



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA

“Análisis en el Tratamiento de la Remoción de Plomo Utilizando Chabazita Pretratada”

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

SELENE SOMBRA ÁLVAREZ

Hermosillo, Sonora

Septiembre de 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

UNIVERSIDAD DE SONORA

VOTOS APROBATORIOS

Hermosillo, Sonora, a 08 de Septiembre de 2017.

DR. MARTÍN ANTONIO ENCINAS ROMERO
JEFE DEL DEPARTAMENTO
INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

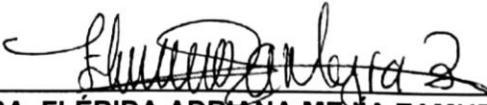
Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar la Tesis Profesional "ANÁLISIS EN EL TRATAMIENTO DE LA REMOCIÓN DE PLOMO UTILIZANDO CHABAZITA PRETRATADA", presentada por:

SELENE SOMBRA ÁLVAREZ

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos parciales para la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

08/Sep/17
Fecha.



DRA. FLÉRIDA ADRIANA MEJÍA ZAMUDIO

08/Sep/17



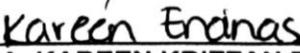
DR. JESÚS LEOBARDO VALENZUELA GARCÍA

08/Sep/17



DR. AGUSTÍN GÓMEZ ÁLVAREZ

08/Sep/17



DRA. KAREEN KRIZZAN ENCINAS SOTO

DEDICATORIA

A mis padres, por todo el apoyo, y por compartir conmigo logros y tropiezos.

A mis hermanos: Aracely y José Ángel, con cariño.

A mi novio, Ramon Alberto Montes, por su apoyo incondicional, su amor y paciencia.

A mis tíos: Reyes Álvarez y Jacinto Sombra, por su confianza.

A mis colegas y amigos: Itzel Fierro, Doria Ochoa, Valeria Lauterio, Fernanda Figueroa y Martin Zamarrón, porque juntos compartimos amistad, logros y metas.

A Giselle Castillo, colega, amiga y compañera de laboratorio.

A Lariza Olvera, por su amistad absoluta, cariño y confianza.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Sonora, en especial al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, por el apoyo brindado en mi formación académica.

A mi directora de tesis, la Dra. Flérida A. Mejía Zamudio por su paciencia, apoyo y asesoría profesional.

Al Instituto de Geología de la UNAM (Estación Regional del Noroeste), en especial a la Dra. Verónica Moreno Rodríguez, por su colaboración en el análisis MEB de las muestras de zeolita.

Al M.C. Abraham Mendoza Córdova del Laboratorio de Geoquímica y Cristalográfica del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora, por su colaboración en el análisis de DRX de las muestras de zeolita.

Al Laboratorio de Metrología de la Universidad de Sonora, en especial a la Dra. Kareen K. Encinas Soto, por su colaboración en la realización de los análisis de Espectrofotometría de absorción atómica.

A los miembros del jurado: Dr. Jesús L. Valenzuela García, Dr. Agustín Gómez Álvarez y Dra. Kareen K. Encinas Soto, por colaborar en el desarrollo del presente trabajo.

INDICE DE CONTENIDO

Contenido	Pág.
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	11
I.1 Introducción	11
I.2 Objetivos.....	13
I.2.1 Objetivo general	13
I.2.2 Objetivos específicos.....	13
CAPITULO II. ANTECEDENTES	14
II.1 Plomo	14
II.1.1 Fuentes de contaminación	16
II.1.2 Exposición al plomo y efectos en la salud	16
II.1.3 Contaminación del agua por plomo	17
II.1.4 Control en la calidad del agua	17
II.2 Métodos de remoción de plomo	18
II.3 Adsorción.....	20
II.3.1 Tipos de adsorción	21
II.3.2 Isotermas de adsorción.....	21
II.3.3 Materiales adsorbentes.....	24
II.4 Zeolitas naturales	24
II.5 Adsorción de plomo con zeolitas.....	27
CAPITULO III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	30
III.1 Plan experimental	30
III.2 Materiales y métodos.....	31
III.2.1 Pre-tratamiento con cloruro de sodio (NaCl).....	31
III.2.2 Caracterización de la zeolita (chabazita) natural y pre-tratada con NaCl	33
III.2.3 Pruebas de adsorción.....	34
III.2.4 Isotermas de adsorción	36
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
IV.1 Caracterización de la zeolita (chabazita) natural y pre-tratada con NaCl.....	37
IV.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	37

IV.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	40
IV.2 Adsorción de plomo.....	43
IV.2.1 Adsorción de plomo en zeolita natural y pre-tratada.....	43
IV.2.2 Efecto del pH en el proceso de adsorción	45
V.2.3 Efecto del tiempo de contacto en el proceso de adsorción.....	46
IV.2.4 Efecto de la concentración inicial en el proceso de adsorción	47
IV.2.5 Efecto de la relación sólido/líquido en el proceso de adsorción.....	49
IV. 3 Isotermas de adsorción	50
IV.3.1 Isotherma de Langmuir	51
IV.3.2 Isotherma de Freundlich	52
CAPITULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	53
V.1 Conclusiones.....	53
V.2 Recomendaciones.....	54
ANEXOS	55
BIBLIOGRAFIA	58

INDICE DE FIGURAS

Contenido	Pág.
Figura 1. Diagrama Eh-pH para el plomo en agua.....	15
Figura 2. Adsorción del adsorbato en la superficie del adsorbente	20
Figura 3. Plan experimental para el análisis del proceso de adsorción	30
Figura 4. Pre-tratamiento con NaCl para la zeolita chabazita natural	32
Figura 5. Procedimiento experimental en la adsorción de plomo con zeolita chabazita pre-tratada (ZP)	35
Figura 6. Micrografía electrónica de barrido (MEB) para la zeolita chabazita natural (ZN).....	38
Figura 7. Micrografía electrónica de barrido (MEB) para la zeolita chabazita pre-tratada con NaCl (ZP)	39
Figura 8. Difracción de rayos-X de la zeolita chabazita natural (ZN).....	41
Figura 9. Difracción de rayos-X de la zeolita chabazita pre-tratada (ZP)	42
Figura 10. Efecto del tiempo de contacto en el porcentaje de remoción de plomo para zeolita chabazita natural (ZN) y pre-tratada (ZP)	44
Figura 11. Efecto del pH en el porcentaje de remoción de plomo a diferentes concentraciones para ZP.....	45
Figura 12. Efecto del tiempo de contacto en el porcentaje de remoción de plomo para ZP	46
Figura 13. Efecto de la concentración inicial en el porcentaje de remoción de plomo para ZP	48
Figura 14. Efecto de la relación sólido/líquido en el porcentaje de remoción de plomo para ZP	49
Figura 15. Isotherma de adsorción de Langmuir para ZP	51
Figura 16. Isotherma de adsorción de Freundlich para ZP	52

INDICE DE TABLAS

Contenido	Pág.
Tabla I. Límites máximos permisibles de plomo en diferentes países	18
Tabla II. Métodos de remoción de metales pesados	19
Tabla III. Yacimientos de zeolitas naturales en México	26
Tabla IV. Parámetros utilizados en el proceso de adsorción	34
Tabla V. Coeficientes de adsorción de plomo en las isothermas de Langmuir y Freundlich	50

RESUMEN

El porcentaje de agua disponible para el uso humano es cada vez más escaso; actualmente la contaminación del agua potable con plomo representa una problemática mundial, ya que diversos estudios han demostrado que la ingesta de plomo puede causar graves enfermedades dañando a la salud humana.

El plomo es tóxico aún en cantidades traza y de acuerdo a normas oficiales mexicanas su concentración en agua no debe exceder de 0.01 mg/L; sin embargo, en los últimos años los niveles de plomo se han incrementado debido a las actividades humanas.

Una de las metodologías más rentables para remover el plomo del agua es la adsorción de iones mediante el uso zeolitas naturales. En el presente estudio se presenta el uso de la zeolita natural tipo chabazita pre-tratada con NaCl como adsorbente de soluciones sintéticas de plomo preparadas a diferentes concentraciones (2, 5 y 10 mg/L), con el objetivo de evaluar la capacidad de remoción de la zeolita chabazita variando parámetros como tiempo de contacto, pH, relación sólido-líquido y concentración inicial; para determinar si es posible disminuir la concentración de plomo en agua potable.

El pre-tratamiento aplicado con NaCl a la zeolita natural tipo chabazita resultó ser muy significativo en el proceso de adsorción de plomo hasta un 99%. Por lo cual, se considera como una alternativa prometedora en procesos de remoción de metales pesados, al ser capaz de disminuir la concentración de plomo por debajo del límite máximo establecido en la Norma Oficial Mexicana: NOM-127-SSA-1994.

Los parámetros más significativos en el proceso de adsorción fueron, pH= 9 y el incremento de las concentraciones iniciales de plomo. Donde se obtuvieron datos experimentales que se ajustaron de mejor forma al modelo de isoterma de adsorción de Langmuir, alcanzando una capacidad máxima de adsorción de 0.4952 mg/g.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1 Introducción

Nuestro planeta está constituido principalmente de agua llegando a ocupar tres cuartas partes de la superficie; sin embargo, se sabe que el 97.5 % del agua total es salada y del 2.5% de agua dulce restante solo queda disponible para el uso humano un 0.003%. El agua es indispensable para la vida, constituye un medio fundamental en las actividades económicas y productivas del hombre, ayudando en el desarrollo económico y social, ya que el 23% del agua extraída es utilizada en diversos procesos industriales, tales como: generación de energía eléctrica, enfriamiento de plantas de vapor y eliminación de desechos y/o contaminantes (Shinga y Das, 2012).

La contaminación del agua es ocasionada por la adición de algún material o sustancia toxica que modifique su composición y/o condición natural, afectando a la salud humana y al medio ambiente. Algunos de los principales contaminantes del agua son los metales pesados, debido a que se consideran nocivos en bajas concentraciones (Vilchis et al., 2013). Uno de ellos es el plomo, un metal altamente toxico aun en cantidades traza, ya que diversas investigaciones han demostrado que la ingesta de plomo puede afectar a los sistemas nervioso, inmunológico, reproductivo y cardiovascular (Ayala et al., 2006).

El plomo fue incluido por la OMS (Organización Mundial de la Salud) dentro de una lista de diez productos químicos causantes de graves problemas de salud pública que exigen la intervención de los estados miembros (OMS, 2017), es por ello que en México se ha establecido un límite máximo permisible de plomo disuelto en aguas de consumo humano menor de 0.01 mg/L (NOM-127-SSA-1994). Sin embargo, en los últimos años los niveles de plomo se han

incrementado debido a actividades mineras y comerciales (Alvarado et al., 2013).

En la actualidad se han desarrollado numerosas investigaciones relacionadas con la remoción del plomo en agua utilizando diferentes metodologías, como precipitación química, intercambio iónico, ósmosis inversa y nano-filtración. Una de las más rentables es la adsorción de iones mediante el uso zeolitas naturales; este método cuenta con la ventaja de ser efectivo aun en bajas concentraciones y permite una regeneración del adsorbente (Alvarado et al., 2013).

En México existen una gran cantidad de yacimientos de zeolita, solo en el estado de Sonora se han detectado cerca de quince tipos de zeolita con aplicaciones en la remoción de metales pesados (Montiel et al., 2013). El objetivo del presente trabajo es utilizar una zeolita natural tipo chabazita pretratada cloruro de sodio (NaCl) para determinar la capacidad de remoción que tiene a diferentes concentraciones de plomo en agua.

I.2 Objetivos

I.2.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de remoción de plomo (Pb) de la zeolita natural tipo chabazita pre-tratada con cloruro de sodio (NaCl) utilizando soluciones de plomo a diferentes concentraciones.

I.2.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar la zeolita (chabazita) natural y pre-tratada con NaCl.
2. Comparar la capacidad de remoción de plomo entre la zeolita natural y pre-tratada con NaCl.
3. Evaluar el efecto de los parámetros: pH, relación sólido/líquido (S/L), concentración inicial y tiempo de contacto, en la adsorción de plomo en zeolita pre-tratada.
4. Disminuir la concentración de plomo en agua potable de acuerdo al límite máximo permisible establecido por la NOM-127-SSA-1994.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

II.1 Plomo

El plomo (del latín plumbum) se denomina con el símbolo Pb, es un metal gris-azulado, blando y maleable, con número atómico 82 y masa atómica de 207.19 (g/mol). Actualmente es extraído en más de cuarenta países y los depósitos naturales más conocidos se encuentran en Canadá, EE.UU, México, Perú, Europa, Asia y Australia (Casarett y Klaassen, 2008).

El plomo está presente de manera natural en la corteza terrestre formando una gran variedad de minerales, entre los que se encuentran principalmente la galeana (PbS), la anglesita (PbSO₄) y la cerusita (PbCO₃). Es relativamente resistente al ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico, pero se disuelve con lentitud en ácido nítrico. En la industria los compuestos más importantes del plomo son los óxidos de plomo (PbO) y el tetraetilo de plomo (C₈H₂₀Pb) (Morales y Ruiz, 2008).

El plomo ha sido utilizado en la fabricación de baterías, armas, tuberías, cosméticos, revestimiento de cables, pigmentos de pinturas, esmaltado de cerámica, soldadura de latas e instrumentos de pesca y caza. Alrededor de un 40% del plomo se utiliza en forma metálica, un 25% en aleaciones y 35% en compuestos químicos (ATSDR, 2007).

Los compuestos químicos del plomo pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos, dentro de los inorgánicos están los óxidos de plomo, los cloruros y sulfuros, mientras que en los orgánicos se tiene a los esteratos, acetatos, tetraetilo y tetrametilo de plomo (García et al., 2010).

De acuerdo con el diagrama mostrado en la Figura 1, la química del plomo en medio acuoso depende del pH y potencial redox (Eh), las especies de plomo

solubles son: Pb^{2+} , $\text{PbCO}_3(\text{s})$, $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ y $\text{Pb}(\text{OH})_2$; sin embargo, la cerusita permanece en estado sólido en un rango de pH de 6.2 - 8, convirtiéndose en hidrocerucita en un rango de 8 - 9.7.

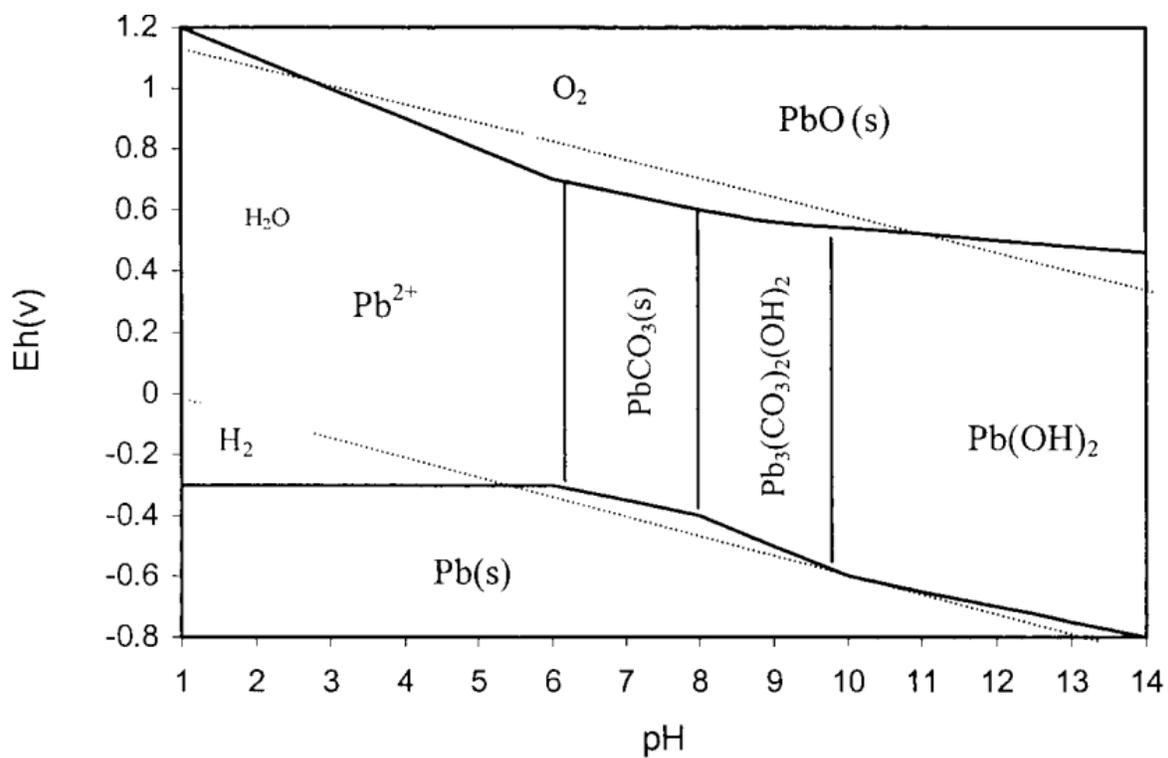


Figura 1. Diagrama Eh-pH para el plomo en agua (Cao et al., 2003).

II.1.1 Fuentes de contaminación

En los últimos años, los niveles de plomo en el medio ambiente se han incrementado, como resultado de las siguientes causas:

Naturales: El plomo es movilizado al medio ambiente por eventos de origen natural, tales como, huracanes, terremotos y erupciones volcánicas. Estas emisiones son pequeñas comparadas con las que tienen su origen en actividades humanas (García et al., 2010).

Antropogénicas: Contaminación ocasionada por actividades humanas, como la minería, metalurgia, actividades artesanales, domesticas e industriales. El 95% del plomo actual depositado en el medio ambiente es de origen antropogénico (Pérez et al., 2011).

II.1.2 Exposición al plomo y efectos en la salud

El plomo es un metal que progresivamente se va acumulando en los tejidos corporales del cuerpo humano, ocasionando daños en el sistema nervioso, reproductivo y cardiovascular; puede ser ingerido por medio de:

- Inhalación (65%).
- Agua (20%).
- Alimentos (15%).

La enfermedad resultante del envenenamiento por plomo se conoce como plumbosis o saturnismo, los síntomas varían de acuerdo a la concentración acumulada y se producen efectos visibles cuando esta es excesiva, tales como: caída del cabello, lesiones en la piel, formación de placa negra en la encía de los dientes y muerte; algunos de los síntomas presentados durante el envenenamiento son los siguientes: dolor de cabeza, debilidad, mareos, vomito, convulsiones, dolor abdominal (Castro, 1992).

II.1.3 Contaminación del agua por plomo

De acuerdo con Trgo et al. (2006) el plomo es un metal altamente tóxico aun en cantidades traza, su presencia en el agua ha llegado a afectar gravemente a la salud humana en diversas poblaciones alrededor del mundo.

El caso más grave de intoxicación por plomo se presentó en el año 2010 en Zamfara, Nigeria, más de 18,000 personas (OMS, 2010; MSF, 2013) resultaron envenenadas al extraer oro de una mina ilegal que además contenía altas concentraciones de plomo. En la misma región, por acción de las lluvias se contaminaron aguas de ríos y estanques cercanos a la mina, este suceso afectó a alrededor de 43 aldeas en donde más de 200 niños fallecieron después de jugar en aguas contaminadas del río, la OMS reportó que la concentración sanguínea de plomo en los niños afectados era de 119 μ /dl y la concentración de plomo en agua aún no ha sido reportada.

En el 2006, Ayala et al. realizaron una investigación donde muestrearon diferentes pozos de Navojoa, Sonora con el objetivo de evaluar la calidad del agua comparando las concentraciones de metales pesados disueltos con las establecidas en la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994. Las muestras fueron analizadas por el método de espectrofotometría de absorción atómica y se encontró que el 95% de ellas contenían plomo en cantidades que sobrepasaban hasta 23 veces el límite máximo permisible declarado por la norma, esto demuestra que algunas localidades de Sonora pueden estar expuestas al consumo de agua contaminada con plomo.

II.1.4 Control en la calidad del agua

La OMS (Organización Mundial de la Salud) en las Guías para la Calidad del Agua Potable publicadas en el año 2011 ha establecido que la concentración máxima permisible de plomo en agua para consumo humano no debe exceder de 0.01 mg/L, el cual no ha sido adoptado en algunos países del continente

americano. En la Tabla I, se muestran de los niveles guía establecidos en países de América para la máxima concentración de plomo disuelto en agua potable.

Tabla I. Límites máximos permisibles de plomo en diferentes países (Trueque, 2012).

País	Origen	[Pb] (mg/L)
<u>México</u>	NOM-127-SSA1-1994	0.01
EE.UU	LCR-1991	0.015
Colombia	DEC 475/98	0.01
Chile	NCH 409/1 (1984)	0.05
Argentina	CAA-1994	0.05
Perú	DIGESA-1999	0.05
Brasil	PORTARIA 36 GM/90	0.05

II.2 Métodos de remoción de plomo

Con el fin de disminuir la contaminación en el agua, actualmente se buscan métodos de remoción que sean factibles económicamente y amigables con el medio ambiente.

En la Tabla II se muestran los resultados de algunos métodos utilizados en diferentes investigaciones relacionadas con la remoción de plomo en agua, así como las ventajas y desventajas que representa el trabajar con cada uno de ellos.

Tabla II. Métodos de remoción de metales pesados (Altamirano, 2015).

Método	Ventajas	Desventajas	Remoción (%)	Referencia
Precipitación química (en forma de sulfuros)	<ul style="list-style-type: none"> -Reactividad alta de los sulfuros con iones metálicos. -Fácil procesamiento de los lodos del proceso. 	<ul style="list-style-type: none"> -Los iones de metales pesados y precipitantes de sulfuro, pueden dar lugar a humos tóxicos de H₂S en condiciones acidas. -No se recupera el metal. 	99.8	Özverdi y Erdem (2006)
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> - Reacción reversible, puede realizarse por lotes o columnas. -Se producen bajos volúmenes de lodos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Porcentaje de remoción depende de la concentración del metal (no debe ser muy alto). -Costo de inversión y operación elevado. 	55	Inglezakis et al., (2007)
Ósmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> -Ahorro de materiales químicos. -No se requiere un gran volumen de productos químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> -Es utilizado por su aplicación en aguas negras residuales. -Altas presiones 	100	Dialynas y Diamadopoulos (2009)
Nano filtración	<ul style="list-style-type: none"> -Consumo bajo de energía. -Eficiencia de remoción en los contaminantes. 	<ul style="list-style-type: none"> -Costo de operación. 	98.5	Gherasim et al., (2013)
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> -Fácil regeneración del adsorbente. -Efectivo a bajas concentraciones de metal. -Fija el metal en presencia de otros cationes. -Recuperación de los metales en el adsorbente. 	<ul style="list-style-type: none"> -La capacidad de adsorción depende del pH. 	90	Altamirano (2015)

De los métodos presentados en la Tabla II, se observa que el proceso de adsorción presenta mayores ventajas, ya que se puede recuperar tanto el metal como el adsorbente generándose menor cantidad de agentes contaminantes, esto favorece a políticas medioambientales y se otorga la posibilidad de reutilizar los residuos obtenidos durante el proceso.

II.3 Adsorción

Se conoce como adsorción al proceso de adhesión de los componentes (átomos, moléculas) de una fase fluida hacia la superficie de un sólido adsorbente (Treybal, 2005). La sustancia adsorbida es llamada adsorbato y el término adsorbente se refiere al sólido que retiene al soluto en su superficie por la acción de fuerzas físicas (Foust et al., 1987).

La mayoría de los adsorbentes se caracterizan por ser materiales altamente porosos, por lo tanto, la adsorción tiene lugar en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La separación se produce debido a que las diferencias de peso molecular dan lugar a que algunas moléculas se adhieran más fuertemente que otras, en muchos casos el componente que se adsorbe (adsorbato) se fija tan fuertemente que permite una separación completa de dicho componente desde un fluido, sin apenas adsorción de otros componentes. El adsorbente puede regenerarse con el fin de obtener el adsorbato en forma concentrada o pura (McCabe et al., 1991).

Como se muestra en la Figura 2, el proceso de adsorción implica una acumulación de las moléculas del soluto en la interfase del sólido, esta acumulación por unidad de área es pequeña, por lo tanto, se prefieren sólidos capaces de proporcionar altas áreas específicas (Perry, 2001).

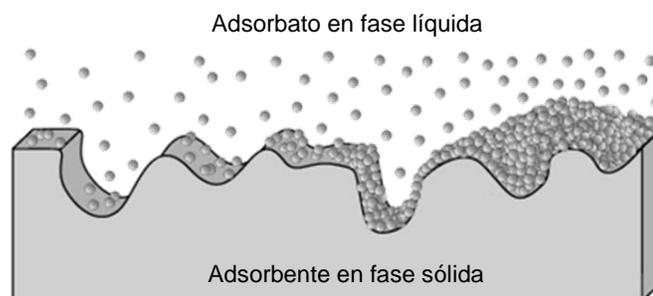


Figura 2. Adsorción del adsorbato en la superficie del adsorbente (García, 2010).

II.3.1 Tipos de adsorción

Existen dos tipos de adsorción (Treybal, 2005; Perry, 2001):

- a) Adsorción química: Cuando el adsorbato sufre una transformación para dar lugar a una especie distinta, el fenómeno se conoce como adsorción química o quimisorción. La energía de adsorción es elevada por lo que ocurre a temperaturas altas (200 °C aproximadamente), el adsorbato forma enlaces químicos fuertes localizados en los centros activos del adsorbente.

- b) Adsorción física: A temperaturas ordinarias (cercanas a la ambiental) el adsorbato y adsorbente interactúan por medio de fuerzas de Van der Waals, en vez de formarse un nuevo enlace químico el adsorbato se adhiere a la superficie del sólido de forma superficial, conservando su naturaleza química; esto genera una unión débil, permitiendo regenerar el adsorbente con mayor facilidad.

II.3.2 Isotermas de adsorción

La capacidad máxima de adsorción de los materiales adsorbentes puede ser determinada mediante el análisis de datos de equilibrio utilizando isotermas. La isoterma es un modelo matemático que expresa la relación existente en el equilibrio, entre la concentración del adsorbato en la fase líquida y la adsorbida en la superficie del adsorbente (Pandey et al., 2015).

En la actualidad se presentan diferentes tipos de isotermas de adsorción, entre los modelos o ecuaciones más utilizadas se encuentran las isotermas de Langmuir y Freundlich (Cortés, 2007).

II.3.2.1 Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir es ampliamente utilizada en los procesos de adsorción, este modelo sugiere que el adsorbente tiene una capacidad de adsorción finita, por lo tanto, tiende a la formación de una monocapa de saturación, asimismo describe la adsorción de moléculas sobre superficies con estructura homogénea (Vilchis, 2013).

El modelo de Langmuir puede expresarse de la siguiente forma (Langmuir, 1916):

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{Ec. (1)}$$

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \text{ mg/g} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde q_e es una unidad de masa del adsorbato entre la masa del adsorbente en el equilibrio (mg/g), q_{\max} y b son constantes de Langmuir, relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y energía de adsorción, respectivamente. C_0 y C_e son la concentración inicial y en el equilibrio, respectivamente (mg/L), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa de adsorbente utilizado (g).

La ecuación (1) en forma lineal tiene la siguiente forma:

$$q_e = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b q_{\max}} \frac{1}{C_e} \quad \text{Ec. (3)}$$

La ecuación (3) se utiliza para analizar los datos en el equilibrio trazando $1/q_e$ contra $1/C_e$, obteniendo una línea recta si los datos se ajustan a la isoterma de Langmuir.

II.3.2.2 Modelo de Freundlich

En el modelo de Freundlich la saturación del adsorbato en el adsorbente no es finita, lo que indica una cobertura de la superficie en capas múltiples (Vilchis, 2013).

La ecuación para la isoterma de Freundlich puede expresarse de la siguiente forma (Freundlich, 1907):

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde K es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción y $1/n$ es la intensidad de adsorción. C_e y q_e son iguales a las descritas anteriormente. La forma lineal del modelo de Freundlich que corresponde a la ecuación (5), expresada en forma logarítmica es:

$$\log(q_e) = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Ec. (5)}$$

Graficando $\log(q_e)$ contra $\log(C_e)$ se obtiene una línea recta cuando esta se ajusta a una isoterma de Freundlich.

II.3.3 Materiales adsorbentes

De acuerdo con Altamirano et al. (2015), un buen material adsorbente debe cumplir con los siguientes requerimientos:

- Eliminación eficiente del agente contaminante.
- Alta capacidad y velocidad de adsorción.
- Alta área superficial.
- Resistencia física.
- Capacidad de regeneración.
- Bajo costo.

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes pueden ser de origen natural o sintético, algunos de los más utilizados en la remoción de metales pesados son: carbón activado, óxidos metálicos, carbonatos, hidroxiapatitas, arcillas, fosfatos calcinados y zeolitas (Vilchis et al., 2013), siendo estas últimas de gran interés en la presente investigación, ya que diversos estudios han demostrado la selectividad que presentan hacia cationes metálicos como el plomo.

II.4 Zeolitas naturales

El nombre de este grupo de minerales se deriva del griego “zein” y “lithos” que significa piedra que hierve (Mendoza, 2014). El término “zeolita” fue acuñado en 1756 por el mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, quien observó que, al calentar el material, éste produjo grandes cantidades de vapor de agua (Petranovskii y Hernández, 2010).

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados que pueden ser de origen natural o sintético, las zeolitas naturales se formaron como resultado de las erupciones volcánicas mediante reacciones hidrotérmicas de rocas de silicio (Smart y Moore 1995) ; se componen de estructuras tetraédricas tridimensionales de

AlO_4 y SiO_4 , estas se interconectan por compartición de oxígenos formando canales y cavidades bien definidos conteniendo moléculas de agua, cationes álcali (sodio, potasio, litio, y cesio) y cationes alcalino térreos (calcio, estroncio, bario y magnesio) (Tschernich,1992).

Al deshidratarse, las zeolitas se convierten en adsorbentes microporosos que cuentan con la característica distintiva de actuar como tamices moleculares reteniendo a las moléculas más grandes en el exterior (Hernández et al., 2005), esto les permite ser utilizadas en procesos de separación y purificación (Jiménez et al., 2004).

De acuerdo con Breck (1974), las zeolitas presentan las siguientes propiedades:

- Alto grado de hidratación.
- Baja densidad y gran volumen de vacíos cuando son deshidratadas.
- La estabilidad de su estructura cristalina al ser deshidratada.
- Intercambio catiónico.
- Canales moleculares uniformes.
- Adsorbentes.
- Catalíticas.

Desde el punto de vista ambiental, para la eliminación de sustancias tóxicas, la mayoría de los autores coinciden en la superioridad de las zeolitas naturales atendiendo a (Jiménez et al., 2004):

- a) Bajo costo de extracción y acondicionamiento para la adsorción
- b) Disponibilidad en grandes volúmenes
- c) Excelente estabilidad en su estructura química.

Hasta la fecha se han caracterizado aproximadamente 40 estructuras de zeolitas naturales y se han desarrollado más de 130 estructuras sintéticas

(Smart y Moore, 1995). Las zeolitas naturales más importantes son la analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, ferrierita, heulandita, laumontita, modernita y filipsita (Leyva et al., 2001).

En México existen una gran cantidad de yacimientos de zeolitas, como se muestra en la Tabla III, los principales depósitos están constituidos principalmente de zeolitas tipo modernita, erionita, chabazita y clinoptilolita; la chabazita es una de las primeras zeolitas en ser ampliamente estudiada por sus aplicaciones industriales y tecnológicas, y principalmente por su capacidad de remover, en soluciones acuosas, cationes metálicos como el plomo (Pansini et al., 1991).

Tabla III. Yacimientos de zeolitas naturales en México (Petranovskii y Hernández, 2010).

Estado	Yacimiento	Tipo de Zeolita	Estructura
	Agua Prieta, Depósito El Álamo	Erioinita	$(Ca, Mg, Na, K)_{4.5} (Al, Si_{27}O_{72}) 27H_2O$
	Ures, Depósito San Pedro	Clinoptilolita, Heulandita	$Na_6 (Al_6Si_{30}O_{72}) 24H_2O$ $Ca_4 (Al_8Si_{28}O_{72}) 24H_2O$
	Divisaderos, Depósito La Palma	<u>Chabazita</u>	<u>Ca₂ (Al₄Si₈O₂₄) 13H₂O</u>
	S.M. Horcasitas, Depósito S. J. de Gracia	Clinoptilolita	$Na_6 (Al_6Si_{30}O_{72}) 24H_2O$
	Rayon, Depósito Cerro Colorado	Clinoptilolita	$Na_6 (Al_6Si_{30}O_{72}) 24H_2O$
	Rayón, Depósito El Cajón	Clinoptilolita, Heulandita	$Na_6 (Al_6Si_{30}O_{72}) 24H_2O$ $Ca_4 (Al_8Si_{28}O_{72}) 24H_2O$
	Chinantla	Clinoptilolita	$Na_6 (Al_6Si_{30}O_{72}) 24H_2O$
	Atzinco	Clinoptilolita	$Na_6 (Al_6Si_{30}O_{72}) 24H_2O$
	Tetela	Clinoptilolita	$Na_6 (Al_6Si_{30}O_{72}) 24H_2O$
	El Viejo	Mordenita	$Na_8 (Al_8Si_{40}O_{96}) 24H_2O$
	Tumbiscatio/Apo	Mordenita	$Na_8 (Al_8Si_{40}O_{96}) 24H_2O$
	Villa de Reyes	Clinoptilolita	$Na_6 (Al_6Si_{30}O_{72}) 24H_2O$
	Escalerillas	Clinoptilolita	$Na_6 (Al_6Si_{30}O_{72}) 24H_2O$

Mejía et al. (2013) realizaron un estudio de adsorción de arsénico utilizando una zeolita natural del tipo chabazita pre-tratada con óxido de magnesio, la cual fue obtenida del depósito “La Palma” en Divisaderos, Sonora. En las pruebas experimentales se alcanzaron porcentajes de remoción superiores al 90%, esto demuestra la gran capacidad de adsorción que tiene este tipo de zeolita al remover un elemento altamente tóxico.

II.5 Adsorción de plomo con zeolitas

La remoción de plomo utilizando diferentes tipos de zeolitas es un tema que ha sido tratado en diversas investigaciones a nivel nacional e internacional. Gracias a su gran capacidad de adsorción; algunos de los estudios realizados en los últimos años se mencionan a continuación.

En la India, Panhekar (2015), sintetizó zeolita a partir de las cenizas volantes de carbón provenientes de una central térmica; con el objetivo de medir la eficiencia del material sintetizado, realizó experimentos de adsorción de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) en solución acuosa, cuyos resultados reportaron que para 0.2 gramos de zeolita y 5 horas de contacto se logra alcanzar un porcentaje de remoción del 94.28%.

En otra investigación desarrollada en la India por Pandey et al. (2015), se estudió la capacidad de remoción de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) en una zeolita de origen sintético (NaX) tratada con cloruro de sodio (NaCl). Con la finalidad de determinar las condiciones óptimas de adsorción se variaron los siguientes parámetros: pH, tiempo de contacto, concentración inicial y cantidad de adsorbente; el mejor resultado, con remoción de 80% se obtuvo en un tiempo de contacto de 50 minutos a un pH de 7, demostrando que la zeolita es un buen adsorbente de Pb en soluciones acuosas.

En Japón, durante el año 2014 se realizaron experimentos con diferentes tipos de zeolitas para observar el efecto del pH en el proceso de adsorción de plomo.

Se utilizaron soluciones acuosas de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) a diferentes concentraciones, variándose el pH en un rango de 3 a 5. La adsorción de plomo fue mayor en el pH más alto, obteniéndose porcentajes de remoción del 100% cuando el plomo se encontraba a bajas concentraciones, una característica difícilmente alcanzable para la mayoría de los adsorbentes (Kabwadza-Corner et al., 2014).

En el año 2006, en Turquía se desarrolló una metodología de pre-tratamiento con cloruro de sodio (NaCl) para la zeolita natural tipo clinoptilolita, con el objetivo de remover la mayor concentración de plomo en soluciones acuosas. Los resultados obtenidos con la zeolita pre-tratada fueron comparados con zeolita natural, obteniendo capacidades máximas de remoción de 122.400 mg/g y 80.933 mg/g respectivamente; con ello se demostró la gran capacidad de adsorción que presenta la zeolita al ser pre-tratada con cloruro de sodio (Günay et al., 2006).

En el 2009, el Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México evaluó el efecto de la temperatura en la remoción de diferentes metales pesados (incluyendo al plomo) utilizando una zeolita natural tipo clinoptilolita acondicionada con cloruro de sodio (NaCl). Se observó que la temperatura no tiene un efecto significativo en el catión plomo, ya que se obtuvieron porcentajes de remoción del 99% a temperatura ambiente (25°C) y controlada (35°C); también se demostró la selectividad de la zeolita hacia el plomo, al presentarse una eficiencia de remoción del 99% en soluciones que contienen concentraciones importantes de otros metales, como hierro y cadmio (Pavón et al., 2009).

En Hermosillo, Sonora, México, en el año 2013 se llevó a cabo un estudio sobre la incorporación y retención de plomo en una zeolita natural tipo chabazita; para la experimentación se utilizaron soluciones de acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$) y la zeolita fue pre-tratada con cloruro de amonio (NH_4Cl),

los resultados obtenidos mostraron que el porcentaje de plomo retenido en la zeolita activada es del 90.6 % (Mendoza et al., 2014).

En base a los estudios presentados anteriormente, es posible afirmar que las zeolitas actúan como buenos adsorbentes en los procesos de remoción de plomo; sin embargo, de acuerdo a las investigaciones realizadas por Günay et al. (2006), Mejía et al. (2013), Mendoza et al. (2014), Pandey et al. (2015) y Pavón et al. (2014), la capacidad de adsorción de las zeolitas puede ser mejorada aplicando un pre-tratamiento. El más utilizado en la remoción de plomo en agua fue el hecho con cloruro de sodio (NaCl), presentando porcentajes de superiores al 90%, es por ello que en la presente investigación se pretende evaluar la efectividad del pre-tratamiento antes mencionado, considerando los parámetros propuestos por Mejía et al. (2013), para el estudio de la remoción de arsénico con zeolita natural tipo chabazita.

CAPITULO III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

III.1 Plan experimental

En la Figura 3, se presenta un diagrama de bloques donde se muestran los pasos desarrollados durante la investigación.

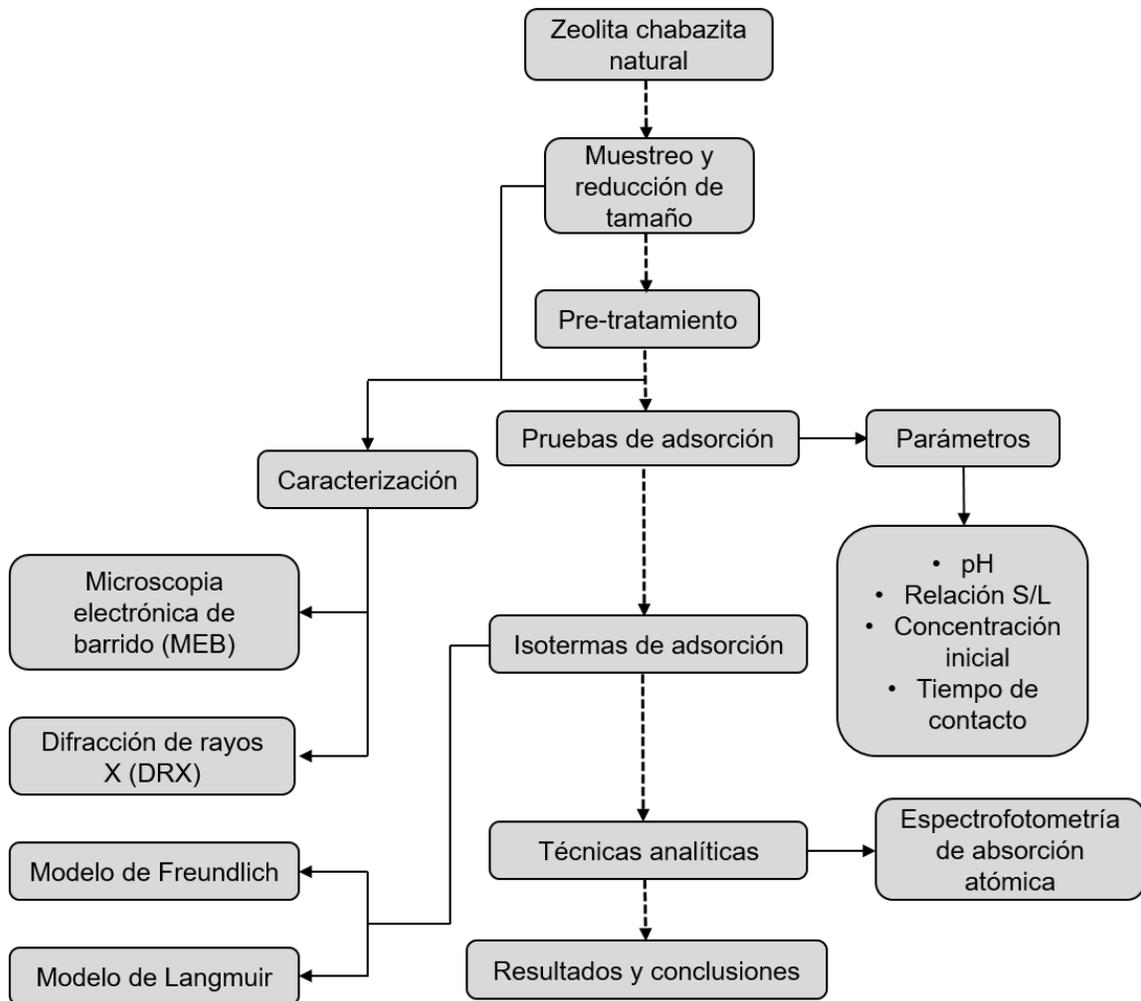


Figura 3. Plan experimental para el análisis del proceso de adsorción.

III.2 Materiales y métodos

Los productos químicos utilizados en la presente investigación fueron de grado reactivo marca J. T. Barker; las soluciones de plomo se prepararon con agua desionizada y un estándar de plomo a una concentración de 1000 mg/L, con una matriz de ácido nítrico 2-5%.

El adsorbente (zeolita chabazita) fue obtenido mediante un muestreo del depósito “La Palma” en Divisaderos, Sonora. Las muestras de zeolita chabazita se redujeron de tamaño con una quebradora de quijada marca Leland Faraday de 170 X 135 mm, 5 HP y una quebradora de cono de cabeza corta, marca Generald Electric de 222 mm, de 1 HP. El producto se tamizó para pasar por la malla #40 (0.424 mm) y retenerse en la malla #60 (0.24 mm) en una cribadora rotatoria portátil Rx-24.

III.2.1 Pre-tratamiento con cloruro de sodio (NaCl)

Siguiendo la metodología de pre-pretratamiento desarrollada por Günay et al. (2007) para una zeolita natural, se preparó 1L de solución de cloruro de sodio (NaCl) 2M. Por cada 100 ml de solución se agregaron 10 g de zeolita tipo chabazita tamizada en malla #40 (0.424 mm), la mezcla fue agitada de forma magnética en un vaso de precipitado por un periodo de 20 hr a temperatura ambiente; posteriormente se filtró en matraces de 250 ml utilizando papel Whatman #42. La zeolita ya pre-tratada se lavó dos veces con agua destilada para eliminar el exceso de cloruro. Finalmente, la zeolita fue retirada de los filtros y se secó en un horno marca Felisa modelo FE-340 a 100 °C durante 8 hr para después ser pulverizada con un mortero, como se observa en el diagrama de la Figura 4.

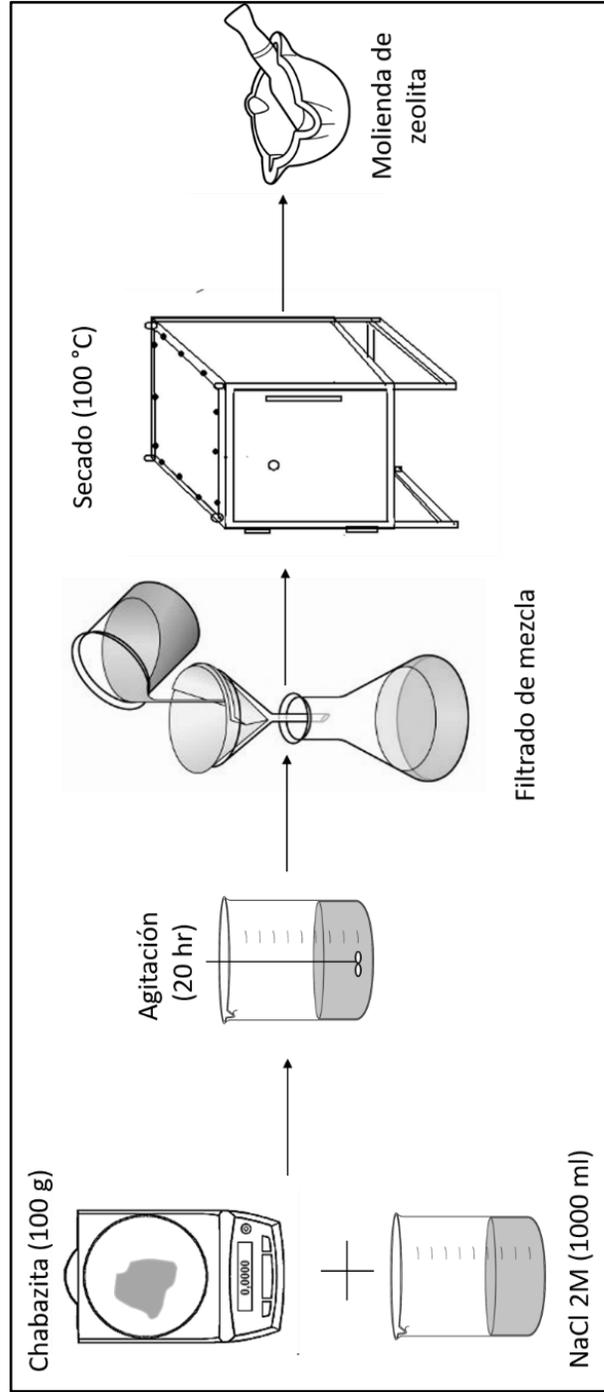


Figura 4. Pre-tratamiento con NaCl para la zeolita chabazita natural.

III.2.2 Caracterización de la zeolita (chabazita) natural y pre-tratada con NaCl

Con el fin de conocer y/o determinar la composición estructural y morfológica de la zeolita chabazita antes y después del pre-tratamiento con NaCl, los materiales se estudiaron por dos diferentes técnicas: microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

III.2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Es una técnica que permite estudiar la superficie de los sólidos con mayor resolución y profundidad (Cullity, 1978). Su funcionamiento se basa en un haz de electrones que barre la superficie de la muestra y genera una imagen punto a punto de ella, proporcionando información directa de las estructuras (Vilchis et al., 2013). En el presente estudio las imágenes MEB de la zeolita chabazita fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido HITACHI, modelo TM3030Plus.

III.2.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Con este método es posible identificar las fases cristalinas y estructurales del compuesto. Se basa en la desaceleración rápida de electrones muy energéticos al chocar con un blanco metálico, este choque produce un espectro continuo de rayos-X, donde se encuentran las líneas características de cada material (Perry, 2001). En el presente estudio el análisis de rayos-X se realizó con un Difractómetro de rayos-X (D8- ADVANCE).

III.2.3 Pruebas de adsorción

Se pusieron en contacto 50 ml de solución de plomo a diferentes concentraciones (2, 5 y 10 mg/L) con zeolita (chabazita) natural (ZN) y pre-tratada (ZP) durante tiempos de 5, 15 y 30 min. Se varió el contenido en peso de zeolita en cantidades de 2, 5 y 10 g respectivamente, ajustando a pH 4, 7 y 9 mediante el uso de soluciones de HNO₃ y NaOH 1M. Cada corrida fue realizada con agitación magnética a 200 rpm en vasos de precipitado de 400 ml y filtrada con papel Whatman #42 en matraces de 250 ml; las pruebas experimentales se realizaron a temperatura ambiente. Las muestras obtenidas se guardaron en recipientes de plástico de 60 ml y fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica utilizando un equipo Perkin Elmer Aanalyst 400. En la Tabla IV se muestran los parámetros utilizados en las pruebas de adsorción, los cuales se seleccionaron de acuerdo con un estudio previo realizado por Mejía et al., (2013) para este tipo de zeolita natural (chabazita).

Tabla IV. Parámetros utilizados en el proceso de adsorción.

[Pb] (mg/L)	Tiempo (min)	Relación S/L (g/L)	pH
2	5	40	4
5	15	100	7
10	30	200	9

En la Figura 5, se observa el esquema de los pasos del procedimiento experimental realizado para el proceso de adsorción, desde el pre-tratamiento con NaCl de la zeolita chabazita natural (ZN); hasta el análisis de las muestras de agua obtenida después del contacto con zeolita chabazita pre-tratada (ZP).

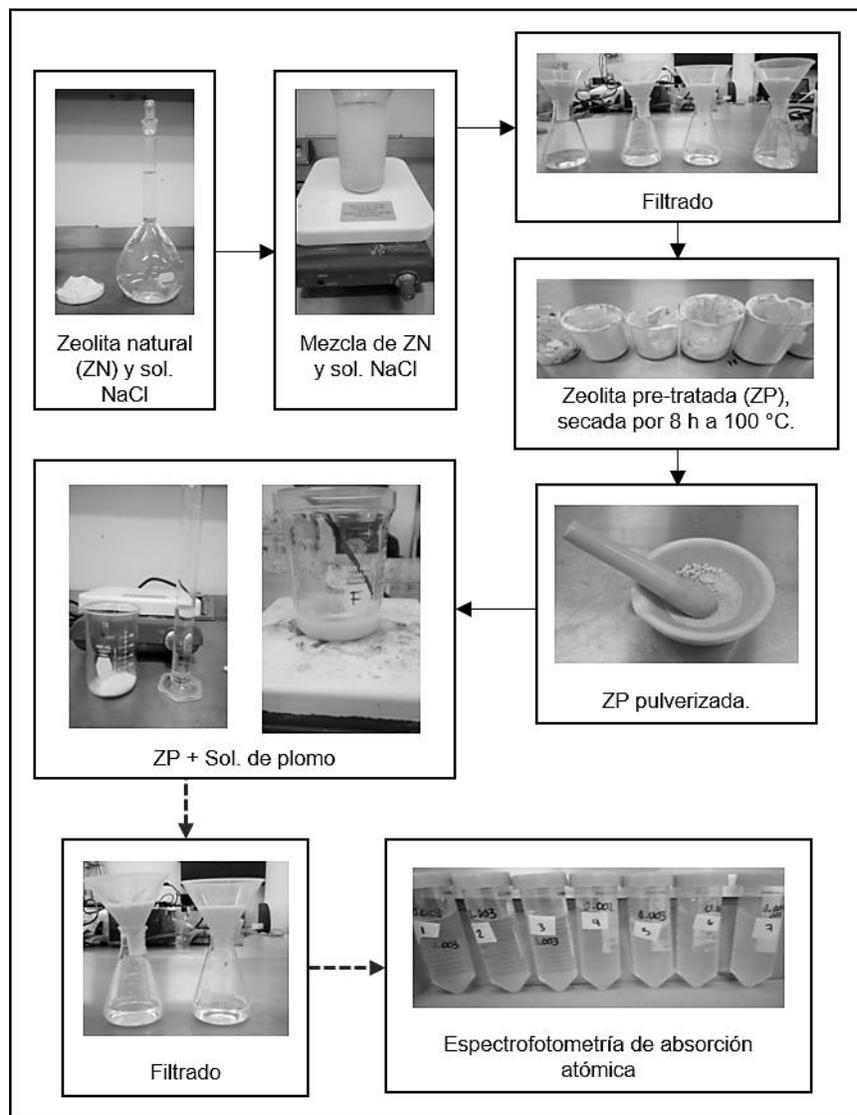


Figura 5. Procedimiento experimental en la adsorción de plomo con zeolita pre-tratada (ZP).

III.2.4 Isotermas de adsorción

El estudio de las isotermas de adsorción se llevó a cabo a diferentes concentraciones iniciales de plomo: 2, 5, 10, 20 y 50 mg/L. Se utilizaron 2 g de zeolita chabazita pre-tratada (ZP) y 50 ml de solución de plomo, a un pH= 7, para un tiempo de contacto de 24 hr, a temperatura ambiente (25 °C aproximadamente).

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Caracterización de la zeolita (chabazita) natural y pre-tratada con NaCl

IV.1.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Una imagen MEB proporciona información sobre la estructura, forma y distribución de los tamaños del cristal del material, así como la presencia de componentes amorfos (Hunter, 1981).

El estudio de la zeolita (chabazita) natural y pre-tratada realizado mediante un Microscopio Electrónico de Barrido, permitió observar detalles superficiales de las partículas del material y su morfología.

En la Figura 6, se observa la zeolita chabazita natural a una escala de 100 μm , presentando una superficie porosa e irregular con variación de tamaño en sus diferentes cavidades. De acuerdo con Mejía et al. (2013), la variación de tamaños de partícula puede ser acentuada debido a diferentes impurezas presentes en la estructura de la zeolita.

Por otra parte, la Figura 7 muestra la imagen MEB (tomada a una escala de 50 μm) de la zeolita chabazita pre-tratada con cloruro de sodio (NaCl), en donde es posible observar una aglomeración que ocupa los espacios vacíos (poros) de la zeolita chabazita, así como la formación de los cristales de NaCl en su estructura, por lo que se asume que el cambio en la superficie de la zeolita se debe al pre-tratamiento aplicado con NaCl.

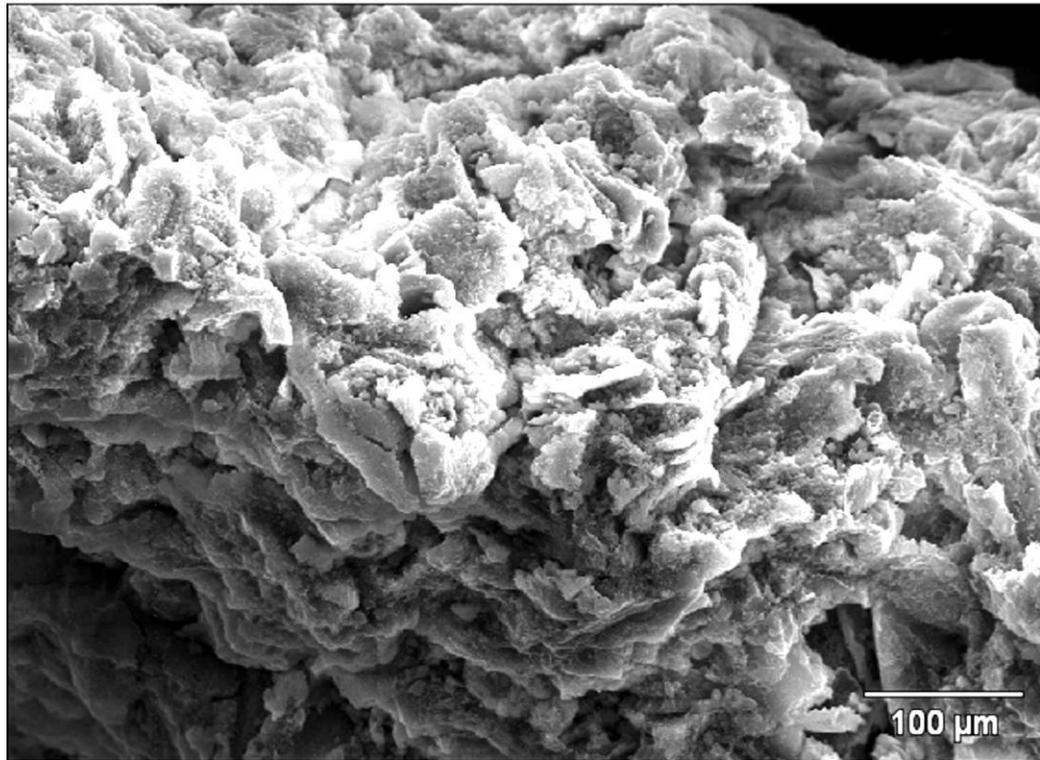


Figura 6. Micrografía electrónica de barrido (MEB) para la zeolita chabazita natural (ZN).

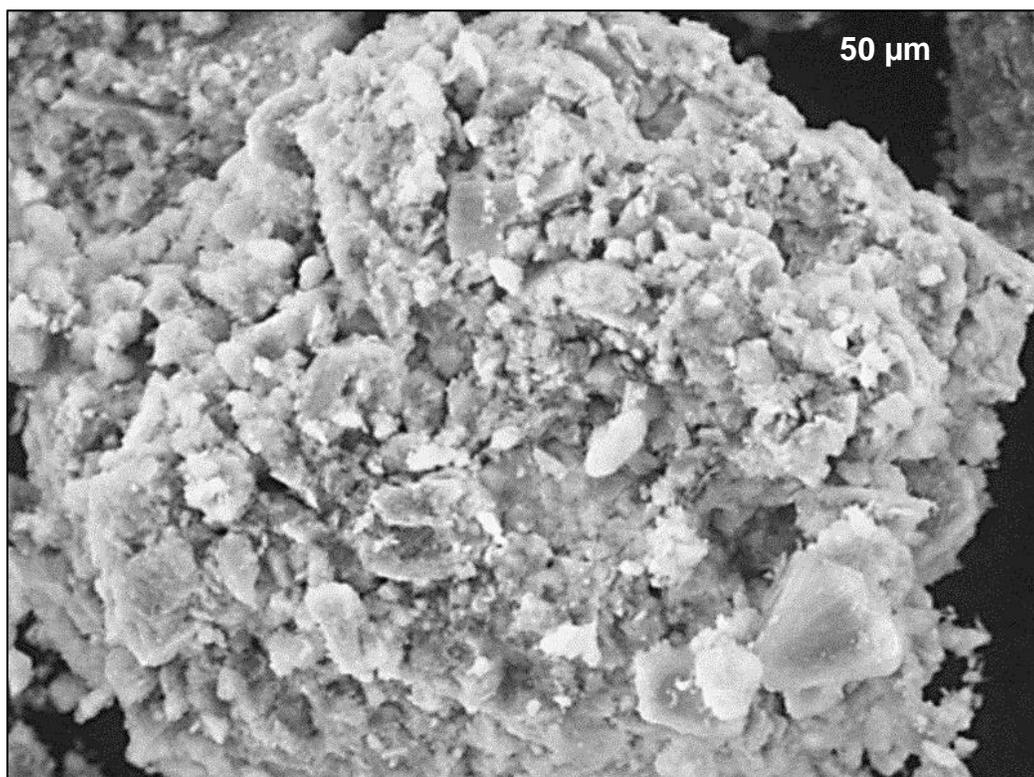


Figura 7. Micrografía electrónica de barrido (MEB) para la zeolita chabazita pre-tratada con NaCl (ZP).

IV.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos-X obtenidos de las muestras zeolíticas ZN y ZP se encuentran ilustrados en las Figuras 8 y 9, respectivamente. Al comparar ambos patrones, se observan picos de difracción de estructura similar; sin embargo, es posible contemplar un incremento en la altura de los picos del material pre-tratado con NaCl (Figura 9). En ambas Figuras (8 y 9) también es posible observar los tres principales picos de difracción que corresponden al O, Si y Al; de acuerdo con información proporcionada en el análisis realizado por Mejía et al. (2013).

En la Figura 8, se presenta el difractograma de la zeolita natural (ZN), en donde se indica la presencia de chabazita cálcica como componente principal (48.28%), cuya fórmula es $Al_{3.6}Ca_{1.76}H_{19.74}O_{33.87}Si_{8.4}$; en menor cantidad se encuentra la heulandita con fórmula $Al_{0.33}H_{28.74}Na_{0.39}O_{25.14}Si_9$ (37.94%), el resto del material (13.78%) se conforma de impurezas. Los resultados anteriores concuerdan con los reportados por Mejía et al. (2013).

El análisis de difracción de rayos-X de la zeolita chabazita pre-tratada con NaCl (ZP) está representado en la Figura 9. Como puede observarse en la imagen, los picos de difracción son similares a los de ZN (Figura 8) y no existe una diferencia muy significativa entre ellos, por lo tanto, la zeolita chabazita conserva sus propiedades y estructura cristalina después del pre-tratamiento; no obstante, hay cambios en su fórmula química, en donde se observa el incremento de algunos elementos y la presencia de potasio ($Al_{3.48}Ca_{1.2}H_{70}K_{0.78}O_{35.16}Si_{8.52}$), el sodio añadido durante el pre-tratamiento se incorpora a la estructura de la heulandita ($Al_{4.446}H_{10.96}Na_{3.6}O_{48.96}Si_{13.554}$).

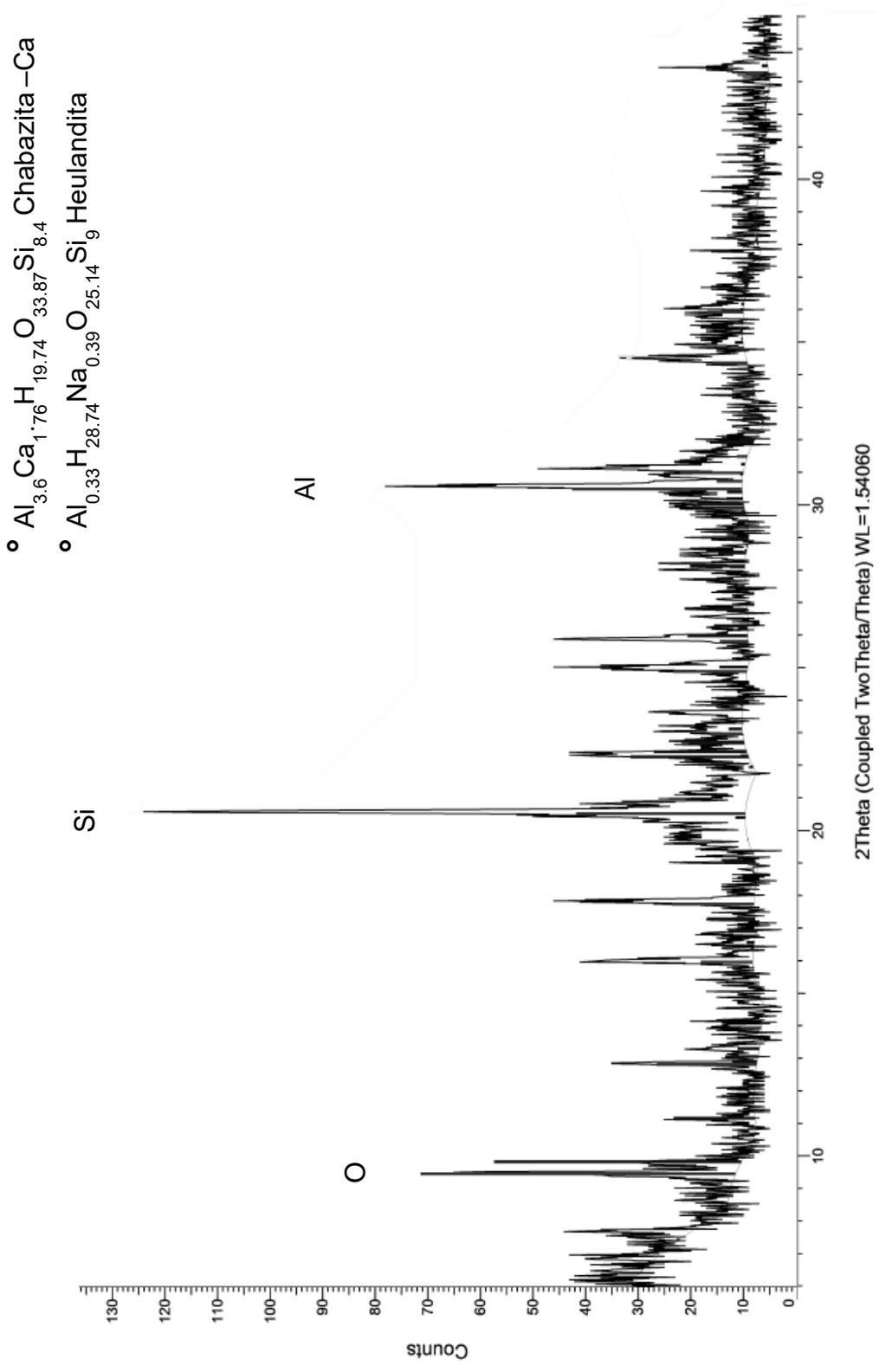


Figura 8. Difracción de rayos-X de la zeolita chabazita natural (ZN).

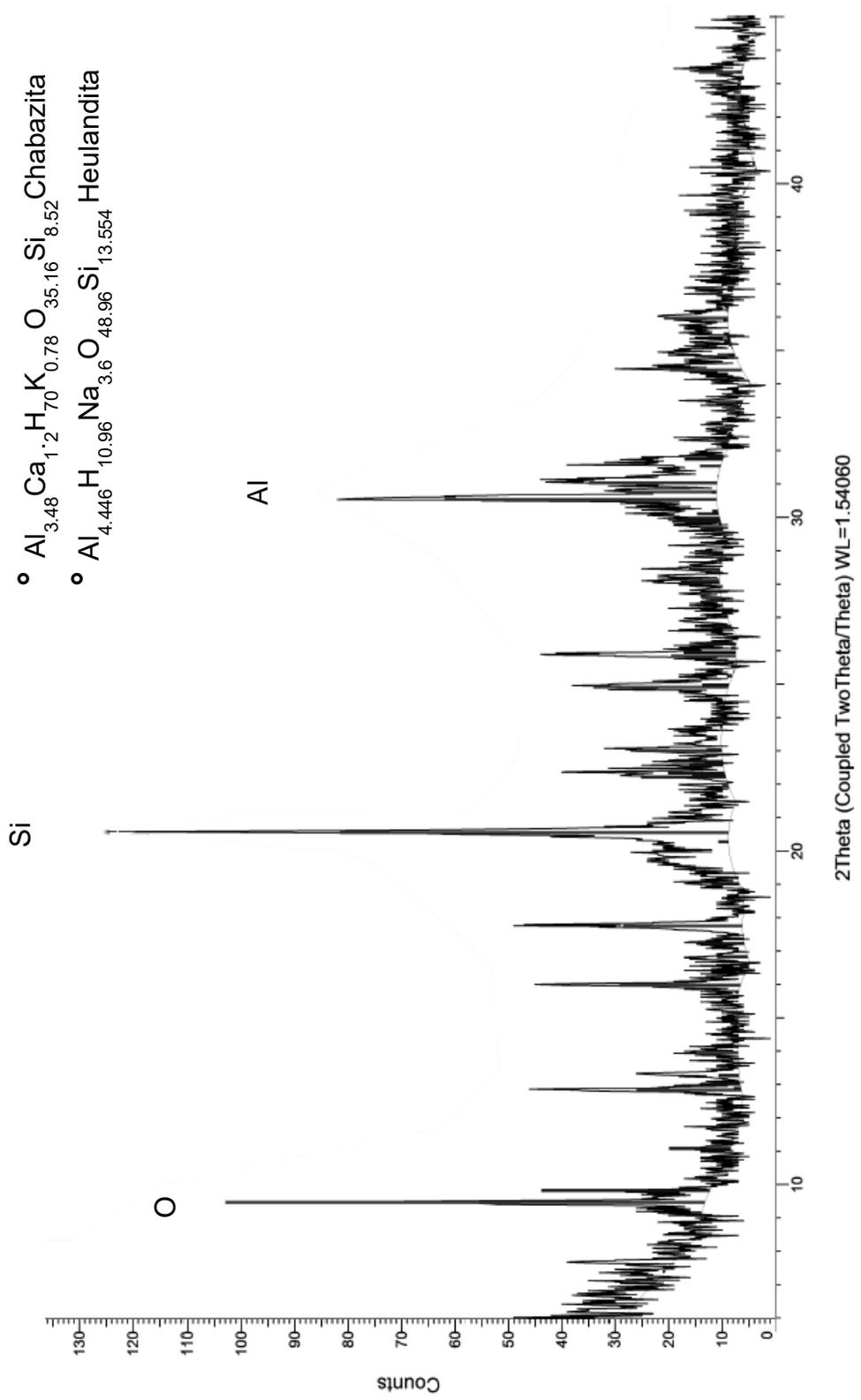


Figura 9. Difracción de rayos-X de la zeolita chabazita pre-tratada (ZP).

IV.2 Adsorción de plomo

IV.2.1 Adsorción de plomo en zeolita natural y pre-tratada

En la Figura 10, se muestra que en ambas zeolitas (chabazita natural y pre-tratada) se alcanzan porcentajes de remoción de plomo superiores al 95%; sin embargo, la zeolita chabazita pre-tratada (ZP) sobresale obteniendo un porcentaje de remoción del 99% a los 5 min de adsorción, lo cual es posible que se deba a la incorporación de NaCl en su estructura, ya que éste aumenta la capacidad de adsorción de la zeolita chabazita.

También, en la Figura 10 se observa una cinética de adsorción muy rápida, ya que después de cinco minutos de contacto no existen cambios en ZP, mientras que el de ZN es mínimo, finalizando con porcentajes de remoción del 99% y 95.95% respectivamente, por lo tanto, el parámetro tiempo no tiene un efecto muy significativo en el proceso de adsorción.

Pandey et al. (2015) realizaron estudios de adsorción de plomo pre-tratando una zeolita sintética Na-X con NaCl, en donde el máximo porcentaje de remoción se obtuvo a los 50 minutos de contacto con 80% de plomo adsorbido, lo cual resalta la capacidad de adsorción de la zeolita chabazita pre-tratada (ZP) al lograr un porcentaje de remoción más alto en menor tiempo.

Por otro lado, Mejía et al. (2013) compararon la capacidad de remoción de arsénico que existe entre una zeolita chabazita natural y pre-tratada con MgO, obtenido los mejores porcentajes de remoción (más del 90%) en la zeolita pre-tratada. Lo anterior concuerda con la presente investigación, al obtenerse un porcentaje de remoción de plomo superior a ZN utilizando a ZP.

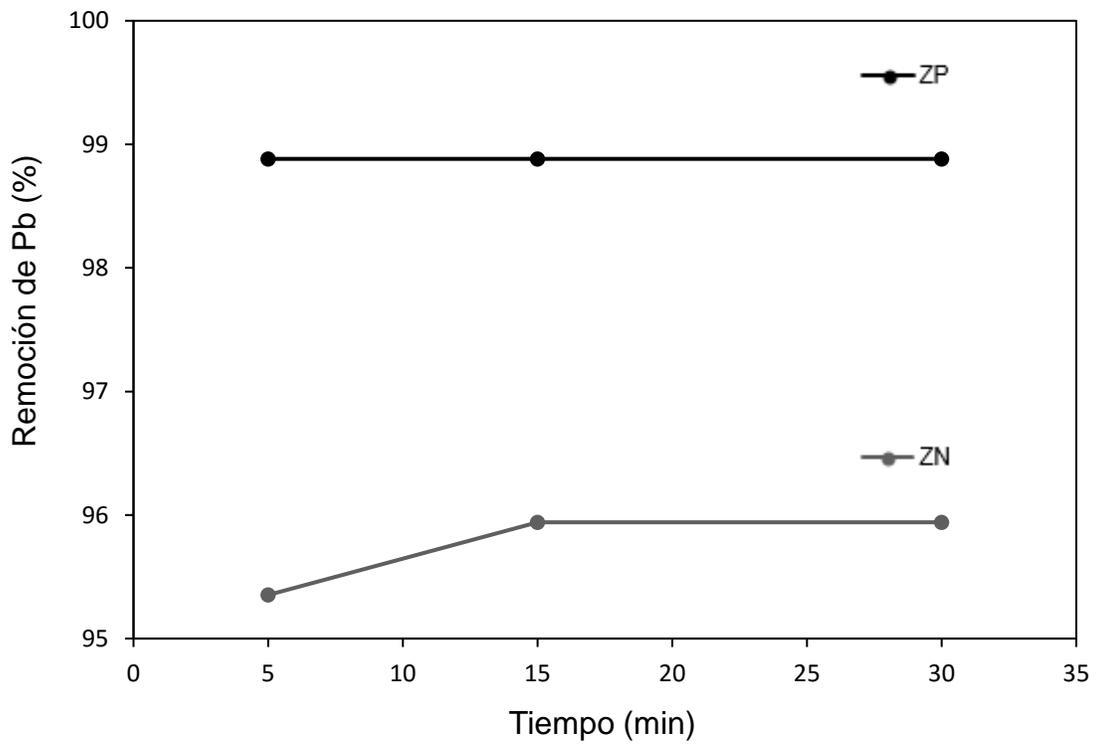


Figura 10. Efecto del tiempo de contacto en el porcentaje de remoción de plomo para zeolita chabazita natural (ZN) y pre-tratada (ZP).

Condiciones: $[Pb]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Zeolita = 5 g y $\text{pH} = 7$.

IV.2.2 Efecto del pH en el proceso de adsorción

El efecto del pH en los porcentajes de plomo adsorbido por ZP se observa en la Figura 11. En las pruebas realizadas se utilizaron diferentes concentraciones de plomo (2, 5 y 10 ppm) y es posible observar que el porcentaje de remoción aumenta al ir incrementando el valor del pH (4, 7 y 9), alcanzándose mayores porcentajes de remoción a pH= 9. Asimismo, en experimentaciones previas realizadas por (Kabwadza et al., 2014; Pandey et al., 2015) se ha observado que los máximos porcentajes de remoción de plomo se obtienen al incrementar los valores de pH.

En la gráfica se aprecia como el efecto del pH en los porcentajes de remoción, ayuda a incrementar la adsorción de plomo en las tres diferentes concentraciones; sin embargo, para 10 ppm de plomo el máximo porcentaje de remoción fue del 100% y se obtuvo a pH= 9.

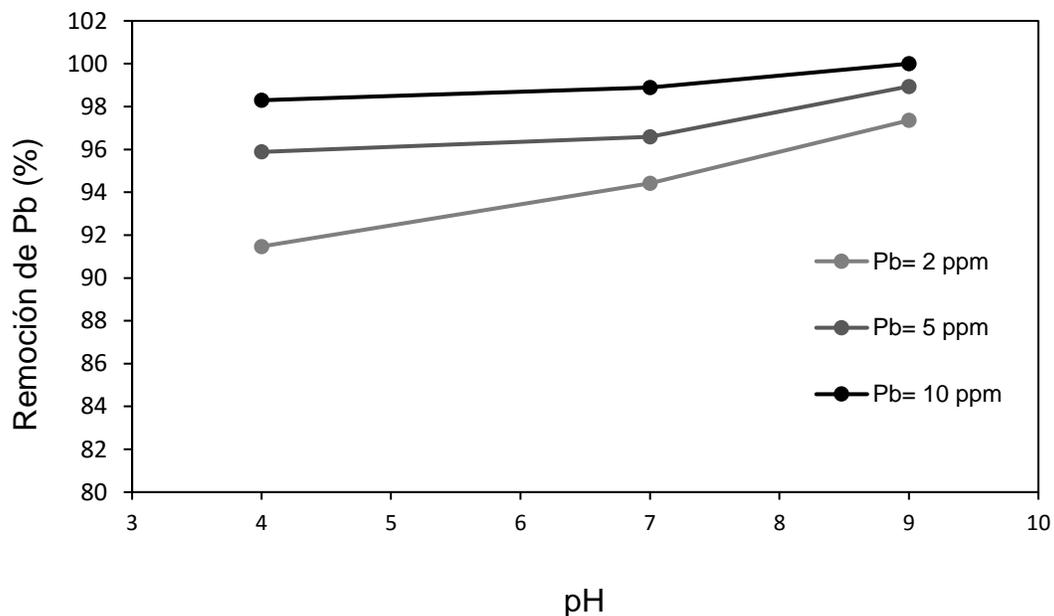


Figura 11. Efecto del pH en el porcentaje de remoción de plomo a diferentes concentraciones para ZP.

Condiciones: T= 25°C, Zeolita= 5 g y tiempo= 5 min.

V.2.3 Efecto del tiempo de contacto en el proceso de adsorción

En la Figura 12 se presenta el efecto del tiempo de contacto en el porcentaje de remoción de plomo a pH= 9, donde se observó, (al igual que en la Figura 10) un efecto poco significativo. La adsorción de plomo inicia con un porcentaje de remoción alto (97.35%) en tan solo 5 minutos y llega al 100% a los 15 minutos de contacto, lo cual permite cumplir con el requerimiento establecido en la Norma Oficial Mexicana: NOM-127-SSA-1994, al disminuir una concentración de plomo que excedía hasta 500 veces el límite máximo permisible indicado en la norma, el cual no debe ser mayor a 0.01 mg/L.

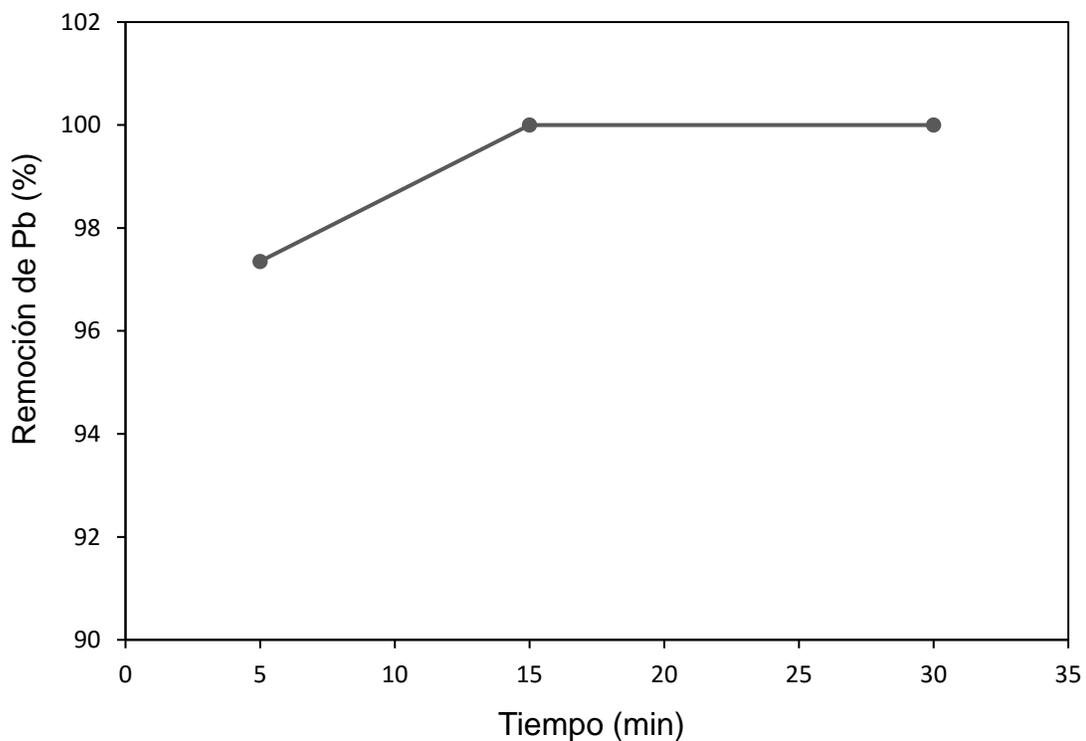


Figura 12. Efecto del tiempo de contacto en el porcentaje de remoción de plomo para ZP.

Condiciones: $[Pb]_0 = 5 \text{ mg/L}$ $T = 25^\circ\text{C}$, Zeolita = 5 g y pH = 9.

IV.2.4 Efecto de la concentración inicial en el proceso de adsorción

La Figura 13 demuestra el efecto que tiene la concentración inicial de plomo en el porcentaje de remoción; a bajas concentraciones (2 mg/L) se logra adsorber un 97% de plomo; para la máxima concentración (10 mg/L) se obtuvo un porcentaje de remoción del 100%, esto indica un incremento porcentual del 3% entre la concentración más baja y alta, es decir, si se aumenta el porcentaje de remoción, pero en proporción mínima.

Pandey et al. (2015) analizaron el presente efecto en su investigación, encontrando que conforme se incrementa la concentración inicial de 10 a 20 mg/L, el porcentaje de remoción aumenta de 84% a 91%, respectivamente. Este comportamiento se debe a colisiones producidas entre los iones plomo y los sitios activos de la zeolita, la concentración inicial más alta proporciona mayor fuerza motriz ayudando a superar la resistencia a la transferencia de masa que hay entre la fase líquida y sólida; sin embargo, si la concentración inicial continuara aumentando, la probabilidad de colisión disminuiría debido al número limitado de sitios activos.

La diferencia entre los porcentajes de remoción presentados en ambos estudios es notable, se considera que el pre-tratamiento con NaCl y el tipo de zeolita utilizada (chabazita) han contribuido en la obtención de porcentajes de remoción de plomo más altos.

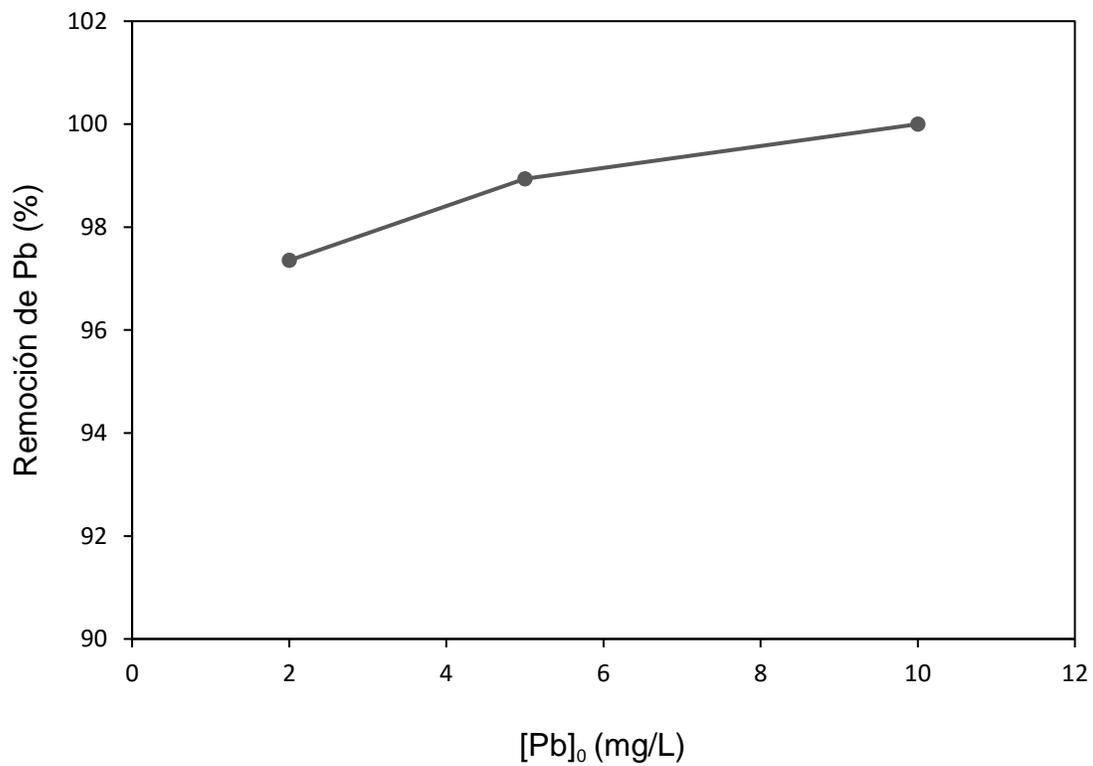


Figura 13. Efecto de la concentración inicial en el porcentaje de remoción de plomo para ZP.

Condiciones: T= 25°C, Zeolita= 5 g, tiempo= 5 min, y pH= 9

IV.2.5 Efecto de la relación sólido/líquido en el proceso de adsorción

En la Figura 14 se muestra como la relación sólido/líquido presenta un mínimo efecto en el porcentaje de remoción de plomo, ya que para una relación de 40 g/L se obtiene un porcentaje de remoción del 99.4%; lo anterior es producto del número de sitios activos disponibles en la zeólita chabazita pre-tratada.

Se observa que el porcentaje de remoción se incrementa al 100% al llegar a un valor de 100 g/L de relación sólido/líquido, y permanece constante al no haber cambios en la relación de 200 g/L.

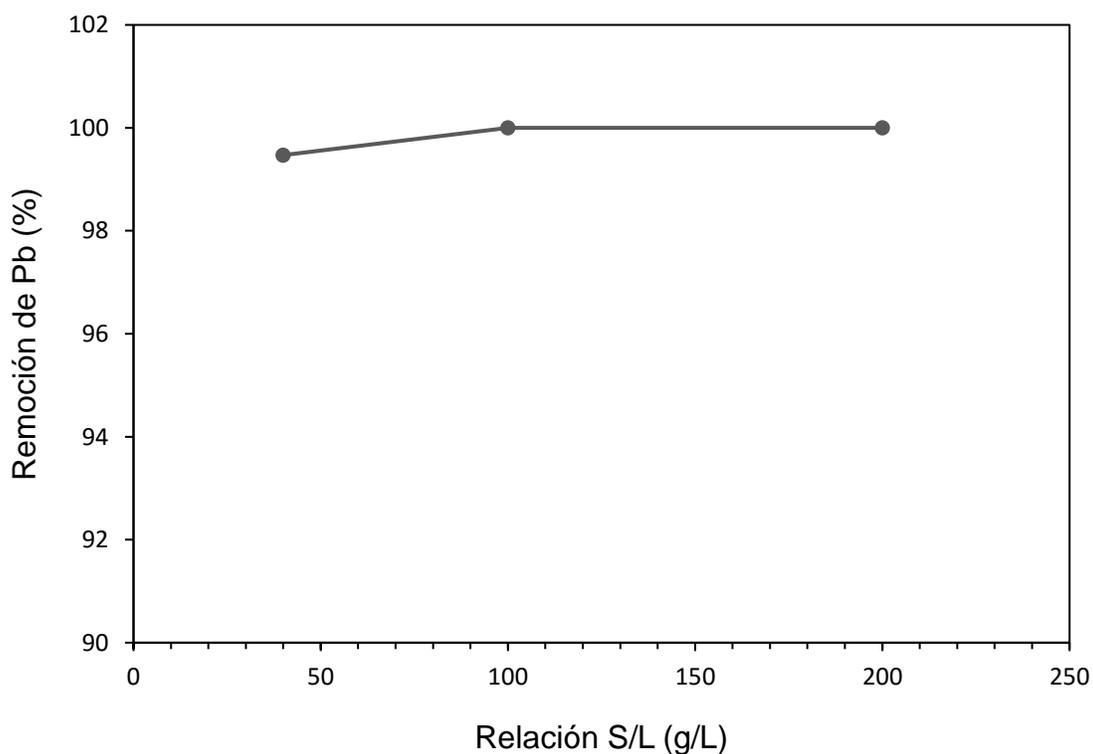


Figura 14. Efecto de la relación sólido/líquido en el porcentaje de remoción de plomo para ZP.

Condiciones: $[Pb]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, tiempo = 5 min, y $\text{pH} = 9$

IV. 3 Isotermas de adsorción

En la Tabla V, se presentan los coeficientes de adsorción obtenidos en las isotermas de Langmuir y Freundlich, para un tiempo de contacto de 24 horas. La capacidad máxima de adsorción (q_{max}) se obtuvo utilizando la ecuación linealizada de Langmuir (Ec. 3) y el resultado fue de 0.5 mg/g, la constante de Langmuir (b) relacionada con la energía de adsorción fue de 3.11 L/mg, un dato mayor a la reportado por Pandey et al. (2015), (0.01 L/mg) al utilizar una zeolita sintética Na-X.

Los coeficientes obtenidos con el modelo de Freundlich son $1/n = 1.5$ y $K = 8.2$ mg/g; la constante K indica la capacidad de adsorción y es más grande que el de Pandey et al. (2015), (1.4 mg/g), $1/n$ representa la intensidad de adsorción e indica lo siguiente:

- Si $1/n > 1$, la adsorción es desfavorable.
- Si $1/n < 1$, hay mejor mecanismo de adsorción y formación de enlaces más fuertes entre adsorbato y adsorbente.

Por lo tanto, el modelo de adsorción que describe la isoterma de Freundlich es desfavorable; sin embargo, los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de Langmuir, donde se obtuvo un coeficiente de correlación más alto y cercano a 1.

Tabla V. Coeficientes de adsorción de plomo en las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	b (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	K (mg/g)	1/n	R^2
Zeolita Pre-tratada	3.1173	0.4952	0.9942	8.2452	1.4838	0.9375

IV.3.1 Isoterma de Langmuir

La grafica de la isoterma de Langmuir linealizada para la adsorción de plomo en zeolita pre-tratada se presenta en la Figura 15. El coeficiente de regresión lineal (0.9942) obtenido en la gráfica sugiere que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Langmuir.

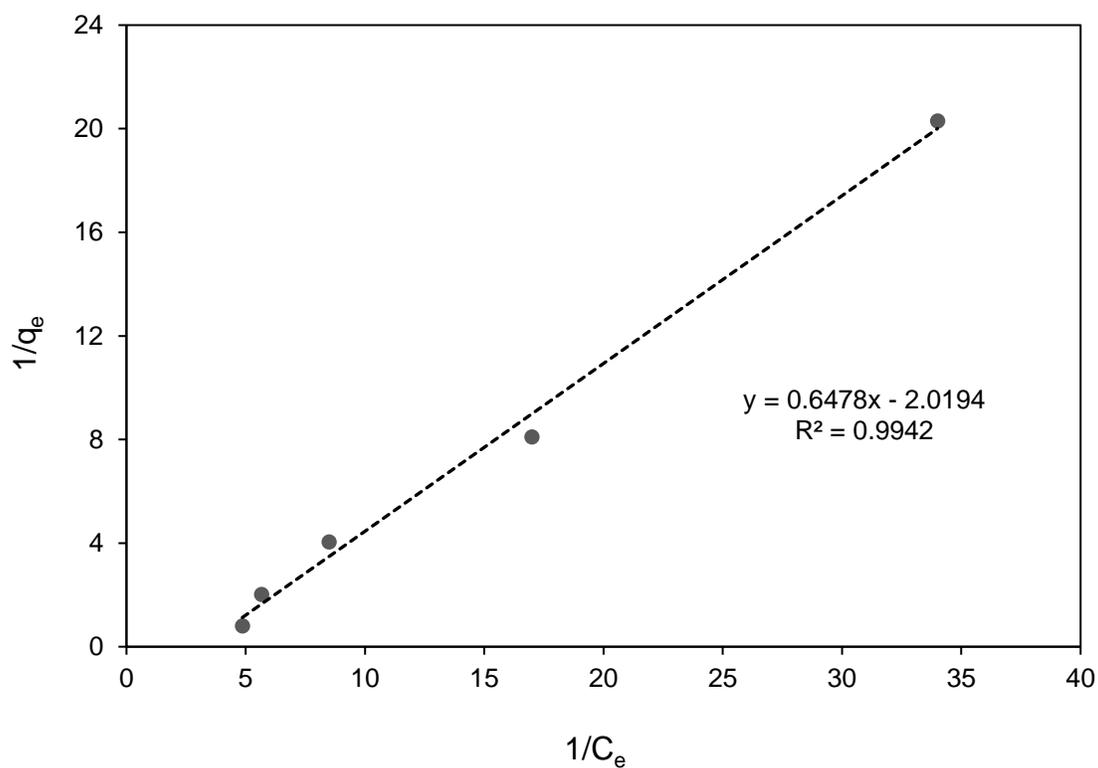


Figura 15. Isoterma de adsorción de Langmuir para ZP.

Condiciones: $T = 25^\circ\text{C}$, Zeolita = 2 g, tiempo = 24 h, y $\text{pH} = 7$

IV.3.2 Isoterma de Freundlich

En la Figura 16 se presenta la isoterma de Freundlich para el caso de adsorción de plomo en zeolita natural pre-tratada. En la gráfica se observa que hay una correlación aceptable entre los datos experimentales y el modelo; sin embargo, el coeficiente de correlación (0.9375) es menor al obtenido mediante el modelo de Langmuir, por lo tanto, se considera que dicha isoterma no es adecuada para describir el proceso de adsorción.

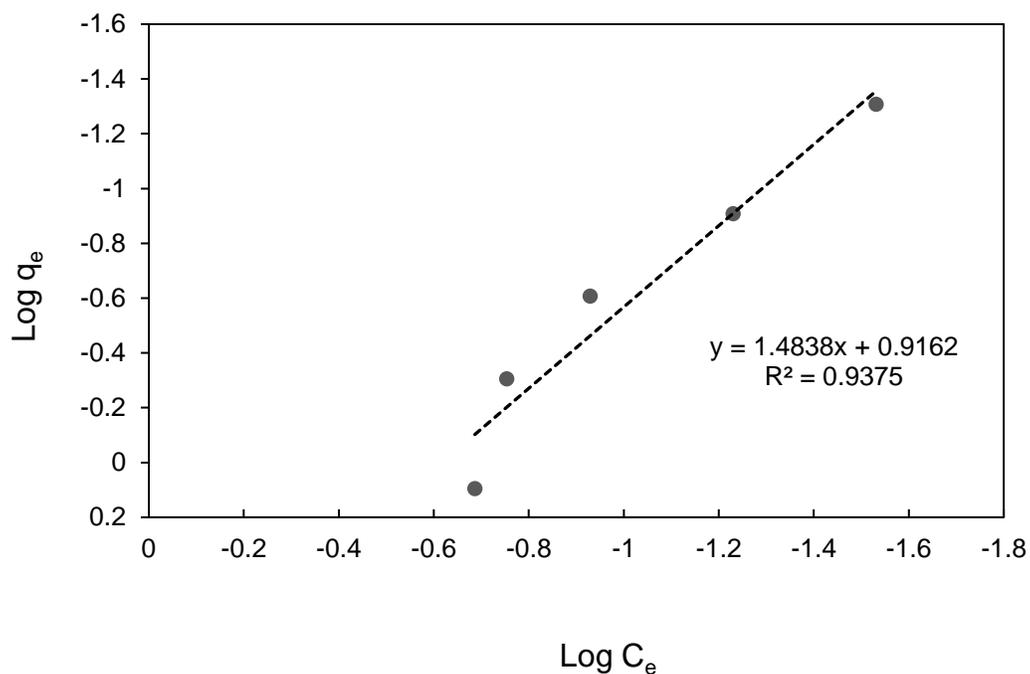


Figura 16. Isoterma de adsorción de Freundlich para ZP.

Condiciones: $T = 25^\circ\text{C}$, Zeolita = 2 g, tiempo = 24 h, y $\text{pH} = 7$

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 Conclusiones

- La zeolita chabazita natural es un buen adsorbente de plomo, logrando porcentajes de remoción arriba del 95%.
- El pre-tratamiento aplicado con NaCl a la zeolita chabazita natural, resultó ser muy significativo en el proceso de adsorción; incrementando el porcentaje de remoción hasta el 99%.
- A pH= 9 se incrementa la adsorción de plomo en chabazita pre-tratada.
- Las concentraciones iniciales de plomo muestran un efecto significativo en el proceso de adsorción, ya que se alcanzan porcentajes de remoción superiores al 97% al aumentar la concentración inicial del plomo.
- El efecto de la relación sólido/líquido presenta un cambio mínimo en la adsorción de plomo, y es constante para valores mayores o iguales a 100 g/L.
- La zeolita chabazita pre-tratada con NaCl es capaz de remover al 99% concentraciones de plomo que exceden hasta 500 veces el límite máximo permisible establecido en la NOM-127-SSA-1994; permitiendo cumplir con los requerimientos indicados en la norma, para beneficio del medio ambiente y la salud humana.

V.2 Recomendaciones

- Ampliar el estudio, realizando experimentos en proceso continuo con la zeolita chabazita pre-tratada.
- Utilizar efluentes industriales, para evaluar el efecto de la zeolita pre-tratada en presencia de otros metales.
- Encontrar las condiciones de tratamiento que permitan regenerar a la zeolita rica en plomo.
- Estudiar los parámetros que permitan diseñar y construir una planta piloto de tratamiento de aguas, utilizando chabazita pre-tratada.

ANEXOS

Tabla I. Datos del efecto del tiempo de contacto en el porcentaje de remoción de plomo para zeolita chabazita natural (ZN) y pre-tratada (ZP) de la Figura 10.

ZN				ZP			
t (min)	(%) remoción	σ	(%) error	t (min)	(%) remoción	σ	(%) error
5	95.4	0.0014	0.1	5	98.9	0.0007	0.05
15	95.9	0.0014	0.1	15	98.9	0	0
30	95.9	0	0	30	98.9	0.0007	0.05

* σ = Desviación estandar.

Tabla II. Datos del efecto del pH en el porcentaje de remoción de plomo a diferentes concentraciones para ZP de la Figura 11.

[Pb] ₀ = 2 ppm				[Pb] ₀ = 5 ppm				[Pb] ₀ = 10 ppm			
pH	(%) remoción	σ	(%) error	pH	(%) remoción	σ	(%) error	pH	(%) remoción	σ	(%) error
4	91.5	0	0	4	95.9	0.0014	0.1	4	98.3	0	0
7	94.4	0.0014	0.1	7	96.6	0	0	7	98.9	0.0014	0.1
9	97.4	0	0	9	98.9	0	0	9	100.0	0.0007	0.05

Tabla III. Datos del efecto del tiempo de contacto en el porcentaje de remoción de plomo para ZP de la Figura 12.

[Pb] ₀ = 5 mg/L			
t (min)	(%) remoción	σ	(%) error
5	98.9	0.0007	0.05
15	100.0	0	0
30	100.0	0	0

Tabla IV. Datos del efecto de la concentración inicial en el porcentaje de remoción de plomo para ZP de la Figura 13.

[Pb] ₀ (mg/L)	(%) remoción	σ	(%) error
2	97.4	0	0
5	98.9	0.0007	0.05
10	100	0	0

Tabla V. Datos del efecto de la relación sólido/líquido en el porcentaje de remoción de plomo para ZP de la Figura 14.

S/L (g/L)	(%) remoción	σ	(%) error
2	99.5	0.0007	0.05
5	100	0	0
10	100	0	0

Tabla VI. Datos de la isoterma de adsorción de Langmuir para ZP de la Figura 15.

Modelo Langmuir	
$1/C_e$	$1/q_e$
34.00	20.30
17.00	8.09
8.50	4.05
5.67	2.02
4.86	0.80

Tabla VII. Datos de la isoterma de adsorción de Freundlich para ZP de la Figura 16.

Modelo Freundlich	
$\log C_e$	$\text{Log } q_e$
-1.53	-1.31
-1.23	-0.91
-0.93	-0.61
-0.75	-0.30
-0.69	0.09

BIBLIOGRAFIA

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2007). Toxicological profile for lead. Atlanta: Department of Health and Human Services. ATSDR. Available from: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>

Altamirano, M. (2015). Remoción de Pb^{+2} por medio de adsorción en quitosano (tesis licenciatura). Universidad Veracruzana. Coatzacoalcos, Veracruz.

Alvarado, J., Sotelo, M., Meza, D., Maurbert, M., Paz, F. A. (2013). Evaluación de la potencialidad de una chabasita natural mexicana en la remoción de plomo en agua. Rev. Int. Contam. Ambie. (29) 201-210.

Ayala, R.L. (2006). Determinación de metales pesados traza en agua de pozo de Navojoa, Sonora (tesis licenciatura). Instituto Tecnológico de Sonora. Obregón, Sonora.

Breck, D.W. (1974). Zeolite Molecular Sieves. Jhon-Sons. New York.

Cao, X., Ma, L., Ming, C., Hardison, D.W., Harris, W.G. (2003). Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. J. Environ. Florida, USA. (32) 526-534.

Casarett, L.J., Klaassen, C.D. (2008). Casarett and Doull's toxicology: the Basic Science of poisons. McGraw-Hill Medical. 7th ed.

Castro, P.E. (1992). Intoxicación por Plomo. Departamento de Medicina Preventiva y Social. Facultad de Medicina. Universidad de Los Andes, Venezuela.

Cortés, R. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol (tesis doctorado). Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, México.

Cullity, B.D. (1978). Elements of X-Ray diffraction. 2ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc. Philippines.

Dialynas, E., Diamadopoulos, E. (2009). Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater. Desalination. Chania, Greece. (238) 302-311.

Foust, A.S., Wenzel, L.A., Clump, C.W., Maus, L., Andersen, L.B. (1987). Principios de operaciones unitarias. 2ed. Compañía editorial Continental. México.

Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie: Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. (57) 385-470.

García, A. (2010). Adsorción. Imagen recuperada de: <https://sites.google.com/site/laboratoriodefisicoquimica/adsorcion>

García, L.J., Méndez, J., Pásaro, E., Laffon, B. (2010). Genotoxic effects of lead: an updated review. Environ Int. (6) 623-36.

Gherasim, C., Mikulášek, P., (2014). Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration. Desalination. Pardubice, Czech Republic. (343) 67-74.

Günay, A., Arslankaya, E., Tosun, I. (2006). Lead removal from aqueous by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. Journal of Hazardous Materials., Turkey. (146) 362-371.

Hernández, M.A., Rojas, F., Corona, L., Lara, V.H., Portillo, R., Salgado, M.A., Petranovskii, V. (2005). Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. Rev. Int. Contam. Ambient. D.F., México. (21) 71-81.

Hunter, R. J. (1981). Zeta Potential in colloid science principles and applications. Academic ed. Press.

Inglezakis, V.J., Stylianou, M.A., Gkantzou, D., Loizidou, M.D. (2007). Removal of Pb (II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. Desalination. Fisciano, Italy. (210) 248-256.

Jiménez, M.J. (2004). Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos (tesis licenciatura). Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, México.
Kabwadza-Corner, P., Johan, E., Matsue, N. (2014). pH dependence of lead adsorption on zeolites. Journal of Environmental Protection. Matsuyama, Japan. (6) 45-53.

Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc. (11) 2221-2295.

Leyva, R., Berber, M.S., Mendoza, J., Aragón, A. (2004). Intercambio iónico de Pb(II) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico. Rev. Soc. Quím. San Luis Potosí, México. (48) 130-136.

Leyva, R., Sánchez, M.A., Hernández, M.V., Guerrero, R.M. (2001). Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales. Rev. Int. Contam. Ambient. San Luis Potosí, México. (19) 129-136.

McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P. (1991). Operaciones unitarias en ingeniería química. 4ed. McGraw-Hill. España.

Mejía, F., Valenzuela, J., Gomez, A., Meza, D., Wendell, P. (2013). Adsorption of arsenic on pre-treated zeolite at different pH levels. Chemical Speciation and Bioavailability. Sonora, México. (4) 25.

Mendoza, A., Flores, J., Flores, M., Vidal, J.R., Paz, F. A. (2014). Estudio sobre la incorporación y retención de plomo en zeolita natural. *Epistemus*. Sonora, México. 17 (2014) 16-22.

Montiel, A., Balcázar, M., Fernández, M. V., Morales, J. C., Varela, J. (2013). Eliminación de flúor en agua potable utilizando zeolita natural. *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud*. (15) 10-14.

Morales, D.M., Ruiz, K.J. (2008). Determinación de la capacidad de remoción de cadmio, plomo y níquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados (tesis licenciatura). Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia.

MSF. (2013). Nigeria: MSF empieza a tratar a niños intoxicados con plomo en Bagega. Recuperado de: <https://www.msf.es/actualidad/nigeria-msf-empieza-tratar-ninos-intoxicados-plomo-bagega>

NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano – límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud. Diario oficial de la federación. 30 de noviembre de 1995.

OMS. (2010). Nigeria: Intoxicación masiva por plomo debido a actividades mineras en el estado de Zamfara. Recuperado de: http://www.who.int/csr/don/2010_07_07/es/

OMS. (2017). Intoxicación por plomo y salud. Recuperado de: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/es/>

OMS. (2011). Guías para la calidad del agua potable. Recuperado de: <https://www.oas.org/dsd/publications/classifications/Armoniz.EstandaresAguaPotable.pdf>

Özverdi, A., Erdem, M. (2006). Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. *Journal Hazardous Materials*. Elaziğ, Turkey. (1) 626-632.

Pandey, P. K., Sharma, S. K., Sambhi, S. S. (2015). Removal of lead (II) from waste water on zeolite-NaX. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Delhi, India. (3) 2604-2610.

Panhekar, D. (2014). Zeolite as adsorbent for the removal of lead. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*. Nagpur, India. (5) 964-969.

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

Pavón, T., Briones, R., Ilangovan, K. (2009). Evaluación del efecto de la temperatura en la remoción de cadmio, cobre, hierro, níquel, plomo y zinc del agua utilizando zeolita natural tipo clinoptilolita. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.

Pérez, L.R., Nieto, J.M., López, M.J., Díaz, M.J., Sarmiento, A.M., Oliveira, V. (2011). Evaluation of heavy metals and arsenic speciation discharged by the industrial activity on the Tinto-Odiel estuary. Spain. *Mar Pollut. Bull.* (2) 405-11.

Perry, R.H. (2001). *Manual del Ingeniero Químico*. 7ed. McGraw-Hill. México.

Petranovskii, V., Hernández., (2010). Zeolita: una roca útil. Benemerita Universidad Autónoma de Puebla. Baja California, México. Recuperado de: <http://www.icuap.buap.mx/sites/default/files/revista/2015/01/Zeolita.pdf>

Smart, L., Moore, E. (1995). *Química del estado sólido*. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. México.

Singha, B., Das, S.K. (2012). Removal of Pb(II) ions from aqueous solution and industrial effluent using natural biosorbents. *Environ. Sci. Pollut.* (19) 2212-2226.

Treybal, R.E. (2005). Operaciones de transferencia de masa. 2ed. McGraw-Hill. México

Trgo, M., Peric, J., Vukojevic-Medvidovic, N. (2006). Investigations of different kinetic models for zinc by a natural zeolitic tuff. J. Environ. Manage. (79) 298-304.

Trueque, P.A. (2012). Armonización de los estándares de agua potable en las américas. Recuperado de: <https://www.oas.org/dsd/publications/classifications/Armoniz.EstandaresAguaPotable.pdf>

Tschernich, R.W. (1992). Zeolites of the World. Geoscience Press. Phoenix, Ariz., USA.

Vilchis, J. (2013). Adsorción de Pb (II) presente en solución acuosa sobre hidroxiapatitas de calcio, estroncio y bario (tesis maestría). Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, México.