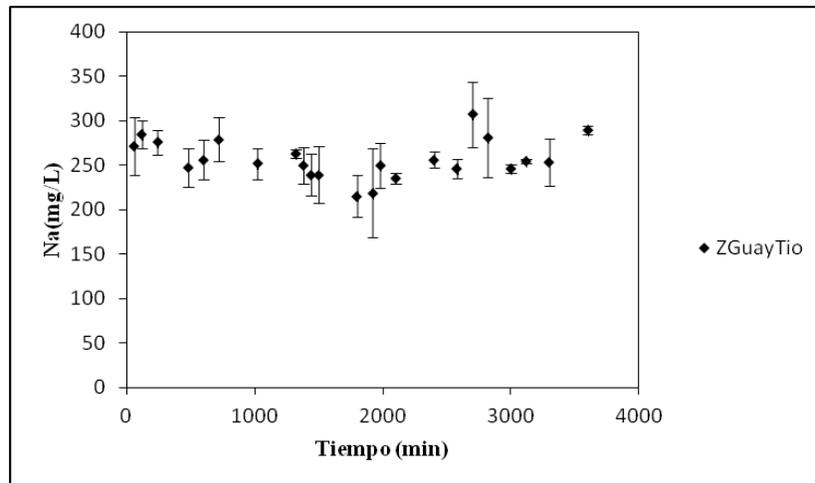


Figura 3.30 Curva de desorción de Na<sup>+</sup> para ZGuayTio.

De la caracterización de los materiales acondicionados, la capacidad de intercambio catiónico efectiva para ZCNa y ZGuayTio determinada por el método de Ming y colaboradores fue 1.28 meq/g y 1.275 meq/g, respectivamente (Tabla 3.5, página 67). Para una masa de adsorbente de 2.835 g, se tiene que la máxima masa de cadmio que puede ser intercambiada con ZGuayTio es de 203.14 mg. De las muestras tomadas en el efluente de la columna, la masa total de cadmio y sodio, determinada por espectrofotometría de absorción atómica dio 500.04 mgL<sup>-1</sup> de

cadmio y  $555.98 \text{ mgL}^{-1}$  de sodio. Esto significa que la masa de cadmio intercambiada por la columna empacada con ZGuayTio fue de 203 mg y el resto de la masa de cadmio, es decir 297 mg, debe estar comprometida por mecanismos como fisorción y/o enlace con el azufre de la tiourea fijado en el material de adsorción. La muestra de agua residual para el caso de ZGuayTio tuvo una concentración inicial de  $245.45 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Na}^+$  según se determinó por espectrofotometría de absorción atómica. Para el caso de ZGuayNa, con una concentración inicial de  $\text{Na}^+$  en el agua residual de  $437.3 \text{ mgL}^{-1}$ , sólo 19.95 mg puede atribuirse a masa intercambiada por sodio por el material de sorción de acuerdo a las concentraciones obtenidas en las muestras de salida a las 67, 80 y 85 h de tratamiento.

Para el caso del experimento en columna con agua residual municipal con tratamiento biológico, donde la concentración inicial de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  fueron  $31.04 \text{ mgL}^{-1}$  y  $70.62 \text{ mgL}^{-1}$  respectivamente, la figura 3.31 muestra los resultados.

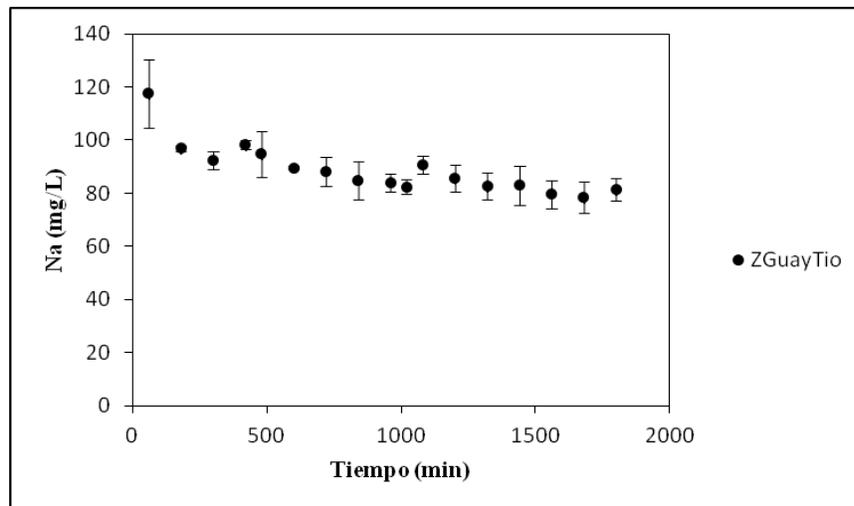


Figura 3.31 Curva de desorción de  $\text{Na}^+$  para ZGuayTio con agua residual municipal sometida a tratamiento biológico (TB).

De acuerdo a los cálculos estequiométricos la masa de cadmio intercambiada, hasta 30 horas de tratamiento, fue  $190.13 \text{ mgL}^{-1}$  y  $119.70 \text{ mgL}^{-1}$  removidos por otros mecanismos.

### 3.4 Mecanismo de interacción

Para describir las diferentes interacciones entre la zeolita y los diferentes cationes se propone los siguientes mecanismos.

Al inicio, el material zeolítico que contiene potasio, sodio y calcio como iones extra-red, se intercambian con el  $\text{Na}^+$  de la solución acuosa de  $\text{NaCl}$ , llevándose a cabo la siguiente reacción:



donde  $Z_{Guay}$  es la zeolita de Guaymas, y  $s$  es la solución.

Una vez modificada con tiourea, la zeolita presenta la interacción siguiente:



Entonces es posible que  $\text{Cd}^{2+}$  pase a formar parte de la zeolita modificada y no modificada como se muestra:





velocidad de flujo del influente. La tabla 3.23 resume los factores encontrados y las nuevas dimensiones y variables de operación para la columna de mayor escala.

Tabla 3.23 Factores calculados por similitud geométrica para el escalamiento de una columna.

Relación	Factor de escalamiento	Nueva dimensión
$\lambda_L = \frac{OP}{OP'}$	10	L= 3 m $\phi_{Int}=9$ cm
$\lambda_v = \lambda^3$	1000	V=19083 cm <sup>3</sup> (19.08 L) A <sub>trans</sub> =63.62 cm <sup>2</sup>
10(4.5 cm)	10	45 cm (Altura de lecho)
$\lambda_t = \frac{48h}{30h}$	1.6	
$\lambda_v = \frac{\lambda_L}{\lambda_t}$	6.25	v= 6.1875 mh <sup>-1</sup> Q=0.0394 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> (39.40 Lh <sup>-1</sup> )

De la tabla 3.23 se desprende que la nueva columna requiere una altura de 3 m con un área de sección transversal de 63.62 cm<sup>2</sup> y con una altura de lecho de 45 cm. Sin embargo, para un sistema en serie de dos columnas, la altura se dividirá entre dos, por lo que se propone un sistema de dos columnas con una altura de 1.5 m de altura y con una altura de lecho de 45 cm cada una. El flujo volumétrico en el influente será de 0.0394 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> para ciclos de operación continua de 48 horas.

Las columnas requieren de un sistema de limpieza práctico para mantener fuera el material finamente particulado que aún persista y para ayudar a la estratificación del lecho. La operación de las columnas en sentido descendente por gravedad, operaría con dos bombas de 1.0 HP, con lo que se tendrá la presión suficiente para alimentar la primera columna del tanque de tratamiento biológico y posteriormente el paso a la segunda columna una vez que el efluente ha recorrido el primer lecho. La figura 3.33 muestra el diagrama de proceso para un sistema en serie de dos columnas.



## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El análisis fisicoquímico del agua residual de los tres subcolectores del municipio de Nogales, Son., muestra que el subcolector Colinas del Yaqui presentó incidencias en concentraciones de metales pesados, así como valores de DBO<sub>5</sub> que sobrepasan la norma mexicana NOM-AA-002-SEMARNAT-1996 para aguas residuales municipales tratadas.

El acondicionamiento del material zeolítico procedente de Guaymas con tiourea dio buenos resultados con respecto a la retención de la tiourea por el adsorbente, correspondientes a 4.5 mg/gZSCTio y 3.7 mg/gZSGTio. Lo cual significa que ZC fijó 1.2 veces más tiourea que ZG. Esta modificación del material zeolítico con tiourea se reflejó favorablemente en los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de sorción de Cd<sup>2+</sup>, comparado con ZCTio, ZCNa y ZGuayNa, de modo que sí funcionó el acondicionamiento de la zeolita con respecto a mejorar su capacidad de sorción.

El análisis de difracción de rayos X muestra que la zeolita sódica, originaria de Guaymas, Son., se ajusta al patrón 01-080-0464 de clinoptilolita en un 99.6%, mientras que la originaria del Cajón en 88.9%. Pertenecen al sistema cristalino monoclinico y poseen la siguiente composición: (Na,K,Ca)<sub>2-3</sub>Al<sub>3</sub>(Al,Si)<sub>2</sub>Si<sub>13</sub>O<sub>36</sub>·12H<sub>2</sub>O.

La capacidad de intercambio catiónico efectivo, muestra que ésta permanece prácticamente inalterable posterior al acondicionamiento de ZGuayNa a ZGuayTio, lo que no sucede con ZCNa y ZCTio.

De acuerdo a los resultados de la cinética del proceso, se establece que para ZGuayTio se tiene un tiempo de equilibrio de cinco horas, el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor se ajusta a los datos experimentales y presenta la capacidad de adsorción más alta respecto de los

cuatro materiales estudiados, esto implica que se trata de un proceso en el que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios de intercambio ocupados en la red cristalina del sorbente. El valor de la concentración de equilibrio fue de  $q_e=3.66$  mg/g, mientras que para la constante de velocidad del proceso de  $k_2=6.17$ g/(mg h).

Los resultados experimentales de las isotermas de sorción se ajustaron al modelo de Langmuir-Freundlich en todos los casos. Por lo que puede clasificarse a este proceso como característico de superficies heterogéneas en el que hay transferencia intrapartícula. ZGuayTio presentó la mayor capacidad de adsorción lo que indica que el acondicionamiento con tiourea fue favorable para la zeolita natural tipo clinoptilolita. La diferencia de las capacidades de remoción con respecto a la zeolita de El Cajón se puede atribuir, en parte, a la composición, pues ZGuay es rica en sodio y potasio mientras que ZC es rica en calcio.

Los resultados del tratamiento de solución simulada enriquecida con  $Cd^{2+}$  en columna de lecho fijo a flujo continuo mostraron que ZGuayTio posee gran potencial para su aplicación en la remoción de metales pesados en aguas residuales municipales, lo que se evidencia al compararse con zeolitas modificadas reportadas por otros trabajos de investigación.

El sistema en columna de lecho fijo para tratamiento de agua residual municipal del subcolector Colinas del Yaqui con zeolita natural tipo clinoptilolita modificada con tiourea presentó un mejor comportamiento en términos de tiempo de operación y capacidad de sorción de iones cadmio en concentración de  $29.4$  mgL<sup>-1</sup> en el influente a una velocidad de flujo de  $1$  mLmin<sup>-1</sup> y a pH 7.

Los sólidos suspendidos en el agua residual presentaron el mayor obstáculo para el buen desempeño de los materiales, de entre ZGuayNa y ZGuayTio, este último permitió un mayor tiempo de tratamiento, de hasta 60 horas, en relación a resistir la obstrucción o bloqueo por efecto de los sólidos suspendidos que contenía el agua residual.

El calcio presente en el agua residual puede actuar como catión interferente y competir por los sitios de intercambio en ZGuayNa y ZGuayTio, en vista de poseer un radio iónico muy próximo al de  $\text{Cd}^{2+}$ ; sin representar competencia para el cadmio respecto de su complejación con el azufre para el caso de ZGuayTio.

La aplicación del modelo de transferencia de masa a los resultados experimentales, dio un mayor valor de constante de adsorción para ZGuayTio,  $K_b=3.1 \text{ m}^3/\text{Kg}$ , con un coeficiente de determinación  $R^2=0.78$ . Sin embargo, el mejor ajuste al modelo lo presentó ZGuayNa con  $K_b=0.8 \text{ m}^3/\text{Kg}$  con  $R^2=0.9789$ . Este resultado es congruente con el obtenido en las isotermas de adsorción y el ajuste al modelo combinado de Langmuir-Freundlich, donde ZGuayTio presentó la mayor capacidad de sorción respecto de ZCNa, ZCTio y ZGuayNa.

Los experimentos realizados con agua residual de la Planta Tratadora de Metepec, Edo. De México, sometida a tratamiento biológico, tuvo un 34.17% de remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  para treinta horas de tratamiento.

La desorción de sodio durante el tratamiento en columna a flujo continuo para ZGuayNa y ZGuayTio, indica que uno de los mecanismos de remoción de  $\text{Cd}^{2+}$  es por intercambio catiónico. Otros mecanismos son enlaces iónicos y enlace covalente coordinado, así como fisisorción.

El sistema de sorción en columna de lecho fijo empacado con ZGuayTio para eliminación de iones metálicos de cadmio de agua residual municipal, en flujo continuo, constituye un procedimiento viable para concentraciones de  $\text{Cd}^{2+}$  en el influente en el rango de 1-30  $\text{mgL}^{-1}$ .

Como un tratamiento terciario al agua residual municipal del subcolector Colinas del Yaqui, del municipio de Nogales, Son. Se propone un sistema en serie de columna de dos pasos para la remoción de cadmio con ZGuayTio.

**REFERENCIAS**

Acero Juan L., Benítez F. Javier, Teva Fernando y Leal Ana I. 2010. Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineerig Journal* 163, 264-272.

Ahmad Anwar, Rumana Gufiar, Wan Mohd. 2010. Cd(II), Pb(II) y Zn(II) removal from contaminated wáter by Biosorption using Activated Sludge Biomass. *Wiley CLEAN soil air water* 38, 153-158.

Akgül M, Abdülkerim Karabakan, Orhan Acar y Yuda Yürum. 2006. Removal of Silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 94, 99-104.

Al-Degs Y.S., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N. 2009. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. *Journal of hazardous materials* 165, 944-949.

Ali Olad y Babak Naseri. 2010. "Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite". *Progress in organic coatings*, 67, 233-238.

Alpat S.K., Ozbayrak, O., Alpat S., Akçay, H., 2008. The adsorption kinetic and removal of cationic dye, toluidine blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 151, 213-220.

Anjum Khalid. 2008. Experimental investigation and mathematical modeling of low energy consumed hybrid desiccant cooling system for the hot and humid areas of Pakistan Basic Principles. <http://pr.hec.gov.pk>. Consulta: Febrero 20 de 2014.

Armijo J. 2002. Cinética de intercambio iónico en sistemas agitados. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química* 5, 3-8.

Atar N., Asim O., y Shaobin W. 2012. Adsorption of Cadmium (II) and Zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: batch and fixed-bed system studies. *Chemical Engineering Journal* 192, 1-7.

- Bagheri Behzad, Abdouss Majid, Mohammad M. Aslzadeh, Ahmad Mousavi Shoushtari. 2010. Efficient removal of  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$  ions from industrial effluents by hydrolyzed thioamidated polyacrylonitrile fibers. *Iranian Polymer Journal* 19, 911-925.
- Baird Colin. 2004. *Química Ambiental*. Editorial Reverté. España, 7.
- Baker Hutaf M., Ghanem Raed. 2009. Evaluation of treated natural zeolite for the removal of o-chlorophenol from aqueous solution. *Desalination* 249, 1265-1272.
- Barregard Lars, Bergström Göran y Fagerberg Böjrn. 2013. Cadmium exposure in relation to insulin production, insulin sensitivity and type 2 diabetes: A cross-sectional study in women. *Environmental Research* 121, 104-109.
- Bazrafshan E., Kord F. Mostafapoor, Zazouli M.A., Eskandari Z., Jahed Gh. 2006. Study on removal of cadmium from plating baths wastewater by electrochemical precipitation method. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 9, 2107-2111.
- Bell R.G. 2001. Zeolites. British Zeolite Association. <http://www.bza.org/zeolites.html>. Consulta: Mayo 22 de 2013.
- Boparai H.K., Joseph, M., O'Carroll, D.M., 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 186, 458-465.
- Can Ö., Balköse D., Ülküm S. 2010. Batch and column studies on heavy metal removal using a local zeolitic tuff. *Desalination* 259, 17-21.
- Castellar Ortega Grey Cecilia. 2012. Remoción de Pb(II) en disolución acuosa sobre carbón activado: experimentos en columna. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias. Colombia.
- Chatterjee A., y Schiewer S. 2011. Biosorption of Cadmium (II) ions by citrus peels in a packed bed column: Effect of process parameters and comparison of different breakthrough curve models. *Clean Soil-Air Water* 39, 874-881.

- Chen Yong, Chen Xiaochun, Xiang Jian y Xin Jian. 2012. Computational simulation of breakthrough curves in CAMP adsorption processes in ion-exchange bed and hydrodynamic flow. *Chemical Engineering Journal* 197, 424-434.
- Cincotti A., Mameli A., Locci A.M., Orru R., Cao G. 2006. "Heavy metals uptake by Sardinian natural zeolites: experiment and modeling". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 1074-1084.
- CONAGUA. Estadísticas del Agua en México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 2010. [www.conagua.gob.mx](http://www.conagua.gob.mx). Consulta: Octubre 16 de 2015.
- Cooney E., Booker N.A., Shalcross D.C., Stevens G.W. 1999. Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. Characterization of the zeolite I. *Separation Science and Technology* 34, 2307-2327.
- Cortés Martínez Raúl. 2007. Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería. Centro Interamericano de recursos del agua. Universidad Autónoma del estado de México.
- Cortés-Martínez R., Solache-Ríos M., Martínez M.V., Alfaro C.R. 2009. Removal of cadmium by natural and surfactant-modified Mexican zeolite rocks in fixed bed columns. *Water Air Soil Pollut.* 196, 199-210.
- Deer A., Howie R., Wise W.S., Zussman J. 2004. Framework silicates: silica minerals, feldspathoids and the zeolites, volume 4B. The Geological Society. London.
- Delkash Madjid, Bakhshayesh Babak Ebrazi, Kazemian Hossein. 2015. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams. *Microporous and Mesoporous Materials* 214, 224-241.
- Díaz-Nava M.C., Olguín M.T., Solache-Ríos, M., Alarcón-Herrera, M.T., Aguilar-Elguezabal, A., 2005. Characterization and Improvement of Ion Exchange Clinoptilolite-rich tuffs. *J. Incl. Phenom. Macro.* 51, 231-240.

- Erdem E., Karapinar N., Donat R. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and Interface Science* 280, 309-314.
- Faria P.C.C., Orfão J.J.M. Pereira M.F. 2004. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*, 2043-2052.
- Ferrah N., Abderrahim O., Didi M.A., Villemain D. 2011. Removal of copper ion from aqueous solutions by a new sorbent: polyethylene-imine-methylene phosphoric acid. *Desalination* 269, 17-24.
- Flores J., Maubert A., Martin N. 2006. Evaluación de los intercambios iónicos en una zeolita natural mexicana para la separación de  $N_2O_2$  en el aire atmosférico. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 119-129.
- Froment Gilbert F, Bischoff Kenneth B., De Wilde Juray. 2011. *Chemical Reactor Analysis and Design*. Tercera Edición John Wiley and Sons. Estados Unidos de Norteamérica, 71 y 87.
- García-Mendieta A., Solache-Ríos M., Olguín M.T. 2009. Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems. *Microporous and Mesoporous Materials* 118, 489-495.
- García Mendieta Alfredo. 2010. Características y propiedades de sorbentes naturales como materiales alternativos para disminuir las concentraciones de hierro y manganeso presentes en agua potable. Tesis doctoral. Instituto Tecnológico de Toluca. Metepec, México.
- Gautham P. Jeppu, Prabhakar Clement T. 2012. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology* 129-130, 46-53.
- Gebremedhin-Haile T., Olguín M.T., Solache-Ríos M. 2003. Removal of mercury ions from mixed aqueous metal solutions by natural and modified zeolitic minerals. *Water Air Soil Pollut.* 148, 179-200.
- Gedik K., Imamoglu I. 2008. Affinity of clinoptilolite-based Zeolites towards Removal of Cd from Aqueous Solutions. *Separation Science and Technology* 43, 1191-1207.

- Gómez González Emilio. 2004. Guía básica de conceptos de Óptica Geométrica V.2.0. Departamento de Física Aplicada III, Instrumentation Engineers (SPIE) Universidad de Sevilla. [www.laplace.us.es/campos/optica/general/opt-guía.pdf](http://www.laplace.us.es/campos/optica/general/opt-guía.pdf). Consulta: Febrero 12 de 2014.
- Gordon McKay. 1995. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater. CRC Press Inc, 4.
- Granados-Correa F., Corral-Capulín N.G., Olguín M.T., Acosta-León C.E. 2011. Comparison of the Cd(II) adsorption processes between boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) and goethite ( $\alpha$ -FeOOH). Chemical Engineering Journal 171, 1027-1034.
- Granular Activated Carbon Adsorption. 2004. The Royal Society of Chemistry Journal 32, 21-29.
- Gupta V.K., S.K.Srivastava, Renu Ty Agi. 2000. Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). Pergamo 34, 1543-1550.
- Gupta V., Carrott PJM., Ribeiro Carrott MML. 2009. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment. A review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39, 783-842.
- Gupta V. K., y Arunima Nayak, 2012. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. Chemical Engineering Journal 180, 81-90.
- Gupta V.K., Ali I., Saleh T. A., Arunima N., Agarwal S. 2012. Chemical treatment technologies for wastewater recycling –an overview. Royal Society of Chemistry, Advances 2, 6380-6388,
- Gutiérrez-Segura E., Solache-Ríos M., Colín-Cruz A., Fall C. 2014. Comparison of Cadmium adsorption by inorganic adsorbents in column systems. Water Air Soil Pollut. 225, 1943.
- Han R., Wang Y., Zhao X., Zoue W., Xie F., Cheng J., Tang M. 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. Desalination 245, 284-297.

- Hani H.A., y Mostafa A.A. 2012. Removal of Cr(II) in batch and pilot scale. Dynamic system using zeolita NaA prepared from Egyptian Kaolin. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering* 3, 3-11.
- Hanlie Hong, Zhaohui Li y Yuansheng Du. 2008. Transport of micelles of cationic surfactants through clinoptilolite zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 116, 473-477.
- Hengpeng Y., Qing Z., Dongyun D. 2010. Adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution using natural and modified rice husk. *Bioresource Technology* 101, 5175-5179.
- Ho Y.S., y McKay G. 1999. Pseudo second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451-465.
- Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W. 2002. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry* 37, 1421-1430.
- Ho Y.S., Porter J.F., McKay G. 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air and Soil Pollution* 141, 1-33.
- Homagai, P.L., Ghimire, K.N. and Inoue, K. 2010. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. 101, 2067-2069.
- Hopke Phillip K. Receptor modeling in Environmental Chemistry. 1985. A Wiley inter-science publication. USA, 22-23.
- Howe R.F. 1993. The application of zeolites for environmental solutions conference. University of NSW. February, 16-17.
- Huo H., Lin H., Dong Y., Cheng H., Wang H., Cao L. 2012. Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* 229-230, 292-297.
- Igwe J.C., y Abia A.A. 2007. Adsorption kinetics and intra-particulate diffusivities for bioremediation of Co(II), Fe(II) y Cu(II) ions from waste water using modified and unmodified maize cob. *International journal of Physical Sciences* 2, 119-127.

- Iljina A., Eisinias A., Baltakys, K., Bankauskaitė, A., Šiaučiūnas, R. 2013. Adsorption capacity of clinoptilolite for  $Zn^{2+}$  ions in acidic solution (Klinoptilolito adsorbcinė geba  $Zn^{2+}$  jonams rūgštiniėje terpėje). Chemistry Technology (Cheminė Technologija) 1, 10-14.
- Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K. 2013. Cadmium (II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium alginate beads. Bioresource Technology 129, 242-248.
- Jal P.K., Patel S., Mishra B.K. 2004. Chemical modification of sílica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. Talanta 62, 1005-1028.
- Khachatryan S.V., 2014. Proceedings of the Yerevan State University, Chemistry and biology 2, 31-35.
- Kitsopoulos Konstantinos P. 1999. Cation-Exchange Capacity (CCEC) of zeolitic volcanoclastic materials: Applicability of the Ammonium Acetate Saturation (AMAS) Method. Clays and Clay Minerals 47, 688-696.
- Koshland-science-museum. 2007. Sistemas de adsorción y de intercambio iónico. <http://www.koshland-science-museum.org/water/html/es/Treatment/Adsorption-and-Ion-Exchange-Systems.html>. Consulta: Junio 7 de 2016.
- Kocaoba Sevgi, Orhan Yüksel, Akyüz. 2006. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. Elsevier Desalination 214, 1-10.
- Koon J.H., y Kaufman W.J. 1975. Ammonium removal from municipal wastewater by ion-exchange. Journal of Water pollutants Contor Fed.47, 448-465.
- Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Vrublevs'ka T., Gun'ko V.M., Ryzkowski J. 2006. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. Microporous and Mesoporous Materials 87, 243-254.
- Krishna R. 2001. Diffusion of binary mixtures across zeolite membranes: Entropy effects on permeation selectivity. International Communications in Heat and Mass Transfer 28, 337-346.

Krivovichev Sergey V. 2013. Structural and topological complexity of zeolites: an information-theoretic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 171, 223-229.

Lagadic, I.L., Mitchell, M.K., Payne, B.D., 2001. Highly effective adsorption of heavy metal ions by a thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay. *Environmental Science and Technology* 35, 984-990.

Laila Abu-Lail, Bergendahl John A., Thompson Robert. 2010. Adsorption of methyl tertiary butyl ether on granular zeolites: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* 178, 363-369.

Leyva-Ramos R., Landín-Rodríguez L.E., Leyva-Ramos S., Medellín-Castillo N.A., 2012. Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing Cd(II) from water solution. *Chemical Engineering Journal* 180, 113-120.

Macedo-Miranda M.G., Olgún M.T. 2007. Arsenic sorption by modified clinoptilolite-heulandite rich tuffs. *J. Incl. Phenom. Macro.* 59, 131-142.

Majeda K., Mohammad A., Al-Ghauthi y Stanford C.A. 2010. The application of iron coated activated alumina, ferric oxihydroxide and granular activated carbon in removing humic substances from water and wastewater: column studies. *Chemical Engineering Journal* 16, 114-121.

Marín J., García C., Alaña J., Martínez K., Faría J. 2007. Nernst-Planck model applied to the kinetics of ionic exchange of the systems  $-\text{PO}_4^-$ ,  $-\text{Cl}^-$  in milk. *Revista técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad de Zulia* 30, 236-243.

Ming D.W., Dixon J.B. 1987. Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method. *Clay Clay Miner.* 35, 463-468.

Ming D., y Boettinger J.L. 2001. Zeolites in soil environments mineral and Geochem. *Miner. Soc.A.*, 45, 323-346.

Monier M., Abdel-Latiff D.A., 2012. Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenilthiourea resin for adsorption of Hg II, Cd II, and Zn II ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 209-210, 240-247.

Moreno Rabasco Ma. Carmen. 2011. Valoración de residuos de uva como bioadsorbente para la eliminación de cadmio de efluentes acuosos. Tesis de Maestría. Universidad Politécnica de Cataluña, España.

Muhamad H., Doan H., Lohi A. 2010. Batch and continuous fixed-bed column biosorption of  $Cd^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ . *Chemical Engineering Journal* 158, 369-377.

Muñoz Roberto. 2003. Fenómenos de transporte. Universidad de Chile, departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, 223-225.

Munagapati, S.V. Yarramuthi, V. Nadavala, K.S.; Alla, R.S. and Abburi, K. 2010. Biosorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by Acacia leucocephala bark powder: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* 157, 357-365.

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

Pellón Alexis, Espinosa María del Carmen. Cañizares rosa O., Frades Julio, Chacón Anaelsis, Oña Antonio, Ramos-Alvariño Caridad, Mayarí Rogelio, Escobedo Rigoberto. 2008. Eliminación de cromo (III) y cadmio (II) mediante el uso de un biorreactor utilizando *Scenedesmus obliquus* inmovilizado. *Tecnología y Ciencias del Agua Volumen I*. <http://www.imta.gob.mx>. Consulta: Mayo 2 de 2014.

Pérez-Marín L., Otazo-Sánchez E., Macedo-Miranda G., Ávila-Pérez P., Alonso Chamaro J., López-Valdivia H. 2000. Mercury (II) ion-selective electrode. Study of 1,3-diphenylthiourea as ionophore. *Analyst* 125, 1787-1790.

Pérez Morales Juan Manuel. 2013. Bioadsorción de azul de metileno por *Salvinia mínima* en un sistema de columnas empacadas. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias Químicas Universidad Veracruzana.

- Polatoglu İlker. Chemical behavior of clinoptilolite rich natural zeolite in aqueous medium. 2005. Tesis de Maestría. İzmir Institute of Technology, İzmir, Turquía.
- Popov N., Yanev Y., Illiev Tz., y Popova T. 2006. Clinoptilolitized pyroclastic rocks from Oaxaca (South Mexico): a mineral and technology study. Zeolite '06-7<sup>th</sup> International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Socorro, New México, USA. Abstract, 208-209.
- Primo Y. E. 1995. Química orgánica básica y aplicada. Editorial Reverté, volumen I, México, 57-59.
- Puigdomenech Ignasi. 2009. Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA), software. Royal Institute of Technology, Suecia.
- Rao D.G., Senthilkumar R., Byrne J. Anthony, y Feroz S. 2013. Wastewater treatment, Advanced Processes and Technologies. Chapter 13: Anaerobic Fixed Bed Reactor for Treatment of Industrial Wastewater, CRC Press. Boca Raton, FL., 336.
- Rao R. A.K., Ikram S., Uddin M.K. 2014. Removal of Cd(II) from aqueous solution by exploring the biosorption characteristics of gaozaban (*Onosma bracteatum*). Journal of Environmental Chemical Engineering 2, 1155-1164.
- Rayner-Canham Geoff. 2000. Química Inorgánica Descriptiva. Editorial Pearson Educación, segunda edición. Naucalpan de Juárez, Estado de México, 143-148.
- Riquelme A.L., Valdés H., Cepeda M., Zaror C.A. 2015. Optimization of zeolite properties and operating conditions in the adsorption of Cl-VOCs onto transition metal-modified natural zeolites using response surface methodology. Eds. Palčić A., y Hafiz L. 2<sup>nd</sup> Euro-Asia Zeolite Conference, Nice, France. P2-58, 124.
- Rodríguez F.A., Letón G.P, Rosal G.R., Dorado V. M., Villar F.S., Sanz G.J.M. 2006. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica. [http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/doc/VT/VT2\\_Tratamientos\\_avanzados\\_de\\_aguas\\_residuales\\_industriales](http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/doc/VT/VT2_Tratamientos_avanzados_de_aguas_residuales_industriales). Consulta: Junio 9 de 2016.

Rojas-Mayorga C.K., Bonilla-Petriciolet A., Sánchez-Ruiz F.J., Moreno-Pérez J., Reynel-Avila H.E., Aguayo-Villarreal I.A., y Mendoza-Castillo D.I. 2015. Breakthrough curve modeling of liquid-phase adsorption of fluoride ions on aluminum-doped bone char using micro-columns: effectiveness of data fitting approaches. *Journal of Molecular liquids* 208, 114-121.

Ruihua Huang, Bo Wang, Bingchao Yang, Dongsheng Zheng y Zengqiang Zhang. 2011. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto HACC-bentonite. *Desalination* 280, 297-304.

Russo Analía V., Labourt Ana, Bercoff Paula G., Jacobo Silvia E. 2015. Optimization of iron load in a natural zeolite for heterogeneous catalysis. *International Refereed Journal of Engineering and Science* 4, 19-25.

Salgado-Gómez N., Macedo M.G., Olguín M.T. 2014. Chromium VI adsorption from sodium chromate and potassium dichromate aqueous systems by hexadecyl-trimethyl-ammonium-modified zeolite-rich tuff. *Apply Clay Science* 95, 197-204.

Salmani M.H., Vakili M., Ehrampoush M.H. 2013. A comparative study of copper (II) removal on iron oxide, aluminum oxide and activated carbon by continuous down flow method. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences* 5, 150-155.

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

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales NOM-002-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. *Diario Oficial de la Federación (DOF)* 3 de junio de 1998.

Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. NMX-AA-003-SCFI-1980. Que establece los lineamientos generales y recomendaciones para muestrear las descargas de aguas residuales,

con el fin de determinar sus características físicas y químicas. Diario Oficial de la Federación (DOF) 25 de marzo de 1980.

Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. NMX-AA-004-SCFI-2000. Que establece el método para determinación de sólidos sedimentables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario Oficial de la Federación (DOF) 13 de noviembre de 2013.

Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. NMX-AA-007-SCFI-2013. Que establece el método de prueba para la medición de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario Oficial de la Federación (DOF) 23 de enero de 2014.

Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. NMX-AA-008-SCFI.2011. Que establece el método de prueba para determinación del pH del agua. Diario Oficial de la Federación (DOF) 2 de septiembre de 2011.

Secretaría de Economía. NMX-AA-028-SCFI-2001. Que establece el método de prueba para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO<sub>5</sub>) y residuales tratadas. Diario Oficial de la Federación (DOF) 17 de abril de 2001.

Secretaría de Economía. NMX-AA-034-SCFI-2015. Que establece el método de prueba para la determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario Oficial de la Federación (DOF) 18 de abril de 2016.

Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. NMX-AA-051-SCFI-2001. Que establece el método de prueba para la determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario Oficial de la Federación (DOF) 13 de agosto de 2001.

Secretaría de Economía. NMX-AA-072-SCFI-2001. Que establece el método de prueba para la determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario Oficial de la Federación (DOF) 13 de agosto de 2001.

Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. NMX-AA-093-SCFI-2000. Que establece el método de prueba para la determinación de la conductividad electrolítica en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Diario Oficial de la Federación (DOF) 18 de diciembre de 2000.

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

Shemshadi R., Arvand M., Efendiev A.A., Zeynalov N.A. 2012. Application of synthetic polymers as adsorbents for the removal of cadmium from aqueous solutions: batch experimental studies. *Caspian J.Env.Sci.*, 10, 1-8.

Seung Seok Han, Myounghee Kim, Su Mi Lee, Jung Pyo Lee, Sejoong Kim, Kwon Wook Joo, Chun Soo Lim, Yon Su Kim y Dong Ki Kim. 2013. Cadmium exposure induces hematuria in Korean adults. *Environmental Research* 124, 23-27.

Siahpoosh M., Fatemi S., Vatani A. 2009. Mathematical Modeling of single and multicomponent adsorption fixed beds to rigorously predict the mass transfer zone and breakthrough curves. *Iran Journal of Chemical Engineering* 28, 25-44.

Sprynsky M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namiesnik J. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 304, 21-28.

Strzemiescka B., Kasperkowiak M., Łożyński M., Paukszta D., Voelkel A. 2012. Examination of zeolites as fragrance carriers. *Microporous and Mesoporous Materials* 161, 106-114.

Teutli-Sequeira, Solache-Ríos M., Olgúin M.T. 2009. Influence of  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  and  $NH_4^{+1}$  on sorption behavior of  $Cd^{+2}$  from aqueous solutions by a Mexican zeolitic material. *Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. Hydrometallurgy* 97, 46-52.

Thommes Matthias. 2015. Advanced textural characterization of mesoporous zeolites by physical adsorption. Eds. Palčić A., y Hafiz L. 2<sup>nd</sup> Euro-Asia Zeolite Conference, Nice, France. KN-01, 9.

Urzúa Guerra Pablo Waldo. 2008. Modelo físico predictivo de la fluido-dinámica de lecho empacado para conversión continua de cobre. Tesis de licenciatura. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Santiago, 24-28.

U.S. Army Corps of Engineers. 2001. Adsorption Design Guide, pp. 2-5, 2-14. <http://www.wbdg.org/ccb>. Consulta: Octubre 12 de 2015.

Uzunova E.L., y Mikosch H. 2013. Cation site preference in zeolite clinoptilolite: a density functional study. *Microporous and Mesoporous Materials* 177, 113-119.

Valenzuela-Calahorra C. 1995. *Química General, Introducción a la Química Teórica*. Editorial Agapea, 510. Universidad de Salamanca, España, 18.

Van Aelst J., Philippaerts A., Gobechiya E., Haouas M., Nuttens N., Pulinthanathu S.S., Kurttepli M., Bals S., Kirschhock C., Taulelle F., Baron G., Jacobs P., Sels B. 2015. Eds. Palčić A., y Hafiz L. 2<sup>nd</sup> Euro-Asia Zeolite Conference, Nice, France. FO-07, 57.

Wei M., Zhao N., Yang G., Liyan T., Wang R. 2011. Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg-Al-Fe hydrotalcite-like compound. *Desalination* 268, 20-26.

Wingenfelder U., Hansen C., Furrer G., y Sculin R. 2005. Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites. *Environmental Science and Technology* 39, 4606-4613.

Wise W.S., y Colella C. 2014. The IZA handbook of natural zeolites: a tool of knowledge of the most important family of porous minerals. *Microporous and Mesoporous Materials* 189, 4-10.

Wladyslaw Rudzinski y Wojciech Plazinski. 2008. Kinetics of dyes adsorption at the solid-solution interfaces: a theoretical description based on the two-step kinetic model. *American Chemical Society Environmental Science and Technology* 42, 2470-2475.

Wong Chun-wai, Barford John P., Chen Guohua, McKay Gordon. 2014. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 698-707.

Worch E. 2012. *Adsorption Technology in Water Treatment: fundamentals, processes and modeling*. Chapter 2: Adsorbents and adsorbent characterization, De Gruyter. Dresden, Germany, 16-17.

Wu Xian-Fu, Hu Yue-Li, Zhao Fang, Huang Zhong-Zi y Lei Dian. 2006. Ion adsorption components in liquid/solid systems. *Journal of Environmental Sciences* 18, 1167-1175.

Xu Z., J. Cai, B. Pan. 2013. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Univ. Sci. A Appl. Phys. Eng.*, 14, 155-176.

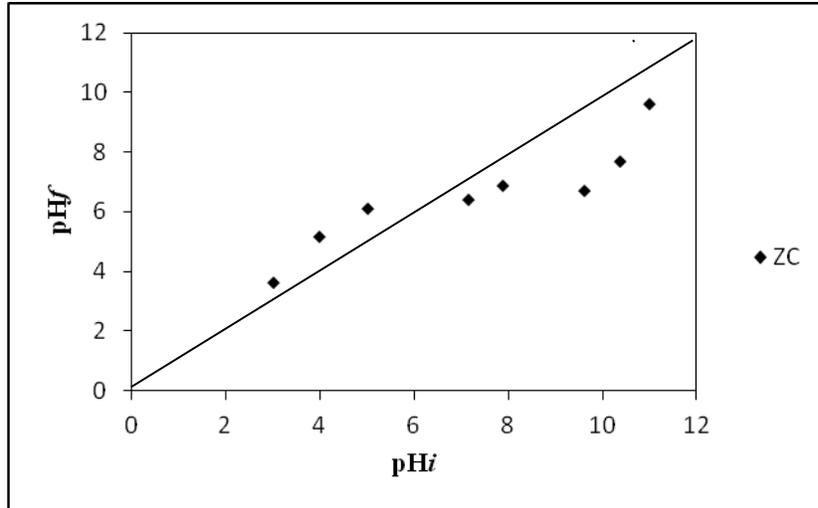
Xu Xuesong, Lu Lin, Charambos Papelis, Maung Mynt, Tzahi Y. Cath y Pei Xu. 2015. Use of drinking water treatment solids for arsenate removal from desalination concentrate. *Journal of Colloid and Interface Science* 445, 252-261.

Yamamoto Takashi, Kudo Tomoyuki, Yamamoto Tomohiro, Kawai Jun. 2013. Analysis of coordination environment of aluminum species in zeolites and amorphous silica-alumina by X-ray absorption and emission spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials* 182, 239-243.

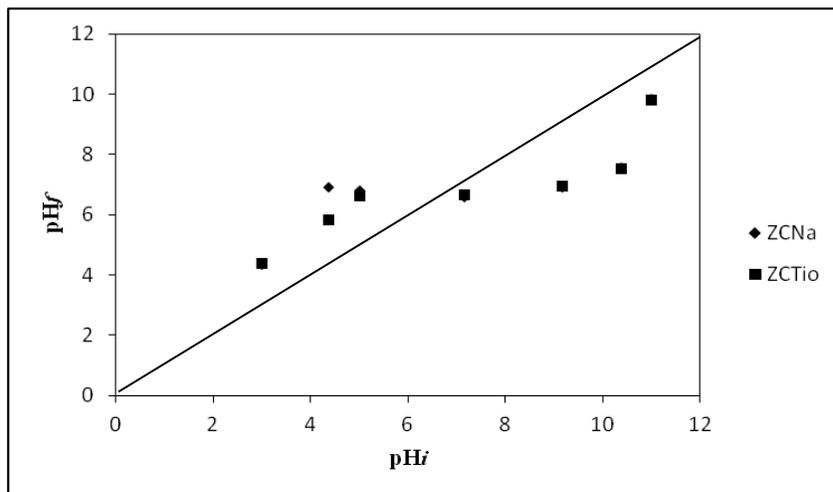
Yavuz A. G., Elif Dincturk-Atalay, Aysegül Uygün, Fethiye Gode, y Erhan Aslan. 2011. A comparison study of Cr(VI) from aqueous solutions onto alkyl-substituted polyaniline/chitosan composites. *Desalination* 279, 325-331.

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

## ANEXO A

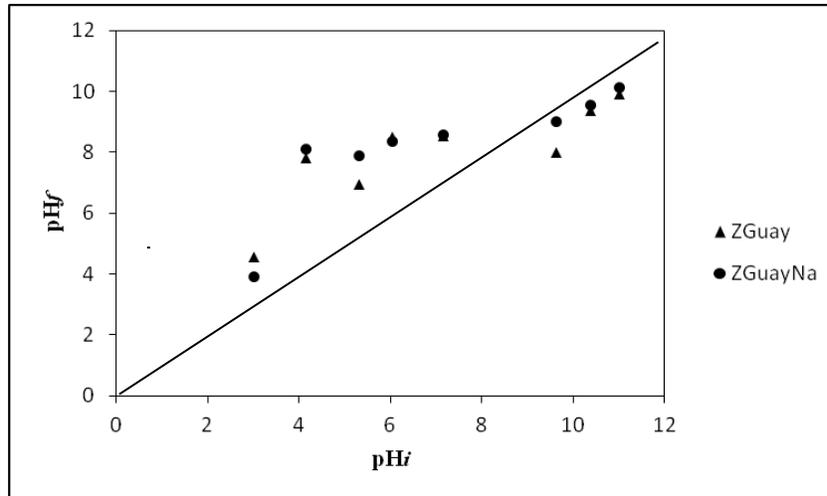


pH del punto de carga cero para Zeolita natural El Cajón, Son.

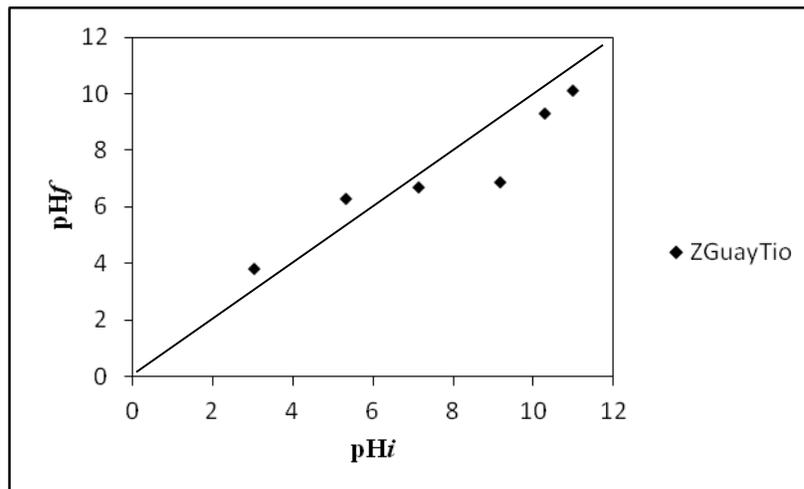


pH del punto de carga cero para ZCNa y ZCTio.

## ANEXO B

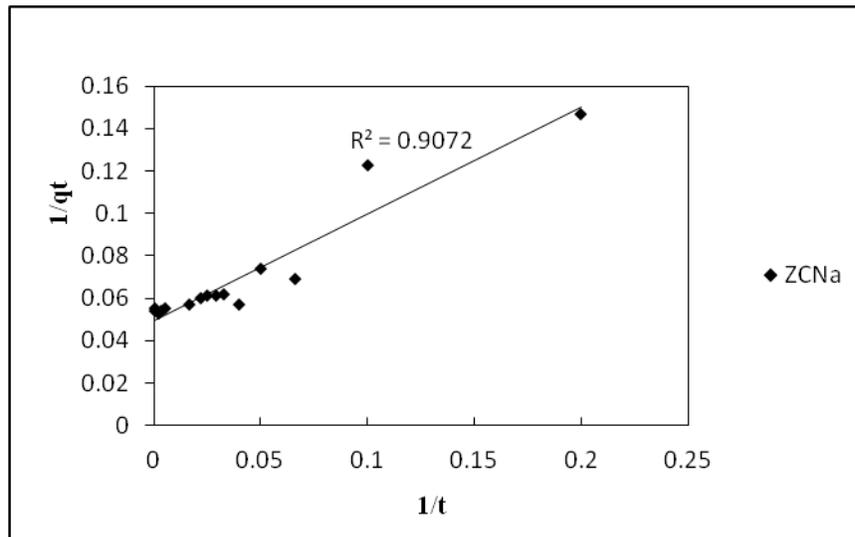
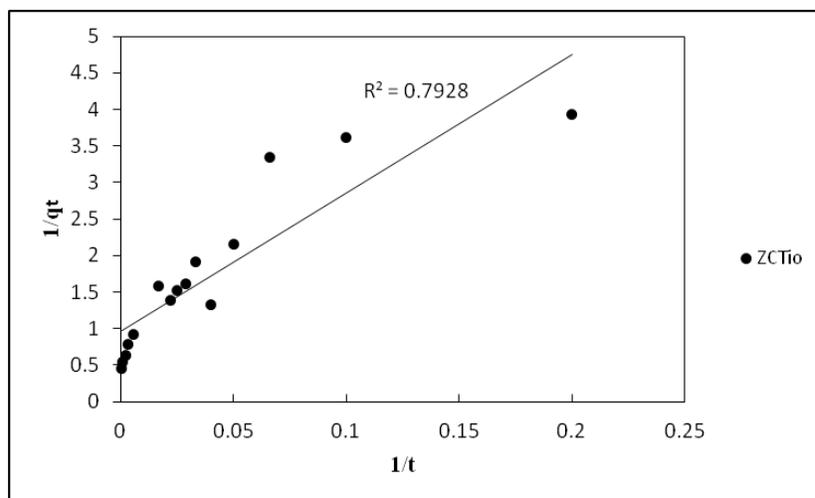


$pH$  del punto de carga cero para ZGuay y ZGuayNa.

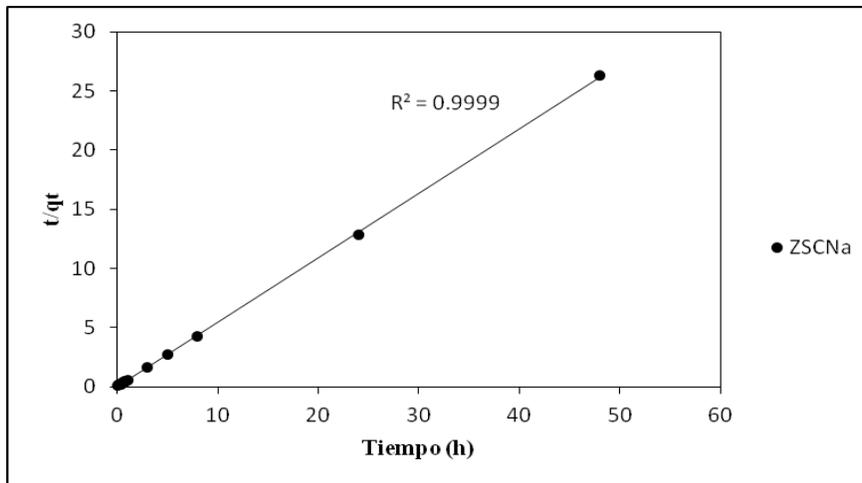


$pH$  del punto de carga cero para ZGuayTio.

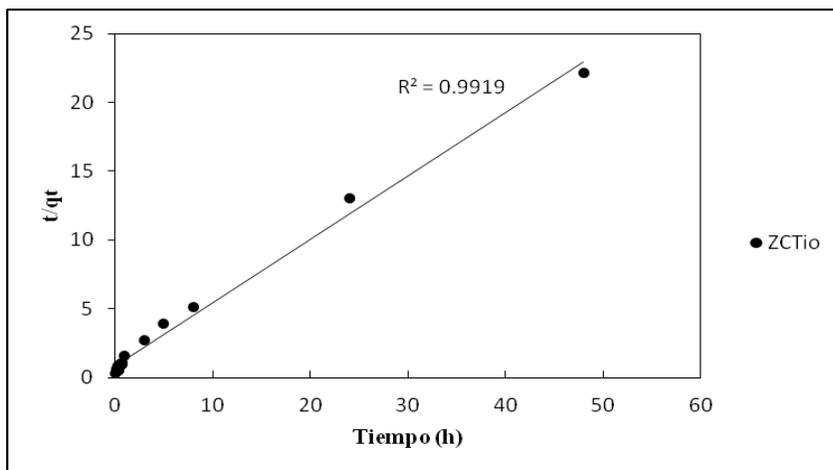
## ANEXO C

Modelo cinético de pseudo-primero orden para sorción de Cd<sup>2+</sup> por ZCNa.Modelo cinético de pseudo-primero orden para sorción de Cd<sup>2+</sup> por ZCTio.

## ANEXO D

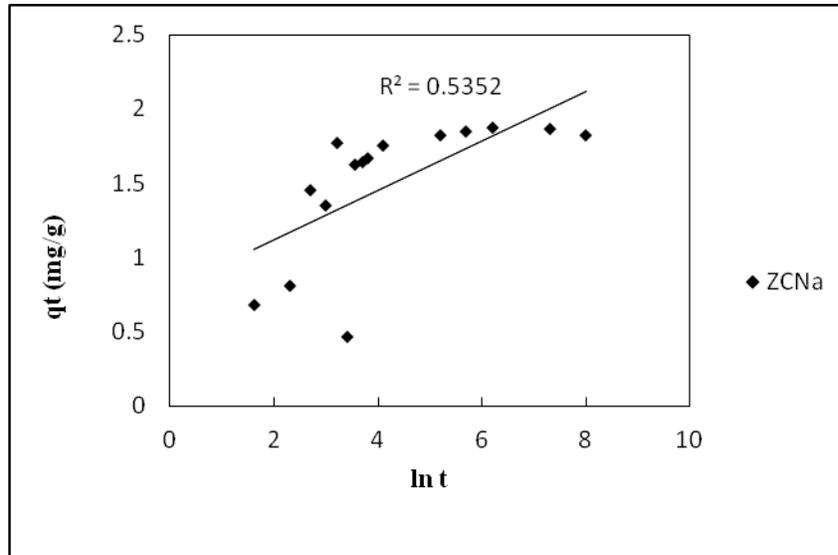
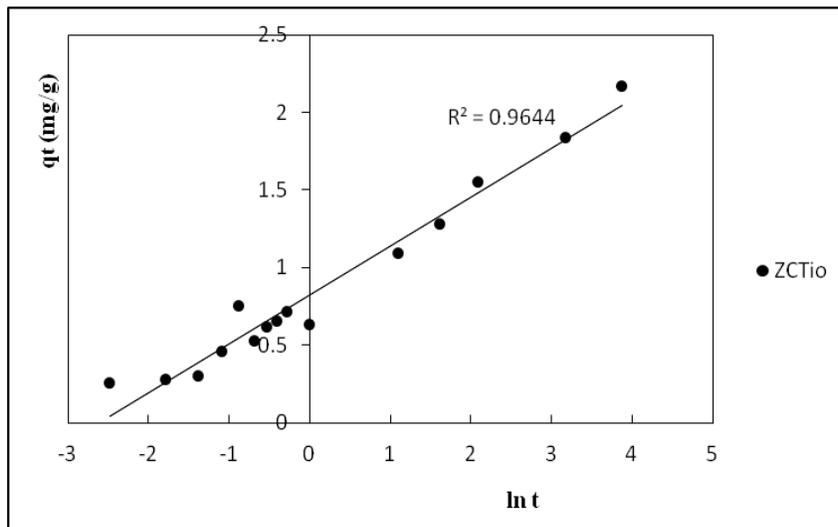


Modelo cinético de pseudo-segundo orden para sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZCNa.

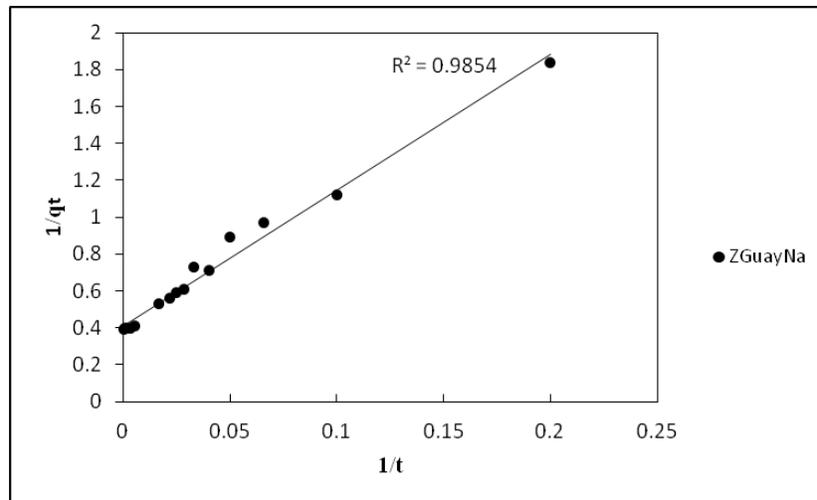


Modelo cinético de pseudo-segundo orden para sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZCTio.

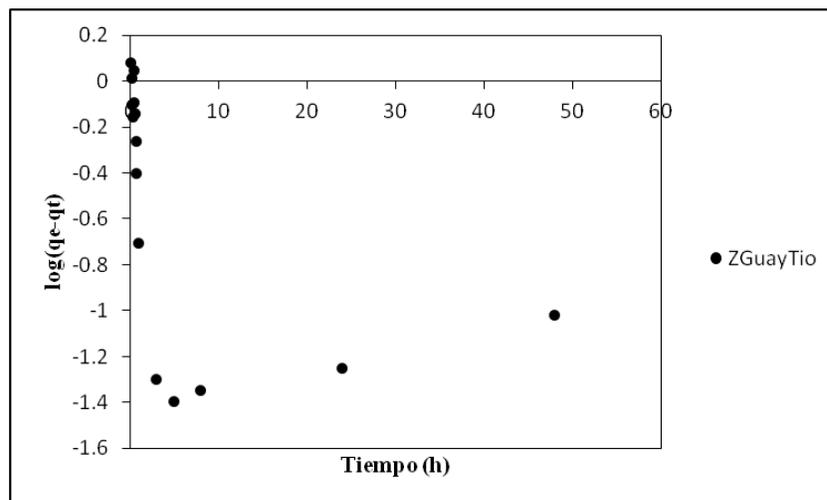
## ANEXO E

Modelo cinético de Elovich para sorción de Cd<sup>2+</sup> por ZCNa.Modelo cinético de Elovich para sorción de Cd<sup>2+</sup> por ZCTio.

## ANEXO F

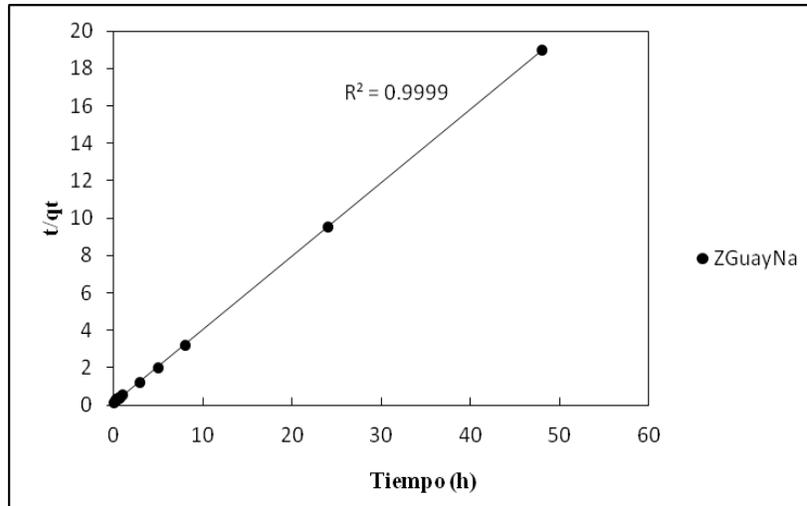


Modelo cinético de pseudo-primer orden para sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZGuayNa.

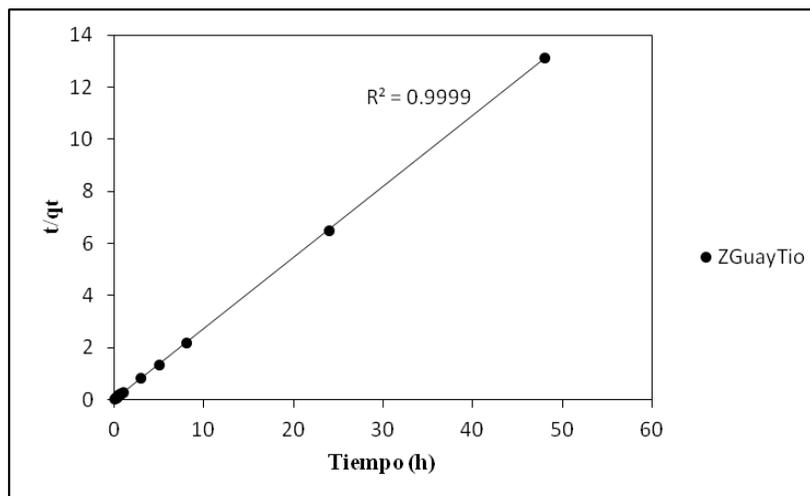


Modelo cinético de pseudo-primer orden para sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZGuayTio.

## ANEXO G

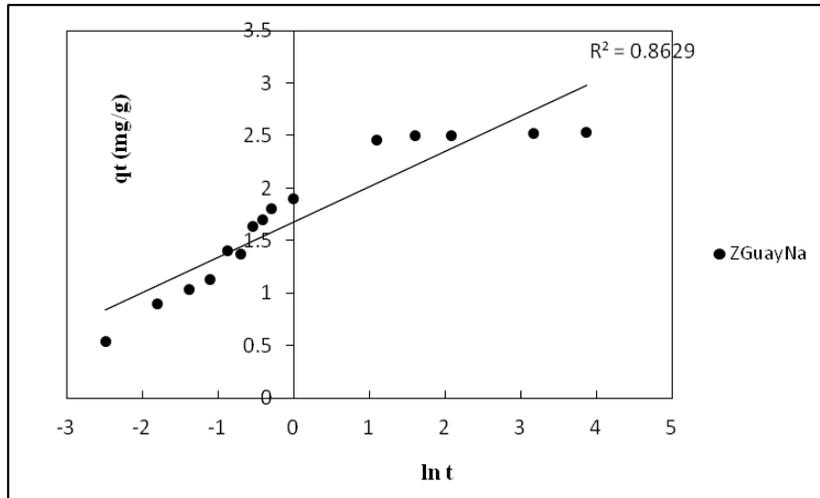
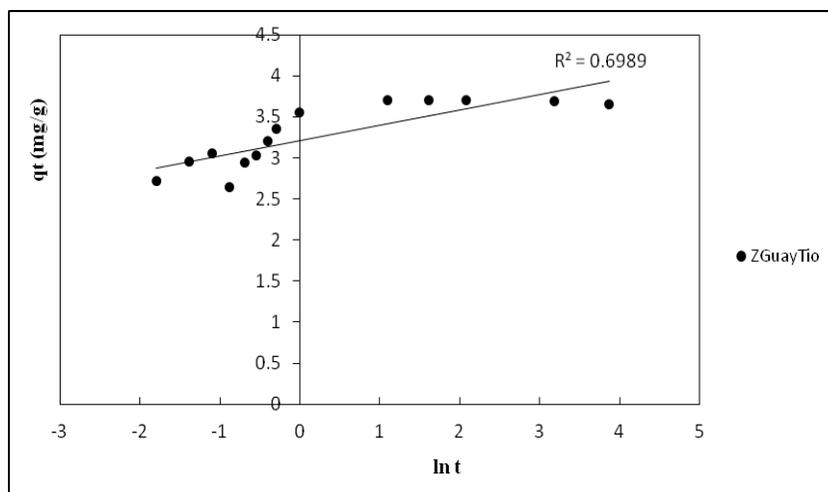


Modelo cinético de pseudo-segundo orden para sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZGuayNa.



Modelo cinético de pseudo-segundo orden para sorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por ZGuayTio.

## ANEXO H

Modelo cinético de Elovich para sorción de Cd<sup>2+</sup> por ZGuayNa.Modelo cinético de Elovich para sorción de Cd<sup>2+</sup> por ZGuayTio.

# ANEXO I

## Prototipo de columna de adsorción

