

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO-BIOLÓGICAS

“Tratamiento de residuos acuosos con cadmio utilizando chabazita natural”



TESIS PROFESIONAL

TODO LO ILUMINAN

Que para obtener el título de:
QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO

Presenta:

Marco Antonio Villicaña Martínez

Director:

M. C. Juana Alvarado Ibarra

Hermosillo, Sonora

Enero, 2014

Repositorio Institucional UNISON



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



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

VOTOS APROBATORIOS

Los miembros del jurado calificador del examen profesional del pasante MARCO ANTONIO VILLICAÑA MARTÍNEZ hemos revisado detenidamente su trabajo escrito titulado "TRATAMIENTO DE RESIDUOS ACUOSOS CON CADMIO UTILIZANDO CHABAZITA NATURAL" y encontramos que cumple con los requisitos para la presentación de su examen profesional. Por tal motivo recomendamos se acepte dicho trabajo como requisito parcial para la obtención de título de QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO.

Atentamente

M.C Juana Alvarado Ibarra
Presidente

Dr. Fernando Rocha Alonzo
Secretario

M.C. Socorro Herrera Carbajal
Vocal

M.C Antonio Rascón Careaga
Suplente

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a mi familia que me ha brindado su apoyo y confianza durante todo este tiempo. Ya que gracias a su esfuerzo tuve la oportunidad de integrarme a la Universidad de Sonora.

Quiero agradecer a todos los maestros que brindaron sus conocimientos a lo largo de mi estancia en esta universidad. Ya que gracias a ellos he podido aplicar esos conocimientos tanto en situaciones de trabajo, así como en el desarrollo de la metodología de esta tesis, además me han abierto las puertas a cualquier duda que se llevo a generar.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por el apoyo brindado para la realización del proyecto. Especialmente a mi tutora y amiga M.C Juana Alvarado Ibarra, por su paciencia, confianza, orientación y dirección durante el proceso de formación de esta tesis a presentar.

Al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. En el cual se llevo el análisis requerido para corroborar que este experimento era apto. Especialmente al Dr. Guillermo Tiburcio Munive y Guadalupe Salazar Torres, Los cuales me brindaron su amistad, confianza, consejos y me permitieron laborar a su lado.

A mi buen amigo Martín Clemente Venegas Moreno por su gran colaboración en este trabajo.

A mi amiga Perla Urquidez por su gran ayuda en este trabajo.

CONTENIDO

VOTOS APROBATORIOS	2
AGRADECIMIENTOS	3
CONTENIDO	4
LISTA DE TABLAS	6
LISTA DE FIGURAS	7
OBJETIVOS	8
Objetivo general	8
Objetivos específicos	8
RESUMEN	9
INTRODUCCIÓN	10
ANTECEDENTES	11
Residuos peligrosos	11
Residuos peligrosos químicos generados en laboratorios de investigación y docencia	12
Cadmio	13
Generalidades	13
Toxicidad	14
Medio Ambiente	17
Zeolitas	20
Estructura y clasificación	21
Propiedades	22
Chabazita	25
Historia.	25
Usos.	26
MATERIALES Y MÉTODOS	28
Material	28
Preparación de la chabazita	28
Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	29
Determinación de Ca y Mg intercambiables	29
Determinación de Na y K intercambiables	30
Cinética de adsorción de cadmio	30

Técnicas analíticas	31
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	31
Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDX)	31
Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)	31
Modelos matemáticos	31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
Preparación de la chabazita	34
Análisis de chabazita natural	34
Homoionización de la chabazita	35
Remoción de cadmio	39
Cinéticas de remoción	39
Modelos matemáticos de ajuste para la isoterma de intercambio	42
CONCLUSIONES	45
RECOMENDACIONES	46
BIBLIOGRAFÍA	47
ANEXOS	52

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Principales tipos de zeolitas naturales	21
2	Composición de la chabazita natural y acondicionada con KOH	37
3	Capacidad de intercambio Catiónico de la chabazita natural	38

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Unidades estructurales básicas de las zeolitas.	22
2	Estructura de la chabazita.	26
3	Microscopia electrónica de Barrido de chabazita natural.	35
4	Microscopia Electrónica de Barrido de chabazita tratada con KOH	36
5	Cinéticas de remoción de cadmio utilizando chabazita tratada con KOH ante concentraciones de (5, 10, 15, 20 ppm) de Cd.	40
6	Isoterma de chabazita tratada con KOH respecto a la adsorción de cadmio.	41
7	Ajuste lineal utilizando el modelo matemático de Freundlich.	43
8	Ajuste lineal utilizando el modelo matemático de Langmuir.	43

OBJETIVOS

Objetivo general

Reducción y/o eliminación de cadmio de residuos acuosos provenientes de experimentos de laboratorio utilizando una zeolita natural.

Objetivos específicos

Homoionizar la zeolita con KOH para incrementar la capacidad de intercambio de la zeolita tipo chabazita.

Utilizar zeolita en polvo y zeolita en grano para definir si el tamaño de partícula influye en la remoción de cadmio, mediante pruebas realizadas en lote.

Obtener las cinéticas de intercambio, utilizando una muestra de zeolita y cuatro diferentes concentraciones de cadmio para determinar el tiempo de adsorción y alcance de equilibrio en reactores tipo lote.

Aplicar al menos un modelo matemático para definir el comportamiento del sistema zeolita-solución.

RESUMEN

La generación de residuos peligrosos ha venido en aumento en los últimos 50 años. Una de las actividades que generan diversos tipos de residuos son las que se realizan en los laboratorios académicos y de investigación. Dentro de los residuos peligrosos se encuentran los metales pesados que aun en cantidades traza son capaces de llegar al hombre a través de la cadena alimenticia. Uno de los metales más significativos por sus efectos es el cadmio, ya que posee las 4 características más temidas de un tóxico: consecuencias adversas para el hombre y el medio ambiente, bioacumulación, persistencia en el medio ambiente (refractario) y viaja grandes distancias con el viento y el curso del agua.

En este trabajo se aplicó el proceso de intercambio iónico a través del uso de una zeolita tipo chabazita, ya que las zeolitas han demostrado alta eficiencia en cuanto a la remoción de metales, son de bajo costo, son fáciles de manejar y se cuenta con yacimientos zeolíticos en el estado de Sonora. La chabazita utilizada fue previamente molida y tamizada seleccionándose dos muestras, la primera fue la que quedaba entre el tamiz 30 y 35 mesh Tyler y la segunda la que quedaba como residuo del tamizaje; ambas muestras se modificaron con una solución de KOH y se probaron para obtener la eficiencia de remoción de cadmio (1.25 mgL^{-1}).

Los resultados de la prueba de eficiencia demostraron que no hubo diferencia significativa en la remoción de cadmio según el tamaño de partícula, por lo que se decidió trabajar solo con la muestra residual del tamizaje, llamada zeolita talco (ZNT). La muestra ZNT se analizó por Microscopia Electrónica de Barrido y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X.

Se realizaron estudios cinéticos con cuatro diferentes concentraciones de cadmio (20, 15, 10, 5 mgL^{-1}), hasta alcanzar el equilibrio. Los resultados demuestran que la zeolita tipo chabazita, modificada, tiene potencial para la remoción de cadmio, pues se logró eliminar el 90% del cadmio en la solución.

El ajuste por regresión lineal de los modelos matemáticos de Freundlich y Langmuir aplicados a la isoterma de adsorción, indica que el mecanismo ajusta a ambos modelos, lo anterior se justifica debido a la heterogeneidad del material.

INTRODUCCIÓN

El cadmio es uno de los agentes tóxicos asociados a la contaminación ambiental e industrial (Ramírez, 2002). Al estar en contacto con el organismo produce diversos efectos en la salud, manifestándose en los huesos, hígado y/o riñones (órganos blancos). Afecta principalmente enzimas e interactúa con grupos SH de las proteínas, generando radicales libres. Otro tipo de daños que produce son osteomalacia en los huesos y necrosis del epitelio pulmonar.

El cadmio por su peligrosidad y por la probabilidad de llegar al ser humano a través de la cadena alimenticia, es indispensable removerlo y las descargas de agua que lo contengan deben cumplir con las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) establecidas. Existen tratamientos para la remoción de este metal, no obstante la tendencia es buscar alternativas económicas y eficientes para eliminar este contaminante del agua. Por lo que en este trabajo se utiliza el proceso de intercambio iónico a través del uso de una zeolita natural modificada con KOH para eficientar la remoción.

La información presentada en el apartado de antecedentes muestra la eficiencia de las zeolitas en el uso medioambiental. Cabe mencionar que la chabazita a nivel global ha sido ampliamente estudiada y ha demostrado excelentes resultados en la remoción de metales pesados (Misaelides, 2011; Llanes-Monter y col., 2007). No obstante la chabazita sonorense no ha sido muy estudiada, se encontraron tres trabajos que reportan el uso de la chabazita sonorense, uno de ellos se enfoca en el plomo (Alvarado, 2013), otro en el arsénico (Mejía-Zamudio y col., 2009) y el último en el amonio (Leyva-Ramos, 2010) por lo que este trabajo considera usar la chabazita sonorense en la remoción de cadmio, ya que aún no es conocido este proceso.

Después de una revisión y análisis de bitácoras de generación de residuos peligrosos en los laboratorios del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales durante los años 2010 y 2012, se encontró que uno de los residuos que se genera con mayor potencial toxicológico es el cadmio, el cual proviene mayormente de las soluciones de lavado de películas delgadas fabricadas con CdS por esta razón se decidió evaluar la eficiencia de la chabazita en el tratamiento de estos residuos.

ANTECEDENTES

Residuos peligrosos

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos define a un residuo como: Material o producto cuyo propietario o poseedor desecha y que se encuentra en estado sólido, o semisólido, o es un líquido o gas contenido en recipientes o depósitos, y que pueden ser susceptibles de ser valorizado o requiere sujetarse a tratamiento o disposición final (SEMARNAT, 2013).

Para el caso de residuos peligrosos, en la NOM-052-SEMARNAT-2005 (SEMARNAT, 2006) se especifica que son aquellos que poseen alguna característica CRETÍ, misma que les confiere peligrosidad, así como los envases, recipiente y embalajes que hayan estado en contacto con dichos residuos, y los suelos contaminados con éstos.

En la misma NOM se especifica cuando se define a un residuo CRETÍ, en este apartado transcribiré lo que es corrosivo y tóxico, por ser las características del residuos acuoso en estudio.

Un residuo es corrosivo cuando una muestra representativa presenta cualquiera de las siguientes propiedades:

- Es un líquido acuoso y presenta un pH menor o igual a 2,0 o mayor o igual a 12,5 de conformidad con el procedimiento que se establece en la Norma Mexicana correspondiente.
- Es un sólido que cuando se mezcla con agua destilada presenta un pH menor o igual a 2,0 o mayor o igual a 12,5 según el procedimiento que se establece en la Norma Mexicana correspondiente.

Es un líquido no acuoso capaz de corroer el acero al carbón, tipo SAE 1020, a una velocidad de 6,35 milímetros o más por año a una temperatura de 328 K (55°C), según el procedimiento que se establece en la Norma Mexicana correspondiente.

Por otro lado, los avances científicos y tecnológicos además de la experiencia internacional sobre la caracterización de los residuos peligrosos han permitido definir como constituyentes tóxicos ambientales, agudos y crónicos a aquellas sustancias químicas que son capaces de producir efectos adversos a la salud o al ambiente.

Residuos peligrosos químicos generados en laboratorios de investigación y docencia

Los laboratorios de investigación son generadores de residuos químicos. Es de suponer que la generación de residuos se ha incrementado durante los últimos años, evidencia que se puede confirmar por el análisis de la información de las bitácoras de generación de residuos peligrosos del DIPM, por lo que se ha tenido que estructurar la solución ideal de la disposición de residuos concluyendo que lo mejor es que la eliminación se promueva desde la fuente generadora. Siendo mucho lo que se ha progresado en esta dirección, enfocándose en la minimización de residuos en varias formas. Los generadores incluyen procedimientos que determinan si pueden ser modificados, reducidos, recuperados, reciclados, o reusados donde sea posible. En laboratorios académicos y en especial en los laboratorios de investigación, se ha implementado la reducción de residuos peligrosos, realizando los experimentos a micro escala o usando simuladores.

Entre los residuos peligrosos que frecuentemente se generan en los laboratorios se encuentran los metales pesados, los cuales son tóxicos, aun a niveles de trazas, como esta tesis se enfoca en la remoción de cadmio, en los siguientes párrafos explico las generalidades de este elemento.

Cadmio

Generalidades

El cadmio fue descubierto por Friedrich Strohmeyer en Alemania en el año de 1817, su nombre proviene del latín "*cadmia*" que significa "*calamina*" (carbonato de zinc) y de la palabra griega "*kadmeia*" con el mismo significado, al ser encontrado en la impureza de la calamina. Strohmeyer observó que esa muestra en particular, cambiaba de color al calentarla, lo cual no le ocurría al carbonato de zinc puro; para conseguir aislar el elemento se basó en la tostación y posteriormente la reducción del sulfuro.

El cadmio es encontrado en la tabla periódica con el símbolo (Cd), posee el número atómico 48 y una masa atómica de 112.40, una valencia de +2 y un radio iónico de 97 (Å). En el medio ambiente se puede presentar en las siguientes formas: Es un sólido blando de color blanco-azul, al encontrarse en forma metálica es gris-negro o polvo gris o blanco (New Jersey Department of Health, 2009).

Se obtiene como subproducto del tratamiento metalúrgico del zinc y plomo, a partir del sulfuro de cadmio; en el proceso hay formación de óxido de cadmio, este es un compuesto muy tóxico. Además de contaminar el ambiente desde su fusión hasta su refinación, contamina también por sus múltiples aplicaciones industriales.

Existen varias fuentes antrópicas que participan para la existencia del cadmio en el ambiente (Ramírez, 2002).

- Galvanotecnia, como catalizador (hidrogenación y síntesis de metano), en la fabricación de esmaltes y en sintetización: se usa óxido de cadmio.
- Fabricación de electrodos negativos de baterías de níquel-cadmio, pilas y galvanotecnia: se usa Hidróxido de cadmio.
- Fotografía, tintorería y absorbente de H₂S: se usa cloruro de cadmio.
- Como pigmento amarillo, en pinturas y vidrio: se usa sulfuro de cadmio.

- Se emplea en la mejora de la estabilidad de los materiales de PVC frente a la luz y los agentes atmosféricos: se usa estearato de cadmio.
- Silicatos y boratos de cadmio que presentan fosforescencia y fluorescencia, y se usan como componentes de las sustancias fosforescentes de televisores blanco y negro y activadores para producir color azul y verde de tubos de TV color.
- Para el recubrimiento de cobre, hierro y acero por sus propiedades anticorrosivas. En aleaciones con cobre, níquel, oro, plata, bismuto y aluminio forma compuestos de fácil fusión, puede usarse como recubrimiento de otros materiales.
- Soldadura de cañerías.
- En el tabaco de los cigarrillos.
- Quema de combustibles fósiles, como el carbón o el petróleo, y la incineración de la basura común.
- En los fertilizantes de fosfatos o en los excrementos de animales aplicados al cultivo de alimentos.
- Casi todos los alimentos contienen cadmio, pero puede ser en menor o mayor concentración, sobre todo aquellos que fueron contaminados: carnes y pescados, animales de abasto, crustáceos y moluscos, lácteos y huevos, champiñones. Al ser consumidos de forma esporádica, no existe un alto riesgo para la salud.

Los usos tan diversos y su larga vida media no permiten su reciclaje, por lo cual se acumula progresivamente en el ambiente (aire, agua y suelo).

Toxicidad

El cadmio es uno de los agentes tóxicos asociados a la contaminación ambiental e industrial, pues reúne cuatro de las características más temidas de un tóxico (Ramírez, 2002):

- 1.- Efectos adversos para el hombre y el medio ambiente.
- 2.- Bioacumulación.
- 3.- Persistencia en el medio ambiente.
- 4.- Viaja grandes distancias con el viento y cursos de agua.

Tiene diferentes efectos en el organismo, dependiendo de la ruta de exposición al que se encuentre.

La ingesta puede ser directamente a través de líquidos, ya sea por las cañerías que contienen cadmio en sus soldaduras o por el agua que ha sido contaminada por las fábricas que tiran sus desechos al río, como son aquellas que hacen acabado de metales, la electrónica, la manufactura de pigmentos (pinturas y agentes colorantes), de baterías, de estabilizadores plásticos, de plaguicidas (fungicidas), la electrodeposición, entre otras. Indirectamente, puede ingerirse a través de los alimentos, ya que el mismo que se encuentra en el suelo puede pasar desde el mismo o el agua contaminada a los vegetales y animales, y de estos al hombre. Esta cadena es frecuente en áreas mineras, aunque también, cuando se usan fosfatos con alto contenido de cadmio como fertilizante, la deposición atmosférica de cadmio en las cosechas en lugares cercano de emisión y el vertido de lodos contaminados sobre la tierra y el mar, se contribuye a la contaminación de alimentos. Los sistemas acuáticos también son una cadena de bioacumulación a través de los crustáceos y moluscos, que ingieren plancton con cadmio, y lo acumulan en su organismo. La fuente principal para los bebés es la leche materna, ya que las madres con altas concentraciones pueden transmitírselo a través de la misma. Es importante remarcar que se absorbe entre el 6 y el 10 % del ingerido.

Respecto a la inhalación, se ha observado que dependiendo del oficio de cada individuo son expuestos a una mayor concentración de dicho tóxico, debido a que los trabajadores se ven expuestos al respirar el aire contaminado (fábrica de baterías, soldaduras de metales), otro de los factores es respirar el humo de cigarrillo (duplica la ingesta diaria de cadmio) y al respirar el aire contaminado cerca de donde se queman combustibles fósiles o desechos municipales. Se absorbe entre el 30 y 50 % del cadmio inhalado.

Entra al torrente sanguíneo por absorción en el estómago o en los intestinos, luego de la ingesta de comida o agua, o por absorción en los pulmones después de la inhalación.

La absorción en el ámbito intestinal se produce en dos etapas. En la primera, las células de la mucosa internalizan el cadmio presente en el lumen intestinal, y en la segunda etapa, una parte atraviesa la membrana vaso lateral de los enterocitos para pasar a la circulación sanguínea. En condiciones normales, en las que la concentración es pequeña, la mayor parte queda retenida en la mucosa intestinal, principalmente unido a la metalotioneína y es eliminado

posteriormente con la descamación de la pared. Cuando la dosis oral de cadmio es elevada, el metal libre atraviesa la mucosa para pasar a la circulación sanguínea, almacenándose en hígado y riñones. Sólo en estos dos órganos se acumula entre el 40 y el 80 % del cadmio presente en el organismo.

Dentro del hígado, se une a una proteína de bajo peso molecular. Pequeñas cantidades de ese complejo proteína-cadmio pasan continuamente del hígado al torrente sanguíneo, para ser transportado a los riñones y filtrado a través de los glomérulos, para posteriormente ser reabsorbido y almacenado en las células tubulares del riñón; este excreta del 1 al 2 % de cadmio tomado directamente de las fuentes ambientales, lo que provoca una acumulación dentro de los riñones (acumulación 10.000 veces más alta que en el torrente sanguíneo).

Los efectos tóxicos del cadmio se manifiestan en los huesos, hígado y/o riñones (órganos blancos) Afecta principalmente enzimas e interactúa con grupos SH de las proteínas, generando radicales libres. Otro tipo de daños que produce son osteomalacia en los huesos y necrosis del epitelio pulmonar.

La cantidad de metal necesaria para causar un efecto adverso en una persona expuesta depende de: la vía de entrada, las características de la exposición, la forma química y sus propiedades físico químicas. Existen más factores a tener en cuenta que pueden alterar el riesgo de que se presenten enfermedades por exposición al cadmio, como si se es o no fumador, no usar equipos de protección personal en trabajadores, estilo de vida y la edad, entre otros.

Algunas cifras a tener en cuenta:

Dosis Tolerables

- Ingesta Diaria 10-50 microgramos (el cuerpo sólo absorbe entre el 5 y 10 %)
- Semanal 400-500 mg (adulto)
- Inhalación Exposición crónica a polvo < 0,01 mg/m³ (8 horas diarias)
- Exposición crónica a humo de óxido de Cd < 0,05 mg/m³ (8 horas diarias)

Medio Ambiente

En este apartado se presentan algunos de los estudios reportados bibliográficamente relacionados con la presencia y efecto del cadmio en el medio ambiente a nivel nacional e internacional, ya que esta problemática de contaminación concierne a nivel mundial. Puesto que el vertido incontrolado de residuos urbanos y procedentes de distintas industrias, incluyendo las actividades mineras y agrícolas ha ocasionado serios problemas en los recursos hídricos, poniendo en peligro el equilibrio de diferentes ecosistemas. Existen distintas vías de movilización de las sustancias contaminantes, sin embargo el medio acuático tiene particular relevancia, ya que éste permite el transporte por largas distancias de iones metálicos y distintos compuestos químicos. El problema de la contaminación de las aguas ha causado una mayor exigencia en el control del vertido de residuos peligrosos, además ha conducido a la implementación de normas más restrictivas respecto a los niveles de compuestos tóxicos y/o peligrosos permitidos en desechos (Rueda y col., 2010).

Esta problemática ha interesado a la comunidad científica, quienes han estudiado posibles soluciones con el fin de mitigar los efectos perniciosos sobre el medioambiente y el hombre.

A continuación se describen algunos de los casos estudiados y presentados en (Blanco y col, 1998).

En Alemania, se realizó un estudio en una zona que sirvió para el vertido de residuos tóxicos durante la Segunda Guerra Mundial, donde los efectos de la contaminación por cadmio en el subsuelo y las aguas subterráneas permanecen en el tiempo de forma aún no determinada. Ya que se detectaron concentraciones elevadas de cadmio a más de 50 años después de originarse el desastre.

En Toyama, Japón, se dio la ingesta de arroz que fue regado con agua contaminada con Cd, lo que produjo la entrada al cuerpo de unos 300 microgramos diarios de ese metal. La enfermedad se la conoce como "Itaitai" (ay ay) por los dolorosos síntomas de las fracturas múltiples producidas por osteomalacia (reblandecimiento de los huesos). Se sabe que la contaminación se debió por la explotación minera de las cercanías a la comunidad afectada.

En la década de 1940, durante la fabricación de baterías alcalinas de níquel-cadmio, varias personas murieron en Suecia por la acción del óxido de cadmio, cuya concentración en el aire era de algunos miligramos por metro cúbico.

En Shipham, una población cercana a una mina de zinc en Inglaterra, se observó que los habitantes tenían signos de toxicidad por cadmio, presentando en el hígado unos niveles del metal cinco veces superior a los encontrados en habitantes de áreas no contaminadas. Asimismo, las verduras del área cultivadas contenían más de 7 mg/kg de peso seco, concentración muy superior al contenido encontrado en la intoxicación de Japón por el arroz contaminado.

En Suecia, hubo una intoxicación oral aguda en una escuela, donde los niños consumieron un zumo de fruta procedente de una máquina expendedora en la que el depósito estaba enchapado con cadmio.

En España se encontró que la población de salmones en las aguas del río Bidasoa en fue disminuida, lo cual se atribuyó a la composición del sedimento de dicho río, en el cual fueron encontrados elevados niveles de Cd (González y col, 2004).

Por otro lado, en la comunidad de Salamanca, España, se efectuó un estudio de aguas procedentes de redes de abastecimiento, fuentes, manantiales, pozos, ríos, riveras y lagunas, en donde se analizó la concentración de plomo, cadmio, zinc y arsénico en 180 muestras, mediante análisis por espectroscopia de absorción atómica. Los resultados indicaron que en el 56% de las muestras analizadas se superó la máxima concentración de cadmio admisible en la normatividad Española (Blanco, 1998).

En México también se han realizado estudios en donde se han encontrado problemas con la concentración del cadmio, por ejemplo, un estudio llevado a cabo en la ciudad de México,

se encontró que los residuos de cadmio, provenientes de procesos de galvanoplastia, en específico de las tinas de enjuague, la concentración en el agua era de entre 48 y 240 mgL⁻¹. Aunque los autores concluyen que los niveles de cadmio eran tan altos que se presumía provenían de otras fuentes como: pigmentos para la pintura así como manufactura de baterías y plásticos. Además de otros usos que incluían aleaciones, soldaduras, fungicidas y productos químicos para la fotografía y procesos de estampado. (Pavon y col., 2000)

Pacheco y col. (2004), realizaron un estudio en el estado de Yucatán, para determinar la presencia de cadmio en aguas subterráneas y encontraron que los valores en el agua sobrepasaban los límites establecidos en las normas oficiales mexicanas al encontrarse concentraciones de 0.021-0.062 mgL⁻¹.

A lo largo de la zona costera de Colima fueron evaluadas 4 concentraciones de metales pesados; Plomo (Pb), Cadmio (Cd), Mercurio (Hg) y Arsénico (As), en agua de mar y ostión *Crassostrea iridiscens*, en un total de siete sitios de muestreo, con el fin de evaluar si las concentraciones detectadas se encuentran dentro de los límites permisibles que marcan las Normas Oficiales Mexicanas , de este estudio se obtuvieron datos significativos, pues se encontró que en el ostión se sobrepasaban los valores establecidos en la normatividad, al presentar una concentración de 3.21 mgL⁻¹ de Cd , mientras que en el agua la concentración reportada fue de 0.038 mgL⁻¹. (Madrigal y col., 2008).

Dada la importancia de los residuos peligrosos, por sus efectos en el ambiente y en la salud, es necesaria y urgente la eliminación de contaminantes, existen alternativas de tratamiento a fin de disminuir o reducir sus efectos adversos, dentro de éstas, las principales son reciclaje, confinamiento y disposición. En busca de otras técnicas de tratamiento de contaminantes que sean sustentables, en este trabajo de investigación se estudia el uso de chabazita natural y el proceso de intercambio iónico como método de tratamiento para los residuos acuosos con cadmio. Dado que en este trabajo se propone el uso de una zeolita natural, es conveniente presentar las generalidades de este material.

Zeolitas

El término zeolita proviene del griego *zeo* y *líthos* que quiere decir *pedra que hierve* o *pedra efervescente*. En 1756, con el descubrimiento de la estilbita por el mineralogista sueco Barón Alex Frederick Consted, fueron reconocidas por vez primera a las zeolitas. Las zeolitas, son aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos predominantemente de sodio y calcio (Clarke, 1980). Las zeolitas naturales presentan como características relevantes, una estructura microporosa que le confiere propiedades adsorbentes y una gran capacidad de intercambio catiónico debido a un desequilibrio de cargas que es función de la relación Si y Al. Dada la propiedad de intercambio iónico, las zeolitas se emplean en la remoción de metales pesados en efluentes minero metalúrgicos, en el tratamiento de drenaje ácido de mina y de roca, para la adsorción de vapores de mercurio en hornos de copela, quemadores de amalgamas y también en el tratamiento de suelos contaminados por radiación y de licores radioactivos provenientes de centrales nucleares (Babel-Kurniawan, 2003).

Génesis

Las zeolitas naturales son formadas a partir de la precipitación de fluidos contenidos en los poros, tal como en las ocurrencias hidrotermales, o por la alteración de vidrios volcánicos. Las condiciones de presión, temperatura, actividad de las especies iónicas y presión parcial de agua son factores determinantes en la formación de las diferentes especies. Existen cerca de 40 especies conocidas, sin embargo, tan solo algunas especies son ampliamente utilizadas, estas se presentan en la tabla 1 (Jiexiang, 1993).

Tabla 1. Principales tipos de zeolitas naturales.

Zeolitas	Formula Química
Laumontita	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{Na Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2} (\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Faujzita	$(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Chabazita	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{Na Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na}, \text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

La mayoría de las ocurrencias de zeolita se da en uno de los seis ambientes geológicos (Clifont, 1987): salino o lagos alcalinos, suelos alcalinos, diagenético, sistema abierto, hidrotermal y sedimentos marinos.

Estructura y clasificación

Las zeolitas son estructuradas en redes cristalinas tridimensionales, compuestas de tetraedros del tipo TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Ge}, \text{Fe}, \text{P}, \text{Co}$) unidos en los vértices por un átomo de oxígeno, tal y como se observa en la figura 1.

- a) Tetraedro con un átomo de Si (círculo lleno) en el centro y átomos de oxígeno en los vértices.

- b) Tetraedro con átomo de Al sustituyendo al Si y unido a un catión monovalente (O +) para compensar la diferencia de carga entre el Si y el Al.
- c) Átomo puente para balancear las cargas entre el Al y el Si en una cadena múltiple de tetraedros (Curí, 2006).

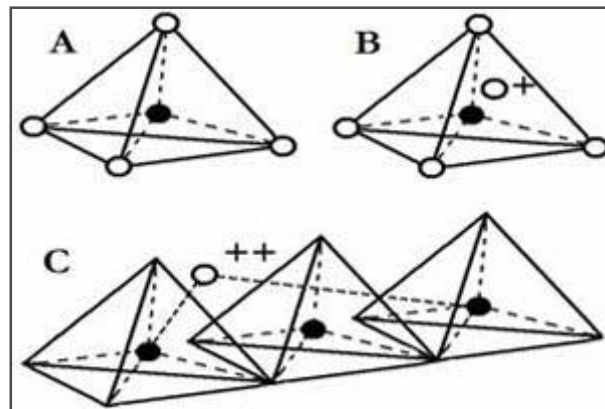


Figura 1. Unidades estructurales básicas de las zeolitas.

Fuente: (Curí, 2006).

Propiedades

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

Porosidad. Son formadas por canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares (3 a 13 nm) que son medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La *The International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, por sus siglas en inglés) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño (Sing y col., 1985). Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos. Cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas) (Gregg y Sing 1967).

Adsorción. La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido que es, en definitiva, responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos.

A distancias suficientemente grandes, no existe una interacción apreciable entre una molécula acercándose a una superficie, por lo tanto, la energía de este sistema es próxima a cero. A medida que la molécula se acerca a la superficie la energía del sistema comienza a disminuir debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie empiezan a verse compensadas. En otras palabras, el potencial de adsorción origina una fuerza de atracción que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que esta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un

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

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

El comportamiento de I.I. en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes: -naturaleza de los cationes en solución, temperatura, concentración de los cationes en solución, aniones asociados con los cationes en solución, solvente – agua, solvente orgánico, estructura de la zeolita topología de la red y densidad de la carga de red.

La capacidad de intercambio iónico (C.I.I.) de una zeolita es una magnitud que da una medida del monto de equivalentes de un catión que es capaz de retener por intercambio iónico una masa de zeolita. Esta capacidad está directamente relacionada con el aluminio presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química (Breck, 1974). Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Clarke, 1980). La C.I.I. teórica máxima, es el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, ésta no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles.

De las zeolitas identificadas y con mayor potencial de explotación se encuentra la chabazita. En el estado de Sonora se encuentran yacimientos de este material, además de ser la de interés en este trabajo de investigación, por lo que se presentan sus generalidades.

Chabazita

Historia. La chabazita fue descrita por primera vez por von Born en 1772, que la nombró *zeolithus crystallisatus cubicus Islandiae* y Roma de l' Isle en 1783 utilizó el término *zéolite en cube*. El termino para el uso actual, propuesto por Bosc d' Antic (1792), fue chabasie, derivado de la palabra griega *chabazios*, era una de los veinte piedras mencionados en el poema *Peri lithos*, que exaltaban las virtudes de los minerales. Más tarde, Breithaupt (1818) cambió el nombre a *chabasit*, y en algún momento durante el siglo XIX la ortografía fue cambiada a *chabazita* en muchos países. La procedencia de los especímenes originales se desconoce, pero se cree que ha sido de una localidad de Islandia.

El término chabazita ahora se ha elevado a un nombre de la serie, que abarca cuatro especies basándose en el catión dominante, chabazita-Ca, chabazita-K, chabazita-Mg y chabazita-Na.

Estructura. La chabazita como se puede observar en la figura 2, tiene una estructura consistente en una secuencia de apilado de 6-anillos en el orden AABBC, formando 6-anillos dobles en cada ápice de las celdas en la unidad rómbica. Por lo tanto, se forma una especie de jaula llamada "jaula chabazita".

Presenta grandes canales perpendiculares con ajuste hexagonal, limitados por anillos de ocho miembros con apertura de 3.8 x 3.8 Å.

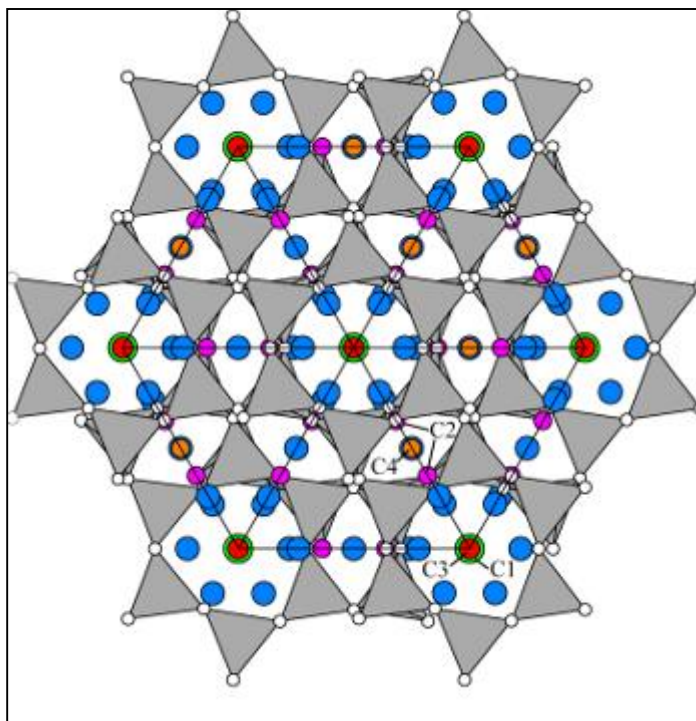


Figura 2. Estructura de la chabazita.

Fuente: www.IZA-Online.org

Usos. Se han encontrado importantes yacimientos de chabazita sedimentaria en varios países, especialmente en Bulgaria, Hungría, Italia, Jordania y los Estados Unidos. Varios de ellos han sido explotados para la aplicación industrial. Por ejemplo, una chabazita-Na extraída del depósito en Bowie, Arizona, EE.UU., ha encontrado uso como desecante, como un tamiz molecular en la separación de gases (eliminación de CO_2 a partir de metano en el biogás), como un intercambiador de iones para eliminar NH_4^+ y eliminar metales o iones radiactivos de los efluentes.

Por otro lado, se han encontrado numerosas aplicaciones industriales para la chabazita, por ejemplo, como catalizadores en la conversión de metanol en etileno y tamices moleculares para purificar los gases en las corrientes de baja presión.

Gualtieri y Passaglia (2006) mostraron que los iones NH_4^+ se cambian con facilidad en chabazita natural. Esta propiedad es atractiva para la agronomía, la horticultura y la recuperación del suelo donde la zeolita se puede añadir a los fertilizantes químicos para mejorar

las propiedades físicas de crecimiento de la planta y la química del suelo, así como para aumentar la eficiencia de los fertilizantes y de reducir la lixiviación de nutrientes, para reducir la velocidad de disolución de un fertilizante soluble a través de intercambio iónico.

El surfactante (agente tensoactivo) modifica a la chabazita y mejora su uso como un sorbente para varios solutos. Algunos ejemplos son CrO_2^- , moléculas orgánicas (benceno), y ciertos patógenos biológicos (Bowman 2003).

La chabazita, es un componente importante de la toba zeolítica que es utilizada como piedra de fábrica en muchos países, especialmente en Italia (Colella y col., 2001).

Por sus características fisicoquímicas, la chabazita es capaz de separar parafinas normales de las isoparafinas, así como olefinas de parafinas normales (Bascuñán y Campos, 2003).

Mediante la modificación de una chabazita con óxido de magnesio, se logró remover arsénico (As^{5+}) en agua de consumo humano (Mejía-Zamudio y col., 2009).

Se ha reportado el uso de una chabazita sonoreense, obtenida del yacimiento de la Palma en Divisaderos Sonora, en dónde se demostró la alta eficiencia de ésta en la remoción de plomo en agua (Alvarado y col., 2013).

En el presente estudio se utiliza una chabazita, cuya caracterización se reportó en un trabajo previo (Alvarado y col., 2013) con un enfoque en la remediación ambiental al ser usada como intercambiador iónico para remover plomo de residuos acuosos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Material

El material de vidrio usado en este trabajo fue lavado previamente con una solución de HCl en agua en relación 1:3. La solución y el material se dejaron en contacto por 1 h. Posteriormente se enjuagó con agua destilada y se puso a secar a 80°C por 24 h.

La chabazita en estudio proviene del yacimiento mexicano La Palma, en Divisaderos, Sonora, la cual fue proporcionada por el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora. La chabazita fue caracterizada en un trabajo previo (Alvarado y col., 2013) en donde se encontró que la fase principal es chabazita-heulandita y que tiene impurezas como el cuarzo.

Preparación de la chabazita

La experimentación con la chabazita inició con el molido de la zeolita en mortero de porcelana, posteriormente se tamizó utilizando las mallas 30 y 35 mesh Tyler. Se recuperó la muestra que quedaba en la malla 35, la cual tiene un tamaño de partícula mayor a 500 μm y se le identificó como ZN35. A la vez, se recuperó la zeolita residual que quedó en el plato colector y se le identificó como zeolita natural talco (ZNT), la cual se caracteriza por tener un tamaño de partícula menor a 500 μm .

Posteriormente, se trató cada una de las muestras de zeolita con una solución de KOH 2 M. Para el tratamiento se adicionaron 500 mL de KOH a 100 g de cada tipo de chabazita tamizada; se agitó a 200 rpm con agitación magnética durante 24 horas. Después, se lavó la chabazita con agua destilada (4 L) para retirar el hidróxido, posteriormente se filtró a vacío (filtro número 42 Whatman), se secó en una estufa a 80 °C durante 3 horas y se repitió el proceso para garantizar la homoionización de la zeolita. Al término de la homoionización, la chabazita se lavó hasta que el agua de lavado alcanzó un pH de 8. Al lograr el pH, la zeolita se filtró a vacío usando papel Whatman número 42 y se secó a 80°C por 24 h. Posteriormente las muestras fueron analizadas por EDX y MEB.

Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

Para determinar la capacidad de Intercambio Catiónico de la chabazita se siguió el siguiente procedimiento.

Se pesaron 5 g de chabazita previamente secada y tamizada por la malla de abertura de 2 mm; se transfirió a un tubo de centrifuga de 50 mL donde se le agregaron 33 mL de solución de acetato de amonio y se dejó reposar por 10 minutos. Posteriormente se centrifugó a 2500 rpm hasta que el líquido sobrenadante estuvo claro. El sobrenadante se decantó a un matraz de 100 mL y se repitió la extracción 2 veces más, se aforó con acetato de amonio y se guardó para determinar las bases intercambiables (la solución resultante se identificó como "solución A") (SEMARNAT, 2002).

Determinación de Ca y Mg intercambiables

Se colocaron 0.5 mL de la solución A en un tubo de ensaye, al cual se añadió 9.5 mL de solución diluida de lantano una vez realizado esto se mezcló y se midió en absorción atómica a una longitud de onda de 422.7 para calcio y 285.2 nm para magnesio, usando una mezcla en la flama de aire-acetileno.

Determinación de Na y K intercambiables

Se vertió 1.0 mL de la solución A en un tubo de ensaye al cual se le añadió 1.0 mL de solución de cloruro de cesio acidificada y 8 mL de agua y se mezcló la solución. Se midió la concentración de Na y K por espectroscopia de emisión de flama.

Cinética de adsorción de cadmio

Previo a la elaboración de las cinéticas, se requirió saber la concentración del residuo acuoso de cadmio generado por la investigación de películas delgadas de CdS, por lo que se procedió a tomar una muestra de 10 mL de solución residual proveniente de la etapa de lavado de las películas delgadas, dentro del laboratorio de Semiconductores Inorgánicos. Se le midió el pH y la concentración de cadmio por EAA.

Para la cinética de remoción se utilizaron cuatro concentraciones diferentes de cadmio (20, 15, 10, 5 mgL⁻¹), mismas que se prepararon con Sulfuro de Cadmio.

Se colocaron 0.5 g de la muestra ZNT en un matraz Erlenmeyer de 50 mL y se adicionaron 10 mL de la solución de concentración conocida de cadmio. Las muestras se pusieron en agitación constante a 25°C en un Reciprocal Shaking Water Baths, modelo 25. Se prepararon 29 muestras, mismas que se pusieron en contacto por diferentes tiempos, la primera hora se monitoreo cada 10 minutos, después cada hora hasta completar 24 h. Cada muestra fue filtrada y la fase líquida se colocó en un tubo para su posterior análisis por espectroscopia de absorción atómica. El experimento fue llevado a cabo por duplicado.

Para la curva de calibración se prepararon por dilución cuatro concentraciones de cadmio (2, 5, 10 y 20 mgL⁻¹), partiendo de una solución madre de Cd de 1000 mgL⁻¹ para el blanco (testigo) se utilizó agua destilada. Este proceso se llevó a cabo siguiendo lo establecido en el PROY-NMX-AA-051/1-SCFI-2008 (Secretaria de Economía, 2008).

Técnicas analíticas

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Se utilizó un equipo de MEB marca JEOL, modelo JSM-5410. Donde las muestras fueron tratadas con un recubrimiento de oro para la conductividad eléctrica

Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDX)

Se utilizó un equipo de EDX marca OXFORD, modelo X-MAX. Donde las muestras fueron tratadas con un recubrimiento de oro para la conductividad eléctrica

Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 3110, trabajándose a una temperatura de 25 °C, usando como blanco agua destilada y gases de aire-acetileno.

Modelos matemáticos

Los resultados de las pruebas experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich mediante regresión lineal, para describir el equilibrio entre los iones del metal adsorbidos en la masa de adsorbente (q_{eq}) y la concentración del metal remanente en la solución (C_{eq}) a una temperatura constante (Duarte, 2009).

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

- La adsorción de las moléculas ocurre en sitios específicos en la superficie del adsorbente.
- Existe solo una capa en la cual la adsorción ocurre (adsorción monocapa)
- El área de cada sitio disponible para adsorción es determinado por su geometría.
- La energía de adsorción es homogénea en cualquier sitio.

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

La isoterma de Langmuir se expresa por la ecuación (1).

$$q_e = \frac{K_L a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (1)$$

Donde:

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

C_e = concentración de soluto en el equilibrio

a_L y K_L = constantes de Langmuir

La constante de la isoterma de Langmuir puede ser determinada al graficar C_e/q_e vs C_e .

Al reescribir la ecuación 1 para llevarla a su forma lineal, queda:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L a_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (2)$$

Donde K_L y a_L son las constantes. Si la adsorción sigue la isoterma de Langmuir, al aplicar la ecuación (2) se obtendrá una línea. El valor de la pendiente será K_L y a_L la intersección al origen. K_L es designada como la máxima adsorción y a_L es la energía de enlace (Sakadevan y Bavor, 1998).

La ecuación de Freundlich, generalmente ajusta bien los datos experimentales de solutos puros y reconocen una heterogeneidad de la superficie del adsorbato; por tanto este modelo semiempírico es empleado con frecuencia en el diseño de adsorbedores. La isoterma de Freundlich, que corresponde a una distribución exponencial de los valores de adsorción, describe los datos isotérmicos experimentales del intercambio adsorbtivo que se da entre la fase sólida y la líquida y determina la cantidad de material adsorbido como una función de la concentración a temperatura constante. Este modelo tiene la forma de la ecuación (3):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Donde:

q_e = concentración de soluto adsorbido por peso de adsorbente

C_e = concentración de soluto en el equilibrio

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

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

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

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Preparación de la chabazita

Análisis de chabazita natural

El examen de la muestra denominada ZNT por MEB, dio imágenes a diferentes ampliaciones en las cuales se observa el material como un sistema de poros y se identifican fases cristalinas correspondientes a la chabazita, lo anterior se observa en la figura 3 y figura 4. Se pueden observar claramente los cristales cúbicos bien definidos correspondientes a la chabazita y placas propios a la heulandita, presenta variación de tamaño de partículas, con forma estructural porosa y diferentes cavidades en su estructura cristalina, además de impurezas que pudiera ser el cuarzo, de acuerdo a lo dicho en el trabajo de Alvarado y colaboradores (2013), relacionadas directamente con el origen natural de la chabazita.

La morfología de la chabazita en estudio, coincide con lo dicho por otros autores (Kesraoui-Ouki y col., 1993; Pavón y Campos, 2000) para el caso de zeolitas naturales, al describirlas con fases cristalinas y estructuras porosas.

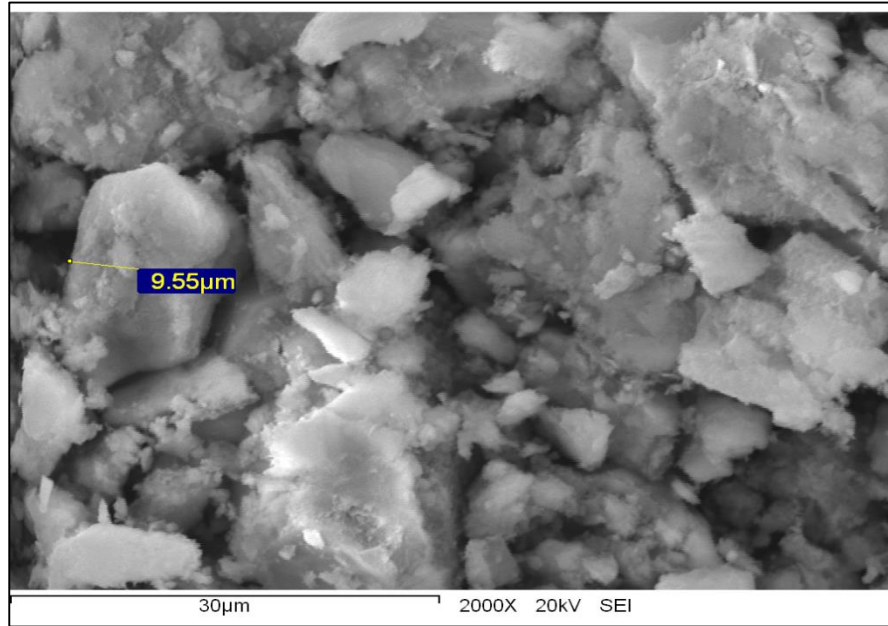


Figura 3. Microscopia electrónica de Barrido de chabazita natural

Homoionización de la chabazita

En la figura 7 se muestra la micrografía de la muestra de chabazita después de haber sido tratada con KOH, apreciándose con claridad los cristales y la estructura porosa de la chabazita. Observándose una dimensión del cristal de $\pm 6.99 \mu\text{m}$.

La micrografía muestra que el tratamiento no afectó a la estructura de la chabazita, por lo que la habilidad intercambiadora de este material no se vio comprometida con el tratamiento.

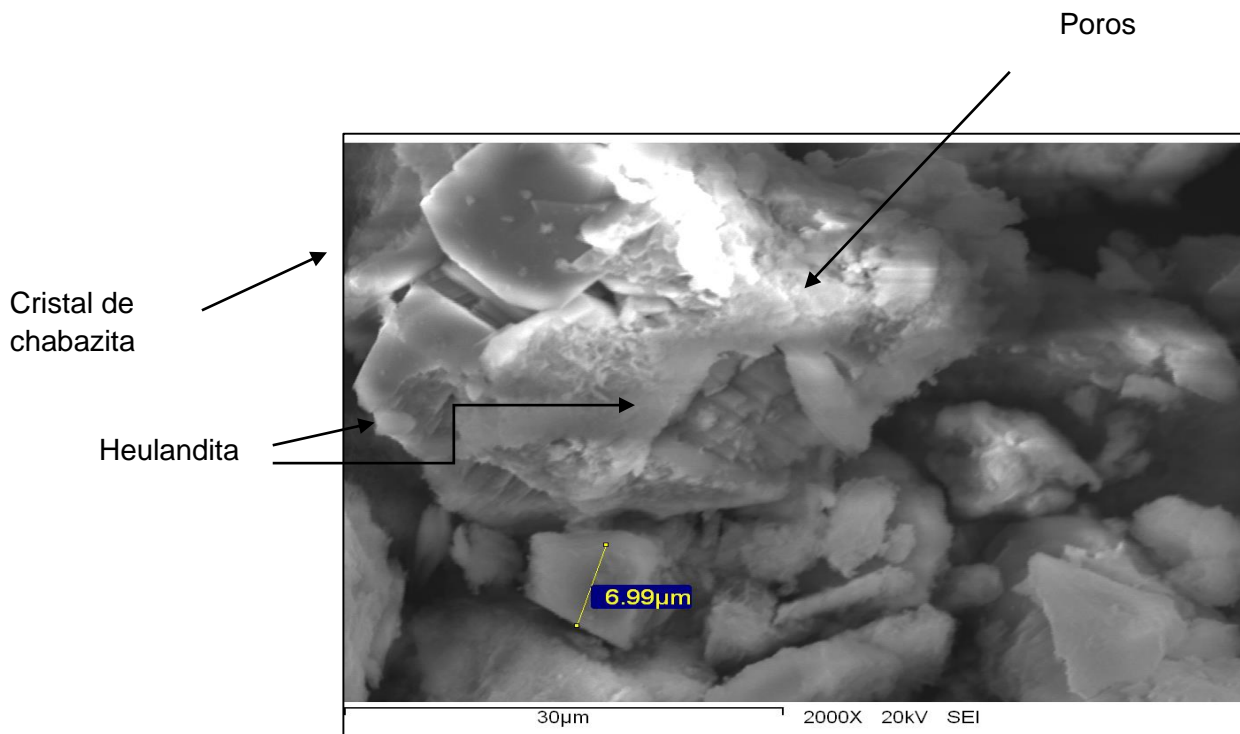


Figura 4. Microscopia Electrónica de Barrido de chabazita tratada con KOH

Se llevó a cabo el análisis de la chabazita tratadas y sin tratar mediante espectroscopia de Dispersión de rayos X (EDX). En la tabla 2 se presenta este análisis.

Tabla 2. Composición de la chabazita natural y tratada con KOH

Elemento	% en peso Chabazita natural	% en peso Chabazita tratada con KOH
C	5.20	7.91
Na	0.89	----
Mg	2.28	1.86
Al	7.37	6.41
Si	25.66	21.49
K	0.89	3.94
Ca	1.80	2.21
Ti	0.22	0.14
Fe	2.48	1.37
O	53.51	54.67
Si/Al	3.48	3.35
Si/(Al ³⁺ +Fe ³⁺)	2.60	2.76

La EDX es una técnica semicuantitativa pero da un acercamiento a la composición de la zeolita. Los resultados de la tabla evidencian que en la muestra de zeolita en estudio en su forma natural, los cationes de intercambio son Ca²⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺ y estos cationes están balanceando la carga negativa debido a la sustitución isomórfica de los átomos de aluminio en la estructura zeolítica. El peso de las fracciones de esos cationes tiene diferente comportamiento, para el caso de la muestra ZNT el porcentaje en peso de los cationes decreciente en el siguiente orden Mg²⁺>Ca²⁺>Na⁺>K⁺.

Se determinó que la chabazita en estudio es de origen basáltico, rica en silicio (Si/(Si+Al+Fe)=R=0.72). Comparando estos resultados con la zeolita de Divisaderos, Sonora, estudiada por (Alvarado y col., 2013), existen ligeras diferencias en la composición catiónica, lo que refuerza la conclusión que sugiere que la composición de las zeolitas aun las del mismo yacimiento es variable, lo cual se debe al ambiente origen.

Cuando la chabazita se modificó con KOH, el análisis EDX revela que los cationes de intercambio (% en peso) se presentan en el siguiente orden $K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, el intercambio se observa en los cationes monovalentes, al desprenderse de la estructura zeolítica el sodio e incrementando el potasio, lo anterior se justifica por la modificación química realizada.

El potasio puede acomodarse en la estructura cristalizante en un mayor número de iones potasio hidratados, de menor tamaño (3.31 \AA), permitiendo que una mayor cantidad de aluminio se incorpore a la estructura de la zeolita (Dyer, 2005), lo cual se hace evidente con la relación Si/Al, ya que esta es menor en la ZNT modificada que en la ZNT tal y como se obtiene del yacimiento.

La proporción de metales alcalinos y/o calcio depende de la forma de ocurrencia y de la relación $Si/(Al^{3+}+Fe^{3+})$ y el contenido en cationes predominantes. (Giannetto, 2000) indica que la composición de la chabazita tiene una relación $Si/(Al^{3+}+Fe^{3+})$ entre 1.7 y 3.8 y como cationes predominantes el calcio y el sodio. Valores que se asemejan con la composición química del material en estudio.

Se llevó a cabo el análisis de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) en la chabazita con el fin de determinar qué catión sería el más adecuado para la remoción de cadmio. En la tabla 3 se observan los elementos analizados para el proceso de intercambio catiónico.

Tabla 3. Capacidad de intercambio Catiónico de la chabazita natural

Elemento	mg/Kg	meq/100
Ca	332	3.32
Mg	0	0
K	26800	68.68
Na	19000	82.68

Al analizar la tabla anterior, se observa que los elementos que presentan mayor afinidad son el sodio y el potasio. A pesar de que los resultados sugieren la misma efectividad al usar sodio que potasio, se eligió el segundo ya que el proceso de preparación de la zeolita involucra realizar varios lavados, en los cuales se verterían cantidades apreciables de alguno de cualquiera de los dos elementos y el potasio causa menor daño al ambiente e incluso podría ser utilizado por las plantas, a diferencia del sodio que sería aprovechado sólo una pequeña parte.

Remoción de cadmio

Cinéticas de remoción

El análisis por EAA de la muestra problema, recolectada del laboratorio de semiconductores inorgánicos y procedente de los lavados de la película, indican una concentración de cadmio de 1.25 mgL^{-1} , valor que supera el límite máximo permitido en la NOM-002-SEMARNAT-1996, que es de 1 mgL^{-1} .

Se realizó un análisis de eficiencia de remoción para determinar si el tamaño de grano influía en la remoción de cadmio, por lo que se usó la muestra denominada "ZNT" y la muestra denominada "ZN35", utilizando la solución real contaminada con Cd obtenida del laboratorio de semiconductores. Los resultados indican que no hay diferencia significativa entre las 2 muestras. Por lo anterior, se decidió usar la muestra ZNT para las cinéticas de remoción.

La cinética de remoción se realizó con cuatro diferentes concentraciones de cadmio (20, 15, $10,5 \text{ mgL}^{-1}$), mismas que estuvieron en agitación constante hasta alcanzar el equilibrio y obtener el punto de quiebre. En la figura 5 se observa que a los 25 minutos de intercambio, las muestras en estudio, independientemente de la concentración, lograron remover más de 90% de la concentración original de cadmio.

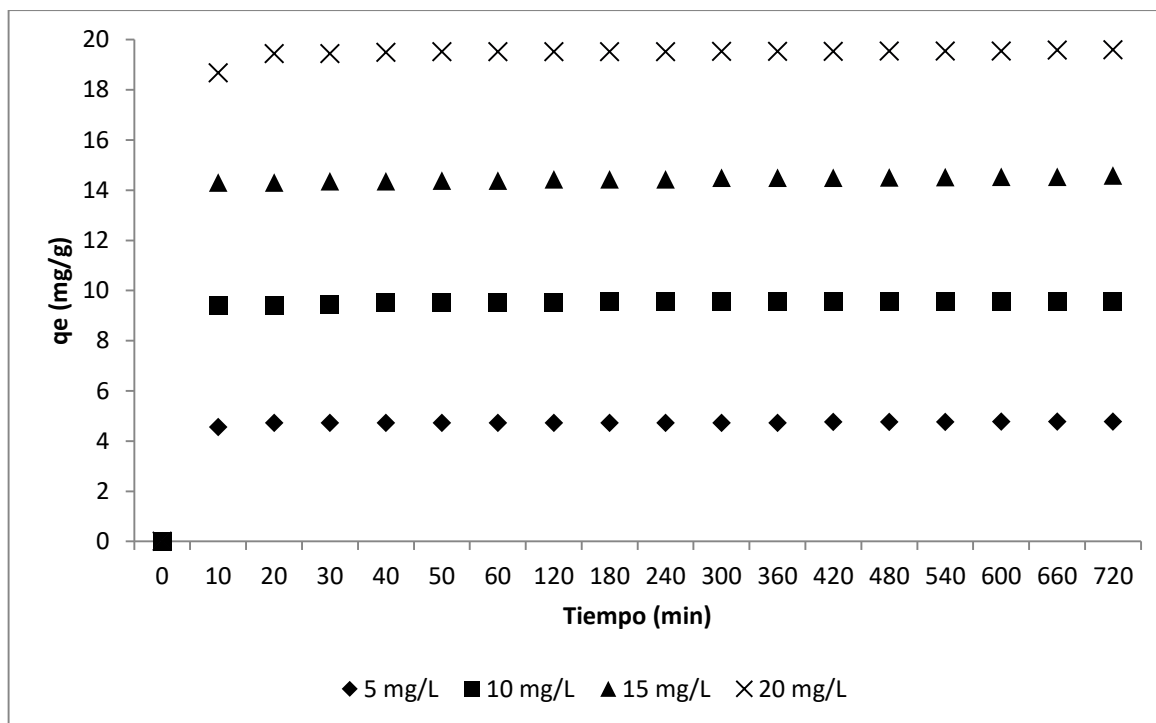


Figura 5. Cinéticas de remoción de cadmio utilizando chabazita tratada con KOH ante concentraciones diferentes de Cd.

En la figura 6 se muestra la isoterma de intercambio, graficando el cadmio adsorbido por unidad de peso de la zeolita (q_e) vs la concentración de la solución en equilibrio (C_e).

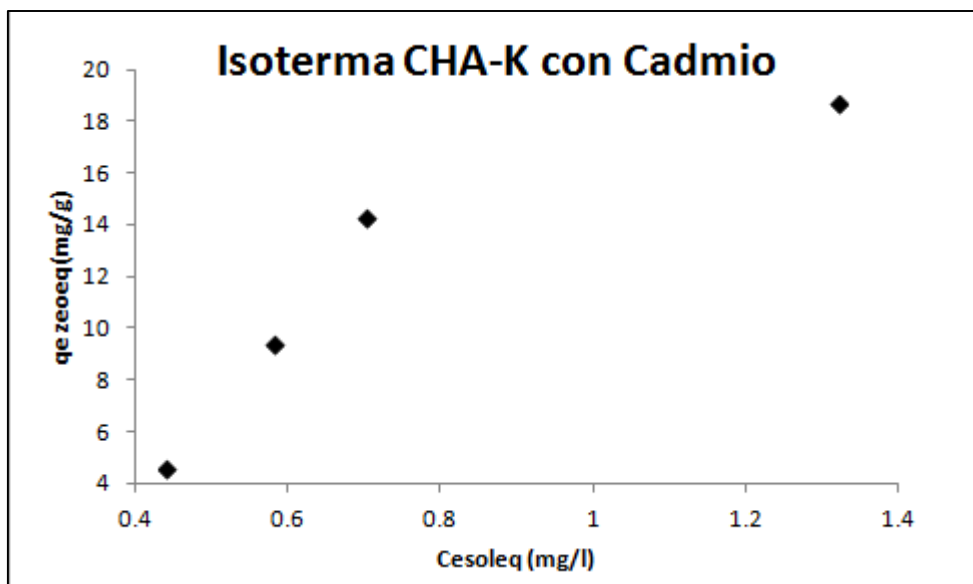


Figura 6. Isotherma de chabazita tratada con KOH respecto a la adsorción de cadmio

A fin de tener un parámetro de referencias de la presente investigación, se comparó con otros métodos de remoción de metales, lo que permitió concluir sobre la eficiencia de la chabazita.

Se observó que en un estudio realizado con material tobáceo, éste removió 22.86 mg.g^{-1} de Cd respecto a la concentración de origen la cual era de entre 100 y 1000 mg.g^{-1} (Rueda y col., 2010).

Por otro lado, se determinó la bioadsorción de Cadmio (II) en solución por la biomasa celular de quince hongos, por el método colorimétrico de la ditizona. La biomasa de *Mucor rouxii* IM-80 fue más eficiente en la remoción de Cadmio (II) en solución (8.2 mg.g^{-1}) seguida de *M. rouxii* mutante (7.1 mg.g^{-1}), *A. flavus* I (5.9 mg.g^{-1}) y *Helminthosporium sp* (5.4 mg.g^{-1}). Para la biomasa de *M. rouxii*-IM-80, la mayor bioadsorción fue de $1.0 \text{ mg}/200 \text{ mL}$ de concentración inicial de cadmio (II) y $80 \text{ mg}/200 \text{ mL}$ de biomasa celular (Acosta y Moctezuma-Zárate, 2007).

Otro método empleado es el uso de biomasa no viviente para la remoción de cadmio. Se utilizó alga *Ascophyllum nodosum* como biosorbente para la remoción de iones de cadmio (II) de soluciones acuosas, partiendo de una solución de 100 mg.L^{-1} del metal y con una masa de 10 mg de absorbente de diámetro de partícula $< 75 \text{ mm}$ a condiciones ambientales se logró

optimizar el proceso, requiriendo 40 minutos para alcanzar el equilibrio de remoción de 64 mgL^{-1} (Navarro y col., 2004).

Asimismo, también se ha utilizado clinoptilolita-heulandita proveniente de Taxco, Guerrero; con el fin de observar los efectos de remoción respecto a níquel, cadmio y zinc del agua. La remoción de cadmio fue de 0.156 meq/g esto es igual a 8.7 mgL^{-1} (Pavón y col., 2000).

Por otro lado, un estudio en donde se determinó la capacidad de intercambio catiónico de la clinoptilolita en su forma heteroiónica y homoiónica sódica para remover Pb, Cd, Cr, Cu y Zn en pruebas por lote. La concentración inicial de las muestras fue de 200 mgL^{-1} . La clinoptilolita homoiónica removió el 92 % de Cd (Vaca M y col., 2002).

Por otra parte, en un estudio con chabazita natural, procedente de Estado Unidos de América, que fue modificada con NaOH y usada para remover plomo y cadmio, se logró remover 125 mg.g^{-1} de Cd, respectivamente. (Kesraoui-Ouki y col., 1993).

Coles (2002), informó valores aproximados de retención de cadmio de 2 mg.g^{-1} , utilizando caolinita como adsorbente, mientras que Pavón y Campos (2000) reportaron retenciones en el orden de $7\text{-}15 \text{ mg.g}^{-1}$ de Cd empleando sustratos zeolíticos.

Con la información anterior se observa que las zeolitas, entre ellas la chabazita, han demostrado su potencialidad para aplicarse en la remoción de metales en fases acuosas.

Es necesario reforzar que los resultados aplican bajo las condiciones de estudio de cada investigación.

Modelos matemáticos de ajuste para la isoterma de intercambio

Posteriormente a la obtención de la isoterma, los datos se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich los cuales fueron descritos en el apartado de métodos.

Las figuras 7 y 8 muestran el ajuste lineal para los modelos de Langmuir y Freundlich; la línea recta obtenida claramente indica que la adsorción de cadmio por la chabazita puede ajustarse a cualquiera de las dos isotermas.

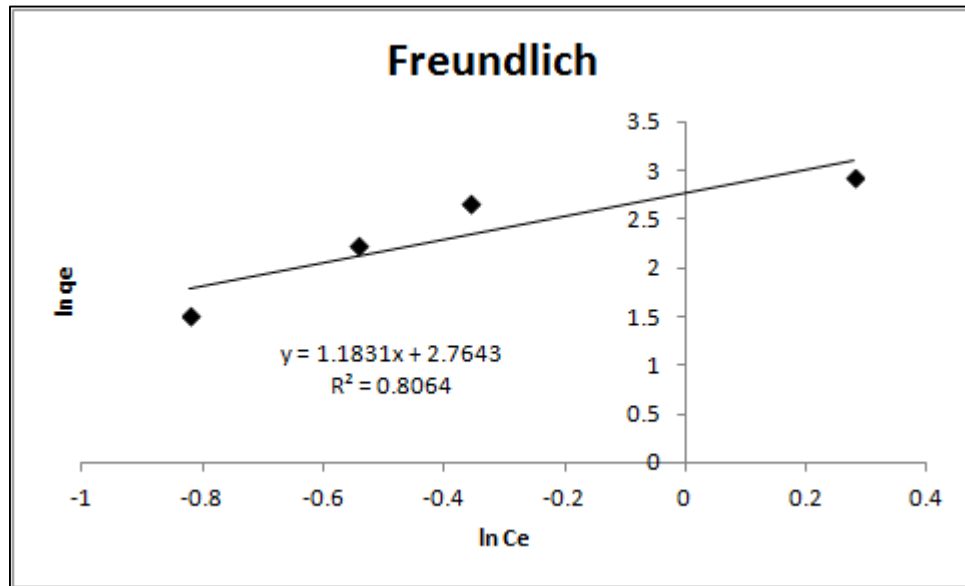


Figura 7. Ajuste lineal utilizando el modelo matemático de Freundlich

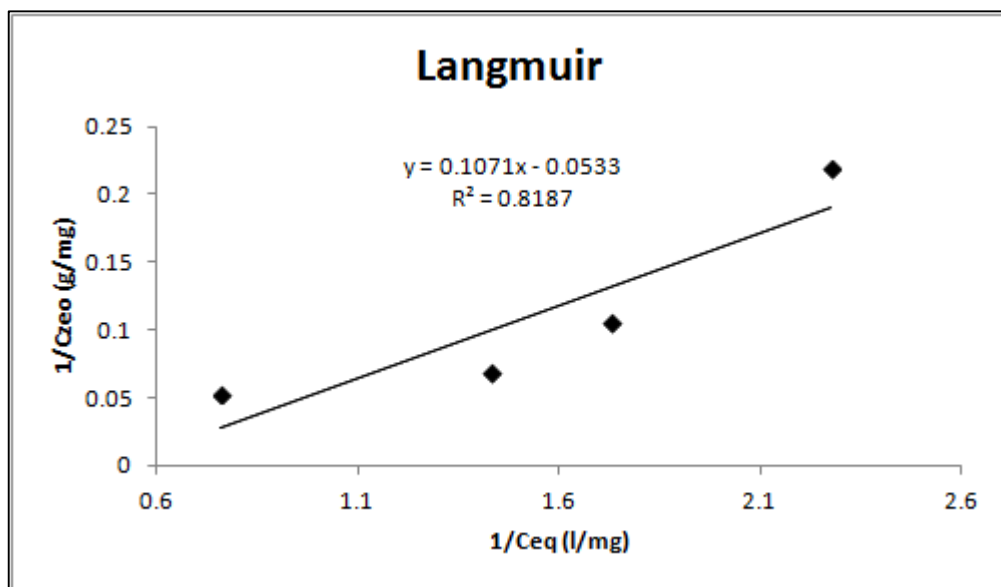


Figura 8. Ajuste lineal utilizando el modelo matemático de Langmuir

Los resultados obtenidos por el ajuste lineal de los modelos de Freundlich ($R^2= 0.80$) y Langmuir ($R^2 =0.82$) son relativamente bajos, comparados con otros estudios, esto se explica por la heterogeneidad del material.

En otros estudios, se reportan un valores de $R^2 = 0.92$ para una scolecite (Dal Bosco y col. 2005), por ajuste al modelo de Langmuir se obtuvo $R^2 =0.98$ de un material tobáceo (Rueda, 2010) y finalmente Alvarado y colaboradores (2013) reportan un ajuste por el modelo de Langmuir de $R^2 = 0.90$ para una chabazita utilizada para la de remoción de plomo.

CONCLUSIONES

Se encontró que bajo las condiciones de estudio el tamaño de partícula no influía en la remoción de cadmio.

Se halló que el ión potasio fue adecuado para homoionizar a la chabazita, permitiendo con ello un incremento en la capacidad de remoción.

La remoción de cadmio fue relativamente rápida, alcanzándose el equilibrio de adsorción después de 20 minutos.

Por el ajuste de los modelos matemáticos se concluye que el mecanismo de adsorción se ajusta a ambos modelos, atribuyéndose esto a la heterogeneidad del material.

Se logró remover en promedio 90% de cadmio con la chabazita en estudio, logrando que el residuo acuoso con cadmio, proveniente del laboratorio de semiconductores, cumpla con el límite permitido por la NOM-002-SEMARNAT-1996 (de 1.25 a 0.125 mgL⁻¹).

Comparada con otros métodos de remoción de cadmio, el empleo de la chabazita regional tratada con KOH es una alternativa viable y competitiva con las metodologías utilizadas en la actualidad.

RECOMENDACIONES

Se considera importante que en una siguiente fase se logre implementar un sistema que permita el tratamiento de los residuos acuosos contaminados con cadmio, provenientes de laboratorios de la Universidad de Sonora, en especial el de Semiconductores Inorgánicos que es donde se obtuvo la muestra.

Se propone continuar con este trabajo, empleando soluciones de mayor concentración, a fin de observar el punto de saturación de la zeolita. Además se propone que sean utilizados otros modelos matemáticos para la obtención de isothermas, así como observar el comportamiento en la remoción de cadmio a valores diferentes de pH y temperatura.

Se debe destacar que la chabazita homoionizada utilizada en este trabajo tiene capacidad para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con cadmio, sin embargo, es importante tener en consideración que este elemento a pesar de mantenerse retenido en el material, continua siendo peligroso, por lo que es necesario desarrollar alguna metodología conveniente para su desactivación o confinamiento.

BIBLIOGRAFÍA

Acosta I, Moctezuma-Zárate M, Cárdenas JF y Gutiérrez C, 2007. Bioadsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa por Biomásas Fúngicas. *Revista Información Tecnológica*, 18(1), pp. 9-14.

Alvarado J , Sotelo M, Meza-Figueroa D, Maubert-Franco M y Paz-Moreno FA., 2013. Evaluación de la potencialidad de una chabazita natural mexicana en la remoción de plomo en agua. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29(2), pp. 201-210.

Babel-Kurniawan, 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3), pp. 219-243.

Bascuñán CA y Campos, R., 2003. Zeolitas naturales y sintéticas para las industrias petroquímica y agropecuaria. *Elementos, Ciencia y Cultura*, 2(12), p. 6.

Blanco AL y Alonso D, Jiménez de Blas O, Santiago-Guervós M, Manzano B., 1998. Estudio de los niveles de plomo, cadmio, zinc y arsenico, en aguas de la provincia de Salamanca. *Revista Española de Salud publica*, 72(1), pp. 53-65.

Breck DW, 1974. *Zeolite Molecular Sieves*. New York.USA: John W. & Sons.

Clarke C, 1980. *Zeolites: Take off for the Tuff Guys, Industrial Minerals*. s.l.:s.n.

Clifont RA, 1987. *Natural and synthetic zeolites*, Washington: s.n.

Coles C, 2002. Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd. *Applied Clay Science*, Volumen 22, pp. 39-45.

Curí A, Granda WJV, Lima HM y Sousa WT, 2006. Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. 17(6), pp. 111-118.

D'Ambrocio C, 2005. Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. pp. 25-28 .

Dal Bosco SM, Sarti R y Alves W, 2005. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volumen 281, pp. 424-431.

Degremont, 1979. *Manual Técnico del Agua*. 4 ed. s.l.:Bilbao.

Duarte, 2009. Biosorption of chromium from tannery wastewaters by chitosan obtained from exoskeleton shrimp. *Revista de productos naturales*, 3(1).

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

Faust SD y Aly OM, 1999. *Chemistry of water treatment*. 2 ed. Estados Unidos de América: Lewis Publishers.

García J, 2002. *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*, España: Universidad Alicante. pp 212

González A, Marañón A, Pérez N, Espinosa M, Argota H , 2004. Granulometría, sedimentación, composición y contenido total de metales pesados en los sedimentos del río Cobre, de Santiago de Cuba. *Revista Cubana de Química*, 16(2), p. 8.

Gregg SJ y Sing KSW, 1967. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Londres, England: Academic Press. pp 371

New Jersey Department of Health, 2009.

NJ Health. [En línea]
Available at: <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0305sp.pdf>
[Último acceso: 20 octubre 2013].

Jiexiang T, 1993. *The application of natural zeolite in China*. Fremantle, Western Australia, s.n.

Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C. y Perry R., 1993. Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal. *Revista Environment Science Technology*, Volumen 27, pp. 1108-1116.

Langmuir I, 1918. Adsorption of gases on glass, mica and platinum. *Journal American Chemical Society* Issue 40, pp. 1361-1403.

Leyva-Ramos R, 2010. Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite. *Journal of Environmental Management*, Issue 51, pp. 2662-2668.

Llanes-Monter MM, Olguin MT y Solache-Ríos M J, 2007. Lead sorption by a Mexican clinoptilolite-rich tuff. *Environment Science Pollution Research*, Issue 14, pp. 397-403.

Luz AB 1994. *Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais*, Rio de Janeiro, Brasil.: SérieTecnologia Mineral (numero 60), CETEM, Centro de Tecnologia Mineral.

Madrigal A, Velasco VS, Rodriguez PA, 2008. Determinación de Metales Pesados (Pb, Hg, Cd y As), en Agua de Mar y Ostión (*Crassostrea iridiscens*) en la Costa del Estado de Colima. *Revista de salud publica y nutrición*, 8(1), p. 9.

Mejía-Zamudio F & Valenzuela –García JL, Aguayo-Salinas S y Meza-Figueroa D, 2009. Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25(4), pp. 217-227.

Misaelides P, 2011. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1), pp. 15-18.

Monge-Amaya O, Valenzuela- García JL, Acedo-Felix E, Certucha-Barragán MG y Almendáriz-Tapia FJ 2008. Biosorción de cobre en sistema por lote y continuo con bacterias aerobias inmovilizadas en zeolita natural (clinoptilolita). *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 24(3), pp. 107-115.

Navarro AE, Blanco D, Llanos B, Flores J, Maldonado H, 2004. Bioremovición de cadmio (II) por desechos de algas marinas: optimización del equilibrio y propuesta del mecanismo. *Sociedad Química Perú*, 70(3), pp. 147-157.

Pacheco J, Cabrera A, Barcelo M, Alcocer L, Pacheco M, 2004. Diagnostico de la calidad del agua subterránea en los pozos de extracción de agua potable y evaluación de infraestructura física de los sistemas de abastecimiento de las cabeceras municipales del estado de Yucatán. pp. 351-361.

Pavón TB, Campos E, Olguín M, 2000. Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita. *Ciencia Ergo Sum*, 7(3), pp. 251-258.

Ramírez A, 2002. Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos.. *Revista Cientificas de America Latina y el Caribe, España y Portugal*, 63(1), pp. 51-64..

Rodríguez S, Marquina L, Hildt C, Gómez B, Fusé V, Higa L, s.f. Remoción de As (V) de agua subterránea mediante adsorción en arenas revestidas con nitrato férrico. p. 13.

Rueda ML, Volzone C y Martínez SY, 2010. Adsorción de Cadmio en Solución utilizando como Adsorbente Material Tobáceo Modificado. 21(4), pp. 75-78.

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

Secretaria de Economía, 2008. *PROY-NMX-AA-051/1-SCFI-2008*. [En línea] Available at: <http://200.77.231.100/work/normas/nmx/2009/proy-nmx-aa-051-1-scfi-08.pdf> [Último acceso: 19 Octubre 2013].

SEMARNAT, 2006. *NOM-052-SEMARNAT-2005*. [En línea]
Available at: <http://siscop.ine.gob.mx/descargas/legislacion/052semarnat2006.pdf>
[Último acceso: 10 Septiembre 2013].

SEMARNAT, 2013. *Secretaría del Medio Ambiente*. [En línea]
Available at:
<http://www.semarnat.gob.mx/temas/gestionambiental/materialesactividades/Paginas/ResPel.aspx>
[Último acceso: 31 octubre 2013].

Sheppard RA, 1975. Zeolite in sedimentary rocks: Industrial Mineral and Rocks. En: 4 ed. s.l.:AIME, pp. 1257-1262.

Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J y Siemieniewska T, 1985. Reporting Physisorption for gas/solid systems. *International Union of Pure and Applied Chemistry* 57(4), pp. 603-619.

Skoog DA, 1998. *Principios de análisis instrumental*. 5 ed. s.l.:McGraw-Hill. pp. 1028.

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

Torres P, Cruz C, González M, Gutiérrez HM, Barba LE, Escobar JC y Delgado LG, 2008. Reducción de pentaclorofenol en el agua cruda del río Cauca mediante adsorción con carbón activado en procesos de potabilización. *Revista Ingeniería e Investigación*, 28(3), pp. 92-95.

Vaca M, Magdaleno L, Sosa MD, 2002. Tratamiento terciario de aguas residuales por filtración e intercambio iónico. *Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco*, p. 8.

ANEXOS

Anexo 1. Procedencia de residuos acuosos

Los residuos acuosos que se utilizaron en este trabajo provienen de la obtención de películas delgadas de CdS. La mezcla de reacción original contenía 12 ml de CdCl_2 0.05 M, 20 ml de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.50 M, 3 ml de NaOH 0.50 M, 10 ml de $(\text{NH}_2)_2\text{C}_5$ 0.50 M y 55 ml de agua destilada. Con el fin de disolver el CdS formado a partir de esta mezcla, ésta se trató con HCl, generándose CdCl_2 y H_2S . Al final del proceso, el residuo tenía un pH igual a 1, por lo que se trató con bicarbonato de sodio al 60 % para su análisis por EAA.

Anexo 2. Ponencia en Monterrey, N.L., México., II Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde.

