

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**ESTUDIO DEL INTERCAMBIO CATIONICO DE LA ZEOLITA
NATURAL CLINOPTILOLITA PARA LA REMOCIÓN DE
CADMIO EN AGUA**

Tesis que presenta

Diana Ruiz Serrano



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**

**COORDINACIÓN GENERAL DE
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Director de la Tesis: **Dr. Rafael Ramírez Bon**

Santiago de Querétaro, Qro.

Agosto 2010

CLASIF.:	JA404.2 R85 20
ADQUIS.:	32-164
FECHA:	18-Julio-2011
PROCED.:	Don. - 2011
	\$ _____

ID: 174004-1001

***A mi hija y esposo,
Nadia Solange y Ranulfo Lara.***

Agradecimientos

A mi asesor de Tesis doctoral, Dr. Rafael Ramírez Bon, por darme la oportunidad de llevar a cabo este proyecto tan importante, cuyo principal objetivo fue contribuir a mejorar nuestro medio ambiente. Así mismo le agradezco el haberme orientado con su experiencia y conocimientos, además de la libertad en la toma de decisiones.

A los doctores José Martín Yáñez Limón, Juan Muñoz Saldaña y Fernando Martínez Bustos, todos ellos profesores investigadores del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados de IPN, Unidad Querétaro, por aportar sus valiosas ideas para la conclusión de este trabajo.

Al Dr. Eloy Conde Barajas y a la Dra. María de la Luz Xochilt Negrete Rodríguez, ambos profesores del Instituto Tecnológico de Celaya, por haber contribuido con sus valiosas ideas, conocimientos y apoyo experimental en el área de análisis de aguas y de análisis de datos estadísticos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme brindado la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado mediante el apoyo de una beca para sustentar mis estudios.

A los auxiliares de investigación Reina Araceli Mauricio, Martín Adelaido Hernández, José Eleazar Urbina, Mari Carmen Delgado y Rioelino Flores, por su apoyo en la caracterización del material en estudio de la presente Tesis.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro., por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado permitiendo mi desarrollo personal y profesional.

Agradecimientos

A mis padres Francisco Ruiz Estrada y Eloira Serrano Sánchez y a mis hermanos por creer en mí, por brindarme su amor, apoyo, cariño y paciencia incondicional. Mamá gracias porque cuidaste de mi hija mientras yo estudiaba, que mejores manos que las tuyas.

A mis suegros y mis cuñados, en especial a María Trinidad por su amistad.

A mi amiga Jeannette Betzabé González Campos por su valiosa amistad y por el apoyo y cariño que siempre me brindó. Gracias por ser la madrina de mi hija.

A mis amigos de Cintoestao Unidad Querétaro, Araceli Mauricio, Irma Elodia Morales y Alejandra Arnauda por su valiosa amistad y apoyo.

A mis amigas Graciela, Danya, Alejandra, Mónica y Paty por su valiosa amistad, apoyo y confianza.

A todos mis excompañeros de maestría, en especial a José Ángel, Sonia, Norma, Rocío y Oswaldo, los cuales tuve el agrado de conocer. Estarán siempre en mi memoria.

Índice

I. Introducción	1
II. Antecedentes	6
III. Justificación	12
IV. Objetivos y Metas	12
V. Metodología	14
V.1 Materiales	14
V.2 Metodología general	16
VI. Técnicas de Caracterización para las zeolitas y análisis de las muestras de agua.	26
VI.1 SEM (EDS)	26
VI.2 Difracción de Rayos X (XRD)	27
VI.3 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	27
VI.4 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS)	28
VI.5 Espectroscopia de absorción atómica de flama	29
VI.6 Determinación de la Conductividad Eléctrica	30
VI.7 Determinación de la Temperatura	31
VI.8 Determinación del pH	31
VI.9 Análisis Estadísticos de los datos Experimentales	32
VII. Resultados y Discusión	34
VII.1 Tratamiento de muestras de zeolita Activada	36
VII.2 Intercambio Iónico de las muestras de zeolita con iones Cd. Etapa de Tratamiento del agua contaminada artificialmente	50
T1. Zeolita sin Activar	50
T2. Zeolita Activada con NaCl	62
T3. Zeolita Activada con NH ₄ Cl	75
VII.3 Intercambio Iónico de las muestras de Zeolita con iones Cd Etapa de Tratamiento del agua contaminada de la presa La Purísima	89

VII.4 Optimización del proceso de Activación	91
VIII. Conclusiones	100
IX. Trabajo Futuro	102
X. Bibliografía	103
Anexos	108

Lista de Figuras

Figura. 1.1 Estructura cristalina de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ en forma tetraédrica	2
Figura. 1.2 Armazón estructural de la zeolita natural Clinoptilolita, y las dimensiones de su canal <i>a</i>	2
Figura. 5.1 Difractograma de rayos X correspondiente a la Zeolita natural Clinoptilolita	15
Figura. 5.2. Fotografías en las que se observa el muestreo del agua en la presa La Purísima	16
Figura 5.3. Esquema de la descomposición de NH_4^+ en la zeolita	19
Figura 5.4. Intercambio de iones Ca^{2+} por iones Na^+ en la zeolita.	21
Figura 5.5. Metodología de la preparación y caracterización de las muestras de Zeolita y agua tratada.	23
Figura. 5.6. Fotografía del sistema utilizado en el intercambio iónico en la activación y en el tratamiento del agua con la zeolita.	25
Figura. 7.1. Variación de la cantidad de cationes presentes en la zeolita natural en función del proceso de activación.	37
Figura 7.2. Componentes estructurales de la Clinoptilolita.	39
Figura 7.3 Modelo de Koyama y Takeushi, en el que se muestran los sitios de acceso de los cationes de la Clinoptilolita de acuerdo a sus canales a, b, c.	39
Figura. 7.4. Difractogramas de rayos X correspondientes a la a) T1 (Clinoptilolita), b) T2 (Cli- Na^+) y c) T3(Cli- NH_4^+).	44
Figura. 7.5. Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de a) T1 (Clinoptilolita), b) T1 (Cli- Na^+) y c) T3 (Cli- H^+).	46
Figura. 7.6. Espectros de XPS que muestran los barridos que se realizaron sobre la superficie de a) T1 (Clinoptilolita), b) T2 (Cli- Na^+) y c) T3 (Cli- NH_4^+).	48
Figura. 7.7. Espectros de XPS que muestran los barridos para el Ca 2p sobre la superficie de a) T1 (Clinoptilolita), b) T2 (Cli- Na^+) y c) T3 (Cli- NH_4^+).	49

Figuras. 7.8 En estas figuras se muestran los gráficos de las composición	51
química de las muestras de zeolita (Clinoptilolita) sin activar alojando iones de	
Cadmio a) 0.1M, b) 0.01M y c) 0.001M	
Figura. 7.9a Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la	58
superficie de las muestras T1 en función del tiempo de intercambio a una	
concentración C1.	
Figura. 7.10a Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de la	59
Clinoptilolita sin activación en función del tiempo de intercambio iónico con el	
Cd en el tratamiento del agua artificial con concentración. 0.1M.	
Figura 7.11. Porcentaje de Remoción de Cadmio para T1	60
Figura. 7.12 Disminución de concentración de Cadmio del agua contaminada	61
artificialmente en su tratamiento con la Zeolita sin Activar en función del	
tiempo.	
Figuras 7.13 Gráficos de las composiciones químicas de las muestras de	64
zeolita T2, alojando iones de Cadmio a) 0.1M, b) 0.01M y c) 0.001M	
Figura. 7.14. Difractogramas correspondientes a T2 en función del tiempo de	69
remoción de Cd en el agua contaminada artificialmente con 0.1M de CdCl₂	
Figura. 7.14a Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la	70
superficie de las muestras de T2 en función del tiempo de intercambio a la conc	
C1.	
Figura. 7.15a Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de la	72
Clinoptilolita T2 en función del tiempo t1-t5 para Cd con concentración C1	
Figura 7.16. Porcentaje de Remoción de Cadmio para T2	73
Figura. 7.17 Tendencia de la disminución de concentración de Cadmio del	74
agua contaminada artificialmente para T2 en función del tiempo.	
Figura. 7.18 Gráficos de las composiciones químicas de las muestras de	76
zeolita T3 alojando iones de Cadmio a a) 0.1M, b) 0.01M y c) 0.001M	

Figura. 7.19a Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la superficie de las muestras de T3 en función del tiempo de intercambio a la concentración Cl.	82
Figura. 7.20a Espectros infrarrojo de las bandas de absorción de T3 en función del tiempo de intercambio iónico con el Cd en el tratamiento del agua artificial con Cl	83
Figura 7.21. Porcentaje de Remoción de Cadmio para T3.	84
Figura. 7.22 Tendencia de la disminución de concentración de Cadmio del agua contaminada artificialmente para T3 en función del tiempo	85
Figura 7.23. Valores normados de pH y Temperatura	88
Figura. 7.24. Variación de la cantidad de cationes presentes en la zeolita natural en función del pH.	89
Figura. 7.25 Variación de la cantidad de iones presentes en la zeolita natural activada con NH₄Cl (Cl-H⁺) en función del número de activaciones y su sometimiento a 650°C.	92
Figura. 7.26 Difractogramas correspondientes a la zeolita natural activada con NH₄Cl (Cl-H⁺) en función del número de activaciones y su sometimiento a 650°C.	93
Figura. 7.27 Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de las muestras de zeolita activadas en función de las activaciones sometidas a 650°C.	94
Figura 7.28 Variación de la cantidad de iones presentes en la zeolita natural activada con NH₄Cl (Cl-H⁺) en función del número de activaciones y su sometimiento a 500°C	95
Figura. 7.29. Difractogramas correspondientes a la zeolita natural activada con NH₄Cl (Cl-H⁺) en función de la temperatura	96
Figura. 7.30 Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de las muestras de zeolita activadas en función de la temperatura.	97

Figura. 7.31 Variación de la cantidad de iones presentes en la zeolita natural activada con NH_4Cl ($\text{Cl}-\text{H}^+$) en función del número de activaciones y su sometimiento a 500°C 98

Figura. 7.32 Difractogramas correspondientes a la zeolita natural activada con NH_4Cl ($\text{Cl}-\text{H}^+$) en función del número de activaciones y su sometimiento a 500°C . 99

Lista de Tablas

Tabla 5.1. Condiciones utilizadas en los procesos de activación de las muestras de la zeolita natural Clinoptilolita	24
Tabla 5.2. Total de muestras obtenidas de zeolita intercambiadas catiónicamente con Cd^{2+}	24
Tabla 7.1. Porcentaje en peso de Cationes en las diferentes muestras de zeolita en función de la activación.	41
Tabla 7.2. Asignación de las bandas de infrarrojo para las zeolitas, cm^{-1} .	45
Tabla 7.3. Porcentaje en peso de Cd en las muestras de zeolita sin activación en función del tiempo de intercambio en el tratamiento del agua, en la cual se muestra la reducción de iones Na^+ y Ca^{2+} para las tres concentraciones.	53
Tabla 7.4. Variación del porcentaje en peso de Cadmio en función de la concentración y de los tiempos de intercambio para T1.	55
Tabla 7.5. Variación del porcentaje en peso de Cadmio en función de la concentración para T1 y $t_5=60$ min,	56
Tabla 7.6 Porcentaje en peso de Cd en las muestras de zeolita activadas con NaCl en función del tiempo de intercambio en el tratamiento del agua, en la cual se muestra la reducción de iones Na^+ y Ca^{2+} para las tres concentraciones	65
Tabla. 7.7 Variación del porcentaje en peso de Cadmio en función de la concentración y los tiempos de remoción para T2.	67
Tabla. 7.8 Variación del porcentaje en peso de Cadmio para T2.en función de las concentración para t_5 .	68
Tabla 7.9 Porcentaje en peso de Cd para T2 en función del tiempo de intercambio en el tratamiento del agua, en la cual se muestra la reducción de iones Na^+ y Ca^{2+} para las tres concentraciones	78
Tabla. 7.10 Variación del porcentaje en peso de Cadmio en función de la concentración y los tiempos de remoción para T3	80
Tabla. 7.11 Variación del porcentaje en peso de Cadmio en función del tipo de	86

activación de la zeolita.

Tabla 7.12. Valores de pH y Conductividad de las series de muestras de zeolita. 87

Resumen

La Zeolita natural Clinoptilolita es un material cristalino nanoporoso muy abundante en varios estados de México. La composición química de este tipo de zeolitas consiste en cationes intercambiables como Ca, Fe, Mg, K y Na entre otros. La mayoría de las aplicaciones de este tipo de zeolitas están basadas en procesos de intercambio catiónico, para sustituir sus cationes por otros más apropiados para aplicaciones específicas. Aprovechando la habilidad de intercambio catiónico de esta zeolita natural Clinoptilolita; el presente trabajo reporta el estudio de la remoción de Cadmio de agua contaminada artificialmente y de agua contaminada de un cuerpo natural, mediante el empleo de esta zeolita proveniente de la mina La Palma en el estado de Sonora, México.

La primera etapa de este trabajo consistió en llevar a cabo un estudio de dos modificaciones de la composición química de la zeolita, con el propósito de sustituir sus cationes por iones Sodio y Amonio, para aumentar su intercambio catiónico con el ion Cadmio en la remoción de éste del agua. Se obtuvo para ambas modificaciones que el catión más intercambiable de la Clinoptilolita era el ion Calcio, el cual se intercambio con los iones Sodio y Amonio en sus respectivas modificaciones.

Una vez que fueron realizados los procesos de modificación de la zeolita se llevó a cabo la remoción de Cadmio del agua empleando estas muestras modificadas, además de la Clinoptilolita natural sin modificar.

Las muestras obtenidas de Clinoptilolita antes y después de los intercambios catiónicos en sus procesos de modificación, así como las muestras obtenidas una vez que se emplearon para la remoción de Cadmio de agua; fueron estudiadas con técnicas de SEM (EDS), XRD, IR y XPS. Se determinó que su composición química y estructural no se veía afectada debido a sus respectivas modificaciones e intercambio catiónico con el Cadmio. Una vez que las muestras de agua

contaminada fueron tratadas con la zeolita, se determinó la concentración final de Cadmio mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica, así como la conductividad eléctrica, temperatura y pH.

Como resultado se obtuvo una disminución de la concentración de Cadmio para las tres concentraciones utilizadas. La remoción de Cadmio estuvo en función del tiempo y de las muestras de Clinoptilolita. Se obtuvieron resultados muy similares entre las muestras de Clinoptilolita sin modificar y las modificadas. Estos resultados son muy prometedores, ya que el objetivo primordial de este trabajo fue la aplicación de la zeolita Clinoptilolita en las plantas de tratamientos de agua residuales. Debido a que, algunos costos podrían disminuir significativamente si la zeolita no necesita modificación para su aplicación específica.

Abstract

Natural zeolite Clinoptilolite is a nanoporous crystalline material very abundant in several states of Mexico. The Chemical composition of this type of zeolites consists of exchangeable cations like Ca, Fe, Mg, K and Na among others. Most of the applications of this type of zeolites are based on cation exchangeable processes, to substitute their cations by others more appropriated for specific applications. To taking advantage of the cation exchange skill of this natural zeolite Clinoptilolite; the present work reports the study of the Cadmium removal from artificially contaminated water and contaminated water from a natural body of water, by means of this zeolite coming from La Palma mine in the state of Sonora México.

The first stage of this work consisted of carrying out a study of two chemical composition modifications of the zeolite, in order to substitute its cations for Sodium and Ammonium ions, to increase its cation exchange with the Cadmium ion in the removal of this one from water. It was obtained for both modifications that the most exchangeable cation of Clinoptilolite was Calcium ion, which it was exchanged for Sodium and Ammonium ions on their corresponding modifications.

Once the modification processes of the zeolite were carried out, it was performed the Cadmium removal from water using these modified samples, besides natural Clinoptilolite without modification.

The obtained samples of Clinoptilolite before and after cation exchanges on their modification processes, as well as the obtained samples once they were used to Cadmium removal; they were studied by SEM (EDS), XRD, IR and XPS techniques. It was determined that their chemical and structural compositions were not affected due to their corresponding modifications and cation exchange with Cadmium. Once the contaminated samples of water were treated with

zeolite, it was determined the final Cadmium concentration by Atomic Absorption Spectrophotometry, as well as the electric conductivity, temperature and Hydrogen potential.

As a result, it was obtained a Cadmium concentration reduction for the three used Cadmium concentrations. The Cadmium removal was in function on time and on Clinoptilolite samples that were used. Very similar results were obtained between Clinoptilolite without modification and the modified ones. These results are pretty promising, since the fundamental aim of this work was the application of zeolite Clinoptilolite on wastewater treatment plants. Due to the fact that, some costs could drop significantly if zeolite does not need a modification to its specific application.



I. Introducción

Durante las últimas décadas, numerosos científicos y técnicos han dedicado especial atención a un grupo de aluminosilicatos cristalinos, conocidos por el nombre de Zeolitas, llevando a cabo una labor investigadora muy amplia sobre su estructura y propiedades. Como resultado se han obtenido un gran número de patentes sobre la aplicación de estos aluminosilicatos (Chen y cols., 1988).

Aunque la difusión de las zeolitas ha tenido lugar en los últimos cuarenta años, el descubrimiento de zeolitas naturales data de 1756, cuando el geólogo Axel Cronstedt (Cronstedt, 1756) observó que ciertos minerales como la estilbita, al ser calentadas con un soplete siseaban y burbujeaban, por lo que las denominó zeolitas por las palabras griegas “*zeo*”, hervir, y “*lithos*”, piedra (Ochoa, 2003). Pronto se observó que estos minerales eran capaces de intercambiar iones metálicos en disoluciones acuosas y que, una vez anhidros, podían adsorber selectivamente distintos compuestos. Por todo ello también se les llamaron tamices moleculares (Mc Bain, 1932).

Se conocen más de 130 tipos de zeolitas, de ellas un poco más de 40 son naturales. Estos materiales son sólidos cristalinos formados por una red tridimensional de tetraedros, eslabonados entre sí por átomos de oxígeno. En su estructura encierran cavidades abiertas en forma de canales y cajas ocupadas por moléculas de agua y cationes que poseen libertad de movimiento. Las dimensiones y formas de los canales varían según el tipo de zeolitas, estando entre 2 y 7 Å los diámetros más comunes (Curbelo y cols., 2004).

En el enrejado cristalino de una zeolita natural, el Al y Si ocupan el centro de los tetraedros y los átomos de O los vértices. Como el átomo de Al es trivalente, se genera una carga negativa en exceso por cada átomo de este material en la red, el

cual es compensado con cationes que generalmente son Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ y K^+ (Curbelo y cols., 2004), entre otros.

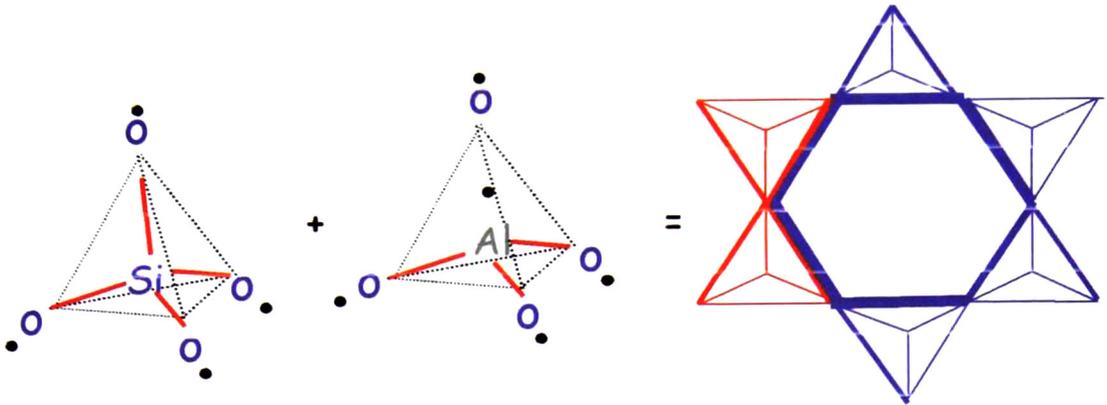


Figura. 1.1 Estructura cristalina de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ en forma tetraédrica (Ruiz 2005).

En la Figura 1.1 se visualizan los tetraedros que son las unidades fundamentales de la estructura de la Zeolita. La Figura 1.2, muestra el armazón estructural de la zeolita natural Clinoptilolita. El tamaño del canal a de las cavidades de la zeolita natural Clinoptilolita es de $7.5 \times 3.1 \text{ \AA}$ (Flores 2005).

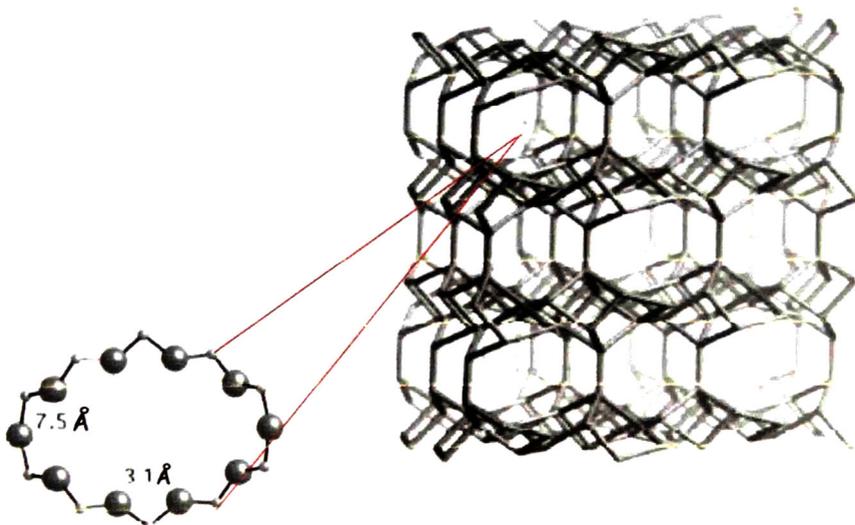


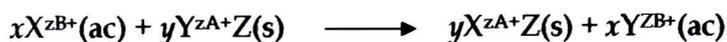
Figura. 1.2 Armazón estructural de la zeolita natural Clinoptilolita, y las dimensiones de su canal a (Ruiz 2005).



Intercambio Iónico

La propiedad de Intercambio Iónico se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldespatoïdes y zeolitas (Rodríguez y cols., 2002).

Generalmente la difusión inter-cristalina determina la velocidad del proceso de intercambio iónico. Este proceso se realiza de equivalente a equivalente por lo que el contenido total de iones equivalentes intercambiables permanece constante (Curbelo y cols., 2004):



donde zA^+ y zB^+ son las cargas de los cationes, X e Y los cationes, x e y los coeficientes de los cationes a intercambiar y Z la fase zeolita

El intercambio iónico se considera una *propiedad intrínseca* de estos minerales pues es producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esa sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ellas. Estos cationes son intercambiables de ahí la *propiedad intrínseca* 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. En 1858 Eichhorne (Rodríguez y cols., 2002) fue el primero que evidenció la capacidad de las zeolitas de intercambiar sus constituyentes catiónicos.

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 Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química. Una alta capacidad de intercambio iónico corresponde a



zeolitas con baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. La C.LI. teórica máxima, no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles (Curi y cols., 2006).

El comportamiento de las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor *selectividad* en las zeolitas a determinados cationes (Rodríguez y cols., 2002):

1. Naturaleza de las especies catiónicas: tamaño, carga iónica, forma.
2. Temperatura
3. Concentración de los cationes en solución.
4. Aniones asociados con los cationes en solución.
5. El solvente (la mayor parte de los intercambios se lleva a cabo en solución acuosa, aunque también algo se hace con solventes orgánicos)
6. Estructura de la zeolita (características estructurales de la zeolita en particular) topología de la red, densidad de carga de la red.

Todo hasta aquí es atribuible a zeolitas sintéticas y naturales. La gran mayoría de los autores (Rodríguez y cols., 2002) coinciden en la superioridad de las zeolitas naturales atendiendo a:

- bajo costo de extracción y acondicionamiento para el intercambio,
- disponibilidad de grandes volúmenes,
- excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos que permite su reactivación y utilización en varios ciclos.

Siendo la formula general de las Zeolitas:





Donde “ M ” son los cationes de valencia “ n ” los cuales neutralizan la carga negativa del esqueleto estructural, “ w ” es el numero de moléculas de agua presentes en la estructura, ‘ y ’ numero de moléculas tetraédricas de Dióxido de Silicio y ‘ x ’ numero de moléculas tetraédricas de Alúmina (Flores 2005).

En México durante los años setentas del siglo XX fueron descubiertos los primeros yacimientos de zeolitas en el Estado de Oaxaca (Mumpton, 1973). Luego se encontraron otros yacimientos de estos minerales industriales tanto en este mismo estado (Galan y cols., 1996), como en Sonora y Puebla (Ostrooumov et al., 2002).

En Sonora existen importantes yacimientos de zeolitas, principalmente; heulandita y clinoptilolita en San Pedro, chabasita y clinoptilolita, en La Palma, ambos municipios de Ures (Flores 2005).

Aplicaciones de la Zeolita

Las zeolitas presentan diversas aplicaciones en el sector industrial principalmente como adsorbentes muy selectivos, como catalizadores con actividades y selectividades excepcionales en un gran número de reacciones y, lo más importante como intercambiadores iónicos. Estas aplicaciones contemplan el secado de gases, el acondicionamiento de suelos, el intercambio iónico, la separación y la recuperación de hidrocarburos aromáticos de parafinas normales, la recuperación de iones radiactivos a partir de aguas de desecho, el empleo de catalizadores en reacciones de hidrocarburos, el recubrimiento de plásticos, el uso de tamices moleculares y para la separación de los componentes del aire atmosférico (Hernández y cols., 2005).



II. Antecedentes

Metales Pesados

El término de metal pesado se refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso a bajas concentraciones. Los ejemplos de metales pesados incluyen el antimonio (Sb), cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), plomo (Pb), mercurio (Hg), níquel (Ni), selenio (Se), y el arsénico (As). Los metales pesados son peligrosos para los organismos vivos debido a que tienden a bioacumularse. La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparada a la concentración del producto químico en el ambiente (Lenntech 2009).

Los metales pesados que están presentes en aguas de desecho tienen su origen principalmente en la tierra; sin embargo, las cantidades de estos metales en un efluente dependen de una combinación de diversos factores como: la localización geográfica de plantas de tratamiento de aguas de desecho, el tipo de plantas de tratamiento de aguas de desecho, el tipo de sistemas de alcantarillado utilizado y la presencia o ausencia de descargas domésticas e industriales. Existen elementos que influenciarán la aparición de cualquier metal en aguas, los cuales incluyen: propiedades químicas, abundancia, disponibilidad de minerales, entre otras; no obstante, éstos pueden modificarse de acuerdo con las condiciones ambientales existentes como: temperatura, pH, salinidad, etcétera. El origen de los metales que se encuentran en el ambiente se divide en dos categorías principales: antropogénico y natural. Los metales encontrados en las aguas de desecho pueden provenir de las siguientes fuentes: 1) aguas residuales domésticas, 2)



aguas residuales industriales, 3) efluentes agotados o de escurrimiento de procesos industriales, 4) de la atmósfera y 5) de la litósfera. Las descargas domésticas e industriales probablemente son las dos fuentes más importantes de origen antropogénico (Pavón y cols., 2000).

Cabe mencionar, que las normas oficiales mexicanas publicadas para la contaminación ambiental (D.O.F. 1993) consideran metales contaminantes del agua en orden de importancia por su abundancia a:

1. Aluminio
2. Plata
3. Cadmio
4. Arsénico
5. Cobre
6. Hierro
7. Mercurio
8. Cobalto
9. Vanadio
10. Manganeseo
11. Níquel
12. Zinc
13. Magnesio
14. Antimonio
15. Cromo
16. Selenio
17. Titanio
18. Berilio
19. Estaño
20. Boro
21. Molibdeno
22. Tungsteno
23. Germanio
24. Bismuto
25. Plomo
26. Telurio

El Cadmio deriva sus características toxicológicas de su semejanza química con el zinc un microalimento esencial para las plantas, los animales y los seres humanos. El cadmio es biopersistente y, una vez absorbido por el organismo, reside por muchos años (en seres humanos hasta décadas) aunque este metal puede excretarse eventualmente. En seres humanos, la exposición a largo plazo se asocia a la disfunción renal. El consumo promedio diario para los seres humanos se estima como 0.15µg en el aire y 1 µg en el agua (Lenntech 2009).

Las principales fuentes de generación de Cd son las galvanoplastia e industria de recubrimientos metálicos, aproximadamente el 33% del total del Cd en el mundo es utilizado en estas áreas. Un estudio realizado en México que abarca la zona metropolitana reporta concentraciones de Cadmio en este tipo de industria de 82 000 mg/L en procesos de galvanoplastia, y de 48 - 240 mg Cd/ L en las tinajas de enjuague (Pavón y cols., 2000).



III. Justificación

La presencia de metales pesados en cuerpos de agua es una problemática ya existente en todo el mundo incluido nuestro país.

Pavón y cols., (2000) reportan que existen sitios perjudicados por metales, los cuales principalmente son cuerpos de agua de la República Mexicana que se encuentran cercanos a zonas industriales como Pajaritos en Minatitlán, Río Panuco, Río Bravo, Río Lerma – Toluca, La Laguna, etc.

En el Bajío existen reportes sobre la contaminación de agua por metales pesados. En el estado de Guanajuato, la Secretaria de Desarrollo Agropecuario realizó un trabajo llamado: *Estudio que guarda la Pesca en la Presa La Purísima, Gto.* La presa se encuentra sobre el cauce del río Guanajuato mismo que alimenta esta presa, aproximadamente a 20 Km. al norte de la ciudad de Irapuato en el municipio de Guanajuato y a 22 Km. de la de Silao, de municipio del mismo nombre y que su importancia se debe a su influencia sobre la región a través de los sistemas de riego agrícola además de la actividad pesquera desarrollada por dos sociedades. En principio la problemática fue la baja producción de los pescadores debido a la apertura de las compuertas de la presa, al escape de los peces por los vertederos y a los derrames de contaminantes por desalojo de desechos de las minas y vertidos en el agua del río Guanajuato. Por lo que este trabajo se enfocó principalmente a establecer los niveles de toxicidad de metales pesados en los sedimentos y los peces comerciales de esta presa. Que en base a la NOM-004-SEMARNAT-2002 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para el aprovechamiento y disposición final de lodos y biosólidos, se encontró que las concentraciones en sedimento de As y Pb sobrepasaban los límites permisibles, mientras que los metales como Cd, Cr, Hg, Ag y Zn se encontraban dentro de los límites permisibles. En base a los límites permisibles



para los peces de la NOM-027-SSA1-1993 que establece las Especificaciones sanitarias de Bienes y Servicios en Productos de la pesca, crustáceos frescos-refrigerados y congelados; las concentraciones de metales pesados no rebasaron los niveles permisibles para consumo humano de acuerdo a esta norma. Sin embargo se observó que las estaciones correspondientes a las desembocaduras del Rio Guanajuato; presentaron las concentraciones más altas de Pb, Hg, Cd, Cr, As y Zn en sedimento, seguramente debido a que es el cauce principal proveniente de la zona minera. Evidenciándose con esto que, aunque las concentraciones de los metales pesados se encontraron dentro de los límites de las respectivas normas, existe la presencia de estos metales pesados (Martínez y cols., 2005).

Existe otro reporte en el Bajío, en el cual se realizó un estudio, llevando a cabo algunos análisis de aguas residuales y sedimentos en las descargas de estas en diferentes puntos del río Lerma en el Tramo Las Adjuntas – Rancho El Tajo. Se tuvo como resultado que los metales pesados analizados se encontraron dentro de los valores permisibles marcados para cuerpos receptores tipo “B” según la NOM-001-ECOL-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Sin embargo metales como el Pb y Cd, se encontraron fuera de los valores permisibles para agua de consumo humano, según la NOM-127-SSA1-1994, que establece los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización (Consejo Técnico de Aguas Irapuato, 2000).

Debido a la problemática que se tiene de contaminación de aguas con los metales pesados, es de vital importancia su remoción de ellas. De tal manera que la búsqueda de soluciones a este problema ambiental es de suma importancia.



Los procesos considerados más promisorios para remover metales pesados de agua son la electrodiálisis, el intercambio iónico y la osmosis inversa. Entre las ventajas que el intercambio iónico puede ofrecer están el hecho que la reacción es específica, generalmente rápida, obedece a una estequiometría clara, y permite recuperar el intercambiador usado, regenerándolo. Entre los intercambiadores iónicos están las zeolitas (Arriagada y cols., 2001).

Las zeolitas en general podrían ayudar a generar una industria limpia y resolver algunos problemas de contaminación. Es indudable que las zeolitas tienen una gran perspectiva para su uso práctico, además de fácil manejo para estudiar sus propiedades, esto hace necesario crear políticas de investigación y cooperación a fin de que todo conocimiento sea de beneficio para nuestro país (Flores 2005).

Debido a esto es necesario tratar de aprovechar entonces los recursos que se tienen disponibles como es el caso de las zeolitas naturales como la Clinoptilolita, la cual es intercambiadora de cationes y es preferida debido a su alta selectividad por los metales pesados (Wingenfelder y cols., 2005) además de su bajo costo en comparación con las resinas sintéticas de intercambio iónico, para así tratar de remediar la contaminación del medio ambiente con metales.

De esta forma, está cobrando un auge especial la implementación de procesos de descontaminación ambiental.

Rodríguez y cols., (2002) realizaron un trabajo en el cual revisan los resultados más interesantes de empleo de zeolitas naturales para la eliminación de metales tóxicos. Esto de la 5ta. Conferencia Internacional sobre Zeolitas Naturales, celebrada en octubre de 1997 en Nápoles, una de las conclusiones alcanzadas fue que las zeolitas naturales se reafirman ente los mejores materiales para ser elegidos en procesos tecnológicos de eliminación de contaminantes, en base al bajo costo, disponibilidad de grandes volúmenes y a la excelente estabilidad a los procesos químicos de este tipo de minerales.



Pavón y cols., (2000) utilizaron la Clinoptilolita - Heulandita de un yacimiento de Taxco Guerrero México, para remover Ni, Cd y Zn del agua, aplicando el proceso de intercambio iónico. Las muestras del mineral zeolítico previamente acondicionado con NaCl las pusieron en contacto con soluciones 0.01 N de $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ y $Ni(NO_3)_2$ durante 8 días. Después del proceso de intercambio iónico, los elementos metálicos fueron determinados mediante EDS. Encontrando que el orden de selectividad que presentó la zeolita para los iones metálicos estudiados fue el siguiente: $Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$.

El presente trabajo se enfoca entonces, al estudio de una alternativa como las zeolitas naturales, aprovechando así su capacidad de intercambio iónico, para la remoción de Cadmio de aguas contaminadas, por ser éste uno de los metales pesados más abundantes y peligrosos para los seres vivos (D.O.F. 1993). Además de que, una vez recuperado el Cd de un proceso, es relativamente fácil de reciclar (Lenntech 2009).

Para la remoción de Cadmio del agua, en este trabajo se propuso utilizar la zeolita natural "Clinoptilolita", debido a su abundancia en la naturaleza y a su bajo costo el cual es \$2.00 pesos mexicanos por Kilogramo de Zeolita (Serrano, 2010), en comparación con otros materiales utilizados con este fin.



IV. Objetivo y Metas

IV.1 Objetivo

Realizar un estudio del intercambio catiónico de la Zeolita natural Clinoptilolita para la remoción de Cadmio presente en agua.

IV.2 Metas

- Realización de dos intercambios catiónicos (procesos de activación), para obtener dos tipos de zeolita activada, esto se logra intercambiando los cationes que la zeolita Clinoptilolita tiene de manera natural por iones Na^+ e iones NH_4^+ , para el posterior intercambio iónico en la remoción de Cadmio.
- Determinación de la composición química y estructural de la Clinoptilolita antes y después de los procesos de activación.
- Realización del estudio de intercambio catiónico para la remoción de Cadmio de agua contaminada artificialmente, mediante el empleo de los dos tipos de muestras de zeolita activada, además de la zeolita natural Clinoptilolita sin activación.
- Realización de análisis estadísticos para determinar cuál de las tres zeolitas utilizadas para la remoción de Cadmio es en la que se obtiene un mayor porcentaje en peso de Cadmio intercambiado.
- Determinación del proceso de activación que logro un mayor porcentaje de remoción de Cadmio del agua



- Realización de experimentos de remoción de Cadmio de agua contaminada real proveniente de algún cuerpo de agua, empleando la zeolita Clinoptilolita.
- Determinación de la composición química y estructural de las muestras de zeolita Clinoptilolita empleadas para la remoción de Cadmio del agua contaminada.
- Realización de los análisis correspondientes en las aguas contaminadas una vez tratadas con las zeolitas, de acuerdo a los principales parámetros señalados en las normas oficiales mexicanas para tratamientos de aguas.
- Realización de la descomposición del ion NH_4^+ a iones H^+ mediante el tratamiento térmico de la respectiva zeolita activada.



V. Metodología

En este apartado se dará una breve descripción de los materiales utilizados como la zeolita, reactivos químicos y de las muestras de agua contaminada con Cadmio. También se presenta la metodología para la obtención de los dos tipos de zeolita activada, así como su posterior intercambio iónico con Cadmio.

V.1 Materiales

Clinoptilolita

La Clinoptilolita utilizada fue proveniente del yacimiento *La Palma* ubicado en el municipio de Ures con Coordenadas 29° 31' latitud norte y 110° 20' longitud oeste en el estado de Sonora, México.

Debido al origen natural, la composición precisa de la Clinoptilolita esta sujeta a variación. La formula molecular de la zeolita natural Clinoptilolita es $(Na, K, Mg_{1/2}, Ca_{1/2}, Fe_{1/3})_6 [(SiO_2)_{30} (AlO_2)_6] \sim 20 H_2O$. Es una zeolita que pertenece a la familia de la heulandita, junto con la laumontita y la mordenita, entre otras (Olguín, 1998).

En la Figura.5.1 se presenta el difractograma correspondiente a la zeolita natural Clinoptilolita tipo cálcica de acuerdo a la ficha PDF#00-039-1383 (Anexo A) tomada como referencia para identificar los patrones de difracción de la zeolita en estudio.

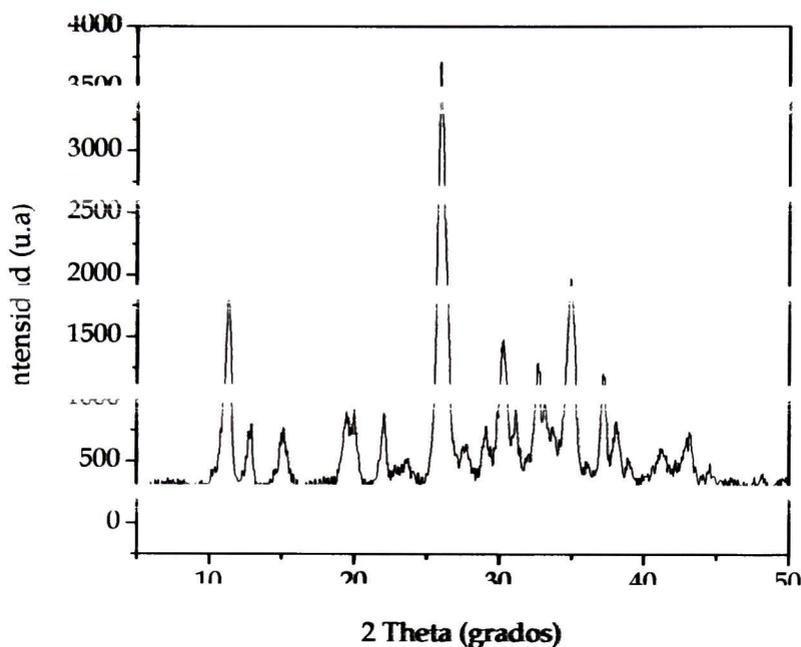


Figura. 5.1 Difractograma de rayos X correspondiente a la Zeolita natural Clinoptilolita.

Una vez obtenidos los dos tipos de zeolita activada, estas junto con la zeolita natural Clinoptilolita, fueron utilizadas para la remoción de Cadmio del agua.

Reactivos

Para la obtención de las muestras de zeolita en función del tipo de activación, se prepararon soluciones a partir de las sales, NaCl y NH_4Cl .

Para la etapa de contaminación artificial del agua, se prepararon soluciones a partir de CdCl_2 .

El agua contaminada real se obtuvo de la Presa La Purísima ubicada en Silao Guanajuato cuyas fotografías del lugar, así como de los recipientes utilizados en el muestreo, se observan a continuación.



Figura. 5.2. Fotografías en las que se observa el muestreo del agua en la presa La Purísima.

V.2 Metodología General

En este apartado se presentan las etapas de obtención para los dos tipos de activación de la zeolita con iones Na^+ o iones NH_4^+ , cuyo nombre corto es T2 y T3 respectivamente. Para llevar a cabo estos procesos se partió de una Zeolita natural Clinoptilolita (T1), en polvo la cual tenía un tamaño de partícula no homogéneo. Se mencionan además, las etapas de intercambio catiónico del agua en la cual se hizo la remoción de Cd empleando T1, T2 y T3. De igual manera se describen brevemente las caracterizaciones y análisis correspondientes realizados a las muestras, tanto de Zeolita como del agua una vez llevada a cabo la remoción de Cd del agua.



Etapa I. Tamizado

Este paso se llevó a cabo con el propósito de separar el polvo de la Zeolita Clinoptilolita, por tamaños de partícula. Para realizar un buen tamizado de la zeolita y que existiera una buena separación del tamaño de grano se hicieron tamizados de 150 gr. durante 10 min., pasando por las mallas 150 y 200, por lo que el tamaño de partícula tuvo un intervalo de 7.4 a 10 μm .

Etapa II. Hidratación

La etapa de hidratación se realizó con el fin de obtener una zeolita estable y evitar así que su deshidratación interfiriera con la activación de la misma. Para ello se utilizó la relación de 20 ml de agua desionizada/ 10 g. de Zeolita con agitación magnética de 10 min. Posteriormente se separó el agua de la zeolita por filtración.

La descripción experimental para los dos tipos de activación de la zeolita, así como las condiciones experimentales utilizadas para llevar a cabo la remoción de Cadmio del agua, las cuales se describirán en las siguientes etapas:

Etapa III. Activación de la zeolita. Obtención de T2 y T3.

La capacidad de intercambio iónico de la zeolita natural depende de su tratamiento con el propósito de modificar sus propiedades y características. Usualmente es modificada por intercambio iónico para transformarla en una forma homoiónica. Este tratamiento consiste en sustituir los iones intercambiables (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) por un solo ion. La capacidad de



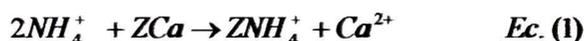
intercambio iónico depende del ion que sea usado para preparar la forma homoiónica (Leyva y cols., 2004).

A continuación se muestran los dos tipos de activación que se realizaron en la zeolita natural Clinoptilolita para su forma homoiónica.

Activación de la zeolita con iones NH_4^+ (T3)

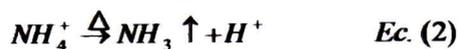
La Clinoptilolita es muy selectiva por iones NH_4^+ , aun en presencia de iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ , esto debido al tamaño y la carga del ion hidratado, así como a las estructura cristalina y la distribución de los sitios catiónicos en la zeolita (Leyva y cols., 2004).

La reacción iónica primaria para este tipo de activación (T3) es:



El procedimiento de activación de la zeolita consiste en poner la zeolita a reflujo en una solución de NH_4Cl con una concentración 0.5 M (Rel. 100 gr. de Zeolita/ 200 ml de sol.) durante 30 min a $80^\circ C$ con agitación mecánica (400 Rev./min.). Posteriormente se separa el NH_4Cl de la zeolita por filtración y se lava. Este último paso es con fin de eliminar el exceso de iones amonio de la zeolita, y se lleva a cabo colocando la zeolita en un recipiente con 160 ml de agua desionizada y agitación magnética durante 10 minutos. Finalmente se separa la zeolita del agua por filtrado en un embudo Buchner colocado en un matraz kitazato al que se le hace un vacío primario. Hasta aquí se obtiene el sistema: *Cli- NH_4^+* cuya denominación será para efectos prácticos de nomenclatura T3.

Para lograr la forma hidrógeno *Cli - H^+* se debe llevar a cabo la siguiente reacción de descomposición:



para lo cual, es necesario que la muestra Cl-NH_4^+ se someta a tratamiento térmico, siendo la temperatura de este tratamiento otra de las variables a investigar en el presente trabajo. La reacción iónica de la zeolita en su forma hidrógeno quedaría de la siguiente manera:



A continuación se representa en forma esquemática la zeolita en su forma hidrógeno. Este material se obtiene reemplazando los iones de la zeolita por moléculas de NH_4^+ que por calentamiento se descomponen en NH_3 y H^+ :

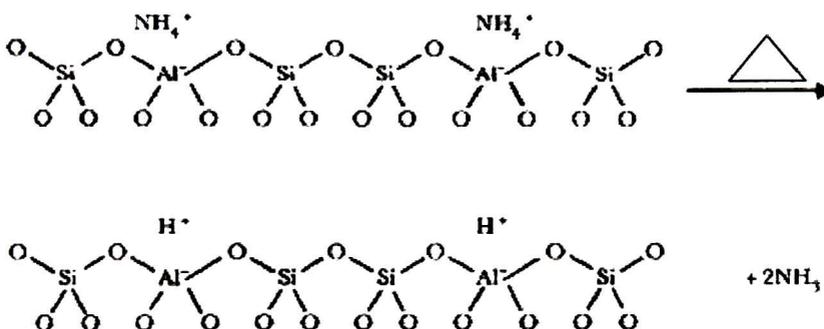


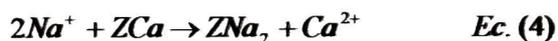
Figura 5.3. Esquema de la descomposición de NH_4^+ en la zeolita.

Teóricamente se ha obtenido una zeolita sin cationes metálicos; a la cual se le conoce como decationizada. La localización exacta de los iones H^+ en la estructura no está clara (Bosch y cols., 1988).

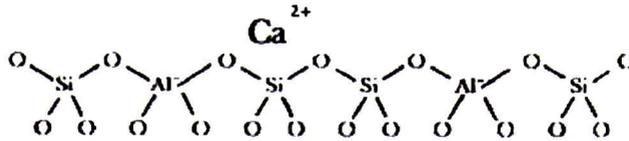


Activación de la zeolita con iones Na^+ (T2)

El segundo proceso de activación T2 de la zeolita se hace con el propósito de intercambiar iones Na^+ con los cationes que la zeolita posee de manera natural, para lo cual se utiliza el mismo procedimiento de activación que para T3 a excepción del calentamiento a 500°C ya que no es necesario para esta activación. En esta activación se utiliza una solución de NaCl con una concentración 0.5 M, intercambiando de esta manera parte de los iones Ca^{2+} que de manera natural posee la zeolita, para así obtener el sistema: *Zeolita - Na^+* . Siendo la siguiente reacción iónica llevada a cabo:



A continuación se representa de modo esquemático la superficie de la zeolita en forma cálcica que se intercambia con iones Na^+ . Explícitamente se muestran los átomos de silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O), sodio (Na) y calcio (Ca). Las paredes de los canales que forman la superficie interna están tapizadas de iones de oxígeno. Estos canales contienen un arreglo regular de cationes cuya carga depende de qué tan mala sea la coordinación local o del efecto de pantalla debido a los iones oxígeno de la red. Estos canales contienen un arreglo regular de cationes:



Al sustituir el Ca^{2+} por iones Na^+ la estructura se transforma en:

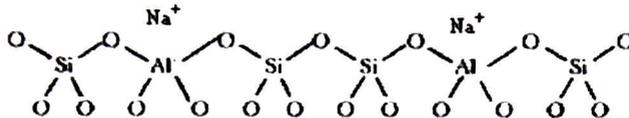


Figura 5.4. Intercambio de iones Ca^{2+} por iones Na^+ en la zeolita.

Un solo calcio es suficiente para equilibrar las cargas de los dos grupos AlO_4 . En la estructura real la carga negativa no se localiza en un solo tetraedro sino que queda distribuida sobre varios oxígenos, de tal modo que entre seis y doce de ellos están vinculados con el catión (Bosch y cols., 1988).

Un incremento en la temperatura de intercambio se ve reflejado en un incremento del movimiento de los cationes y moléculas así como un aumento de las vibraciones del enrejado cristalino (Rodríguez y cols., 2004).

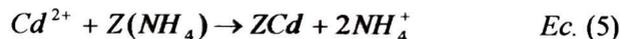
En general el intercambio catiónico se debe a la fuerza de enlace de los cationes que depende de su valencia y de su hidratación, y de las características del adsorbente, en este caso de la Clinoptilolita. En principio los iones de igual carga son adsorbidos con igual fuerza sobre la superficie sólida cargada; en la práctica, sin embargo, el radio hidratado determina la fuerza de adsorción, siendo más fuertemente retenidos en la Clinoptilolita los de menor radio hidratado.



Etapa IV. Etapa del intercambio catiónico de Cadmio para su remoción del agua contaminada.

La remoción de Cadmio del agua, se llevó a cabo empleando T1, T2 y T3; esto se consigue aprovechando la propiedad intrínseca de las zeolitas de intercambiar cationes por otros de igual o diferente tamaño y carga. Para esto se puso en contacto la zeolita a emplear utilizando tres diferentes soluciones con concentraciones iniciales de CdCl_2 de 0.1M (C1), 0.01M (C2) y 0.001M (C3). Cada uno de estos intercambios estuvo en función del tiempo de remoción, los cuales fueron 1 min. (t_1), 5 min. (t_2), 15 min. (t_3), 30 min (t_4) y 60 min (t_5). Las remociones se realizaron a temperatura ambiente ($25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$). Una vez transcurrido el tiempo de remoción, se separó la fase sólida (zeolita) de la líquida (solución de Cd) por filtración. En la fase sólida se obtuvo el sistema: Cl^- - Cd^{2+} , donde se cree que el catión se encuentra formando enlaces con el oxígeno de una molécula de AlO_2 de la estructura de la zeolita y con el oxígeno del agua en la zeolita (Flores, 2005). En la fase líquida se esperaba obtener una concentración de Cadmio menor a las concentraciones iniciales, cuyas concentraciones finales se determinaron por Absorción Atómica.

A continuación se muestran las reacciones llevadas cabo en este proceso para los dos tipos de activación de la zeolita:



A continuación se muestra entonces, el diagrama de flujo de preparación y caracterización de las muestras.

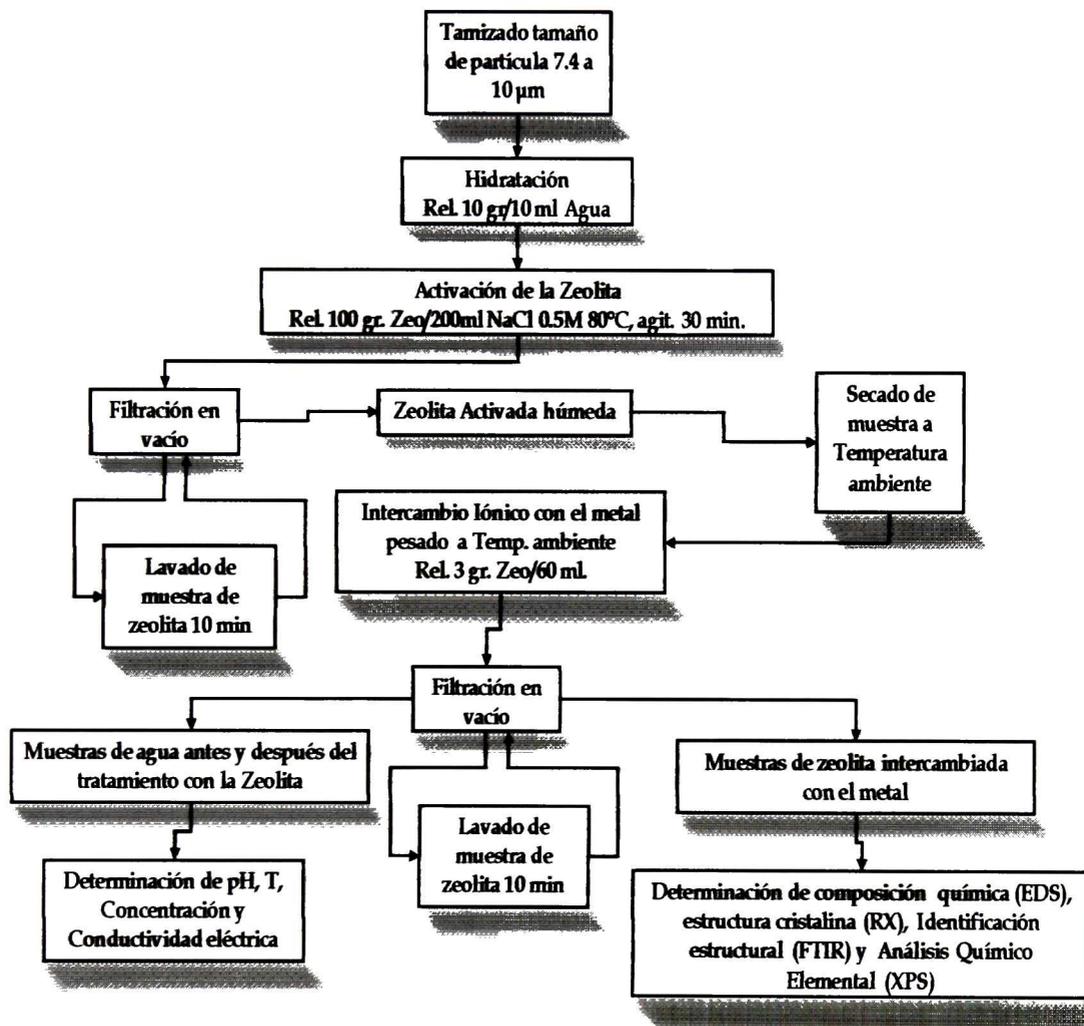


Figura 5.5. Metodología de la preparación y caracterización de las muestras de Zeolita y agua tratada.



A continuación se muestran las tablas de las condiciones utilizadas para la obtención de T1, T2 y T3.

Tabla 5.1. Condiciones utilizadas en los procesos de activación de las muestras de la zeolita natural Clinoptilolita.

Tipo de Activación (Tratamiento)	Concentración de la sal (M)	Temperatura (°C)	Tiempo de activación (min.)	Nomenclatura por activación
Sin Activación	-	-	-	Clinoptilolita (T1)
NaCl	0.5	80	0.5	Cli-Na ⁺ (T2)
NH ₄ Cl	0.5	80	0.5	Cli-H ⁺ (T3)

La Tabla 5.2 muestra el numero de muestras llevadas a cabo para el tratamiento de agua con la zeolita en las cuales las variables son el tiempo de intercambio de la zeolita con el Cadmio en el tratamiento del agua, las concentraciones de Cadmio que se utilizaron para contaminar el agua artificialmente, así como de los tipos de muestras de zeolita utilizadas en dicho tratamiento.

Tabla 5.2. Total de muestras obtenidas de zeolita intercambiadas catiónicamente con Cd²⁺

Metal pesado por intercambiar	Concentración de CdCl ₂ en solución (M) C1, C2, C3	Muestras de zeolita para el intercambio T1/T2/T3	Tiempos de Intercambio (min.)	Total de muestras obtenidas
Cadmio	0.1, 0.01, 0.001	Cli-H ⁺ / Cli-Na ⁺ / Clinoptilolita	1 (t1)	9
Cadmio	0.1, 0.01, 0.001	Cli-H ⁺ / Cli-Na ⁺ / Clinoptilolita	5 (t2)	9
Cadmio	0.1, 0.01, 0.001	Cli-H ⁺ / Cli-Na ⁺ / Clinoptilolita	15 (t3)	9
Cadmio	0.1, 0.01, 0.001	Cli-H ⁺ / Cli-Na ⁺ / Clinoptilolita	30 (t4)	9
Cadmio	0.1, 0.01, 0.001	Cli-H ⁺ / Cli-Na ⁺ / Clinoptilolita	60 (t5)	9

45

La siguiente fotografía (Figura 5.6) muestra el sistema que se utilizó para la activación de la zeolita, así como para el intercambio catiónico en el tratamiento del agua contaminada. En ella se puede observar el material que se utilizó tal como el tubo de ensaye de color negro en el cual se llevó a cabo el proceso de intercambio iónico entre la zeolita y la solución de NH_4Cl y NaCl en los procesos de activación; entre la zeolita y el agua en el proceso del tratamiento del agua contaminada artificialmente y la proveniente de la presa La Purísima. También se puede observar el matraz Kitazato, la trampa de vacío, así como la bomba de vacío que se utilizaron para la recuperación de las muestras de zeolita por filtración. Se puede observar también la parrilla de calentamiento con agitación utilizada para llevar las muestras de zeolita en la activación hasta 80°C con agitación constante. En el caso del tratamiento del agua con la zeolita, este procedimiento se llevó a cabo con agitación constante a temperatura ambiente.



Figura. 5.6. Fotografía del sistema utilizado en el intercambio iónico en la activación y en el tratamiento del agua con la zeolita.



VI. Técnicas de Caracterización para las Zeolitas y Análisis de las muestras de agua.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras de zeolita fueron SEM (EDS), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Espectroscopia Infrarroja por reflectancia difusa. Para el análisis de las muestras de agua contaminada artificialmente, así como del agua de la Presa La Purísima, fueron utilizadas algunas técnicas de análisis tales como: Espectrofotometría de Absorción atómica, determinación de conductividad eléctrica, determinación de pH y determinación de temperatura.

VI.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS)

La morfología de los cristales de Zeolita y los porcentajes en peso de sus iones fueron caracterizados en un Microscopio Electrónico de Barrido (Marca Philips ESEM Modelo XL30) con Microsonda de Análisis Químico elemental de Rayos X (EDS). Esta técnica nos dio información sobre la composición química, es decir del porcentaje en peso de los cationes nativos en la Zeolita, así como del porcentaje en peso del Cadmio en la zeolita después del tratamiento del agua contaminada. Se utilizaron condiciones de bajo vacío, utilizando un aumento de 50X, con resolución mínima de 129 eV. Para la determinación del porcentaje en peso de los iones se utilizaron las muestras de zeolita en forma de pastillas, compactando aproximadamente 0.5 gr de polvo aplicando 2 Ton de presión sobre una área de 78.53 mm².



VI.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica se utiliza en las zeolitas para verificar que la estructura cristalina corresponda a la zeolita en estudio. En general los difractogramas que se realizan a las estructuras zeolíticas se realizan en un rango de 2θ de 5 a 50. En este rango se encuentran los picos característicos de este tipo de estructuras. Además de que es una técnica no destructiva, al realizarse este análisis se obtiene información referente a la presencia o no de un material cristalino, presencia de una o varias fases zeolíticas e identificación de los tipos de estructuras formadas después de un proceso como el de las activaciones. Sin embargo, el cambio de intensidad de estos puede presentarse por diferencias en la composición química, sustitución de otros iones en la estructura u orientación preferencial de los cristales en el portamuestras del aparato.

Los difractogramas de obtuvieron de un Difractómetro de Rayos X, Marca Rigaku modelo D-MAX-2100.

Las muestras de Zeolita utilizadas para el análisis en esta caracterización fueron simplemente los polvos, los cuales no necesitaron tratamiento previo.

VI.3 Espectroscopia Infrarroja (IR)

La espectroscopia de absorción de infrarrojo es una de las herramientas con las que se cuenta en la química analítica para la identificación de estructuras orgánicas, inorgánicas y bioquímicas. Como se sabe todas las especies moleculares absorben radiación infrarroja pero siempre a un nivel específico de energía. Todas las moléculas están formadas por átomos que están unidos por enlaces químicos (Badillo 2004) Estos enlaces pueden ser detectados mediante esta técnica a una determinada longitud de onda. La principal razón para el uso



del espectrómetro IR es conocer las bandas que corresponden a las zeolita Clinoptilolita y a los iones amonio en la activación de la zeolita con este ion.

En la realización de estos análisis se empleo un espectrómetro IR de Transformada de Fourier Marca Perkin Elmer modelo FT-IR. Se utilizó una región espectral infrarrojo medio con un tipo de medida de reflectancia difusa, ya que las muestras de zeolita se encontraban en forma de polvos.

VI.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica es una de las técnicas de superficie más sensibles, es no destructiva, proporciona información cuantitativa y cualitativa de los elementos presentes en la superficie de la muestra. Esto se produce por la emisión de fotoelectrones, obtenida por excitación de los átomos de la superficie y esto se produce mediante fuentes de radiación entre las más comunes Mg K α , 1253.6eV o Al K α , 1486.6eV. Esta técnica da información sobre la superficie de las muestras de la zeolita tanto de la composición química como del estado químico en que se encuentran los elementos dentro de la zeolita. El análisis de las muestras fue llevado a cabo en un instrumento modelo PHI 5000 marca Versaprobe. Esta técnica fue realizada en el Departamento de Ciencias de los materiales e Ingeniería en la Universidad del Norte de Texas. Los espectros fueron obtenidos utilizando una radiación de Al K α (1486.6 eV) a 100 W(18.0 KV). Se mantuvo una presión de ultra alto vacío de 1.0×10^{-8} Pascales durante los experimentos. Las muestras fueron montadas en un portamuestras de acero inoxidable de 6 cm de diámetro con 18 pequeños hoyos de 0.5 mm de diámetro en los cuales las muestras de polvo de zeolita fueron espolvoreadas en una cinta adhesiva común. Los elementos detectados fueron Si 2p, O 1s, Al 2p, Fe 2p, Na 1s, Ca 2p, Mg 1s, Ca 2p y C1s. Las energías de enlace de los fotoelectrones fueron determinadas de las posiciones de los picos correspondientes y de la energía de



enlace para la línea de C1s a 248.8 la cual fue usada como energía de referencia para la alineación de los espectros.

VI.5 Espectroscopia de absorción atómica de flama

La norma mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001 para la determinación de metales por absorción atómica en el análisis de aguas, establece el método de espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de metales disueltos, totales, suspendidos y recuperables en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

La espectrofotometría de absorción atómica, es una técnica analítica para la determinación de elementos basada en la absorción - emisión de energía radiante por átomos libres en su estado basal - excitado y excitado - basal. Este método consiste en el hecho de que los elementos metálicos, en estado basal, absorben radiación de la misma longitud de onda que estos emiten (al pasar de sus estado excitado al basal) al ser excitados (Badillo, 2004). Este método fue utilizado para la cuantificación del Cadmio en el agua tratada con las muestras de zeolita de acuerdo a la metodología reportada por la norma mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001 (Establece el análisis de agua para la determinación de metales por Absorción Atómica). Se realizaron disoluciones de las muestras madre del agua tratada, de acuerdo al límite de rango lineal de cuantificación del instrumento (0.028 mg/L (ppm)) que es la concentración mínima del analito, en este caso el Cadmio en una muestra y que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecida en el instrumento (Manual de métodos analíticos). El instrumento utilizado fue un Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Perkin Elmer modelo 2280. Las condiciones de operación para este instrumento para el metal Cadmio son las siguientes: Longitud de onda 228.8 nm, slit 0.7 nm, gases Aire - acetileno. Se

utilizaron soluciones estándar de Cadmio de 2, 6 y 12 ppm para la curva de calibración, además de un blanco de HCl 1% v/v. Se obtuvieron lecturas de concentración cada 3 segundos. Los límites máximos permisibles para el Cadmio en las aguas tratadas se da en la norma NOM-001-ECO-1996 (establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales) la cual establece un límite máximo de 0.05 a 0.4 ppm de Cadmio.

VI.6 Determinación de la Conductividad Eléctrica.

La conductividad eléctrica es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, de su movilidad, valencia y concentraciones relativas, así como de la temperatura de la medición (APHA, 1989)

La norma mexicana NMX-AA-093-SCFI-2000 para este método establece el método en la determinación de la conductividad electrolítica en agua y es aplicable para agua potable, natural, tratada, residual, salina y residual tratada. Así que ésta medida nos da una estimación acerca de la concentración aproximada de las sales minerales presentes en las muestras de agua tratadas con la zeolita, ya que las sales de alguna manera pueden interferir en el momento del intercambio iónico entre la zeolita y el agua en el proceso del tratamiento. Las medidas se realizaron con un conductímetro portátil marca Hanna modelo HI 991300 graduado en $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Sistema Internacional de Unidades) y con ajuste de temperatura que mide la conductividad con un error que no exceda el 1% o $1\mu\text{S}/\text{cm}$. El instrumento se calibró con una disolución patrón de Cloruro de Sodio (NaCl) a 25°C cuyo valor de conductividad era conocido y cercano al



intervalo de la conductividad esperada y de la amplitud de resistencia del instrumento, cada vez que se cambiaba de celda.

VI.7 Determinación de la Temperatura.

Las temperaturas elevadas en el agua son indicadores de actividad biológica, química y física en el agua, lo anterior tiene influencia en los tratamientos y abastecimientos para el agua, por lo que es necesario medir la temperatura como un indicador de la presencia de compuestos contaminantes en el agua, a través del método que establece la norma mexicana (NMX-AA-7 Aguas-Determinación de la Temperatura-Método visual con termómetro) para la determinación de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

El método de prueba normado establece el procedimiento para realizar la medición en el sitio donde se encuentra el agua, con ayuda de algún instrumento de medición de temperatura. El resultado se expresa en grados centígrados (°C), con incertidumbre estimada de ± 0.2 °C en el intervalo comprendido entre 0 °C a 80 °C, también es aplicable a la determinación de la temperatura de soluciones en las operaciones generales de laboratorio en el análisis de aguas en el intervalo de 0 °C a 100 °C.

Para esta determinación no se requiere preparación ni conservación de las muestras.

Esta técnica se utilizó en nuestro caso para determinar la temperatura, cuando se realizó el muestreo del agua de la presa la Purísima, en las muestra de agua en el procedimiento del tratamiento del agua con la zeolita, así como en las lecturas de pH de las muestras. La determinación de la temperatura se efectuó directamente, sin extraer muestra, simplemente sumergiendo el termómetro en el cuerpo del agua por examinar.

VI.8 Determinación del pH

La medida del pH es una de las pruebas más importantes y frecuentes utilizadas en el análisis químico del agua. A una temperatura determinada, la



intensidad del carácter ácido o básico de una solución viene dada por la actividad del ion hidrógeno o pH (APHA, 1989)

Las mediciones de pH se realizan en un potenciómetro para determinación de pH en el laboratorio con escala de lectura analógica o digital, con error y resolución menor o igual a 0.02 unidades de pH, con compensado de temperatura manual o automático y corrección de pendiente (NMX-AA-008-SCFI-2000 Aguas-Determinación de pH Método potenciométrico). El medidor de pH utilizado en este trabajo es el modelo 3510 marca Jenway con una escala de pH de 0 a 14. La calibración del instrumento se hizo con soluciones estándar con un pH de 4, 7 y 10. Una vez calibrado el instrumento y tomada la temperatura se procedió a la medición del pH de las muestras de agua tratadas con la zeolita.

VI.8 Análisis Estadístico de los datos experimentales

El análisis estadístico ANOVA se realizó para los datos de las muestras de zeolita una vez que fueron sometidas a los procesos tanto de activación (T1, T2, T3) como de intercambio iónico en el tratamiento del agua contaminada artificialmente con tres diferentes concentraciones iniciales de Cadmio (C1, C2, C3), expresando estos intercambios iónicos en porcentajes en peso (%wt), datos provenientes de la caracterización mediante SEM (EDS) para cada una de las muestras de zeolita. Para este análisis estadístico se utilizó el análisis de Varianza para un solo factor (ANOVA) que prueba la hipótesis de que las medias de dos o más poblaciones son iguales. Los ANOVA evalúan la importancia del factor al comparar las medias de la variable de respuesta en los diferentes niveles del factor. La hipótesis nula establece que todas las medias de la población (medias de los niveles de factores) son iguales mientras que la hipótesis alterna establece que al menos una es diferente.



Para el análisis estadístico ANOVA se establecieron como factores los tipos de activación (Tratamiento), T1 (Clinoptilolita Sin activación), T2 (Cli-Na⁺) y T3 (Cli-NH₄⁺). Los niveles para cada factor fueron los tiempos t1 (1 min), t2 (5 min), t3 (15 min), t4 (30 min) y t5 (60 min) de intercambio iónico con el ion Cd en el tratamiento del agua contaminada. Las variables de respuesta fueron los porcentajes en peso de cada uno de los cationes intercambiados de la zeolita, así como los de Cadmio.

El análisis estadístico, permite establecer si al menos uno de los procesos de activación (T1, T2 o T3) es significativamente diferente, con un nivel de confianza del 95%.

Para la elección del mejor tratamiento se utilizó el método MCB de Hsu, el cual es un método diseñado para identificar los mejores niveles de factor, tomando el criterio de que el valor más grande es el mejor (nivel de significancia de la familia 5%), realizando comparaciones múltiples de los tratamientos con el mejor tratamiento.

Los análisis estadísticos se realizaron con ayuda de una versión libre en internet del Software *Minitab versión 15*, el cual es un programa de computadora diseñado para ejecutar funciones estadísticas básicas y avanzadas.

Para el análisis de resultados, la denominación de una "diferencia estadísticamente significativa" solamente significa que hay evidencias estadísticas de una diferencia (Sánchez, 2009).



VII. Resultados y Discusión

Con el cometido de obtener un material capaz de remover metales pesados en el tratamiento de aguas residuales, el primer paso fue la activación de la zeolita natural Clinoptilolita, tarea que consistió en propiciar el intercambio iónico entre los iones que la zeolita posee de manera natural, por otros de igual o diferente tamaño y carga, para posteriormente continuar con el intercambio iónico de Cadmio durante su remoción en el tratamiento del agua. El trabajo y análisis que se hizo en esta etapa, nos demostró que el proceso de activación tuvo un efecto positivo, ya que logra una mayor remoción del metal pesado en estudio en el proceso del tratamiento del agua, en comparación con la zeolita sin activación.

Una vez realizada la activación de la zeolita, fue necesaria la caracterización de los materiales obtenidos, así como los respectivos análisis fisicoquímicos del agua tratada con la zeolita para verificar si se alcanzó el objetivo propuesto. Para ello se inició eligiendo las pruebas que se tienen al alcance, de tal forma que la primera caracterización de la zeolita que nos fue de gran utilidad es la Microscopia electrónica de barrido para la determinación de análisis químico tanto cuantitativo como cualitativo de los elementos contenidos en la zeolita antes y después de ser activada, con la cual se obtuvo información relevante. Otra de las técnicas utilizadas es la Difracción de Rayos X, que nos fue de gran utilidad para caracterizar la red cristalina de la zeolita natural y de la zeolita activada monitoreando sus posibles cambios estructurales. Otra técnica interesante utilizada con fines de caracterizar la superficie de la zeolita fue la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, con la cual se pudo conocer más a detalle el comportamiento de los iones dentro de las cavidades de la zeolita, tal como su estado de oxidación. La cuarta técnica utilizada para caracterizar las



muestras de la zeolita es la Espectroscopia de Infrarrojo que nos permitió identificar las bandas de absorción características de la zeolita natural Clinoptilolita, así como la identificación de bandas correspondientes a otros posibles compuestos químicos dentro de sus cavidades.

Con respecto a las muestras de agua tratada con las muestras de zeolita, se recurrió a diferentes técnicas de análisis fisicoquímicos. Una de las técnicas empleadas de análisis, la más importante, fue la Espectrofotometría de Absorción Atómica, con la cual se pudo determinar la concentración de Cadmio en las muestras de agua antes y después de su tratamiento con la zeolita, y de ésta manera verificar que efectivamente la zeolita logró su cometido de remover el Cadmio del agua. Las técnicas como la conductividad eléctrica, determinación de pH así como de Temperatura, nos revelaron información que sirvió para determinar si podían existir interferencias que en un momento dado pudiesen haber afectado la capacidad de intercambio iónico del agua durante la remoción de Cadmio en el tratamiento del agua.

También se realizó un análisis estadístico en los datos de porcentaje en peso de los cationes en estudio de la zeolita, con el propósito de hacer un análisis más a profundidad en función de las variables de intercambio iónico, validando así los resultados y calidad de los resultados.



VII.1. Tratamiento de muestras de Zeolita Activada

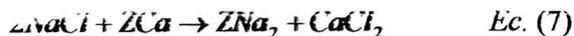
En este apartado se muestran los resultados de las técnicas que se emplearon para caracterizar las muestras de zeolita activada, las cuales son las siguientes de acuerdo a la Tabla 5.1 para las muestras de zeolita y sus activaciones:

T1. Clinoptilolita

T2. Cl-Na⁺

T3. Cl-NH₄⁺

Las siguientes reacciones químicas muestran el intercambio iónico para ambos tipos de activaciones; en la Ecuación 7 para T2 podemos observar como dos iones Na⁺ sustituyen a un ion Ca²⁺ (Bosch, 1988), lo que nos indica la compensación de cargas dentro de las cavidades de la zeolita de acuerdo al catión a intercambiar. Lo mismo se observa en la Ecuación 8, ecuaciones llevadas a cabo en T3, en la que dos iones NH₄⁺ sustituyeron a un solo ion Ca²⁺, con lo que se compensan las cargas en la zeolita.



VII.1.1 Determinación de la Composición Química mediante Microscopía Electrónica de Barrido (EDS)

A continuación se describen los cambios de porcentaje en peso más relevantes de los cationes de acuerdo a lo propuesto en los procesos de activación de la zeolita. En la Figura. 7.1 se presentan los resultados obtenidos de la media de la

composición química de las muestras de zeolita activadas (T1 y T2) y no activada (T1).

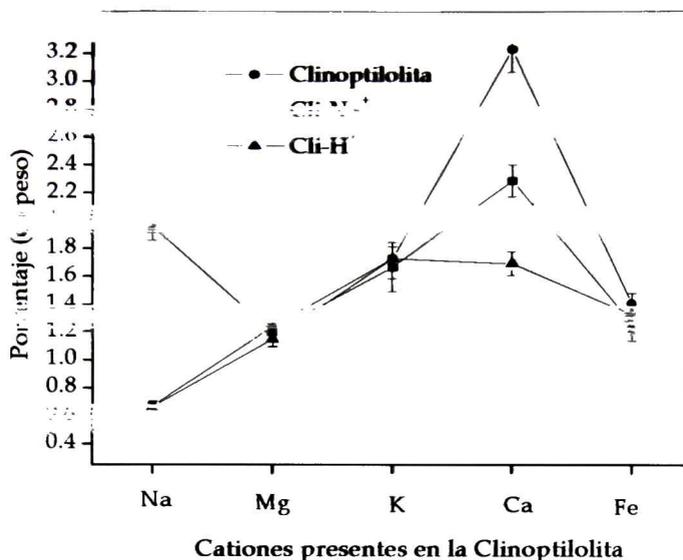


Figura. 7.1. Variación de la cantidad de cationes presentes en la zeolita natural en función del proceso de activación.

En esta gráfica se observa como en el proceso de activación con NaCl (T2) con respecto a T1, se logró una disminución de casi 1.0% en peso de Ca^{2+} . Mientras que el porcentaje en peso de iones Na^+ tuvo un aumento de 1.3%, lo cual indica que los iones Na^+ se intercambiaron por el ion Ca^{2+} .

También se encontró una ligera disminución para los iones Mg^{2+} y K^+ para T2 con respecto a T1

Lo anterior se le atribuye a lo siguiente (Rodríguez y cols., 2004):

- El ion Na^+ hidratado tiene un radio de 3.58 Å, superior a los diámetros de los canales b (3.6 X 4.6 Å) y c (2.8 X 4.7 Å) y cercano al diámetro del canal a (3.1 X 7.5 Å) de la Clinoptilolita. Esto indica que la deformabilidad del ion



Na^+ juega un papel fundamental en la difusión dentro del enrejado cristalino.

- Es conocido que los radios hidratados de los iones K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} son 3.31, 3.58, 4.12 y 4.28; por lo que se esperaba que el intercambio más favorecido fuera Na^+/K^+ y no $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$. Esto puede ser explicado por la diferencias en la accesibilidad de los cationes al sitio de intercambio y la coordinación de los cationes naturales con el enrejado zeolítico
- De acuerdo al modelo establecido por Koyama y Takeushi (1977) (Rodríguez y cols., 2004), el ion K^+ se coordina con 6 oxígenos estructurales mientras que los iones Ca^{2+} y Na^+ lo hacen con 3 y 2 oxígenos estructurales respectivamente, por su parte el ion Mg^{2+} sólo lo hace con las moléculas de agua, cuya interacción dado el carácter polarizante del ion Mg^{2+} debe ser alta (Figura 7.2). El ion K^+ es el menos favorecido en el intercambio que los demás iones. La accesibilidad de los iones Na^+ a los sitios M1 y M4 (Figura 7.3) se ve afectada por la ocupación del sitio M3 debido a su cercanía lo que impide que se ocupen simultáneamente. Esta limitante debe acentuarse dado el tamaño superior del ion Na^+ . Además el sitio M3 donde se ubica preferentemente el ion K^+ está ubicado en el canal *c* a la entrada del canal *a* lo que bloquea el paso al canal *a* y limita el acceso a los sitios M1 y M4. El acceso al sitio M2 (en el canal *b*) es mayor ya que no posee estas limitaciones favoreciendo el intercambio de los iones Na^+ .
- Los resultados obtenidos demuestran que la posición M2 es la más favorable para que se realice el intercambio.

La siguiente Figura 7.2 muestra la distribución de los cationes intercambiables en la estructura de la Clinoptilolita.

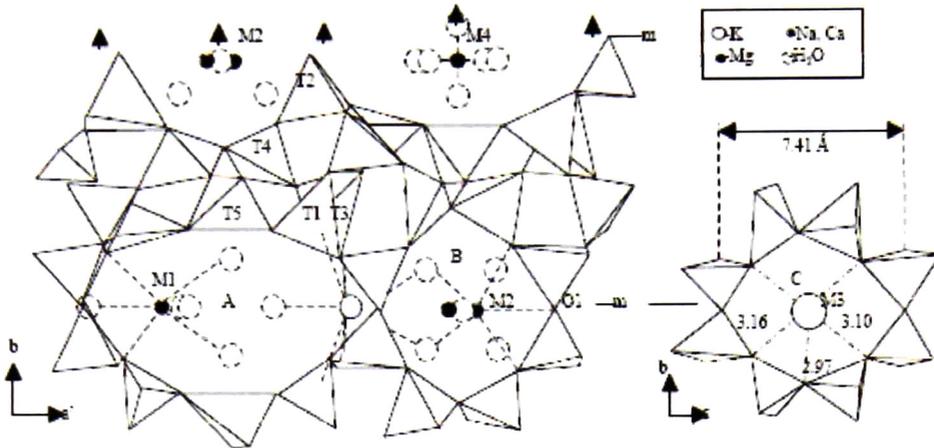


Figura 7.2. Componentes estructurales de la Clinoptilolita (Olguín, 1998).

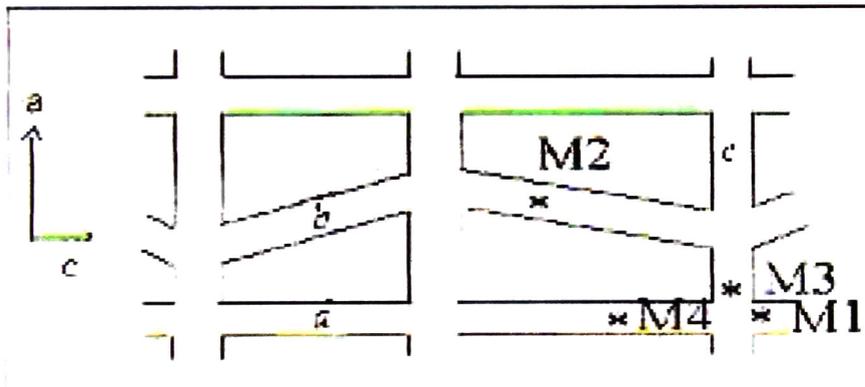


Figura 7.3 Modelo de Koyama y Takeushi, en el que se muestran los sitios de acceso de los cationes de la Clinoptilolita de acuerdo a sus canales a, b, c (Rodríguez y cols., 2004).

En el proceso de activación NH_4Cl , también se logró una importante reducción del porcentaje de iones Calcio de 1.55%, debido a que la Clinoptilolita es muy selectiva por iones NH_4^+ , aun en presencia de iones Ca^{2+} (Leyva y cols., 2004) por lo que era de esperarse que los iones NH_4^+ desplazaran a los iones Ca^{2+} .



Para T3 con respecto a T1, se encontró que los iones Mg^{2+} tuvieron una ligera disminución lo que indica que, la Clinoptilolita es muy selectiva por los iones NH_4^+ , aun en presencia de iones Mg^{2+} (Leyva y cols., 2004), lo que indicó que, aunque no de manera importante, también pudieron haber sido desplazados de los sitios de intercambio de la zeolita (Pavón y cols., 2000).

Con respecto al ion K^+ , el porcentaje en peso de T3 con respecto de T1 no cambio de 1.73% ya que la Clinoptilolita es mucho más selectiva por iones K^+ que por iones NH_4^+ (Leyva y cols., 2004)

Con respecto al ion Fe^{3+} , es un elemento que se encuentra en la zeolita formando parte de la estructura cristalina o como un mineral acompañante (Pavón y cols. 2000). De acuerdo con los datos obtenidos de los porcentajes en peso de la zeolita antes y después para los procesos de activación (T2, T3), se aprecia que el porcentaje en peso del ion Fe^{3+} tiene una ligera disminución para ambos procesos de activación. Esto puede atribuírsele a:

- a) que por ser el análisis puntual, la distribución del Fe^{3+} en el mineral zeolítico sea heterogénea o,
- b) que existen iones como el Na^+ y NH_4^+ , que logran remover Fe^{3+} durante los intercambios catiónicos de acuerdo con lo descrito en la literatura (Flores y cols., 2006).

Análisis Estadístico

A manera de ver si para cada uno de los tratamientos (T1, T2 o T3) es estadísticamente diferente el intercambio de cada uno de los cationes, se realizó un análisis estadístico ANOVA de los respectivos datos de composición química,



en función del tipo de activación. A continuación la Tabla 7.1 muestra la media de los porcentajes en peso de los cationes para cada una de las muestras de zeolita.

Tabla 7.1. Porcentaje en peso de Cationes en las diferentes muestras de zeolita en función de la activación.

Activación	Cación (%Wt)					
	Na (a)	Mg (b)	Cd (b)	K (b)	Ca (a)	Fe (b)
T1	0.67±0.19*	1.24±0.09*	0.00±0.00	1.73±0.00*	3.23±0.11*	1.41±0.17*
T2	1.96±0.07*	1.20±0.05*	0.00±0.00*	1.67±0.09*	2.29±0.13*	1.27±0.08*
T3	0.66±0.03*	1.15±0.01*	0.00±0.00*	1.73±0.11*	1.69±0.06*	1.33±0.07*

*Desviación Estándar

(a) Hay diferencia significativa

(b) No hay diferencia significativa

De acuerdo a estos resultados se hizo un análisis estadístico de varianza (ANOVA) sobre un intervalo de confianza de 95%, tomando como factor el tipo de activación de la zeolita y como niveles cada una de las muestras de zeolita (T1, T2, T3). Se tomaron los porcentajes en peso, como la variable respuesta para cada uno de los cationes presentes en la zeolita. En el Anexo B se muestra la corrida para el ion Na de este análisis estadístico a manera de ilustración.

Análisis estadístico ion Na⁺

En el análisis estadístico ANOVA se encontró que para el ion Na⁺ al menos en uno de los tratamientos existe diferencia significativa ($p= 0.003$). En el método de MCB de Hsu (nivel de significancia 5%), se tomo como criterio que el valor de



la media más grande es el mejor en el cual se encontró que la media más grande es para T2. Al comparar entonces la media de T2 con las medias de T1 y T3 nos indicó que estas diferencias son significativas. Con este análisis estadístico se pudo corroborar que estadísticamente en el proceso de activación de la zeolita (T2) se logró incrementar el porcentaje de iones Na^+ , cumpliéndose el propósito de esta activación. Por las comparaciones múltiples realizadas podemos entonces decir que el porcentaje en peso de iones Na^+ en T2 fue el más alto. Esto concuerda con la discusión del apartado VII.

De igual manera para el resto de los cationes se realizó un análisis de varianza (ANOVA) nivel de confianza 95%, recurriendo igual al método de comparaciones múltiples MCB de Hsu (nivel de significancia 5%) con lo que se obtuvieron los siguientes resultados estadísticos:

Ion Mg^{2+} ; se encontró que no hay diferencia significativa entre las medias para T1, T2, T3 ($p > 0.05$) por lo que se comprobó estadísticamente que el porcentaje en peso para este ion estadísticamente no tuvo diferencia significativa con respecto a las activaciones.

Ion K^+ haciendo el análisis de las comparaciones múltiples, se encontró que no hay diferencia significativa entre las medias de T1, T2 y T3, con lo cual corroboramos que el porcentaje en peso de este ion en la zeolita no es significativamente diferente.

Ion Ca^{2+} ; en contraste con el ion anterior, para este se encontró que si existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre las medias de T1, T2 y T3. Al hacer las comparaciones múltiples, en MCB de Hsu se encontró que el valor de la media más alta es para T1 (Clinop) y que al hacer la comparación con las medias de T2



y de T3 se encontró que si hay diferencias significativas. Con los análisis estadísticos podemos afirmar que los procesos de activación de la zeolita influyen directamente en la disminución del porcentaje en peso de este catión en la zeolita.

Ion Fe^{2+} ; en el análisis estadístico de varianzas para este ion, se encontró que no existe diferencia significativa ($p>0.05$) entre las medias de T1, T2 y T3. Con lo cual podemos afirmar que el porcentaje en peso de este en la zeolita no varía independientemente del proceso de activación al que la zeolita haya sido sometida.

Este análisis estadístico concordó con la discusión de resultados del análisis del intercambio catiónico realizado en el apartado VII.1. Logrando el propósito de los procesos de activación propuestos, el cual fue haciendo una sustitución de los iones que la zeolita posee naturalmente por iones Na^+ o iones NH_4^+ , para que posteriormente se diera el intercambio iónico con Cd^{2+} para la etapa de su remoción del agua a temperatura ambiente.

VII.1.2 Difracción de Rayos X

La siguiente Figura 7.4 muestra los difractogramas para la zeolita natural Clinoptilolita, así como de las muestras de zeolita para ambos tipos de activación. En la Figura 7.4 se aprecian los picos de difracción en la cual se desplazaron arbitrariamente las gráficas en sentido vertical. En ella pudimos apreciar que muchos de los picos están relacionado con las fases cristalinas de la Clinoptilolita - Ca (JCPDS # 039-1383) (Anexo A), Clinoptilolita - Na (JCPDS # 079-1461) (Anexo A.1) y Heulandita - Ca (JCPDS # 041-1357) (Anexo A.2) y tomando en cuenta los resultados obtenidos de la composición química de la Clinoptilolita se descartó la fase de la Clinoptilolita - Na. Se observó que el pico

más intenso que corresponde al pico de difracción (004) ubicado en $2\theta = 22^\circ$ correspondió a la Clinoptilolita - Ca, por lo que fue la principal fase cristalina en las muestras de zeolita en estudio (Ruiz y cols., 2010). Por otro lado se observó también que no hay disminución en intensidad de los picos de difracción de ninguna de las tres muestras de zeolita y no existe corrimiento hacia menores o mayores ángulos, ni del pico más intenso ni en otros de menor intensidad, por lo que ello nos indica que durante los procesos de activación, la Clinoptilolita no pierde su cristalinidad, propiedad importante para el intercambio iónico, ya que su deformación de la red cristalina es un mal indicio en la efectividad de los procesos de activación.

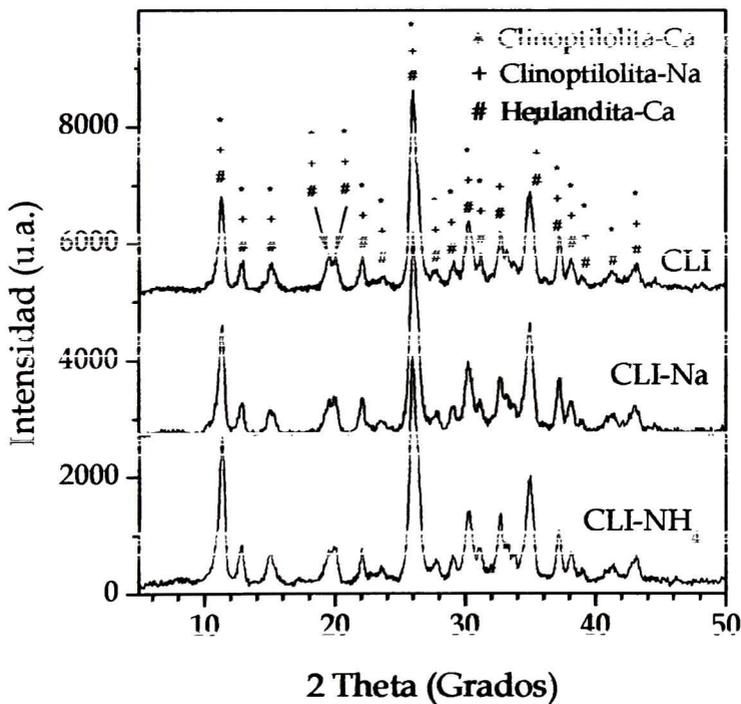


Figura. 7.4. Difractogramas de rayos X correspondientes a la a) T1 (Clinoptilolita), b) T2 (Cli-Na⁺) y c) T3(Cli-NH₄⁺)



VII.1.3 Espectroscopia Infrarroja (IR)

La región del espectro infrarrojo medio, contiene las vibraciones estructurales fundamentales de los grupos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ de las estructuras zeolíticas. Estas vibraciones comprenden: Los alargamientos simétricos y asimétricos, los anillos dobles, los modos de los enlaces tetraédricos y posiblemente las formas geométricas de las entradas de los poros.

En el espectro infrarrojo de las zeolitas pueden distinguirse dos grupos de vibraciones:

1. Vibraciones internas de los grupos tetraédricos TO_4 , que son insensibles a la variación estructural.
2. Vibraciones relacionadas con los enlaces externos de las unidades TO_4 , en la estructura.

Las asignaciones generales de las bandas del espectro infrarrojo para estos dos tipos de vibraciones se dan en la Tabla 7.2 (Gómez, 2003).

Estructura tetraédrica interna	
Alargamiento asimétrico	1250-950
Alargamiento simétrico	720-650
Inclinación T-O	420-500
Enlaces externos	
Anillo doble	650-500
Alargamiento asimétrico	750-820
Alargamiento simétrico	1050-1150

Tabla 7.2. Asignación de las bandas de infrarrojo para las zeolitas, cm^{-1} .

Los espectros del análisis por rayos infrarrojos de las muestras de zeolita natural y activada en la presente investigación, se muestran en la siguiente Figura 7.5.

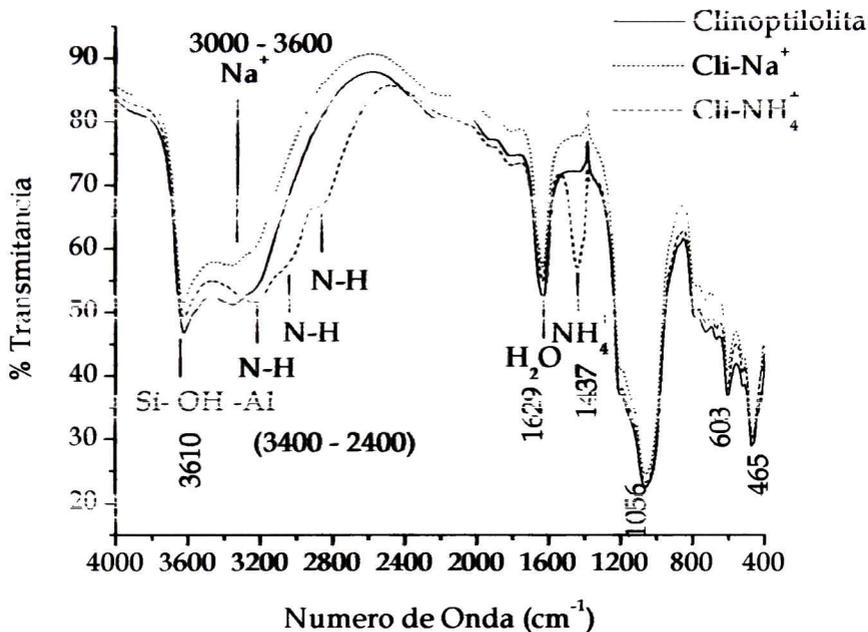


Figura. 7.5. Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de a) T1 (Clinoptilolita), b) T1 (Cli-Na⁺) y c) T3 (Cli-H⁺)

De acuerdo a la Figura 7.5, se observó que las bandas de absorción correspondientes a las tres muestras de zeolita en la región de vibración estructural se encuentran en 1056 cm⁻¹, lo que indica que corresponde a una estructura tipo Clinoptilolita. Además de estas también se observaron las bandas características de las zeolitas de acuerdo a la Tabla 7.2 lo cual nos indica que existen vibraciones estructurales internas, así como las debidas a los enlaces externos de las unidades [SiO₄]⁴⁻ y de [AlO₄]⁵⁻ en la estructura zeolítica. La banda correspondiente a los iones Amonio (NH₄⁺), la cual se ubica entre 1440 y 1390 nm⁻¹; así como las correspondientes a los enlaces N-H, se asocian a la activación de la zeolita con NH₄Cl (Kurama y cols., 2002). La banda ancha de la región 3000 -



3600 cm^{-1} se deforma respecto al espectro de la muestra de Clinoptilolita sin activación debido a la presencia de los iones sodio intercambiados (Leyva y cols., 2004)

VII.1.4 XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

A continuación se muestran los espectros de los barridos de las superficies de las muestras de la Clinoptilolita T1, T2 y T3 (Figura. 7.6). Se observó que en el espectro de la muestra Cli- Na^+ hubo claramente un incremento del pico del sodio en su transición Na 1s después de que la zeolita fue sometida al proceso de activación con NaCl, lo cual indicó la adsorción de los iones Na^+ dentro de la zeolita natural Clinoptilolita. Por otro lado la zeolita natural Clinoptilolita mostró una desorción de iones Ca^{2+} (Figura. 7.7) después de que esta fue sometida al proceso de activación con NH_4Cl y es claramente visible en la reducción de los picos del espectro del Ca 2p. Este análisis realizado con la técnica de XPS, concuerda perfectamente con el análisis realizado para estas muestras con la técnica de SEM (EDS), cuyos datos ya se analizaron estadísticamente (sección VII.1), en donde se determinó que el ion Ca^{2+} es el más removible de esta zeolita.

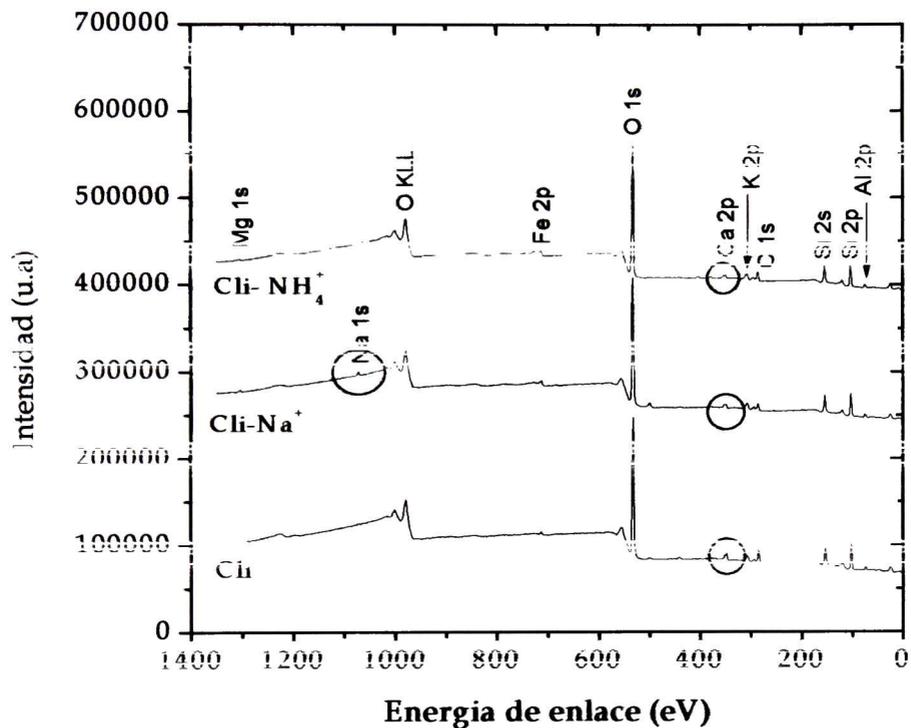


Figura. 7.6. Espectros de XPS que muestran los barridos que se realizaron sobre la superficie de a) T1 (Clinoptilolita), b) T2 (Cli-Na⁺) y c) T3 (Cli-NH₄⁺).

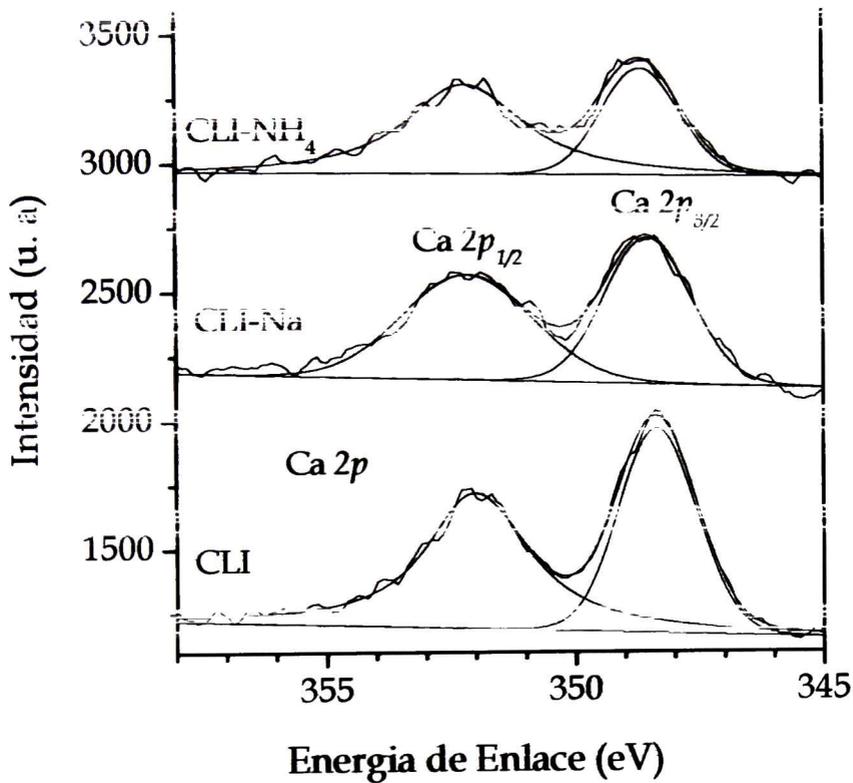


Figura. 7.7. Espectros de XPS que muestran los barridos para el Ca 2p sobre la superficie de a) T1 (Clinoptilolita), b) T2 (Cli-Na⁺) y c) T3 (Cli-NH₄⁺)



VII.2. Intercambio Iónico de las muestras de zeolita con iones Cd, Etapa de Tratamiento del agua contaminada artificialmente.

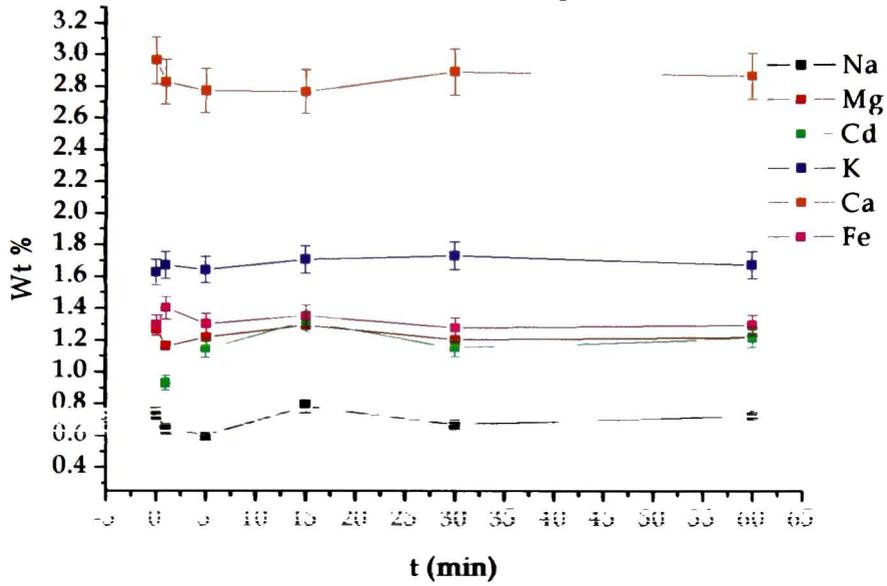
Zeolita sin Activar

VII.3.1 Determinación de la Composición Química mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS)

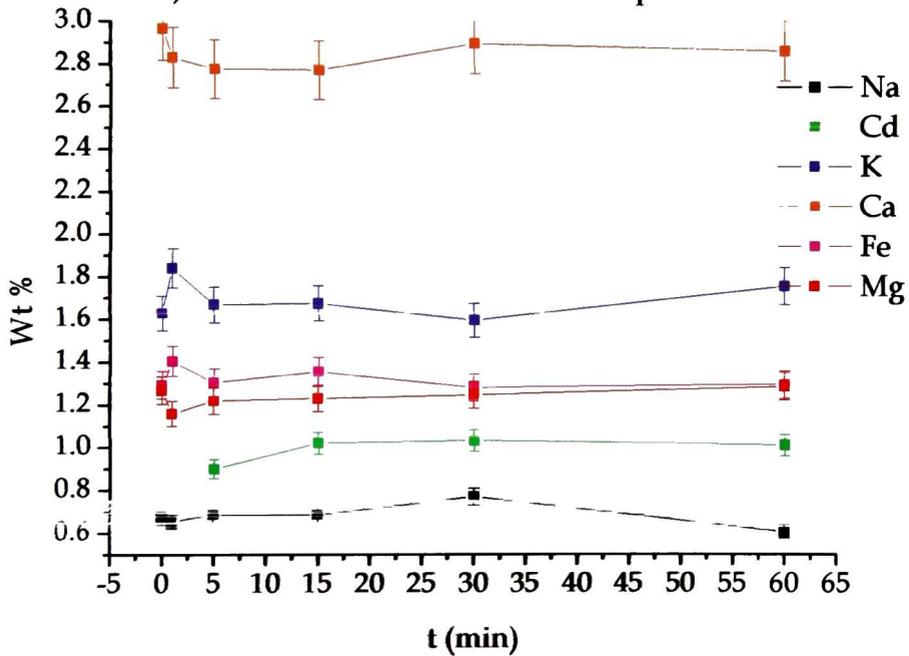
En los siguientes gráficos en el eje horizontal (X) tenemos el porcentaje en peso de los iones presentes removibles e intercambiables y en el eje vertical (Y) el tiempo de intercambio con Cadmio. La gráfica de la Figura.7.8a presenta los resultados de la composición química de la serie de muestras con Cd 0.1M a diferentes tiempos en las que se alojaron los iones de Cd en las cavidades de la zeolita natural sin activar. Se observa que el porcentaje de iones de Cd introducidos fue de 1.21% en el tiempo máximo que fue durante 60 min. Mientras que los resultados de la serie de muestras con Cd 0.01M (Figura. 7.8b) se observó que solo fue introducido un 1% en peso aproximadamente en 60 min. Por otro lado los resultados de la serie de muestras con Cd 0.001M (Figura. 7.8c) se logró introducir un 0.7% en peso de iones Cd transcurridos los 60 min. Con esto se puede decir que a mayor concentración inicial de la solución de Cadmio se logra un porcentaje de intercambio mayor.

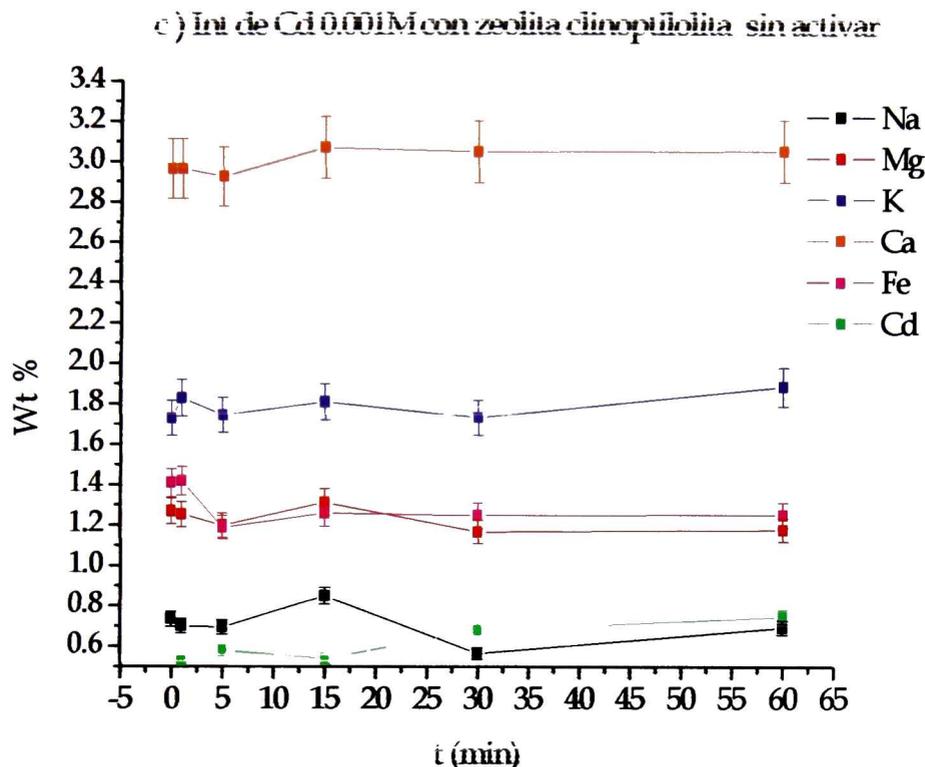


a) Int de Cd 0.1M con zeolita clinoptilolita sin activar



b) Int de Cd 0.01M con zeolita clinoptilolita sin activar





Figuras. 7.8 En estas figuras se muestran los gráficos de las composición química de las muestras de zeolita (Clinoptilolita) sin activar alojando iones de Cadmio a) 0.1M, b) 0.01M y c) 0.001M

En la Tabla 7.3 se presenta la concentración y el porcentaje en peso de los metales que presentan un cambio significativo en el proceso del tratamiento. En la respectiva tabla se puede observar como el porcentaje en peso de Iones Na^+ y Ca^{2+} disminuye, mientras que el Cadmio entra ocupando el lugar de los iones, cumpliéndose así el objetivo del tratamiento del agua con la zeolita. Dicho objetivo es la remoción de Cadmio, lo cual implica un intercambio Catiónico.



Tabla 7.3. Porcentaje en peso de Cd en las muestras de zeolita sin activación en función del tiempo de intercambio en el tratamiento del agua, en la cual se muestra la reducción de iones Na^+ y Ca^{2+} para las tres concentraciones.

a) 0.1 M

Ion Intercambiable	Intervalo de tiempo de int. (min)	Decremento (Wt%)	Cd (Wt%)
Na Ca	0 - 1	0.08 0.19	0.93
Na Ca	0 - 5	0.12 0.245	1.145
Ca	0 - 15	0.25	1.32
Ca	0 - 60	0.16	1.215

b) 0.01 M

Ion Intercambiable	Intervalo de tiempo de int. (min)	Decremento (Wt%)	Cd (Wt%)
Na Ca	0 - 1	0.065 0.05	ND
Na Ca	0 - 5	0.035 0.085	0.9
Na Ca	0 - 15	0.035 0.2	1.02
Na	0 - 60	0.115	1.01



c) 0.001 M

Ion Intercambiable	Intervalo de tiempo de int. (min)	Decremento (Wt%)	Cd (Wt%)
Na	0 - 1	0.02	ND
Na Ca	0 - 5	0.025 0.095	ND
Na	0 - 30	0.155	ND
Na	0 - 60	0.025	ND

En el inciso a) de la Tabla 7.3, la cual corresponde a la concentración de CdCl_2 0.1M, se observa como el mayor porcentaje en peso de Cadmio de 1.32%, el cual se da a un tiempo de intercambio de 15 min. en el tratamiento con la zeolita sin activar. Este comportamiento se repite en la siguiente concentración CdCl_2 0.01M en la cual a un tiempo de tratamiento de 15 min se logra el mayor porcentaje de intercambio de 1.02% junto con el tiempo de tratamiento de 60 min de 1.01%. Sin embargo en las muestras de agua de concentración CdCl_2 0.001M que fueron tratadas con la zeolita sin activar a diferentes tiempos de intercambio no fue detectado ninguna señal de Cadmio mediante el equipo de SEM (EDS), mas sin embargo eso no indica que no haya existido un intercambio iónico. Hecho que podemos corroborar con otro instrumento que sea más sensible y pueda detectar concentración bajas. Tal instrumento es el XPS, del cual se hablara en la siguiente sección.

De acuerdo a la literatura la capacidad máxima de intercambio catiónico de Cd es 2.184 meq/g (Pavón y cols., 2002) para este tipo de zeolita, en condiciones de temperatura de 35°C y tiempo de intercambio de 24 hrs; por lo que de acuerdo a los resultados de este trabajo, para la muestra de zeolita sin activar se obtuvo 1.32% en peso de iones Cd^{2+} dentro de la zeolita pero aun menor tiempo, 15 min. y a temperatura ambiente. Por lo que la capacidad de intercambio está directamente relacionada con la condiciones a las cuales se lleva a cabo el



intercambio, como Temperatura, concentración de ion a intercambiar, volumen de la solución y pH (Leyva y cols., 2001). Por lo que para poder hacer una comparación directa entre ambos trabajos hubiera sido necesario estandarizar las condiciones, normalizando los valores de los parámetros para cada experimento, obteniendo con esto un porcentaje de rendimiento para cada caso. Desafortunadamente no todos los trabajos reportan el valor de los parámetros utilizados en los respectivos experimentos, por lo que no fue posible hacer la respectiva comparación directa.

Análisis Estadístico

Con el objetivo de saber si hay diferencia significativa en el porcentaje en peso de Cadmio y de validar estos resultados para T1, a continuación se muestra la tabla de análisis estadístico, en la cual se observan los métodos estadísticos utilizados. En dicho análisis se puede determinar, si hay diferencia significativa entre los tiempos de intercambio en función de la concentración de Cd.

Tabla 7.4. Variación del porcentaje en peso de Cadmio en función de la concentración y de los tiempos de intercambio.

Concentración (M)	C1=0.1	C2=0.01	C3=0.001
Tiempo de Intercambio	Cd, Wt% (b)	Cd, %Wt (b)	Cd, %Wt (b)
t1	0.93±0.00*	ND	0.53±0.11*
t2	1.14±0.16*	0.9±0.04*	0.58±0.21*
t3	1.32±0.07*	1.02±0.01*	0.54±0.00*
t4	1.15±0.05*	1.02±0.01*	0.68±0.19*
t5	1.21±0.16*	1.01±0.18*	0.74±0.02*

*Desviación estándar

(a) hay diferencia significativa

(b) no hay diferencia significativa



Con este análisis pudimos observar que no hay diferencia significativa entre tiempos de intercambio y concentración de Cadmio para la zeolita Clinoptilolita sin activar. Por lo que el intercambio iónico con Cadmio pudo ser suficiente a 1 min de intercambio para cualquiera de las tres concentraciones de Cd (C1, C2, C3). Aun así se pudo observar que en la zeolita hay presencia de Cadmio, puesto que la Clinoptilolita como pudimos observar mediante su composición química (SEM(EDS)) fue de 0.00% en peso de Cadmio. Con esto podemos decir que la zeolita sin activar removió Cadmio con un nivel de confianza del 95%.

A manera de complementar este análisis, se hizo la comparación entre concentraciones, tomando los datos para el mayor tiempo $t_5=60$ min.

Tabla 7.5. Variación del porcentaje en peso de Cadmio en función de la concentración para T1 y $t_5=60$ min

	Tiempo de Intercambio para T1
Concentración	$t_5=60$ min (b)
C1	$1.21 \pm 0.16^*$
C2	$1.01 \pm 0.18^*$
C3	$0.74 \pm 0.02^*$

*Desviación Estándar

(b) no hay diferencia significativa

Por lo que, estadísticamente no hubo diferencia significativa entre concentraciones, para este tratamiento T1.



VII.3.2 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

En la siguiente Figura. 7.9a se presentan los espectros correspondientes al intercambio con Cadmio C1 y tiempos de intercambio en el tratamiento del agua de t1 a t5. Para C2 y C3, Figura 7.9b y 7.9c (Anexo C) respectivamente se muestran los espectros correspondientes al intercambio catiónico entre la zeolita natural Clinoptilolita sin Activar en el tratamiento del agua contaminada artificialmente. En estas Figuras 7.9a, b y c, cuyo patrón es muy similar, pudimos observar un cambio en las intensidades de los espectros, la intensidad de los espectros estuvo relacionada directamente con la cantidad de Cadmio en la muestra, por lo que se pudo ver que de acuerdo a las Figuras 7.9a,b,c en el minuto 1 ya se observa el espectro de Cadmio. También se observa que la mayor intensidad corresponde al pico a los 15 min de intercambio, hecho que se corrobora con la media mayor del porcentaje en peso de este Cation para t3=15 min, de los datos analizados mediante SEM (EDS), Tabla 7.4.

También se pudo observar que de acuerdo a la bases de datos (NIST XPS) para la posición de los picos para todos los espectros se tuvo un estado de oxidación del Cd²⁺ correspondiente al CdCl₂ el cual se encuentra a 406.1 eV (Seals y cols., 1973)

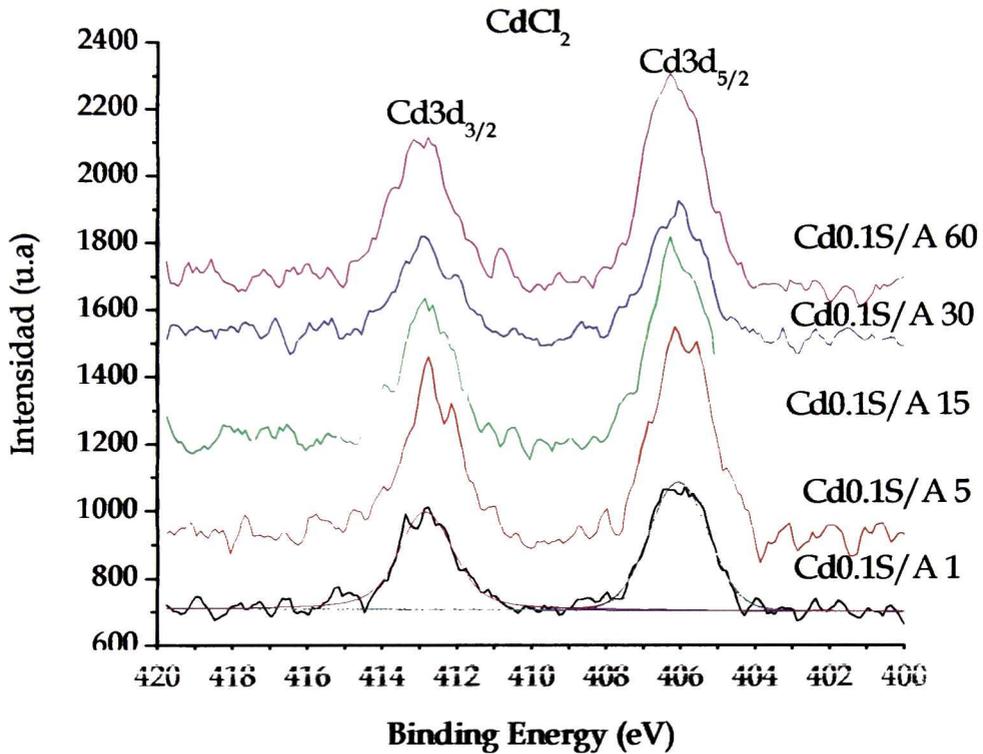


Figura. 7.9a Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la superficie de las muestras T1 en función del tiempo de intercambio a una concentración C1

VII.3.3 Espectroscopia Infrarroja

En la siguiente Figura. 7.10a, se muestran las bandas de absorción correspondientes a las muestras de zeolita Clinoptilolita sin activación (T1) para C1, en función de los tiempos de remoción (t1-t5) de Cadmio. Para C2 y C3, se muestran en las Figuras. 7.10b y Figura. 7.10c respectivamente (Anexo D). En este conjunto de Figuras se observan patrones de absorción muy similares que son las

bandas típicas de esta zeolita. En esta serie de muestras se observa una región de vibración estructural, en 1056 cm^{-1} (Seals y cols., 1973) como ya se había comentado en la sección VII.1.3. Lo que indica una estructura tipo Clinoptilolita. También se observan las vibraciones estructurales internas, así como las debidas a los enlaces externos de las unidades $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ en la estructura zeolítica a 1070 cm^{-1} . También se observan bandas de vibraciones internas debidas a los puentes Si-O-Si y S-O-Al que se encuentran a 800 y 470 cm^{-1} .

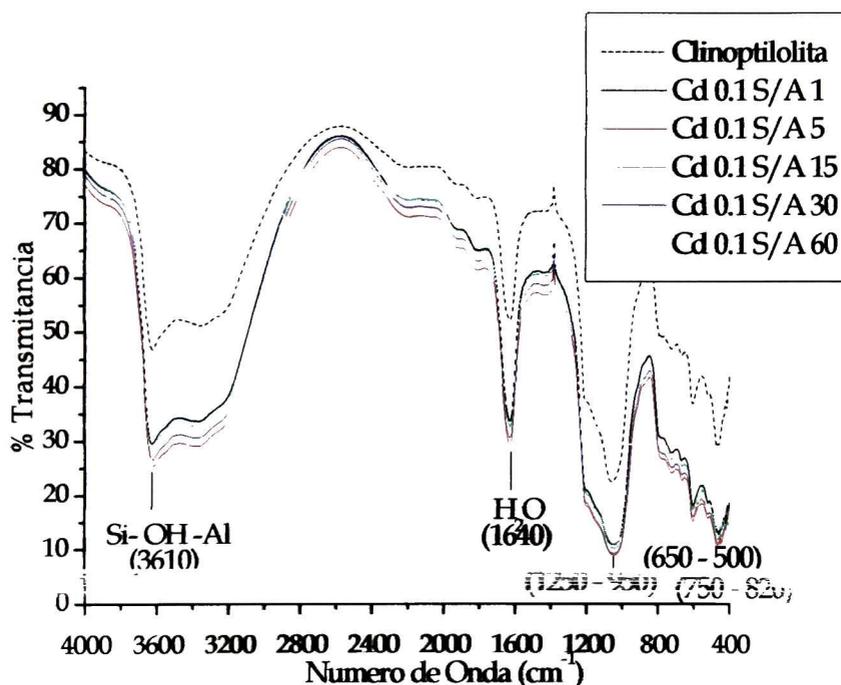


Figura. 7.10a. Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de la Clinoptilolita sin activación en función del tiempo de intercambio iónico con el Cd en el tratamiento del agua artificial con concentración. 0.1M.

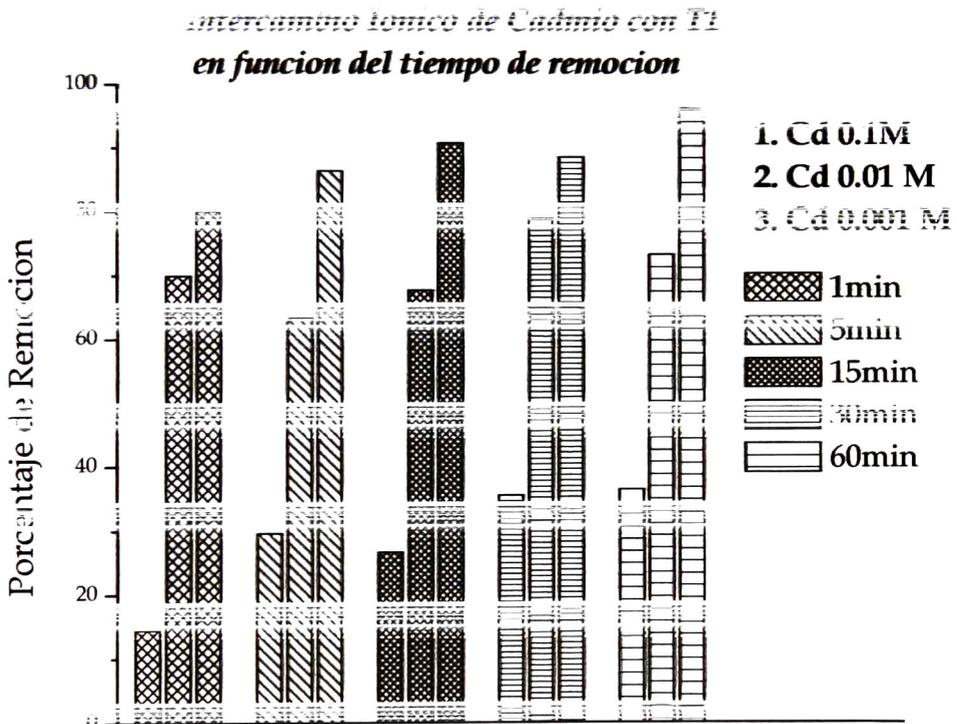
VII.3.4 Espectrofotometría de Absorción Atómica

La determinación de Cd en las muestras de agua contaminada artificialmente con concentraciones 0.1, 0.01 y 0.001M de CdCl_2 , se realizó mediante

Espectrofotometría de Absorción Atómica. En primer lugar se prepararon las soluciones estándar de Cadmio para calibración del equipo. Las concentraciones utilizadas para dicha calibración fueron 2, 6 y 12 ppm.

En la siguiente Figura 7.11 se presenta la concentración en ppm de cada una de las concentraciones para el Cadmio en el tratamiento del agua con la Zeolita sin activar en función de los tiempos de tratamiento.

Figura 7.11. Porcentaje de Remoción de Cadmio para T1.



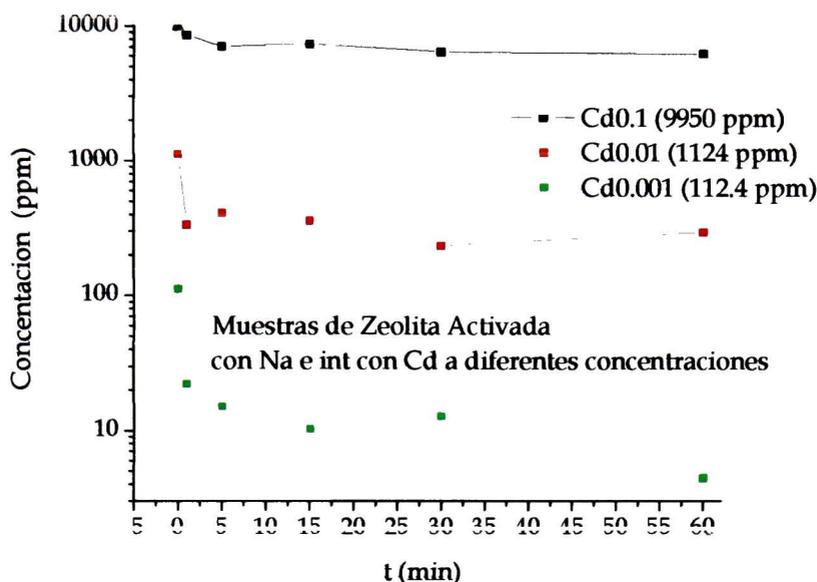


Figura. 7.12 Disminución de concentración de Cadmio del agua contaminada artificialmente en su tratamiento con la Zeolita sin Activar en función del tiempo.

Las Figuras 7.11 y 7.12 muestran el comportamiento de la concentración de Cadmio después de su remoción empleando zeolita T1. Partiendo de concentraciones tan altas iniciales de Cadmio, las cuales fueron 9950 ppm (C1), 1124 ppm (C2) y 112.4 ppm (C3). Se logró una remoción de más del 50% tan solo para el primer minuto de remoción, el cual tuvo el mayor decremento de 4450 ppm partiendo de la concentración inicial la cual fue de 9950 ppm. Para la siguiente concentración inicial de 1124 ppm el tiempo en el cual se logró la mayor remoción fue a 30 min de tratamiento. Mientras que para la concentración inicial de 112.4 ppm la mayor remoción se logró a los 15 min de tratamiento. Pero cabe recordar como se vio (Sección VII.3.1.1) en el análisis estadístico para T1 en función de las concentraciones y del tiempo, que estadísticamente no hubo diferencia significativa en el porcentaje en peso de Cadmio en la zeolita, por lo



que a 1 min de intercambio catiónico, podría ser el tiempo suficiente para remover Cadmio del agua a C1, C2 y C3.

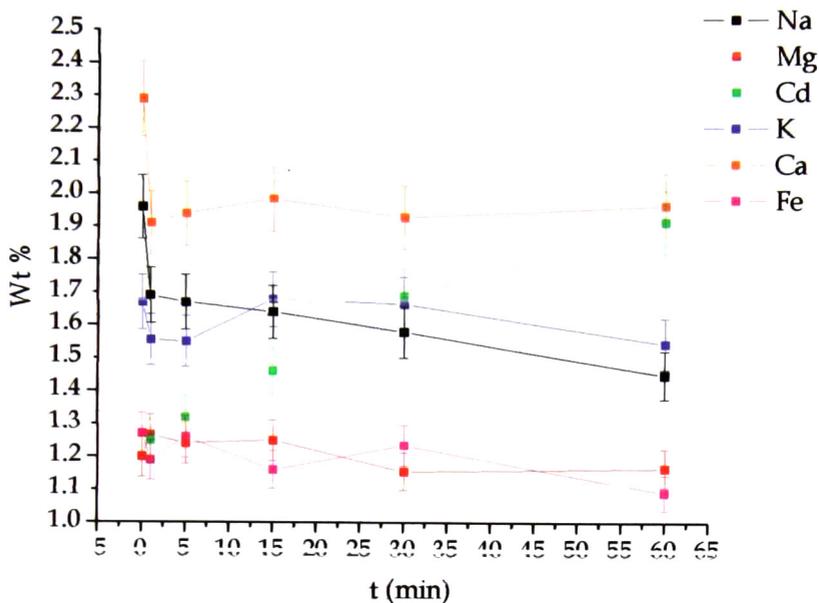
Zeolita Activada con NaCl

VII.3.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS)

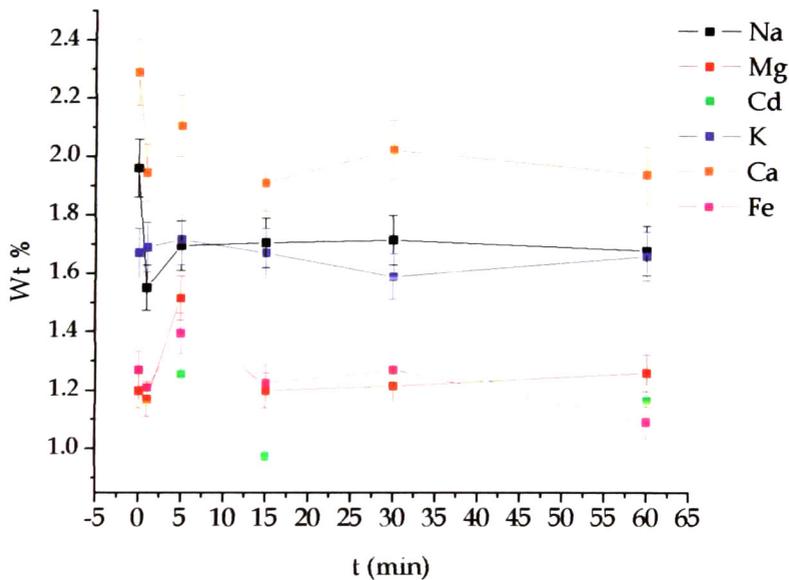
La Figura.13 presenta los resultados de la composición química de la serie de muestras de zeolita activada con NaCl alojando en sus cavidades iones de Cadmio. Estas estuvieron en contacto con soluciones de Cd a diferentes concentraciones. Cd 0.1M, Cd 0.01M y Cd 0.001M Figuras. 7.13a, 7.13b y 7.13c respectivamente. En la Figura. 7.13a se observa que el porcentaje de iones de Cd introducidos fue de 1.95% aproximadamente en el tiempo máximo que fue durante 60 min y como hay una reducción de iones Na de aproximadamente 0.5 % en peso. Mientras que los resultados de la serie de muestras con Cd 0.01M (Figura. 7.13b) se observó que solo fue introducido un 1.2% en peso aproximadamente en 60 min y que la reducción de iones Na solo disminuye un 0.25%. Por otro lado los resultados de la serie de muestras con Cd 0.001M (Figura. 7.13c) solo un 0.7% en peso de iones Cd transcurridos los 60 min y una reducción de Na de solo 0.15% en peso. Con esto se puede deducir que a mayor concentración de Cadmio se logra un porcentaje de intercambio mayor y que el proceso de activación no es un paso inútil.



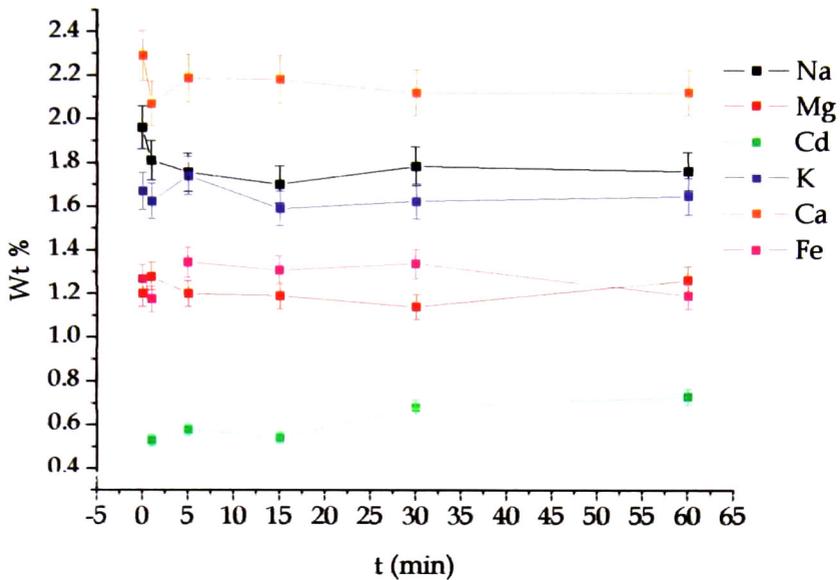
a) Int de Cd 0.1M con la zeolita Clinoptilolita activada con NaCl



b) Int de Cd 0.01M con la zeolita Clinoptilolita activada con NaCl



c) Int de Cd 0.001M con la zeolita Clinoptilolita activada con NaCl



Figuras 7.13 Gráficos de las composiciones químicas de las muestras de zeolita T2, alojando iones de Cadmio a) 0.1M, b) 0.01M y c) 0.001M

En la Tabla 7.6. se presenta la concentración y el porcentaje en peso de los metales que presentan un cambio significativo en el proceso del tratamiento. En dicha tabla se puede observar como el porcentaje en peso de Iones Na^+ y Ca^{2+} aparentemente disminuyen, mientras que el Cadmio entra desplazándolos, cumpliéndose así el objetivo del tratamiento del agua con la zeolita. Dicho objetivo es la remoción de Cadmio, lo cual implicó un intercambio Catiónico.



Tabla 7.6 Porcentaje en peso de Cd en las muestras de zeolita activadas con NaCl en función del tiempo de intercambio en el tratamiento del agua, en la cual se muestra la reducción de iones Na^+ y Ca^{2+} para las tres concentraciones.

a) 0.1 M

Ion Intercambiable	Intervalo de tiempo de int. (min)	Decremento (Wt%)	Cd (Wt%)
Na Ca	0-1	0.27 0.38	1.25
Na Ca	0-15	0.32 0.305	1.46
Na Ca	0-30	0.38 0.36	1.69
Na Ca	0-60	0.51 0.325	1.915
Na Ca	0-120	0.63 0.25	2.21

b) 0.01M

Ion Intercambiable	Intervalo de tiempo de int. (min)	Decremento (Wt%)	Incremento del ion Cd (Wt%)
Na Ca	0-1	0.41 0.345	1.21
Na Ca	0-5	0.275 0.25	1.255
Na Ca	0-30	0.245 0.265	1.27

c) 0.001M

Ion Intercambiable	Intervalo de tiempo de int. (min)	Decremento (Wt%)	Cd (Wt%)
Na Ca	0-1	0.15 0.22	0.53
Na Ca	0-30	0.175 0.67	0.69
Na Ca	0-60	0.225 0.24	0.8



En la Tabla 7.6 inciso a, la cual corresponde a la concentración de CdCl_2 0.1M, se observa como el mayor porcentaje en peso de Cadmio es de 2.21%, el cual se da a un tiempo de intercambio de 120 min. en el tratamiento con la zeolita activada con NaCl. Este comportamiento se repite en la siguiente tabla la cual corresponde a la concentración CdCl_2 0.01M en la cual a un tiempo de tratamiento de 30 min se logra el mayor porcentaje de intercambio de 1.02% junto con el tiempo de tratamiento de 5 min de 1.255%. En las muestras de agua de concentración CdCl_2 0.001M que fueron tratadas con la zeolita activada con NaCl a diferentes tiempos de intercambio se observa un porcentaje en peso menos a las anteriores concentraciones, lo cual es lógico considerando que la esta concentración es 10 veces menos que la segunda concentración y 100 veces menos que la primera. El porcentaje en peso que logro atrapar la zeolita para esta concentración fue al minuto 60 del tratamiento del agua.

Análisis Estadístico

Con el objetivo de saber si existe en realidad o no variación del porcentaje en peso de Cadmio en la zeolita activada con iones Na (Tratamiento 2), a continuación se muestra la tabla de análisis estadístico, en la cual se observan los métodos estadísticos para poder determinar, si hay diferencia significativa entre los tiempos de intercambio en función de C1, C2 y C3 para Cadmio.



Tabla. 7.7 Variación del porcentaje en peso de Cadmio en función de la concentración y los tiempos de remoción para T2.

Concentración (M)	C1=0.1	C2=0.01	C3=0.001
Tiempo de Intercambio	Cd, Wt% (a)	Cd, %Wt (b)	Cd, %Wt (b)
t1	1.25±0.09*	1.21±0.52	0.53±0.11*
t2	1.32±0.00*	1.25±0.03*	0.58±0.21*
t3	1.46±0.14*	0.97±0.13*	0.59±0.77*
t4	1.69±0.02*	1.27±0.05*	0.68±0.19*
t5	1.91±0.31*	1.16±0.12*	0.80±0.08*

*Desviación estándar

(a) si hay diferencia significativa

(b) no hay diferencia significativa

Con este análisis podemos observar que si hay diferencia significativa entre tiempos de intercambio y las diferentes concentraciones de intercambio con Cadmio para la muestras de zeolita activada con iones Na. Por lo que el intercambio iónico con Cadmio C1 se debe hacer a t5, y para las concentraciones C2 y C3 basta con 1 min de intercambio.

A manera de complementar este análisis, se hizo la comparación entre concentraciones, tomando los datos para el mayor tiempo t5=60 min.



Tabla. 7.8 Variación del porcentaje en peso de Cadmio para T2.en función de las concentración para t5.

	Tiempo de Intercambio (a)
Concentración	t5=60 min
C1	1.91±0.31*
C2	1.16±0.12*
C3	0.80±0.08*

*Desviación Estándar

(a) si hay diferencia significativa

(b) no hay diferencia significativa

Por lo que se corrobora que si hay diferencia significativa entre concentraciones siendo la concentración C1, en la que se dio la media más alta del porcentaje en peso de iones Cadmio en t5.

VII.3.6 Difracción de Rayos X

Para el análisis de difracción de rayos X de las muestras de zeolita intercambiadas con el Cadmio en el tratamiento del agua contaminada artificial no fue necesario realizar el análisis por medio de esta técnica, basto con analizar algunas muestras representativas con lo cual encontramos que no hubo perdida alguna de la cristalinidad de la zeolita tras este proceso. Dicho análisis se muestra en la siguiente Figura 7.14., la cual nos muestra los picos de difracción de la zeolita natural Clinoptilolita activada con NaCl. Dicha muestra se utilizó en el tratamiento del agua contaminada artificialmente con CdCl₂ con una concentración de 0.1M.

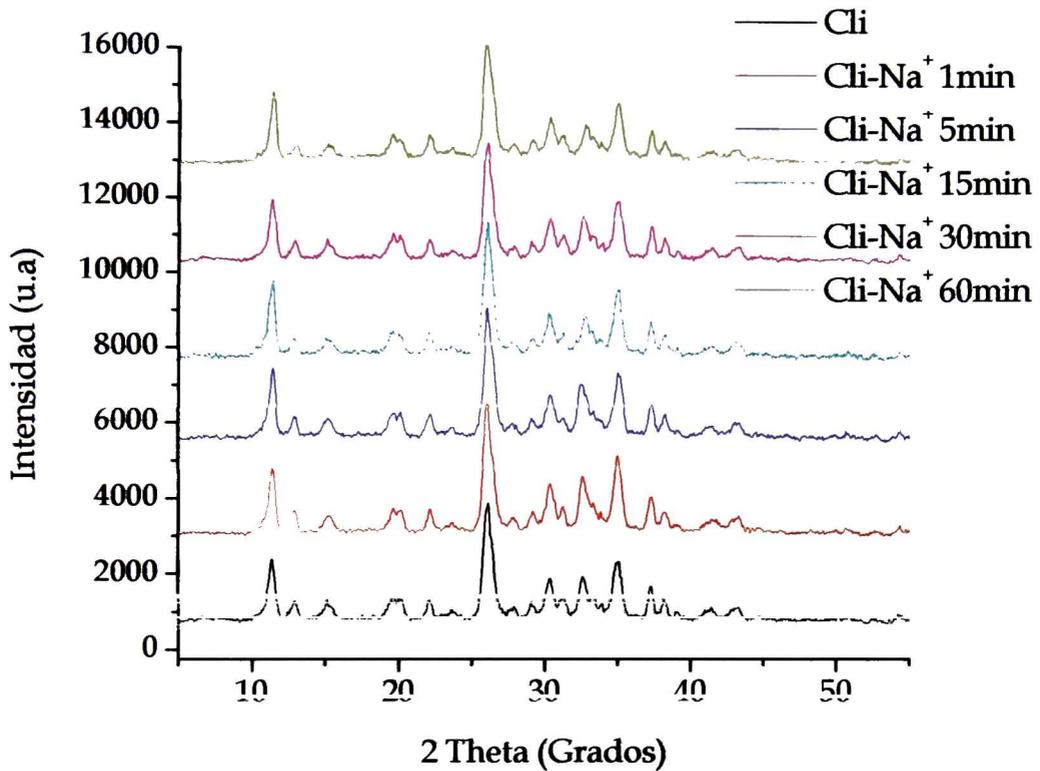


Figura. 7.14. Difractogramas a T2 en función del tiempo de remoción de Cd en el agua contaminada artificialmente con 0.1M de CdCl₂

VII.3.7 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

En la siguiente Figura. 7.15a se presentan los espectros correspondientes al intercambio con Cadmio C1 en T2 y tiempos de intercambio en el tratamiento del agua de t1 a t5. Para C2 y C3, Figura 7.15b y 7.15c (Anexo E) respectivamente se muestran los espectros correspondientes al intercambio catiónico entre T2 y la remoción de Cadmio para C2 y C3. En las Figuras cuyo patrón es muy similar, podemos observar un cambio en las intensidades de los espectros, la intensidad de los espectros está relacionada directamente con la cantidad de Cadmio en la

muestra como ya se ha comentado, por lo que se puede ver que de acuerdo a las Figuras, en el minuto 1 ya se observa el espectro de Cadmio al igual que sucedió para T1. De acuerdo al análisis estadístico que se hizo para T2, se observó que a C1 y t5, se dio el mayor porcentaje en peso de Cadmio.

Observándose su estado de oxidación del Cd^{2+} correspondiente al CdCl_2 en 406.1 eV (Seals y cols., 1973).

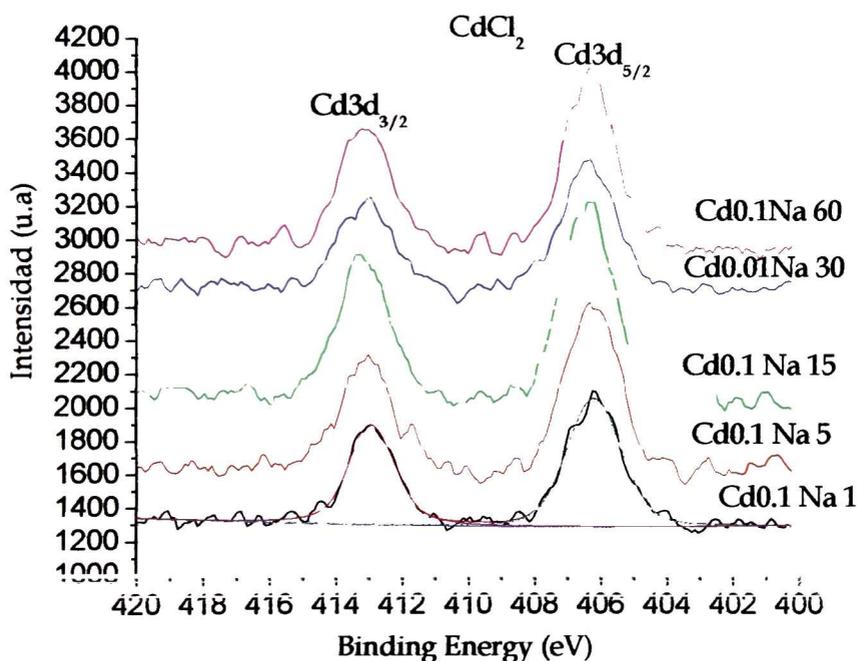


Figura. 7.14a Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la superficie de las muestras de T2 en función del tiempo de intercambio a la concentración C1

VII.3.8 Espectroscopia Infrarroja

En la siguiente Figura. 7.15a, para C1 se muestran las bandas de absorción correspondientes a las muestras de zeolita Clinoptilolita activadas con NaCl (T2),



y que ha sido utilizadas para la remoción de Cadmio en el tratamiento del agua contaminada artificialmente, a las concentraciones de CdCl_2 C1, C2 y C3 , a diferentes tiempos de remoción (t1-t5). Para C2 y C3, se muestran en las Figura. 7.15b, Figura. 7.15c (Anexo F). En estas Figuras 7.15 se observan las bandas típicas de esta zeolita, la cual tiene una región de vibración estructural en 1056 cm^{-1} como ya se había comentado en la sección VII.3.3. También se observan bandas absorción para los enlace Si-OH-Al, donde el Silicio y el Aluminio están enlazados a los OH^- del agua adsorbida en la zeolita, por ser esta un material higroscópico. Comparando entonces las principales bandas de absorción de T1 y T2 en función de las concentraciones y tiempos de remoción de Cadmio, no se observaron cambios radicales en las intensidades de las bandas de absorción características, un ligero cambio en intensidad de las bandas de absorción posiblemente se deba a un mecanismo por intercambio iónico, ya que el desplazamiento de un ion por otro genera prácticamente el mismo espectro. Por lo que podemos decir hasta este punto que los espectros de las bandas de absorción no tuvieron tales cambios radicales en función de los tiempos de remoción (t1-t5) y tipos de muestra de zeolita para T1 y T2.

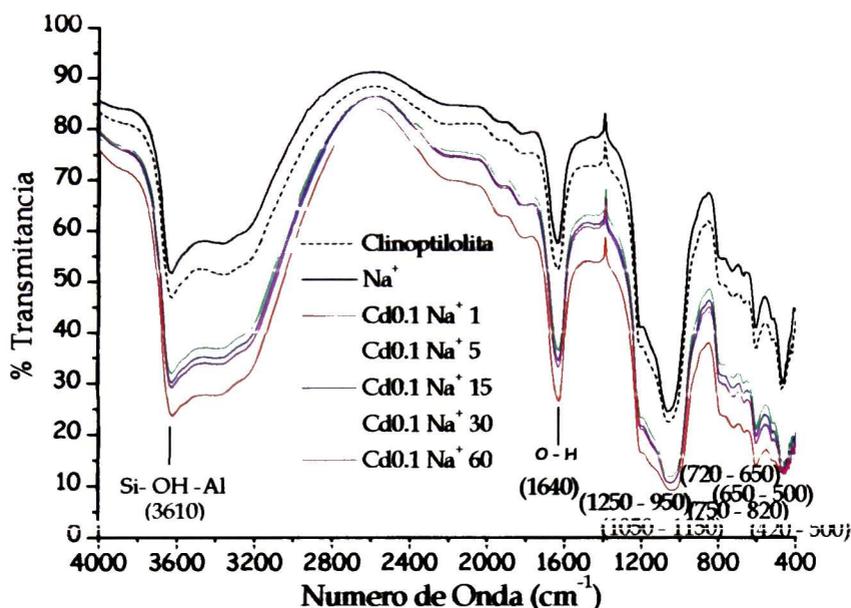


Figura. 7.15a Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de la Clinoptilolita T2 en función del tiempo t1-t5 para Cd con concentración C1.

VII.3.9 Espectrofotometría de Absorción Atómica

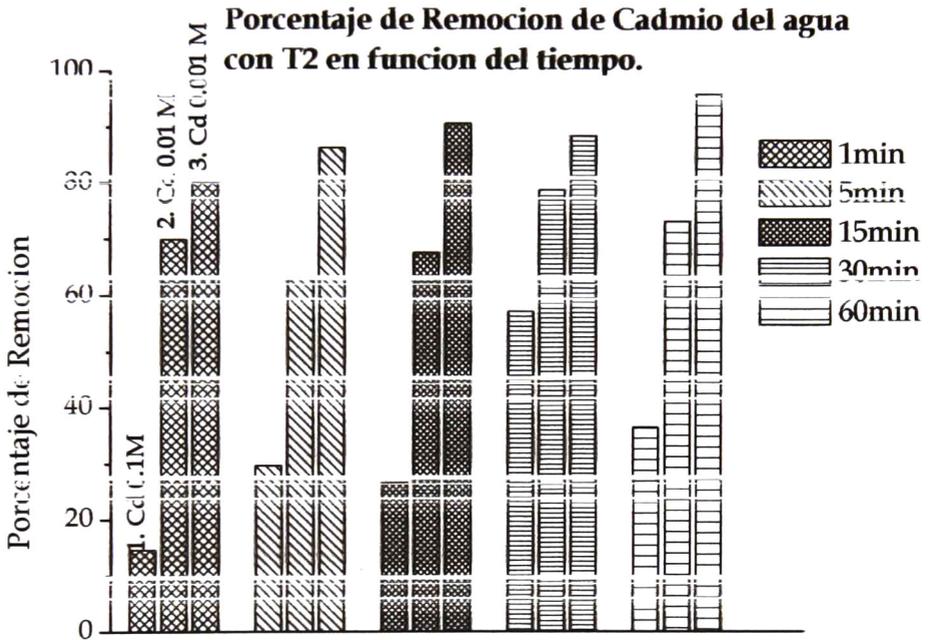
La determinación de Cd en las muestras de agua contaminada artificialmente con concentraciones de CdCl₂ 0.1, 0.01 y 0.001M, las cuales fueron tratadas con la zeolita activada con NaI (T2), durante tiempos de intercambio de 1, 5, 15, 30 y 60 min (t1-t5). Dicha determinación se realizó mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica.

En primer lugar se prepararon las soluciones estándar de Cadmio para calibración del equipo. Las concentraciones utilizadas para dicha calibración fueron 2, 6 y 12 ppm. Se utilizó un blanco de HCl al 1% v/v.



En la siguiente tabla se presenta la concentración en ppm de cada una de las concentraciones para el Cadmio en el tratamiento del agua con la Zeolita activada con NaCl en función de los tiempos de tratamiento.

Figura 7.16. Porcentaje de Remoción de Cadmio para T2.



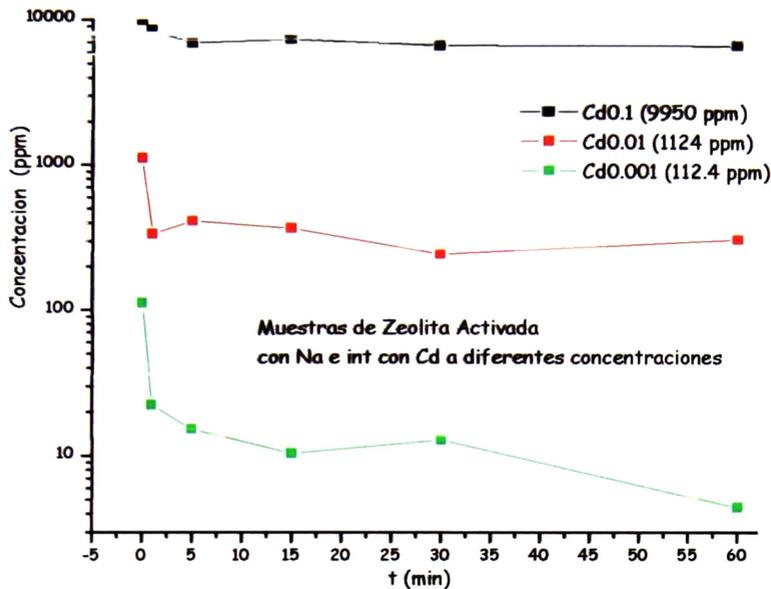


Figura. 7.17 Tendencia de la disminución de concentración de Cadmio del agua contaminada artificialmente para T2 en función del tiempo.

Las anteriores Figuras 7.16 y 7.17 nos muestran la variación de las concentraciones iniciales de Cadmio, las cuales fueron 9950 ppm (C1), 1124 ppm (C2) y 112.4 ppm (C3). Por lo que se observa que para C1 se logra una remoción de 1450 ppm de Cadmio del agua a t1. Tan solo para el primer minuto de remoción lográndose la reducción de 145 veces los límites máximos permisibles, de acuerdo a la norma NOM-001-ECO-1996, la cual establece los límites máximo permisibles para metales pesados y cianuros en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. El tiempo de tratamiento en el cual se logro una remoción para la concentración inicial más alta C1, el mayor fue a los 60 min de tratamiento con la zeolita ya que su concentración inicial era de 9950 y se redujo a 6325, por lo que su decremento fue de 3625 ppm. Esto sería de acuerdo a la mencionada norma la remoción de 362.5 veces de Cadmio. Este análisis coincide con el análisis estadístico que se hace para la variación del porcentaje en peso de



Cadmio, cuyo resultado arroja que efectivamente el mayor intercambio catiónico ocurre a los 60 min de intercambio para C1.

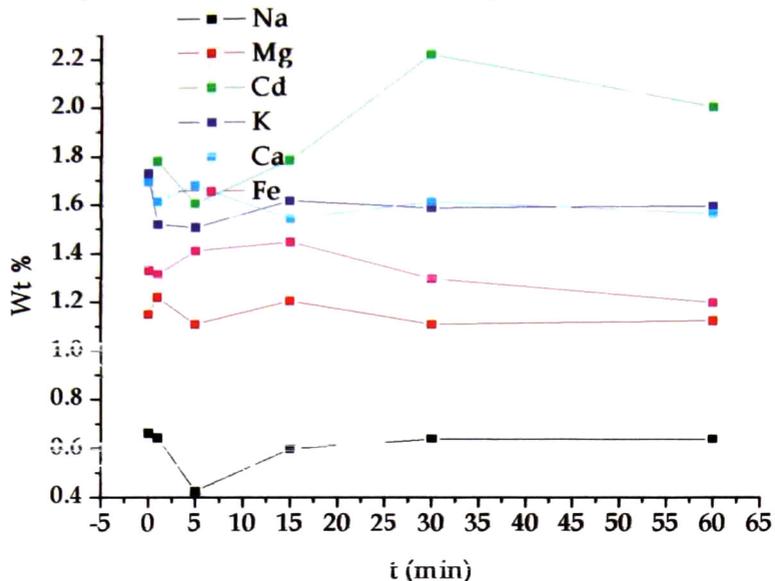
Zeolita Activada con NH_4Cl

VII.3.10 Espectroscopia Electrónica de barrido

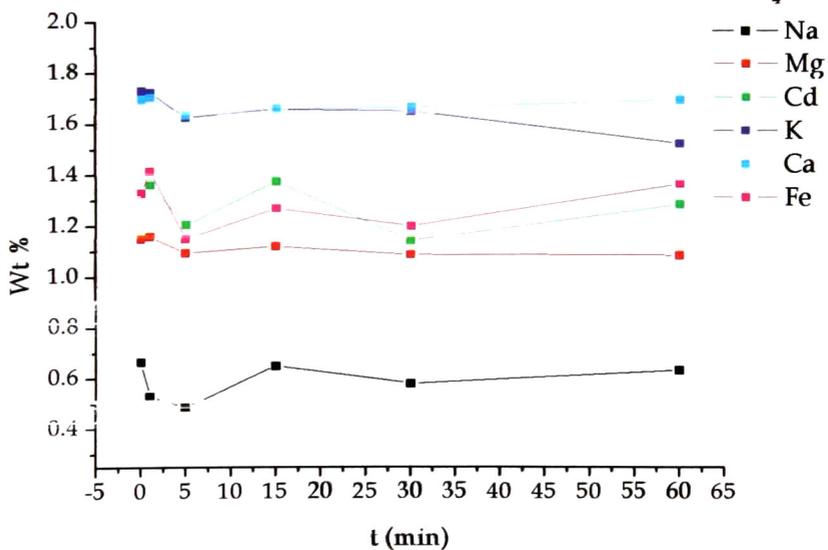
La Figura.7.18 presenta los resultados de la composición química de la serie de muestras de zeolita activada con NH_4Cl (T3) alojando en sus cavidades iones de Cadmio. Estas estuvieron en contacto con soluciones de Cd a diferentes concentraciones. C1, C2 y C3, cuyas Figuras son Figuras. 7.18a, 7.18b y 7.18c respectivamente. En la Figura. 7.18a se observa que el porcentaje de iones de Cd introducidos fue de 2.1% aproximadamente en el tiempo máximo que fue durante 60 min y como hay una reducción de todos los iones intercambiables de la zeolita en aproximadamente 0.35 % en peso. Mientras que los resultados de la serie de muestras con Cd 0.01M (Figura. 7.18b) se observó que solo fue introducido un 1.3% en peso aproximadamente en 60 min con una reducción de cationes intercambiable de 0.29%. Por otro lado los resultados de la serie de muestras con Cd 0.001M (Figura. 7.18c) solo un intercambio de 0.83% en peso de iones Cd transcurridos los 60 min con un 0.1% en peso en reducción de los cationes intercambiables. Con esto se puede deducir que el proceso de activación T3 es más efectivo que el del proceso de activación T2 porque logra introducir un porcentaje más elevado en las tres series de muestras a diferentes concentraciones.



a) Int de Cd 0.1M con zeolita clinoptilolita activada con NH_4Cl



b) Int de Cd 0.01M con zeolita clinoptilolita activada con NH_4Cl



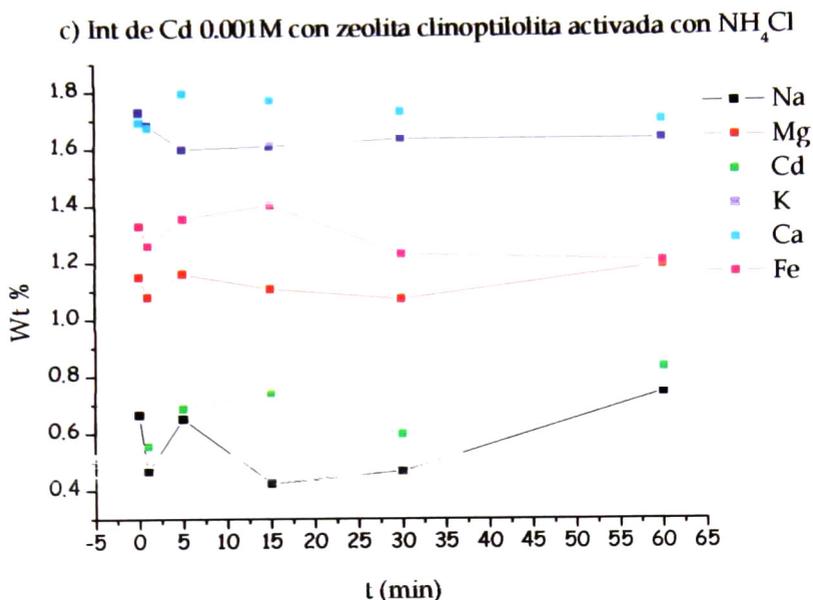


Figura. 7.18 Gráficos de las composiciones químicas de las muestras de zeolita $\bar{15}$ adsorbiendo iones de Cadmio a a) 0.1M, b) 0.01M y c) 0.001M

En la tabla 7.9 se presenta la concentración y el porcentaje en peso de los metales que presentan un cambio significativo en el proceso del tratamiento. En dicha tabla se puede observar como el porcentaje en peso de Iones Na^+ y Ca^{2+} disminuye, mientras que el Cadmio entra ocupando el lugar de los iones, cumpliéndose así el objetivo del tratamiento del agua con la zeolita activada con NH_4Cl . Dicho objetivo es la remoción de Cadmio, lo cual implicó un intercambio Catiónico.



Tabla 7.9 Porcentaje en peso de Cd para T2 en función del tiempo de intercambio en el tratamiento del agua, en la cual se muestra la reducción de iones Na^+ y Ca^{2+} para las tres concentraciones.

a) 0.1 M

Ion Intercambiable	Intervalo de tiempo de int. (min)	Decremento (Wt%)	Cd (Wt%)
Ca	0 - 1	0.085	1.78
Na	0 - 30	0.025	1.605
Ca		0.085	
Na	0 - 60	0.025	1.28
Ca		0.13	

b) 0.01M

Ion Intercambiable	Intervalo de tiempo de int. (min)	Decremento (Wt%)	Cd (Wt%)
Na	0 - 1	0.135	1.36
Na		0.015	1.375
Ca	0 - 15	0.035	
Na	0 - 60	0.035	1.28

c) 0.001M

Ion Intercambiable	Intervalo de tiempo de int. (min)	Decremento (Wt%)	Cd (Wt%)
Na	0 - 1	0.2	0.555
Na	0 - 5	0.015	0.685
Na	0 - 15	0.19	0.83
Ca	0 - 60	0.04	0.83

En el inciso a de la Tabla 7.9, la cual corresponde a la concentración de CdCl_2 0.1M, se observa como el mayor porcentaje en peso de Cadmio es de 1.78%, el



cual se da a un tiempo de intercambio de tan solo 1 min., en el tratamiento con la zeolita activada con NH_4Cl . En la siguiente tabla la cual corresponde a la concentración CdCl_2 0.01M en la cual a un tiempo de tratamiento de 15 min se logra el mayor porcentaje de intercambio de 1.375% junto con el tiempo de tratamiento de 1 min de 1.36%. En las muestras de agua de concentración CdCl_2 0.001M que fueron tratadas con la zeolita activada con NH_4Cl a diferentes tiempos de intercambio se observa un porcentaje en peso menores a las anteriores concentraciones, lo cual es lógico considerando que la esta concentración es 10 veces menos que la segunda concentración y 100 veces menos que la primera. El porcentaje en peso que logro atrapar la zeolita para esta concentración fue a los tiempos de 15 y 60 min. los cuales muestran exactamente el mismo porcentaje de iones Cadmio de 0.83%.

Análisis Estadístico

Para verificar que no hay o si variación significativa del porcentaje en peso de Cadmio en la zeolita activada con iones NH_4^+ (Tratamiento 3), a continuación se muestra la tabla de análisis estadístico, en la cual se observan los métodos estadísticos para poder determinar, si hay diferencia significativa entre los tiempos de intercambio en función de la concentración de Cd.



Tabla. 7.10 Variación del porcentaje en peso de Cadmio en función de la concentración y los tiempos de remoción para T3.

Concentración (M)	C1=0.1	C2=0.01	C3=0.001
Tiempo de Intercambio	Cd, Wt% (a)	Cd, %Wt (b)	Cd, %Wt (a)
t1	1.73±0.24*	1.36±0.12	0.55±0.05*
t2	1.60±0.00*	1.20±0.27*	0.68±0.09*
t3	1.78±0.08*	1.37±0.20*	0.83±0.05*
t4	2.21±0.09*	1.14±0.12*	0.59±0.00*
t5	2.00±0.12*	1.28±0.04*	0.83±0.12*

*Desviación estándar

(a) Si hay diferencia significativa

(b) No hay diferencia significativa

Para las muestras de zeolita activada con iones NH_4^+ se encontró que si existen diferencias significativas del porcentaje en peso de Cadmio C1 en función del tiempo, por lo que podemos decir que para C1 el tiempo ideal de intercambio es $t_4=30$ min. Para C2 no hay diferencia significativa del porcentaje en peso de Cadmio en función del tiempo, por lo que es lo mismo si se intercambia a 1 min o a 60 min. No obstante para C3 en cuyos porcentajes en peso de Cadmio en función del tiempo si hay diferencia significativa, en las cuales al ser las medias de t_3 iguales a las de t_5 , pero estos a su vez diferentes de t_1 , t_2 y t_4 , se puede concluir que $t_3=30$ min tiempo suficiente para obtener la máxima cantidad de porcentaje en peso de Cadmio en este rango de tiempos.

Al igual que para T1 y T2, también para T3 se requiere complementar el análisis estadístico para esta muestra, haciendo comparaciones entre concentraciones, tomando los datos también para el mayor tiempo $t_5=60$ min.

Tabla. 7.11 Variación del porcentaje en peso de Cadmio para T3.en función de las concentración para t5.

	Tiempo de Intercambio (a)
Concentración	t5=60 min
C1	2.00±0.12*
C2	1.28±0.04*
C3	0.83±0.12*

*Desviación estándar

(a) Si hay diferencia significativa

Por lo que se corrobora que si hay diferencia significativa entre C1, C2 y C3. Siendo la mayor media la perteneciente a C1, por lo que para t5=60 min se obtiene el mayor porcentaje en peso de Cadmio.

VII.3.11 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

En la siguiente Figura. 7.19a se presentan los espectros correspondientes al intercambio con Cadmio C1 en T3 y tiempos de intercambio en el tratamiento del agua de t1 a t5. Para C2 y C3, Figura 7.19b y 7.19c (Anexo G) respectivamente se muestran los espectros correspondientes al intercambio catiónico entre T3 y la remoción de Cadmio para C2 y C3. En las Figuras 7. cuyo patrón es muy similar entre estas para T3, no lo es entre esta y los espectros correspondiente a T1 y T2, ya que en T3 podemos observar que se tiene un pico que no hay en T1 y T2, y este pico corresponde al Nitrógeno N1s, ya que en este último si recordamos fue activada con iones NH_4^+ por lo que podemos corroborar que este ion se encuentra como tal en las cavidades de la zeolita en T3.

Observándose su estado de oxidación del Cd^{2+} correspondiente al CdCl_2 en 406.1 eV al igual que se observo para T1 y T2, además de que podemos también observar un pequeño pico al lado derecho de $\text{Cd}3d_{5/2}$ cuyo pico corresponde al Ni el cual se ubica en 402.37 el cual corresponde a NH_4Cl (Datta y cols., 1984).

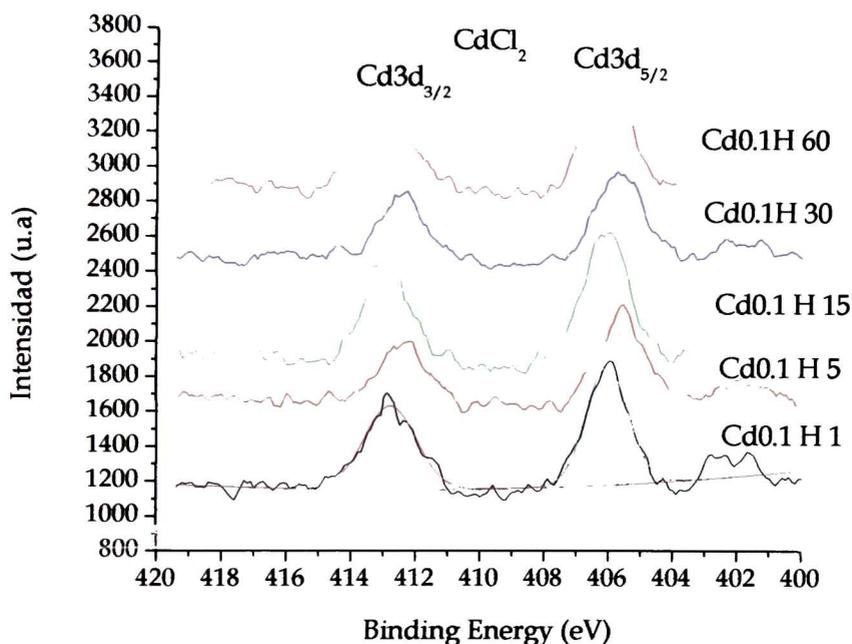


Figura. 7.19a Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la superficie de las muestras de T3 en función del tiempo de intercambio a la concentración C1.

VII.3.12 Espectroscopia Infrarroja

En la siguiente Figura. 7.20a, se muestran las bandas de absorción correspondientes a las muestras de zeolita Clinoptilolita activadas con NH_4Cl (T3), y que han sido utilizadas para la remoción de Cadmio en el tratamiento del agua contaminada artificialmente, a las diferentes concentraciones de CdCl_2 C1,

C2 y C3, en función de tiempo de remoción (t_1 - t_5). Para C2 y C3 Figura. 7.20b y Figura. 7.20c respectivamente (Anexo H) En estas Figuras 7.20 se observan las bandas típicas de esta zeolita, la cual tiene una región de vibración estructural, en 1056 cm^{-1} como ya se había comentado en la sección VII.1.3. En estos espectros de absorción por IR para T3, se observa claramente como aparecen las bandas de absorción pertenecientes a los enlaces N-H cuyo número de onda se encuentra entre 3400 y 2400 cm^{-1} . Con lo que concuerda con lo observado en XPS para el ion NH_4^+ el cual se encuentra presente en toda la serie de muestras para T3, excepto para la Clinoptilolita natural.

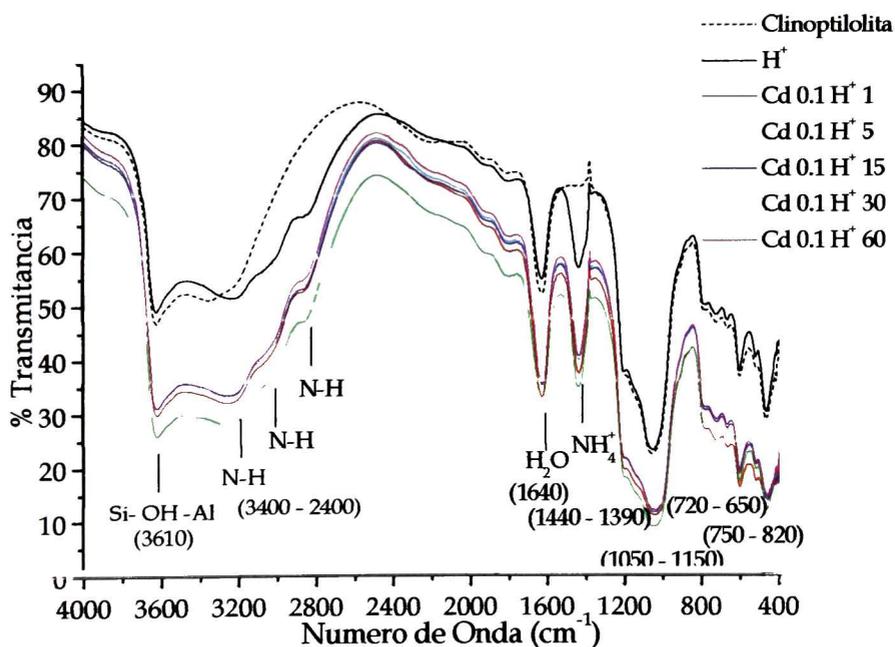


Figura. 7.20a Espectros infrarrojo de las bandas de absorción de T3 en función del tiempo de intercambio iónico con el Cd en el tratamiento del agua artificial con C1.

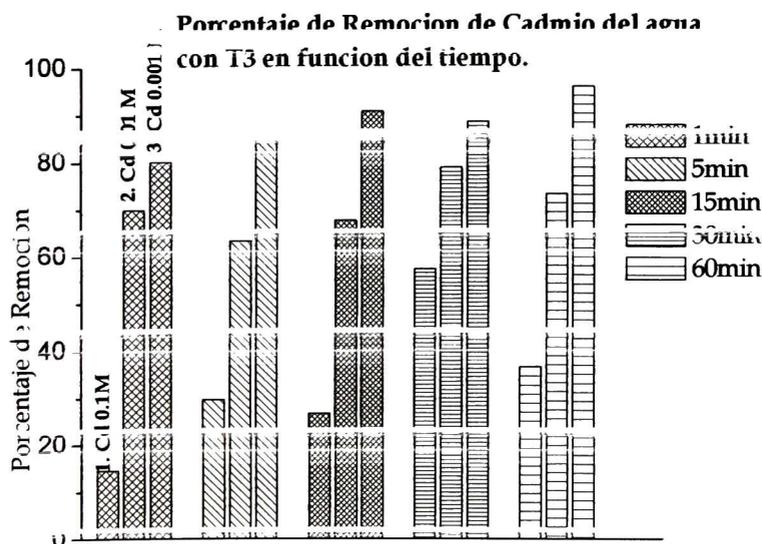


VII.3.13 Espectrofotometría de Absorción Atómica

La determinación de Cd en las muestras de agua contaminada artificialmente con concentraciones 0.1, 0.01 y 0.001M de CdCl₂ las cuales fueron tratadas con la zeolita activada con NaCl, durante tiempos de intercambio de 1, 5, 15,30 y 60 min. Dicha determinación se realizó mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica. En primer lugar se prepararon las soluciones estándar de Cadmio para calibración del equipo. Las concentraciones utilizadas para dicha calibración fueron 2, 6 y 12 ppm. Se utilizó un blanco de HCl al 1% v/v.

En la siguiente tabla se presenta la concentración en ppm de cada una de las concentraciones para el Cadmio en el tratamiento del agua con la Zeolita sin activar en función de los tiempos de tratamiento.

Figura 7.21. Porcentaje de Remoción de Cadmio para T3.



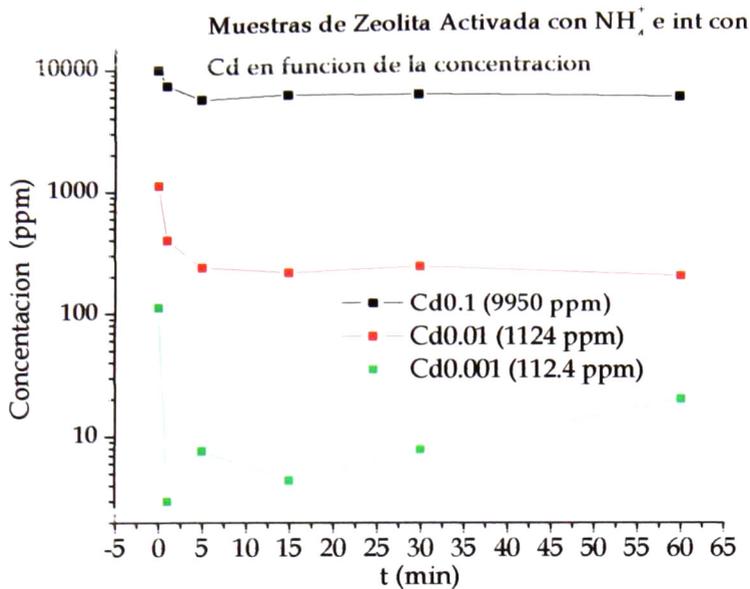


Figura. 7.22 Tendencia de la disminución de concentración de Cadmio del agua contaminada artificialmente para T3 en función del tiempo.

Las anteriores Figuras 7.21 y 7.22 nos muestran como partiendo de concentraciones iniciales de Cadmio tan altas, las cuales fueron 9950 ppm (0.1M), 1124 ppm (0.01M) y 112.4 ppm (0.001M). Para la concentración mayor se logra una remoción de 2555 ppm de Cadmio del agua en el primer minuto de tratamiento con la zeolita activada con NH_4Cl . Tan solo para el primer minuto de remoción se logra la reducción de 255.5 veces los límites máximos permisibles, de acuerdo a la norma NOM-001-ECO-1996, la cual establece los límites máximo permisibles para metales pesados y cianuros en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. En esta ocasión existen dos tiempo lo cuales coinciden en el decremento de la remoción de Cadmio. Los tiempos de tratamiento en los cuales se logro una remoción para la concentración inicial más alta, fueron a los 5 min y 60 min de tratamiento con la zeolita ya que su concentración inicial era de 9950.



VII.3. Análisis estadístico de la determinación de los mejores parámetros de Intercambio catiónico de las muestras de zeolita con iones Cadmio.

A manera de concluir cual de las tres muestras de zeolita (T1, T2 o T3) es la mejor para remover la mayor cantidad de Cadmio del agua contaminada artificialmente, se hizo el siguiente análisis estadístico en función del tratamiento, fijando C1 y t5, cuyos parámetros obtuvieron en la mayoría de los casos la media más alta del porcentaje en peso de Cadmio. Tomando en cuenta dos niveles de significancia $\alpha=0.05$ y $\alpha=0.1$, se realizaron los siguientes análisis estadísticos:

Tabla. 7.11 Variación del porcentaje en peso de Cadmio en función del tipo de activación de la zeolita.

TC1	Cd, Wt% (b)	Cd, %Wt (b)
T1	1.21±0.16	1.21±0.16
T2	1.91±0.31	1.91±0.31
T 3	2.00±0.12	2.00±0.12

*Desviación estándar

(a) hay diferencia significativa

(b) no hay diferencia significativa

En esta Tabla 7.11 podemos observar como varían los resultados de acuerdo al nivel de significancia para cada uno de los métodos de análisis estadísticos. Como conclusión para el nivel de significancia $\alpha=0.05$ se puede decir que podemos no tratar la zeolita y aun así remover Cadmio con un nivel de confianza del 95%. Mientras que para un nivel de significancia $\alpha=0.1$ hay diferencia significativa entre T1 y T2, T1 y T3, pero no hay diferencia significativa entre T2 y T3, lo cual no dice que podemos activar la zeolita y remover Cadmio con un



nivel de confianza del 90%. Pero no hay diferencia en las formas de activación de la zeolita para la remoción de Cadmio del agua contaminada artificialmente a las condiciones a las cuales se realizo.

VII.3.14 Conductividad Eléctrica, determinación de temperatura y de pH.

La siguiente tabla muestra los valores de pH y conductividad de las muestras T1, T2 y T3, en función de la concentración de Cadmio C1, C2 y C3 y de los tiempos t1-t5 de remoción de Cadmio para el agua contaminada artificialmente. Temperatura constante de análisis $25\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Tabla 7.12. Valores de pH y Conductividad de las series de muestras de zeolita.

Concentración de CdCl_2 (M)	Tipo de activación	Conductividad eléctrica (rango mS/cm)	Valor de pH
0.1	T1, T2, T3	13.8-8.12	6.645-5.452
0.01	T1, T2, T3	2.48-2.23	6.737-6.225
0.001	T1, T2, T3	0.59-0.34	6.8-6.470

Los valores de la anterior Tabla 7.12 y de la Figura 7.23 nos indican que están dentro de los parámetros de pH, para T1, T2 y T3, según la NOM-031-ECOL/1993. En cuanto a la conductividad eléctrica la C1 y C2 de Cadmio entran dentro del parámetro especificado en dicha norma esto es importante ya que la conductividad eléctrica puede ser un indicador de filtración en agua subterránea o en el caso de aguas residuales presentarse una fuga contaminando mantos acuíferos. Lo que si se observa es que en la C1 que es la más alta la conductividad eléctrica rebasa dos veces lo que señala la norma, sin embargo esta C1 solo fue



estudiada para darnos una idea de cuánto es lo que nuestras muestras de zeolita pueden intercambiar a estas condiciones. En la realidad es muy difícil que se encuentre esta concentración tan alta en algún cuerpo de agua. Por otro lado la concentración del ion Hidrogeno es un parámetro importante para aguas residuales, ya que la concentración del efluente puede alterar la concentración de las agua naturales. En cuanto a la alcalinidad en el agua residual se debe a la presencia de iones Hidroxilo, carbonatos y bicarbonatos de sales tales como calcio, magnesio, sodio, potasio o amoniaco. Si se altera la concentración de alcalinidad en el agua residual entonces se debe efectuar un tratamiento químico. De ahí la importancia que en nuestro caso el tratamiento con la zeolita modificada del agua contaminada artificialmente no altere ninguno de estos parámetros.

Figura 7.23. Valores normados de pH y Temperatura.

10-18-93 NORMA Oficial Mexicana NOM-CCA-031-ECOL/1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la industria, actividades agroindustriales, de servicios y el tratamiento de aguas residuales a los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano o municipal.

Parámetro	Promedios diarios
pH (unidades de pH)	6-9
Conductividad eléctrica (ms/cm)	5 g



VII.3 Intercambio Iónico de las muestras de zeolita con iones Cd, Etapa de Tratamiento de agua contaminada de la presa La Purísima.

En este apartado se presentan algunos de los resultados obtenidos para la remoción de Cadmio del agua contaminada proveniente de la Presa La Purísima, la cual fue tratada con nuestro material en estudio.

En el siguiente grafico se muestra el comportamiento en función de pH de las muestras de zeolita Clinoptilolita T1, las cuales estuvieron en contacto durante 60 minutos con una muestra de agua contaminada de la presa con Cadmio con una concentración C1.

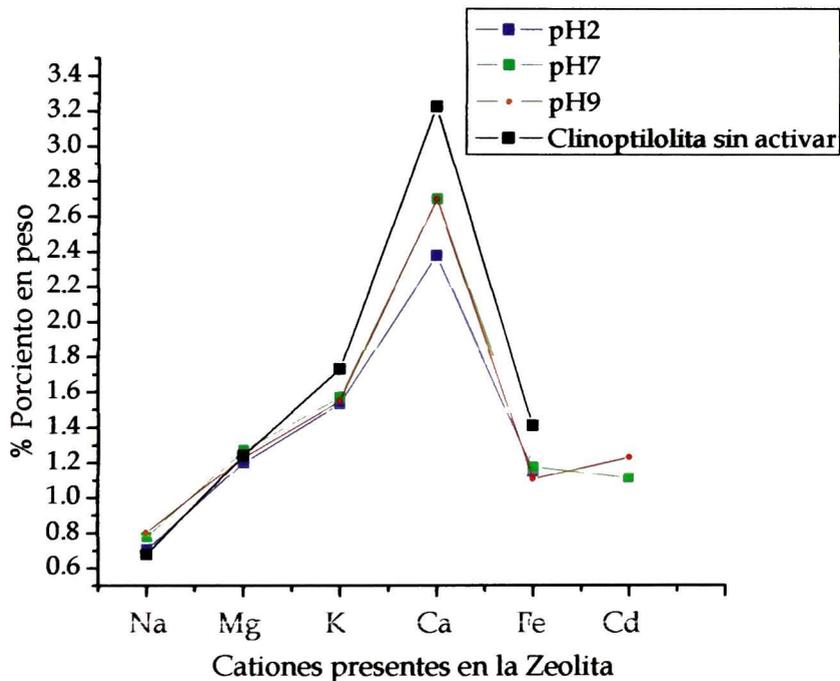


Figura. 7.24. Variación de la cantidad de cationes presentes en la zeolita natural en función del pH.



En la Figura 7.24 se puede observar que a un pH de 2 no se detecto Cadmio en las muestras de zeolita sin activar, esto pudo deberse a que este tipo de zeolita natural tiene resistencia a pH's del orden de 4, por lo que la estructura de la zeolita pudo haber perdido la capacidad de intercambio debido a este pH tan acido. Sin embargo se observar que a pH de 7, la zeolita logro retener 1.11% en peso mientras que para el pH de 9, 1.23 en peso. Lo cual nos indica que la capacidad de intercambio de la zeolita funciona mejor a pH más alcalinos que ácidos.



VII.4 Optimización del proceso de Activación

Otro de los objetivos de este trabajo fue la optimización del proceso de activación de la Clinoptilolita para mejorar su capacidad de intercambio iónico, para lo cual se realizaron pruebas con diferentes condiciones de proceso de activación, activando múltiples veces y sometiendo la zeolita a diferentes temperaturas. Las pruebas realizadas son las siguientes:

- a) La primera prueba realizada fue activar veces la zeolita natural Clinoptilolita con NH_4Cl , sometiendo las muestras después de cada activación a una temperatura de 650°C durante 1 hr. Esto con el objetivo de obtener la reacción de la Ecuación 3 para la descomposición del ion amonio, descrita anteriormente en la sección de la metodología de Activación de la Zeolita, además de lograr un mayor intercambio entre los cationes nativos de la zeolita y el ion H^+ . Las técnicas utilizadas para el análisis de estos resultados fueron SEM (EDS), Difracción de Rayos X y Espectroscopia Infrarroja, los cuales se muestran a continuación.

La siguiente Figura. 7.25 muestra la variación del porcentaje de cationes presentes en una muestra de zeolita que fue activada cinco veces, siendo sometida a 650°C después de cada activación con el propósito de eliminar el amoniaco proveniente del ion amonio. En esta Figura 7.25 podemos observar que la cantidad de iones K^+ logra una reducción de porcentaje en peso de 1.8% de la primera activación a 1.2% en la última activación aproximadamente. En cuanto a la cantidad de iones Calcio en la primera activación se logra una disminución de 2% en peso, al ser sometida a 650°C por lo que su cantidad porcentual aumenta, lo cual no tiene sentido. Por lo que se puede pensar que es debido a una pérdida en la cristalinidad debido a dicha temperatura, ya que si observamos el resto de



los cationes no muestran una tendencia en sí y esto lo podemos corroborar con la Figura. 7.26 donde se muestran los difractogramas de las activaciones y su sometimiento a los 650°C. En ellos se muestran los picos de difracción característicos principales de la zeolita los cuales se encuentran en fase monoclinica (Ruiz, 2005) identificados con los planos cristalinos (1,3,1), (0,2,0), (0,6,0), (-2,2,2), localizados a 19.04, 9.8, 29.96 y 26.04 grados respectivamente. Los picos principales pierden intensidad conforme aumenta el número de la activación, en la cual dicha perdida de intensidad se debe a su sometimiento a la temperatura ya mencionada. En la misma Figura 7.26 también se pueden observar picos de difracción correspondientes al comienzo de la formación de otras fases en la muestra de zeolita sometida a la 4ª y 5ª activación, siendo estas aluminosilicatos ajenos a las características de una zeolita.

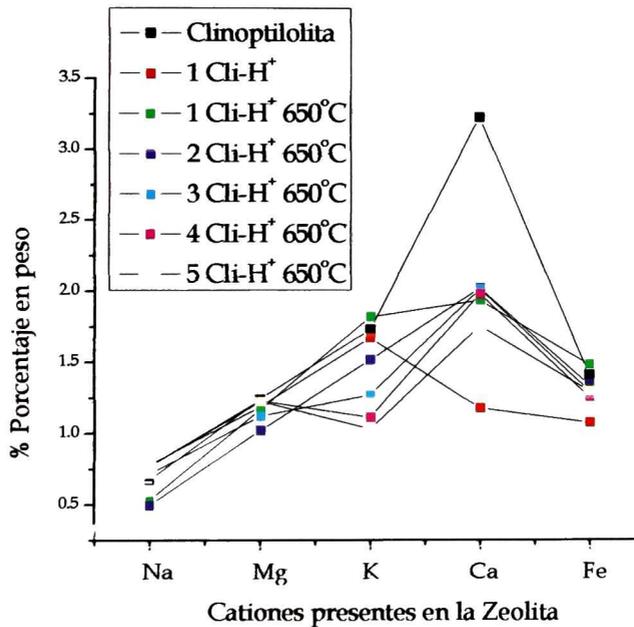


Figura. 7.25 Variación de la cantidad de iones presentes en la zeolita natural activada con NH_4Cl (Cl-H^+) en función del número de activaciones y su sometimiento a 650°C.

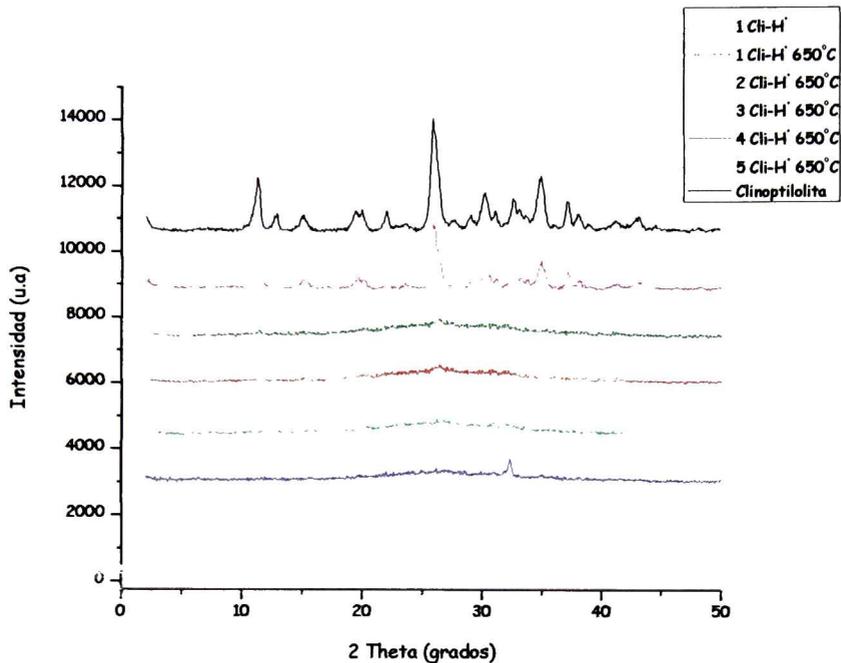


Figura. 7.26 Difractogramas correspondientes a la zeolita natural activada con NH_4Cl (Cli-H^+) en función del número de activaciones y su sometimiento a 650°C .

En la siguiente Figura. 7.27 se muestran las bandas de absorción correspondientes a la presente prueba, las bandas pertenecen a las 5 activaciones y su sometimiento a 650°C . Se observan las bandas correspondientes a este tipo de zeolitas, las bandas se encuentran entre 420 y 1250 cm^{-1} . También se observan bandas correspondiente a los enlaces de Si-OH-Al debidos a los enlaces entre los iones OH^- del agua y los tetraedros dentro de la estructura de la zeolita, además de la banda en 1640 cm^{-1} debida a la misma agua.

Comparando la intensidad de las bandas entre las activaciones podemos observar como la banda correspondiente al ion NH_4^+ (amonio) desaparece a partir de la primera activación una vez sometida a 650°C , además de que también

se observa una disminución de la intensidad de las bandas N-H que se localizan entre 2400 y 3400 cm^{-1} correspondientes al ion amonio por lo que se corrobora que a esta temperatura se logra la eliminación del amoniaco. Con esto se concluye que aunque la temperatura de sometimiento de la muestra a 650° cumple con el objetivo de la eliminación del amoniaco y por lo tanto la desaparición de la banda del amonio, no cumple con la conservación de la cristalinidad de la zeolita, además de que la cantidad porcentual en peso de los cationes de la zeolita no tiene tendencia alguna.

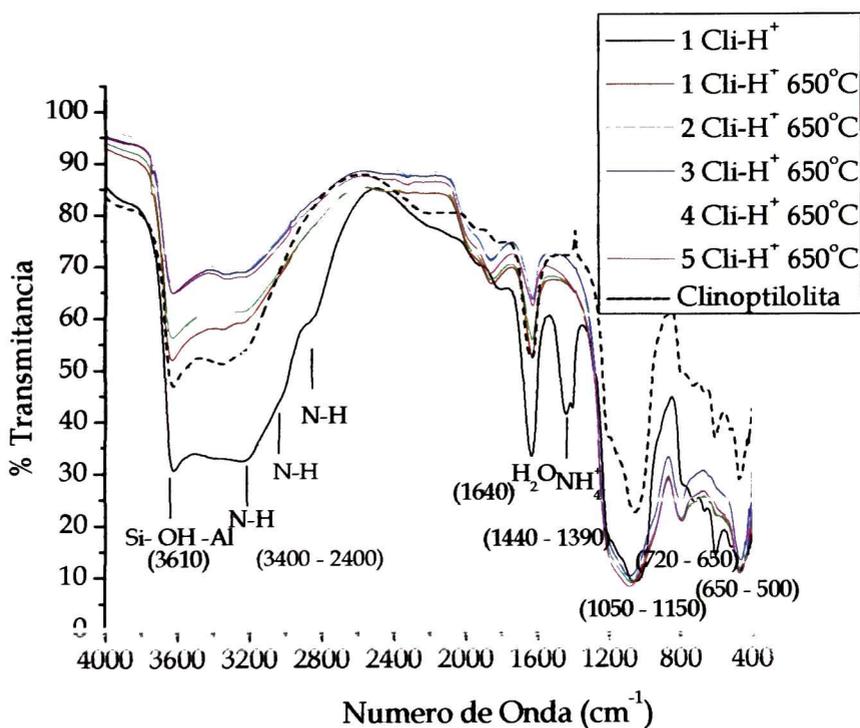


Figura. 7.27 Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de las muestras de zeolita activadas en función de las activaciones sometidas a 650°C.

b) La segunda prueba realizada fue la activación con NH_4Cl de una muestra de zeolita natural Clinoptilolita para posteriormente someterla a diferentes temperaturas. Tales temperaturas fueron 100, 200, 300, 400, 450, 500, 600, 700 y 800°C. Esto con el objetivo de conocer la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción química de la Ecuación 3. reacción química en la que se llevó a cabo la descomposición del ion amonio en iones hidrogeno en el proceso de activación de la zeolita con NH_4Cl .

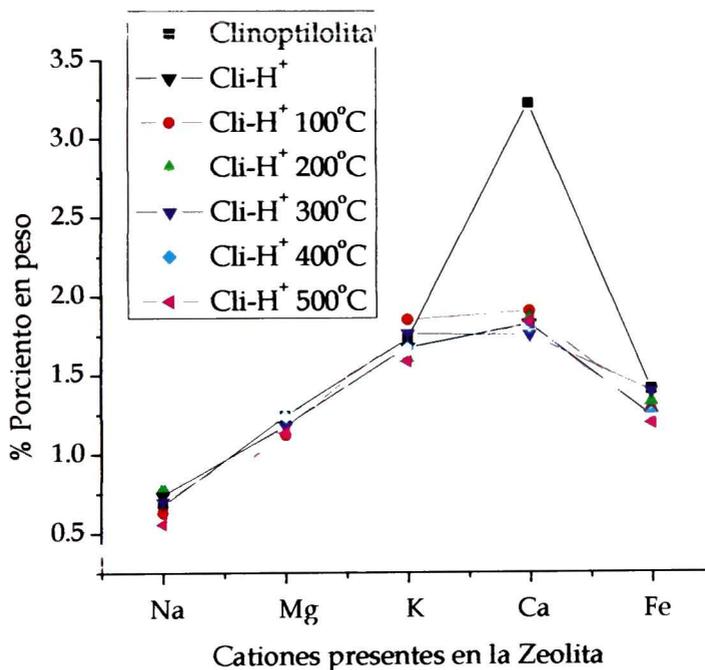


Figura 7.28 Variación de la cantidad de iones presentes en la zeolita natural activada con NH_4Cl (Cli-H^+) en función del número de activaciones y su sometimiento a 500°C

La siguiente Figura 7.29 muestra los difractogramas correspondientes a la zeolita natural activada con NH_4Cl sometida a diferentes temperaturas con el propósito de eliminar el amoniaco del ion amonio, en la cual era de esperarse a altas

temperaturas la cristalinidad de la zeolita no se conserva. Hecho que podemos observar a partir de los 600°C. En los picos de difracción a dicha temperatura disminuyen en intensidad, aunque es más visible a 800°C donde se ha destruido la cristalinidad de la zeolita completamente e inclusive han comenzado a formarse nuevas fases tal y como ocurrió en la primera prueba de este apartado antes descrita.

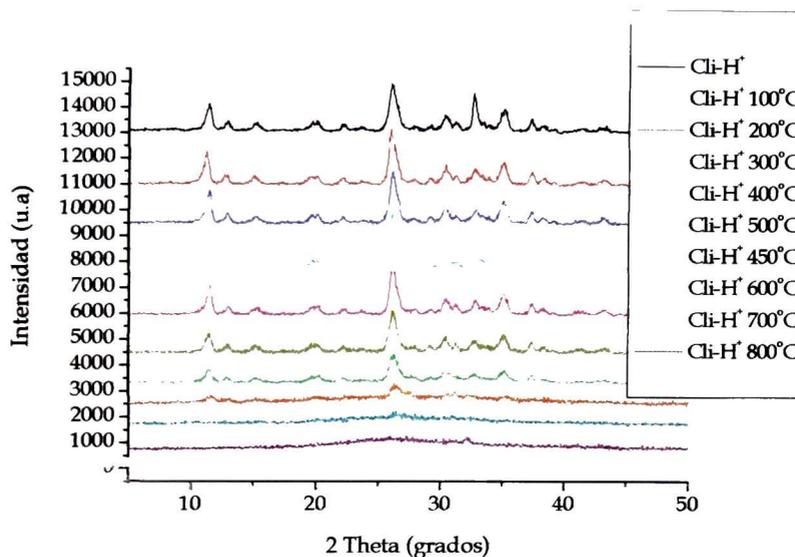


Figura. 7.29. Difractogramas correspondientes a la zeolita natural activada con NH_4Cl (Cl-H^+) en función de la temperatura.

En la siguiente Figura 7.30 se muestran las bandas de absorción correspondientes a la zeolita natural Clinoptilolita activada con NH_4Cl y sometida a diferentes temperaturas. Se observan las principales bandas típicas de esta zeolita. El principal objetivo de esta prueba era demostrar como la banda del ion amonio va disminuyendo en intensidad conforme aumentamos la temperatura de sometimiento. En el grafico podemos ver que a 500°C el pico ha desaparecido completamente, concluyendo con esto que esta temperatura es la optima para eliminar por completo el amoniaco del ion amonio debida a la activación. La

diferencia en intensidades entre los picos característicos entre los espectros no es muy radical, con excepción de la muestra sometida a 800°C en la cual si se observa un cambio en intensidad que puede deberse al sometimiento de la muestra a dicha temperatura y por lo tanto la pérdida de su cristalinidad como lo vimos en la Figura 7.29..

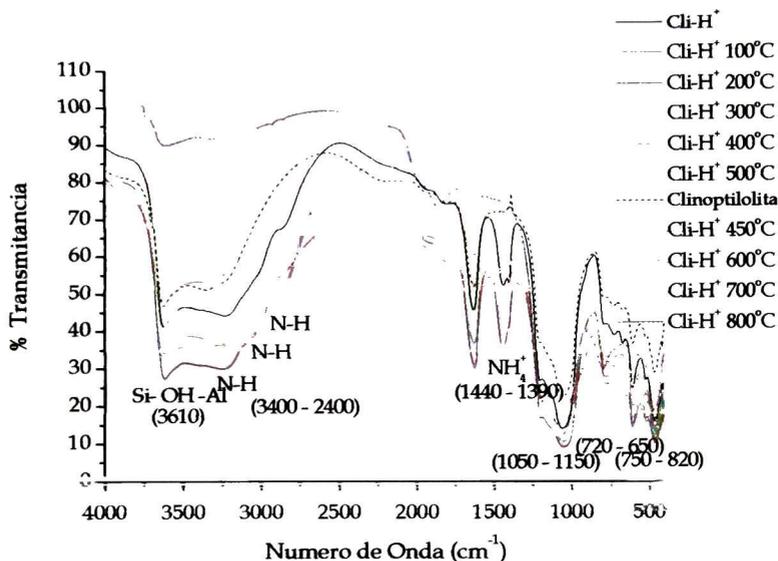


Figura. 7.30 Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de las muestras de zeolita activadas en función de la temperatura.

- c) En la tercera prueba se realizó una activación de la zeolita natural con NH_4Cl , posteriormente se sometió a una temperatura de 500°C, temperatura a la cual el amoníaco proveniente del ion amonio desaparece por completo de acuerdo a la prueba anterior. Esta misma muestra se volvió a activar dos veces sometándose a 500°C después de cada activación por lo que entonces se obtuvo una muestra activada tres veces con sometimiento a 500°C después de cada activación. En el siguiente gráfico se muestra la variación de los porcentajes en peso para estas muestras.

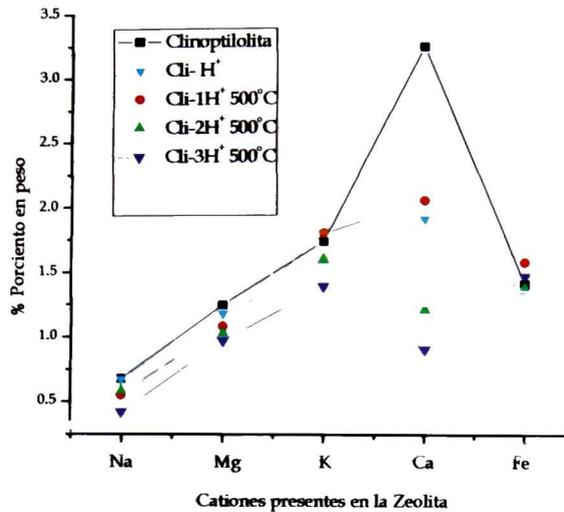


Figura. 7.31 Variación de la cantidad de iones presentes en la zeolita natural activada con NH_4Cl (Cl-H^+) en función del número de activaciones y su sometimiento a 500°C

En la Figura 7.31 anterior se observa una tendencia de la reducción del porcentaje en peso del ion Calcio. El decremento de dicho porcentaje se observa conforme aumenta el número de activación, comenzando con un porcentaje de 3.5% para la zeolita natural Clinoptilolita, mientras que el porcentaje en la tercera activación es de 1.0%, cumpliéndose así el propósito de las multiactivaciones.

La siguiente Figura 7.32 muestra los difractogramas de la muestra de zeolita natural Clinoptilolita, muestra que fue activada tres veces y sometida después de cada activación a 500°C . En esta Figura 7.32 podemos observar como la cristalinidad se conserva a reserva de una cierta disminución de la intensidad de los picos de difracción principales, lo cual nos indica que puede deberse al desprendimiento de iones durante el proceso de la activación además de su sometimiento a dicha temperatura.

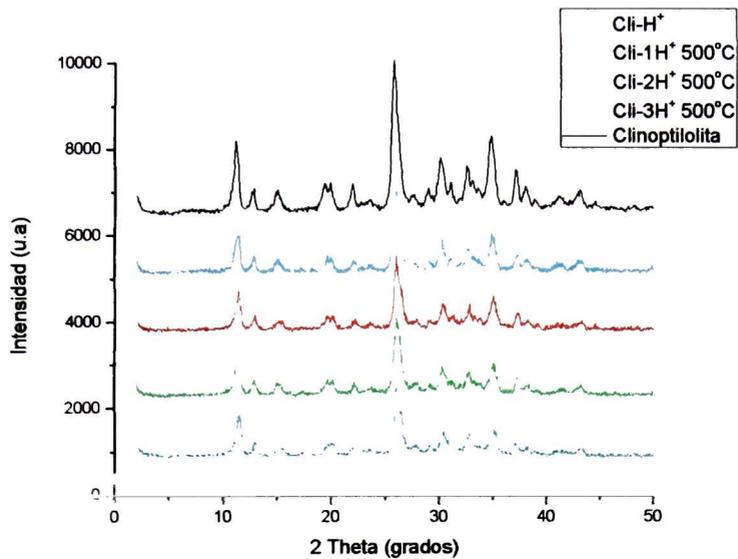


Figura. 7.32. Difractogramas correspondientes a la zeolita natural activada con NH_4Cl (Cli-H⁺) en función del número de activaciones y su sometimiento a 500°C



VIII. Conclusiones

En este proyecto de investigación lo que se propone es el uso del intercambio catiónico para el tratamiento de metales pesados que están contenidos en aguas de origen natural y antropogénico, utilizando la zeolita natural Clinoptilolita. Del cual los resultados obtenidos se concluyen a continuación:

- De los resultados de las activaciones de la zeolita (T1, T2, T3), el porcentaje en peso para el ion Calcio es el que estadísticamente tiene una variación significativa en función del tipo de activación (Tratamiento) de la zeolita natural. Comparando el porcentaje en peso de T1 con T2 y T3, esto se refleja para ambas activaciones (T2, T3) en una disminución del porcentaje en peso para este catión, siendo la mayor reducción del porcentaje en peso para T3, lo cual se explica en la literatura que los iones Sodio son los que se intercambian con los iones Calcio de la Clinoptilolita. Y que la Clinoptilolita es más selectiva con los iones Amonio, siguiendo el siguiente orden de selectividad: NH_4^+
- Por otro lado, para T2 se observa que para el porcentaje en peso del ion Sodio, no existe una diferencia significativa entre T1 y T3. Pero si se observo una diferencia significativa entre T1 y T2, obteniendo en T2 la media mayor del porcentaje en peso para este cation, por lo que podemos concluir que se logra el objetivo de la activación con NaCl (T2), el cual es propiciar el intercambio iónico entre el Sodio y los cationes de la zeolita natural.
- Concluyendo entonces para T1, T2 y T3; el ion Ca es el catión que tuvo estadísticamente una variación significativa de %wt y que por lo tanto es el catión más removible de esta zeolita.



Bibliografía

1. APHA WWA WPCF (1989) *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 17th Ed. American Public Health Association Washington DC.
 2. Arriagada R., García R. y Cid R. *Retención de Cromo y Mercurio con Zeolitas naturales y sintéticas*. Informe Interino de la Facultad de Ciencias químicas. Universidad de Concepción. Chile. pp. 213 - 218 (2001).
 3. Badillo Carrete, A. Tesis Licenciatura. *Hidrotratamiento del petróleo crudo tipo Maya*. Ingeniería Química con área en Ingeniería de Procesos. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla (2004).
 4. Bosch P., y Schifter I. *La Zeolita una piedra que hierve*. Editorial Fondo de Cultura Económica, Segunda Edición, (1988).
 5. Datta M., Mathieu H.J., Landolt, D. J. *Appl. Surf. Sci.* 18, 299 (1984)
 6. Chen, N.Y., Degnan, T.E.; "*Industrial catalytic applications of zeolites. Catalytic processes that use zeolites continue to grow rapidly because zeolites are more stable and gasoline-selective than silica-alumina*", *Chem. Eng. Prog.* 32, February 1988
 7. CNA. Diagnóstico Ambiental y Estudio de factibilidad para el saneamiento del río Lerma tramo Las Adjuntas-Rancho el Tajo, Salamanca Guanajuato. Consejo Técnico de aguas de Irapuato-Valle de Santiago A.C. Guanajuato.
 8. Cronstedt, A.; *Akad. Handb.* , Stockholm, 18, pp.120 (1756).
 9. Curbelo Sánchez A., Bucki Wasserman B., Mollineda Trujillo A., Rodríguez Díaz J. M., Prieto García J.O., Villegas Aguilar P.J., *Zeolita Sódica Como Intercambiador de Iones Plomo*. Centro de Estudios de Energía y Tecnología de CUBA 01.83 (2004).
 10. Curi A., Granda W. J. V., Lima H. M. and Sousa W. T. *Zeolites and their application in the decontamination of mine wastewater*. *Inf. Technol.* V.17 No.6 pp. 111-118 (2006).
-



11. Flores Acosta M., Tesis Doctoral *Nanopartículas de PbS en Zeolitas A4, F9NaX, FYNH₄ y Ag¹⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺ en Clinoptilolita*. Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N Unidad Querétaro (2005).
 12. Flores J., Maubert A. y Martín N. *Evaluación de los intercambios iónicos en una zeolita natural mexicana para la separación de N₂-O₂ en el aire atmosférico*. RMIQ, vol. 5 pp. 119-129 (2006).
 13. Galán, L.P., Chávez G., M.L. *Diagenesis of Miocene vitric tuffs to zeolites, Mexican Volcanic Belt*. J. Clay Clay miner, v.44, 324-338 (1996).
 14. Gómez S. M. Tesis Licenciatura. *Hidrosulfurización de gasóleos del crudo Maya II*. Ingeniería Química con área en Ingeniería de Procesos. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla. (2003).
 15. Hernández M. A., Rojas F., Corona L., Lara V. H., Portillo R., Salgado M.A. y Petranoskii V. *Evaluación de la Porosidad de Zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción*. Rev. Int. de Cont. Amb. 21 (2) pp. 71-81 (2005).
 16. Kurama H., Zimmer A., and Reschetilowski W. *Chemical Modification Effect on the Sorption Capacities of Natural Clinoptilolite*. Chem. Eng. Technol. 25 pp.3. (2002)
 17. Lenntech Company Water Treatment Solutions (2009) Website: www.lenntech.es.
 18. Leyva R., Aguilar A. G., González G. L., Guerrero C. R. M. and Mendoza B. J. *Ammonia Exchange on Clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 79, pp. 651 - 657 (2004).
 19. Leyva R. R., Sánchez C. M. A., Hernández S. M. V. y Guerrero C. R. M. *Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de Clinoptilolitas naturales*. Rev. Int. Contam. Amb. 17(3) pp. 129 - 136 (2001).
-



20. Martínez León Gilberto, Chávez Roberto. *Estudio del Estado que guarda la pesca en la presa La Purísima, Gto.* Secretaría de desarrollo Agropecuario del estado de Guanajuato. Dirección de Planeación, Informática y Calidad. Septiembre 2005.
 21. Mc Bain, J.N., " *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*". G. Rutledge and Sons., Eds. London (1932).
 22. Mumpton F.A. *First reported occurrence of zeolites in sedimentary rocks of México.* Am. Miner. v.58, 287-290 (1973)
 23. Normas Oficiales Mexicanas NOM-034, 035, 036, 037, 037-SEMARNAT-1993 publicadas en el Diario Oficial de la Federación del 18 de Octubre de 1993.
 24. NMX-AA-51-SCFI-2001 Análisis de agua-Determinación de metales [13] - Método espectrofotométrico de absorción atómica.
 25. NOM-001-ECOL-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
 26. NMX-AA-093-SCFI-2000 determinación de la conductividad electrolítica - método de prueba
 27. NMX-AA-7 Aguas-Determinación de la Temperatura-Método visual con termómetro
 28. NMX-AA-008-SCFI-2000 Aguas-Determinación de pH. Método potenciométrico.
 29. NOM-027-SSA1-1993 Establece las Especificaciones sanitarias de Bienes y Servicios en Productos de la pesca, crustáceos frescos-refrigerados y congelados.
 30. NOM-004-SEMARNAT-2002. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para el aprovechamiento y disposición final de lodos y biosólidos.
-



31. Diario Oficial de la Federación, 18 de Octubre de 1993.
 32. Ochoa L. R., Tesis Maestría *Zeolita A4 como anfitrión de Nanopartículas de CdS* Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N Unidad Querétaro pp. 7-14 (2003).
 33. Olguín G. M. T. *Zeolitas, Características y Propiedades*. RCN. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Química. México D.F., (1998).
 34. Ostrooumov M., Ortiz L., Corona P. *Zeolitas de México: Diversidad Mineralógica y aplicaciones*. GEOS, v.22, 2, 284-285 (2002).
 35. Pavón Thelma B., Campos Eduardo, Olguín Ma. Teresa. *Remoción de Níquel, Cadmio y Zinc del agua, utilizando clinoptilolita Heulandita*. Ciencia Ergo Sum, noviembre, Vol. 7, No 3. pp. 251-258 Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, México, p. 251-258 Noviembre (2000).
 36. Pavón T., Briones R. e Ilangovan K. *Evaluación del efecto de la temperatura en la remoción de Cadmio, Cobre, Hierro, Níquel, Plomo y Zinc del agua utilizando zeolita natural tipo Clinoptilolita*. Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. (2002).
 37. Pérez. A. M., Cañizares L., del Busto E. y de las Pozas C., *Influencia de la composición catiónica de la zeolita del yacimiento de piojillo en la Adsorción de agua*. Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CENIC). Estado mayor de la Marina de Guerra Revolucionaria. Rev. Cub. Fís., vol. 15, No. 1 (1988).
 38. Rodríguez-Fuentes G., Rodríguez Iznaga I. *Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales*. Universidad de la Habana, Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas y el Inst. Superior Minero Metalúrgico. Universidad de la Habana (2002).
-



39. Rodríguez D. J. M., Prieto G. J. O., Villegas A. P. J. *Zeolita sódica como intercambiador de Iones Plomo (II)*. ASADES. Vol. 8, No. 1 (2004).
40. Ruiz Serrano Diana. Tesis de Maestría en Ciencias de los Materiales. *Intercambio iónico de Ag, Cu y Zn en Clinoptilolita para aplicaciones bactericidas*. Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N Unidad Querétaro Unidad Querétaro, Septiembre 2005.
41. Ruiz S. D., Flores A. M., Conde B. E., Ramírez R. D., Yáñez L. J. M. and Ramírez B. R. *Study by XPS and FTIR of different conditioning processes to improve the cation Exchange in Clinoptilolite*. J. of Molec. Struct. (artículo recién aprobado el 5 de Julio de 2010).
42. Sánchez H. Z. E., Tesis de Maestría. *Propuesta para el tratamiento de metales pesados en lodos residuales de origen urbano utilizando vermicomposteo*. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira. Instituto Politécnico Nacional, pp. 40 (2009).
43. Seals R. D., R. Alexander., Taylor L.T., Dillard J. G. Inorg. Chem. 12, pp. 2486 (1973).
44. Serrano C., Venta de Zeolita en el estado de Sonora. Anuncio en Internet, pagina web:
http://www.mundoanuncio.com.mx/anuncio/vendo_zeolita_1173519637.html.
45. Wingenfelder U., Hansen C., Furrer G. and Schulin R. *Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites*. Environ. Sci. Technol., 39, pp.4606 - 4613 (2005).



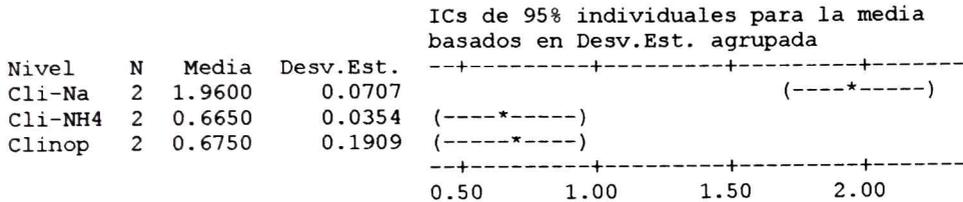
Anexo B

Corrida del análisis de Varianza para el ion Na de acuerdo al tipo de activación.

ANOVA unidireccional: Na vs. Tratamiento

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Tratamiento	2	2.2189	1.1094	77.95	0.003
Error	3	0.0427	0.0142		
Total	5	2.2616			

S = 0.1193 R-cuad. = 98.11% R-cuad.(ajustado) = 96.85%

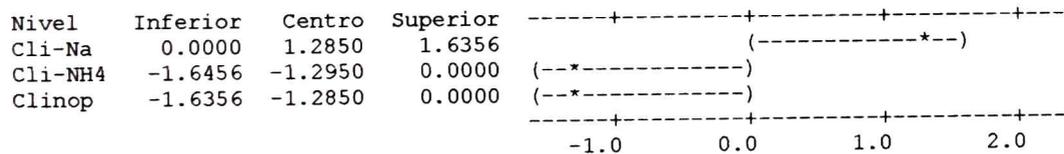


Desv.Est. agrupada = 0.1193

MCB de Hsu (comparaciones múltiples con el mejor)

nivel de significancia de la familia = 0.05
Valor crítico = 2.94

Intervalos para media de los niveles menos la mayor de las medias de otros niveles

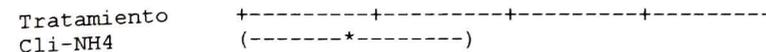


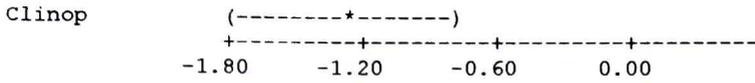
Intervalos de confianza simultáneos de Tukey del 95%
Todas las comparaciones de dos a dos entre los niveles de Tratamiento

Nivel de confianza individual = 97.50%

Tratamiento = Cli-Na restado de:

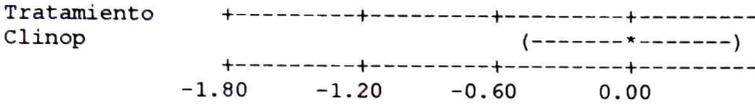
Tratamiento	Inferior	Centro	Superior
Cli-NH4	-1.7936	-1.2950	-0.7964
Clinop	-1.7836	-1.2850	-0.7864





Tratamiento = Cli-NH4 restado de:

Tratamiento	Inferior	Centro	Superior
Clinop	-0.4886	0.0100	0.5086

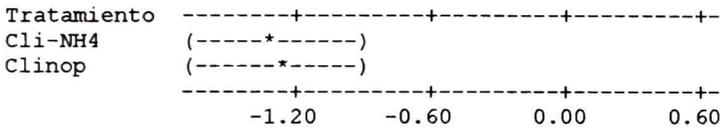


Intervalos de confianza individuales de Fisher del 95%
Todas las comparaciones de dos a dos entre los niveles de Tratamiento

Nivel de confianza simultánea = 90.17%

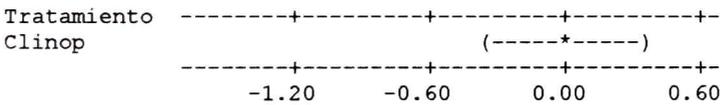
Tratamiento = Cli-Na restado de:

Tratamiento	Inferior	Centro	Superior
Cli-NH4	-1.6747	-1.2950	-0.9153
Clinop	-1.6647	-1.2850	-0.9053



Tratamiento = Cli-NH4 restado de:

Tratamiento	Inferior	Centro	Superior
Clinop	-0.3697	0.0100	0.3897



Anexo C

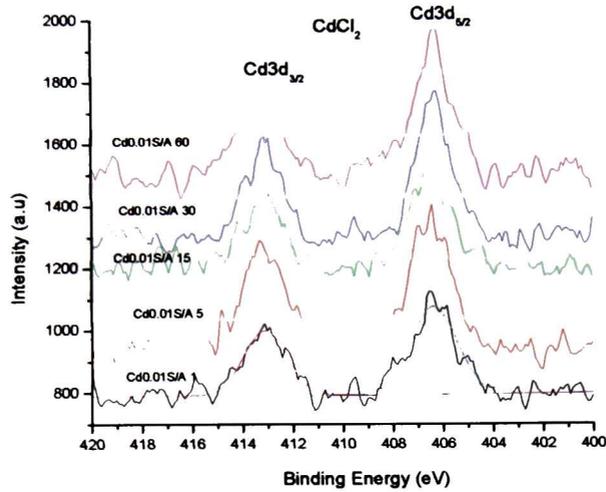


Figura. 7.9b Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la superficie de las muestras T1 en función del tiempo de intercambio a una concentración C2

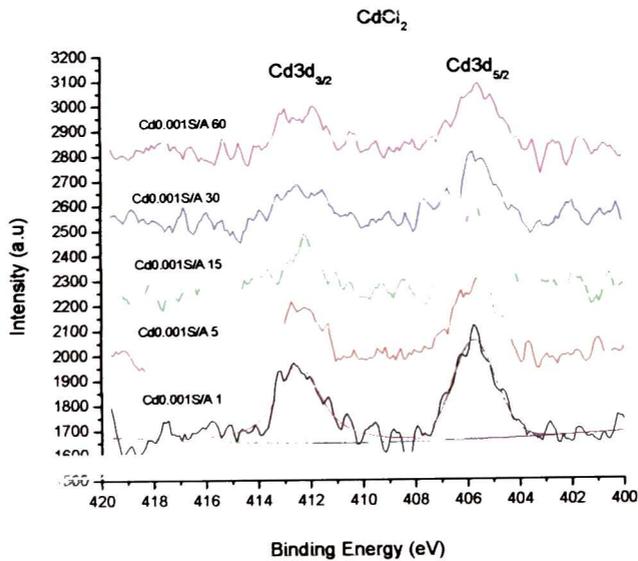


Figura. 7.9c Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la superficie de las muestras T1 en función del tiempo de intercambio a una concentración C3

Anexo D

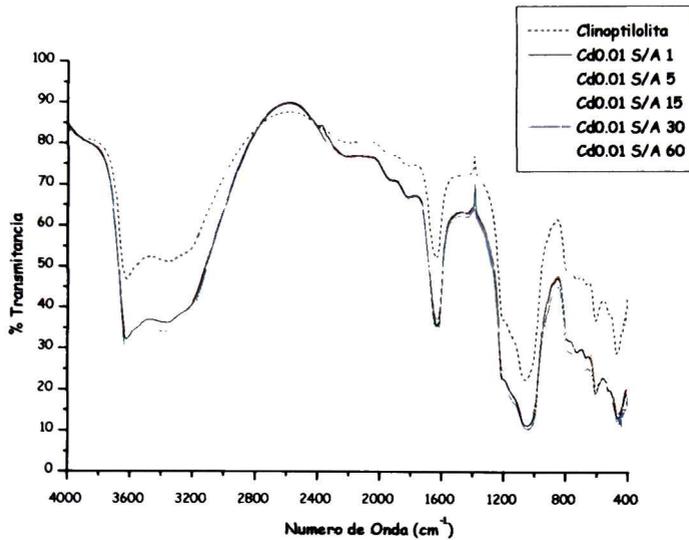


Figura. 7.10b. Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de la Clinoptilolita sin activación en función del tiempo de intercambio iónico con el Cd en el tratamiento del agua artificial con concentración C2

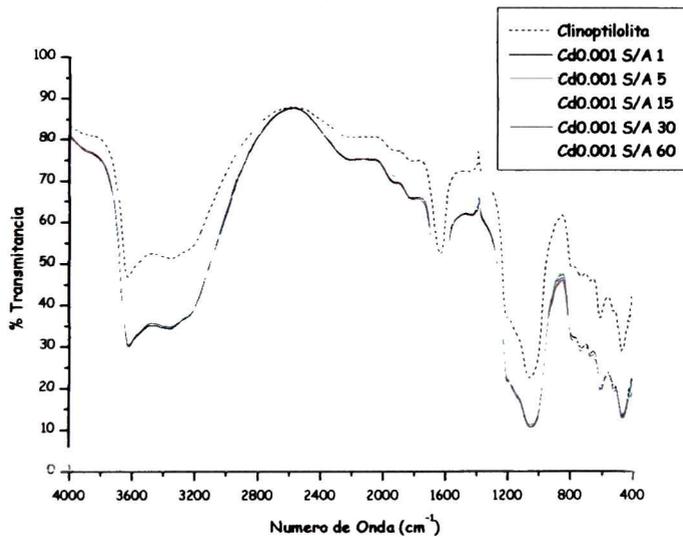


Figura. 7.10c. Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de la Clinoptilolita sin activación en función del tiempo de intercambio iónico con el Cd en el tratamiento del agua artificial con concentración C3.

Anexo E

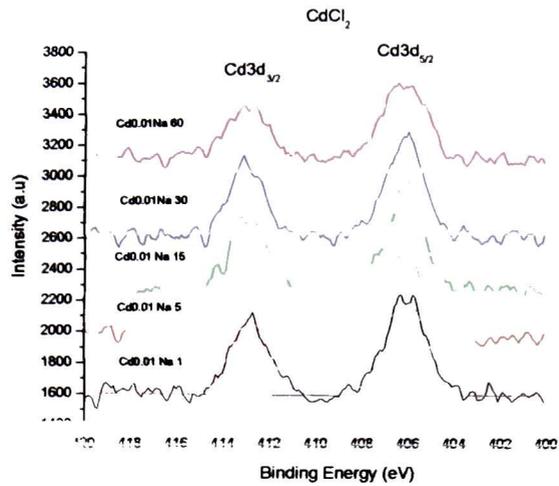


Figura. 7.14b Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la superficie de las muestras de T2 en función del tiempo de intercambio a la concentración C2

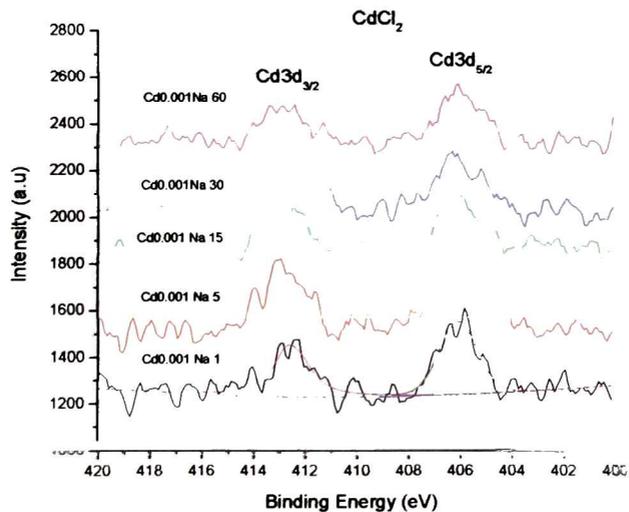


Figura. 7.14c Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la superficie de las muestras de T2 en función del tiempo de intercambio a la concentración C3

Anexo F

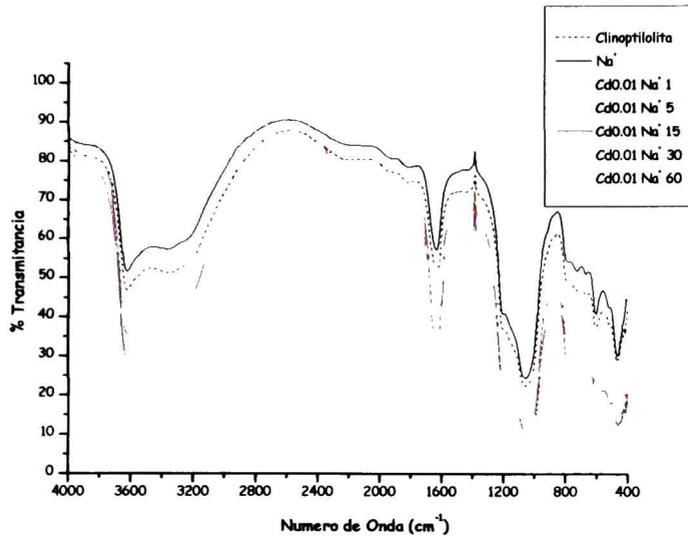


Figura. 7.15b Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de la Clinoptilolita T2 en función del tiempo t1-t5 para Cd con concentración C2

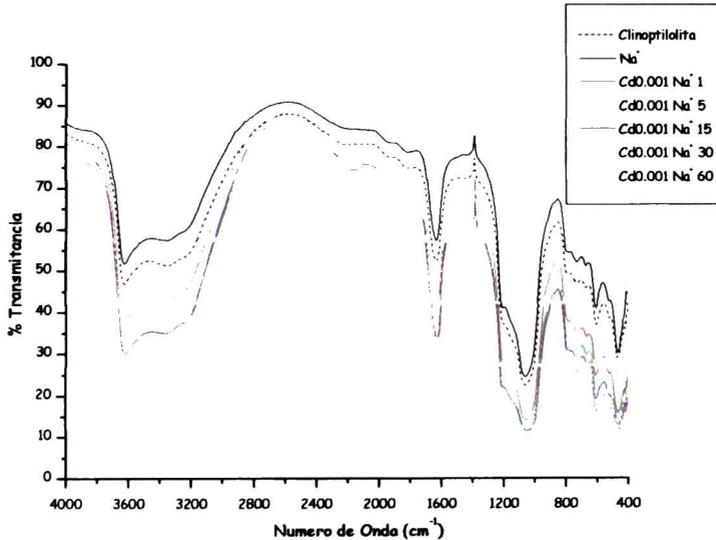


Figura. 7.15c Espectros infrarrojo que muestran las bandas de absorción de la Clinoptilolita T2 en función del tiempo t1-t5 para Cd con concentración C3.

Anexo G

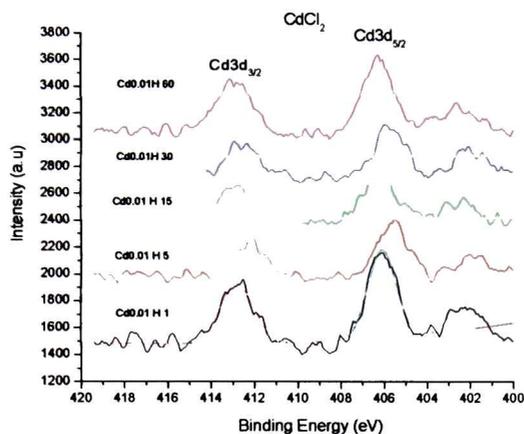


Figura. 7.19b Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la superficie de las muestras de T3 en función del tiempo de intercambio a la concentración C2.

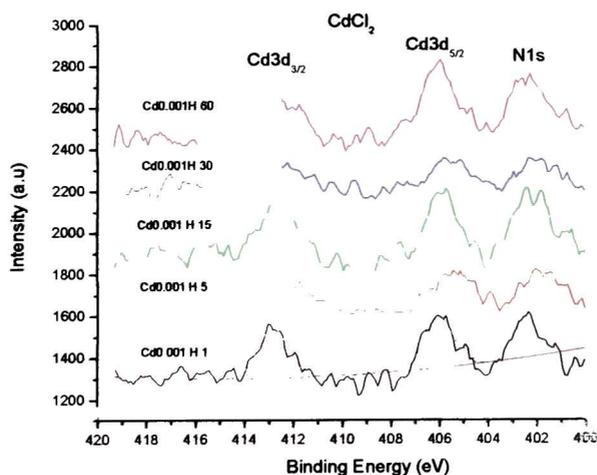


Figura. 7.19c Espectros de XPS que muestran los barridos para el Cd 3d sobre la superficie de las muestras de T3 en función del tiempo de intercambio a la concentración C3.

Anexo H

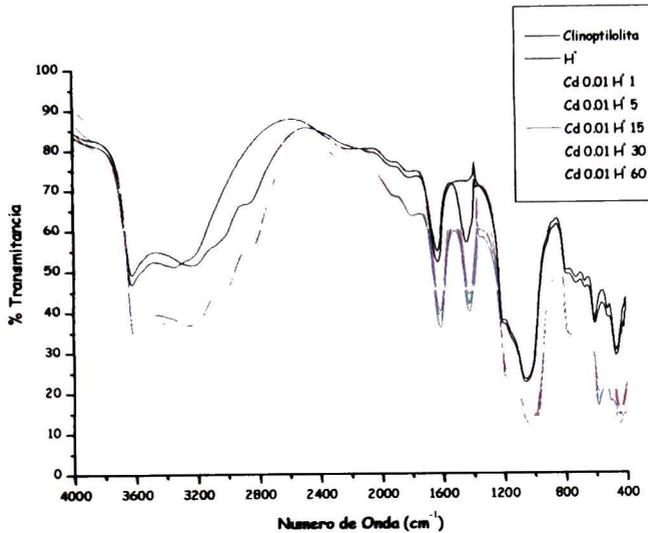


Figura. 7.20a Espectros infrarrojo de las bandas de absorción de T3 en función del tiempo de intercambio iónico con el Cd en el tratamiento del agua artificial con

C2

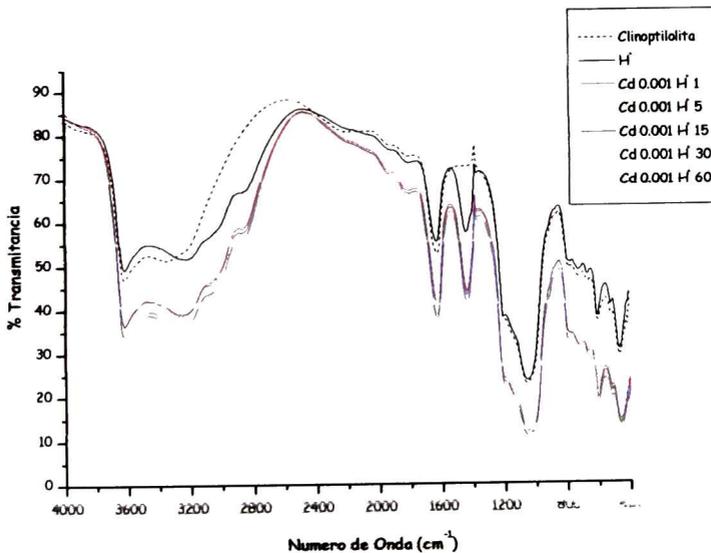


Figura. 7.20a Espectros infrarrojo de las bandas de absorción de T3 en función del tiempo de intercambio iónico con el Cd en el tratamiento del agua artificial con

C3.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL LA C. DIANA RUIZ SERRANO TITULADA: "ESTUDIO DEL INTERCAMBIO CATIONICO DE LA ZEOLITA NATURAL CLINOPTILOLITA PARA LA REMOCIÓN DE CADMIO EN AGUA". FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 3 DÍAS DEL MES DE AGOSTO DE 2010.

Rafael Ramírez Bon

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON

Juan Muñoz Saldaña

DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA

José Martín Yáñez Limón

DR. JOSÉ MARTÍN YÁÑEZ LIMÓN

Fernando Martínez Bustos

DR. FERNANDO MARTÍNEZ BUSTOS

Eloy Conde Barajas

DR. ELOY CONDE BARAJAS

María de la Luz Xochilt Negrete Rodríguez

DRA. MARÍA DE LA LUZ XOCHILT NEGRETE RODRÍGUEZ



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000009749