



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

**Estudio de materiales geológicos para ser
utilizados como adsorbentes de Pb y Cr en
soluciones acuosas**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN QUÍMICA**

**PRESENTA:
ING. PAMELA VIRIDIANA SIERRA TREJO**

**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. YOLANDA MARMOLEJO SANTILLÁN**

**CO-DIRECTOR
DR. FIDEL PÉREZ MORENO**

Junio de 2014

DEDICATORIA

A mis padres Lupe y Agustín con el más grande amor y cariño por hacer todo en la vida para que yo pudiera lograr mis sueños, por su motivación y apoyo incondicional a cada momento, para ustedes con todo mi corazón y eterno agradecimiento.

A mi mamá Lupe y papá Rubén por ser siempre parte de mi vida y ser otros padres para mí, sin ustedes nada de esto sería posible.

A mi mamá Tere que sigue cuidándonos aunque se haya adelantado en el camino...

A toda mi familia que siempre estuvo para brindarme su ayuda, con todo cariño y agradecimiento: mis hermanos Pochini y Joshito, a Kenya y Toño; mis tías Jani y Goya y tíos Tere y Rubén.

A Kinardo por formar parte de este proyecto y estar a mi lado incondicionalmente, gracias por tu tiempo y dedicación.

Gracias Dios

Por los momentos buenos y también los difíciles...

Por las personas que me quieren y también las que no...

Por los errores que he cometido y me dejaron una enseñanza...

Por lo que tengo hoy y por lo que está por venir...

Pero sobre todas las cosas... porque estás siempre a mi lado.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este posgrado.

A mis directores de tesis Dra. Yolanda Marmolejo y Dr. Fidel Pérez y a los miembros de mi comité tutorial Dr. Francisco Prieto y Dra. Claudia Romo por el tiempo dedicado, por contribuir con sus lecciones y experiencias a enriquecer este trabajo y a prepararme para los retos futuros.

Al Dr. Màrius Ramírez y la Mtra. Patricia Montiel por su fundamental apoyo para la conclusión de este proyecto.

Este trabajo fue presentado en:

Evento: V Encuentro Nacional de Profesionales de la Investigación y Desarrollo Tecnológico. Universidad Autónoma de Nayarit. Nuevo Vallarta, Nayarit. 5 al 7 de diciembre del 2012.

Ponente en la mesa de trabajo: "*Medio Ambiente y Sustentabilidad*".

Evento: 48° Congreso Mexicano de Química. 32° Congreso Nacional de Educación Química. Guanajuato, Gto. 31 de agosto al 4 de septiembre de 2013.

Trabajo en sesión póster: "*Remoción de Pb y Cr presente en agua utilizando adsorbentes naturales*".

Evento: XXII Congreso Nacional de Geoquímica. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Cuernavaca, Mor. 14 al 17 de octubre del 2013.

Ponencia: "Adsorbentes naturales aplicados al tratamiento de agua contaminada con Pb y Cr".

Evento: Congreso Internacional de Investigación de AcademiaJournals.com Celaya 2013. Instituto Tecnológico de Celaya. Celaya, Gto. 6 al 8 de noviembre del 2013.

Ponencia: "Remoción de Pb y Cr presente en agua utilizando adsorbentes naturales".

Publicaciones:

1. Pamela Sierra-Trejo, Yolanda Marmolejo-Santillán, Fidel Pérez-Moreno, Kinardo Flores-Castro, Francisco Prieto-García, Claudia Romo-Gómez, José Luis Cadena-Zamudio. 2013. "*Adsorbentes naturales aplicados al tratamiento de agua contaminada con Pb y Cr*". Actas INAGEQ, v. 19, n. 1, p. 140-144.
2. Pamela Viridiana Sierra Trejo, Yolanda Marmolejo Santillán, Fidel Pérez Moreno, Kinardo Flores Castro. 2013. "*Remoción de Pb y Cr presente en agua utilizando adsorbentes naturales*". Congreso Internacional de Investigación *Academia Journals* (Celaya, Guanajuato). v. 5, n. 3., p. 4348-4352.

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	3
1. INTRODUCCIÓN	5
2. ANTECEDENTES.....	7
2.1 Metales pesados como contaminantes del agua.....	7
2.1.1 El caso de la presa La Esperanza	7
2.2 Tratamientos de agua para eliminación de metales.....	9
2.2.1 Remoción de Pb y Cr en el agua mediante el uso de adsorbentes naturales....	10
3. MARCO TEÓRICO	13
3.1 Disponibilidad de agua en el mundo.....	13
3.2 Disponibilidad de agua en México.....	13
3.3 Contaminación del agua	15
3.3.1 Contaminación del agua en México.....	16
3.3.2 Contaminación del agua por metales pesados.....	17
3.4 Tratamiento de agua	23
3.4.1 Tipos de tratamiento de agua	24
3.5 Adsorbentes naturales	27
3.5.1 Zeolitas.....	28
3.5.2 Propiedades físicas y químicas de las zeolitas naturales	32
3.5.3 Caracterización de zeolitas	38
3.5.4 Mercado y usos actuales para las zeolitas naturales	38
4. JUSTIFICACIÓN	41
5. OBJETIVOS.....	43
5.1 Objetivo general.....	43
6. METODOLOGÍA.....	45
6.1 Localización y muestreo	45
6.1.1 Calderones	45
6.1.2 Dolores Hidalgo	46
6.1.3 Tezoantla	46
6.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales geológicos.....	48

6.2.1 Preparación de muestras	48
6.2.2 Difracción de rayos X.....	49
6.2.3 Microscopía electrónica de barrido	49
6.2.4 Análisis químico	50
6.3 Pruebas iniciales de adsorción	51
6.4 Diseño experimental.....	51
6.4.1 Pruebas de adsorción en <i>batch</i>	53
6.5 Separación de la fase zeolítica.....	54
6.5.1 Agregados orientados.....	54
6.5.2 Recuperación de mordenita.....	55
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
7.1 Descripción de muestras	57
7.1.1 Descripción megascópica de la muestra Calderones.....	57
7.1.2 Descripción megascópica de la muestra Dolores	57
7.1.3 Descripción megascópica de la muestra Tezoantla.....	58
7.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales geológicos.....	59
7.2.1 Difracción de rayos X.....	59
7.2.2 Microscopia electrónica de barrido	62
7.2.3 Composición y clasificación química	65
7.3 Pruebas preliminares de adsorción.....	70
7.4 Diseño experimental.....	71
7.4.1 Pruebas de adsorción en <i>batch</i>	71
7.5 Concentración de mordenita	74
7.5.1 Agregados orientados.....	74
7.5.2 Recuperación de mordenita.....	76
7.6 Experimentos confirmatorios.....	77
8. CONCLUSIONES.....	79
9. PERSPECTIVAS	81
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXO	88

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resultados de la caracterización fisicoquímica del agua de “La Esperanza”	8
Tabla 2. Elementos traza importantes en las agua natural	16
Tabla 3. Concentraciones de plomo en el ambiente	21
Tabla 4. Tipos de tratamiento de agua residual.....	24
Tabla 5. Fórmula típica de algunas zeolitas	32
Tabla 6. Patrones de selectividad de zeolitas naturales para algunos cationes peligrosos	35
Tabla 7. Matriz del diseño experimental	52
Tabla 8. Variables de control y niveles del arreglo ortogonal.....	52
Tabla 9. Composición química en óxidos mayoritarios para las muestras Calderones, Dolores y Tezoantla	66
Tabla 10. Composición química de elementos de importancia ambiental para las muestras Calderones, Dolores y Tezoantla.	68
Tabla 11. Composición química elemental para las muestras Calderones,	69
Tabla 12. Retención de Pb y Cr en materiales naturales en pruebas en bach por EAA ...	70
Tabla 13. Resultados del análisis por ICP	72
Tabla 14. Resultados del análisis por ICP para los experimentos confirmatorios	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fragmentos y polvo generado de las explotaciones de rocas volcánicas. Ejemplo de la cantera de Tezoantla en el estado de Hidalgo.	6
Figura 2. Disponibilidad natural media de agua per cápita, 2025	14
Figura 3. Diagramas esquemáticos del armazón de una resina catiónica con lugares de intercambio fijos, antes y después de una reacción de intercambio	27
Figura 4. Estructura tridimensional de los tectosilicatos	29
Figura 5. Estructura de la clinoptilolita	30
Figura 6. Estructura de armazón de las zeolitas	31
Figura 7. Natrolita, heulandita y chabazita.....	37
Figura 8. Producción mundial de zeolitas naturales	39
Figura 9. Mapa de localización de la comunidad de Calderones, Guanajuato.	45
Figura 10. Mapa de localización del municipio de Dolores Hidalgo, Guanajuato.	46
Figura 11. Mapa de localización de la cantera de Tezoantla, Mineral del Monte, Hidalgo.	47
Figura 12. Ejemplos de cortes y acabados que se le dan al material geológico	48
Figura 13. Cantera de explotación y residuos de los cortes.....	48
Figura 14. Material granulado de Calderones, Dolores y Tezoantla	49
Figura 15. Muestras con resina epóxica y recubiertas con Au/Pd.....	50
Figura 16. Suspensión en reposo preparada con la toba de Tezoantla	55
Figura 17. Soportes planos para evaporación de agua en agregados orientados	55
Figura 18. Suspensión en agua destilada de la toba de Tezoantla.....	56
Figura 19. Evaporación de agua para la recuperación de mordenita.....	56
Figura 20. Muestra Calderones	57
Figura 21. Muestra Dolores	58
Figura 22. Muestra Tezoantla.....	58
Figura 23. Difractograma de rayos X de la muestra Calderones.....	59
Figura 24. Difractograma de rayos X de la muestra Dolores	60
Figura 25. Difractograma de rayos X de la muestra Tezoantla	61
Figura 26. Proyección de la estructura de mordenita.....	62
Figura 27. Fotomicrografías electrónicas de la muestra Calderones	63
Figura 28. Fotomicrografías electrónicas de la muestra Dolores	64
Figura 29. Fotomicrografías electrónicas de la muestra Tezoantla.....	65

Figura 30. Clasificación química de las rocas volcánicas.	67
Figura 31. Niveles óptimos para las variables de control en la retención de Pb y Cr.	73
Figura 32. Difractograma de rayos X en agregados orientados para 15, 30, 45, 60 y 120 minutos de sedimentación.....	75
Figura 33. Difractograma de rayos X de la fase mineral rica en mordenita	76
Figura 34. Fotomicrografías electrónicas de la fase mineral rica en mordenita.....	77

RESUMEN

En la actualidad existen diversos procesos de tratamiento para potabilizar agua, pero aquellos en donde se emplean minerales para remover contaminantes, resultan ser muy eficientes y con la ventaja de tener un bajo costo. Entre los minerales que pueden ser utilizados para este fin destacan las zeolitas, pertenecientes al grupo de los tectosilicatos y que han sido aplicados en la remoción de diversos metales pesados en agua natural y residual.

El objetivo de este estudio fue evaluar el uso de materiales geológicos para ser utilizados como adsorbentes de Pb y Cr en agua. Uno de los materiales proviene de la localidad de Calderones (Guanajuato), el segundo corresponde al municipio de Dolores Hidalgo (Guanajuato) y el último, se obtuvo de la cantera ubicada en la localidad de Tezoantla (Hidalgo). Los materiales fueron caracterizados por diversas técnicas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y química de roca total. Los tres materiales geológicos caracterizados tienen en común un alto contenido en SiO_2 (~70%), pero solo en el material proveniente de Tezoantla se logró identificar a la zeolita del tipo mordenita. Las pruebas preliminares de adsorción de Cr y Pb se realizaron en *batch* e indicaron que el material con la mejor capacidad de retención para ambos elementos es el de Tezoantla, por lo cual se implementó en éste un proceso de separación de fases minerales que permitió concentrar la mordenita, con la finalidad de incrementar el porcentaje de retención que se tenía en el material de forma natural. Mediante un diseño experimental con un arreglo ortogonal L_93^4 y el análisis de la varianza (ANOVA), se determinaron las condiciones óptimas de remoción que fueron probadas en el material directamente extraído de la cantera y en la fase separada rica en mordenita, alcanzando porcentajes de retención superiores al 90% para ambos elementos.

ABSTRACT

Presently, several treatments are use to remove contaminants from water. Among them, those which apply minerals are very effective and low cost processes. Zeolites are an example of this group of functional minerals.

The goal of the present study was the evaluation of the Pb- and Cr- adsorbing capacity of three geologic materials in aqueous systems. These materials were obtained from Calderones, Dolores Hidalgo (both in Guanajuato) and Tezoantla (Hidalgo), and presented a high content of SiO₂ (~70%), even though only the quarry material from Tezoantla contains Mordenite (zeolite). Preliminary adsorbing tests were performed in *batch*, demonstrating the Tezoantla material is the best for adsorbing Pb and Cr in water. Subsequently, in order to concentrate Mordenite and increment the retention capacity, a mineral phase separation process was implemented. From an experimental design with an orthogonal array L₉3⁴ and corresponding ANOVA analysis, optimum Pb- and Cr- removing conditions were established from Tezoantla quarrying material. Retention percentages upper 90% have been obtained.

1. INTRODUCCIÓN

Del total de agua dulce disponible en el mundo (35 millones de km³) nuestro país posee aproximadamente el 0.1%, característica que lo cataloga como zona semidesértica y con baja disponibilidad de agua (Carabias & Landa, 2013), misma que además está restringida en función de su calidad, que es un factor determinante de la salud pública. En México, los problemas de calidad del agua son severos y es de especial importancia la contaminación provocada por altas concentraciones de metales pesados en cuerpos acuáticos superficiales que son utilizados para el abastecimiento público, como caso particular puede mencionarse el de la presa La Esperanza en la ciudad de Guanajuato, lugar donde se encontraron concentraciones de plomo y cromo por encima de los límites máximos permisibles en la normativa mexicana.

Para la eliminación de metales pesados en el agua se requiere de un tratamiento efectivo que garantice una buena calidad de la misma en cualquiera que sea su uso posterior, es por esta razón que se han desarrollado varios procesos para la remoción de estos contaminantes, entre ellos destaca la adsorción con carbón activado y el uso de membranas de filtración como en el tratamiento por ósmosis inversa, sin embargo, aunque eficientes este tipo de procesos son aún muy costosos y en algunos casos difíciles de implementar por lo que se continúa en la búsqueda de materiales naturales que puedan utilizarse con esta finalidad, destacando entre ellos las zeolitas.

Las zeolitas forman una familia de silicatos de aluminio hidratados con Na, Ca, K y cantidades variables de H₂O alojada en los huecos de su estructura. En un principio las zeolitas se consideraron como minerales menores, pero después fueron encontradas en numerosas partes de la Tierra asociadas principalmente a rocas volcánicas y desde entonces su importancia ha ido en aumento debido a sus múltiples aplicaciones industriales, entre las que destaca el tratamiento de efluentes de agua contaminados, ya que al ser intercambiadores iónicos naturales pueden utilizarse en la remoción de cationes de metales pesados (Ceresuela,

2013). Estas aplicaciones les atribuyen una gran importancia económica y es aquí donde radica el interés de obtenerlas a un bajo costo.

Buscando nuevas alternativas para el tratamiento de agua, en este trabajo se presenta el estudio de tres materiales de origen geológico que por sus características se asocian a depósitos de zeolita y pueden ser implementados en la eliminación de Pb y Cr de soluciones acuosas. Para ello se realizó la caracterización fisicoquímica de cada uno de estos materiales y se probaron con soluciones que contenían ambos metales en concentración conocida para evaluar finalmente su capacidad adsorbente. Los materiales en cuestión fueron extraídos de las minas a cielo abierto (canteras), donde se explotan y emplean principalmente como roca dimensional por la industria de la construcción y por artesanos que los cortan y esculpen.

Es importante señalar que estas operaciones de explotación y manufactura se han venido realizando desde hace varias décadas, con la implícita generación de miles de toneladas de fragmentos y polvo que son desaprovechados y que tienen un fuerte impacto ecológico local y regional (Figura 1). Para que se tenga una idea, de cada bloque de roca extraído (aproximadamente un metro cúbico) se desperdicia más del 50%, por lo que de resultar eficientes estos materiales como adsorbentes de metales pesados, se les daría un valor agregado y con ello se podría también contribuir positivamente con el medio ambiente.



Figura 1. Fragmentos y polvo generado de las explotaciones de rocas volcánicas. Ejemplo de la cantera de Tezoantla en el estado de Hidalgo.

2. ANTECEDENTES

2.1 Metales pesados como contaminantes del agua

Algunos de los metales pesados están entre los más dañinos de los contaminantes elementales y son de particular interés debido a su elevada toxicidad para los seres humanos. Se considera que un metal pesado es aquel cuya densidad es mayor a 5 g/cm^3 y corresponden generalmente a los metales de transición y otros elementos representativos como el plomo y el estaño, que están situados en la esquina inferior derecha de la tabla periódica. Los metales pesados incluyen elementos esenciales como el hierro y también metales tóxicos como cadmio y mercurio, la mayoría de ellos tiene una marcada afinidad con el azufre evitando la función de las enzimas y formando enlaces con ellas a través de sus grupos con dicho elemento; el ácido carboxílico de las proteínas ($-\text{CO}_2\text{H}$) y los grupos amino ($-\text{NH}_2$) también se enlazan químicamente con los metales pesados (Manahan, 2007).

2.1.1 El caso de la presa La Esperanza

Para ejemplificar la contaminación en cuerpos acuáticos superficiales de nuestro país, se seleccionó una presa ubicada en la ciudad de Guanajuato, en esta localidad se tiene un problema con el abastecimiento de agua potable que se ha agudizado en las últimas décadas. Actualmente el suministro depende solo de algunos pozos y presas de la región, entre éstas se encuentra la presa de La Esperanza, cuya construcción se terminó en 1891 y que a la fecha se mantiene en funcionamiento (Guanajuato, 1983). Debido a la escasez de lluvias en los años recientes, el nivel de este cuerpo de agua ha descendido de manera considerable, ocasionando que el volumen de agua que se extrae para el suministro sea mucho menor. En este cuerpo de agua se tomaron dos muestras para evaluar su calidad y como resultado de la caracterización realizada, tomando como base la norma mexicana (NOM-127-SSA-1994) se obtuvieron los resultados que se presentan en

la tabla 1, donde se destaca una concentración de Cr y Pb por encima del límite máximo permisible (Salud, 2000).

Tabla 1. Resultados de la caracterización fisicoquímica del agua de “La Esperanza”

Parámetro	*Límite Permisible (mg/L)	1er muestreo (mg/L)	2do muestreo (mg/L)
Aluminio	0.20	0.19	0.08
Arsénico	0.025	0.005	0.006
Bario	0.70	Nd	Nd
Cadmio	0.005	Nd	Nd
Cloruros (como Cl ⁻)	250.00	4.60	2.13
Cobre	2.00	Nd	Nd
Cromo total	0.05	0.017	0.10
Dureza total (CaCO ₃)	500.0	346.92	272.58
Hierro	0.30	0.22	0.42
Fluoruros (como F ⁻)	1.50	1.04	1.02
Manganeso	0.15	0.37	0.26
Nitratos	10.00	0.64	0.59
Nitritos	0.05	Nd	Nd
pH (en unidades de pH)	6.5-8.5	7.96	7.1
Plomo	0.025	0.023	0.089
Sodio	200.00	34.32	14.10
Sólidos disueltos totales	1000.00	198	195
Sulfatos (como SO ₄ ²⁻)	400.00	42.60	42.44
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	0.50	Nd	Nd
Zinc	5.00	Nd	0.058

Nd= No detectable * Límite permisible especificado por la NOM-127-SSA-1994.

Los resultados encontrados para la concentración de estos metales pueden estar directamente relacionados con la actividad minera de la región. En un estudio geoquímico del Distrito Minero de Guanajuato, se muestra que la mayoría de los problemas ambientales resultan del drenaje ácido de las minas, ocasionado principalmente por la oxidación de los sulfuros (pirita en su mayoría) e hidrólisis de óxidos metálicos (Chávez-Carrillo & Morton-Bermea, 2003).

2.2 Tratamientos de agua para eliminación de metales

Uno de los procesos principales para la eliminación química de compuestos orgánicos e inorgánicos es la sorción por carbón activado, que usualmente se hace en columnas con carbón granular; sin embargo, es fundamental considerar el riesgo que puede presentar cuando está saturado por los residuos que retiene que se pueden incluir toxicidad o reactividad, además su regeneración es cara y riesgosa en algunos casos. El agua residual puede tratarse también por una variedad de procesos químicos entre los que se incluyen neutralización ácido-base, precipitación y oxidación-reducción. Específicamente, los metales pesados pueden precipitarse con bases, carbonatos o sulfuros, en otros tratamientos se utilizan resinas sintéticas que son útiles para eliminar algunos solutos contaminantes, por ejemplo, las resinas organofílicas se han implementado para la eliminación de alcoholes, aldehídos, cetonas, hidrocarburos, alcanos, alquenos y compuestos aromáticos clorados, ésteres e incluso plaguicidas, para la eliminación de metales pesados por otro lado, son efectivas las resinas de intercambio catiónico (Manahan, 2007).

Sin embargo, como ya se mencionó, los procesos de adsorción que utilizan resinas sintéticas y carbón activado representan tratamientos con muy altos costos de operación, en cambio, el uso de adsorbentes naturales entre los que destacan las zeolitas, representa una alternativa económica y eficiente para la eliminación de metales altamente tóxicos como arsénico, cesio, cobre, níquel y zinc, entre otros (Zamzow & Murphy, 1992; Beyazit & Peker, 2003; Chojnacki, *et al.*, 2004; Erdem, *et al.*, 2004; Mohan & Pittman Jr, 2007; Bhattacharyya & Gupta, 2008; Castro, *et al.*, 2008; Ruggieri, *et al.*, 2008; Borai, *et al.*, 2009; Chutia, *et al.*, 2009; Motsi, *et al.*, 2009; Wanga & Pengb, 2010; Chiban, *et al.*, 2012; Parmar & Thakur, 2013).

2.2.1 Remoción de Pb y Cr en el agua mediante el uso de adsorbentes naturales

Diversas técnicas pueden emplearse para el tratamiento de agua contaminada con cromo, entre éstas se incluyen precipitación química, ósmosis inversa e intercambio iónico; sin embargo, estos tratamientos poseen algunas desventajas con respecto a su aplicación, por ejemplo: el primero representa un impacto negativo al medio ambiente al considerar el lugar donde los lodos generados son dispuestos y el segundo tiene un alto costo de operación, por lo que de entre ellos el intercambio iónico se considera como una mejor alternativa de tratamiento.

Por otro lado, los procesos de adsorción que utilizan carbón activado comercial pueden remover prácticamente cualquier metal pesado del agua contaminada, pero el uso de este material resulta muy costoso para la remoción de cromo, por lo que en años recientes se ha intensificado la búsqueda de adsorbentes de bajo costo que ofrezcan una alternativa económicamente factible y un tratamiento efectivo para el agua contaminada con este elemento (Kurniawan & Babel, 2003).

Al respecto existen diversos trabajos y estudios donde se utilizan adsorbentes de bajo costo para la remoción de cromo (III) y (VI) (Dakiky, *et al.*, 2002; Mohana & Pittman Jr, 2006) que se comparan con el uso de carbón activado (Demirbasa, *et al.*, 2004; Salah Abdel, *et al.*, 2012) y resinas de intercambio iónico (Rengaraj, *et al.*, 2001) aunque también ha tenido un crecimiento considerable dentro de estos adsorbentes, el uso de zeolitas naturales y modificadas (Covarrubias, *et al.*, 2006; Leyva-Ramos, *et al.*, 2008; Bhagyashree & Raut, 2012).

Existen también varios procesos convencionales para la remoción de plomo en agua contaminada, destacando nuevamente el uso de tratamientos como precipitación, coagulación e intercambio iónico con resinas sintéticas y carbón activado. Estos procesos tienen varias desventajas, por ejemplo: la remoción no es completa, se requiere de mucha energía y reactivos costosos, además del problema que representa la disposición de los lodos, es por lo anterior que los procesos de adsorción en donde se utilizan adsorbentes naturales como las

zeolitas, resultaron ser más afectivos y atractivos debido a sus bajos costos y alta eficiencia para remover del agua iones de metales pesados (Abbas, 2012).

En estudios y publicaciones recientes para la adsorción de plomo en solución acuosa se utilizan adsorbentes orgánicos como la cáscara de coco (Okafor, *et al.*, 2012), arcillas entre las que destacan caolinita y montmorillonita (Ming-qin, *et al.*, 2010; Wang, 2011; Zehhaf, *et al.*, 2012), zeolitas naturales y modificadas como mordenita (Wingenfelder, *et al.*, 2005; Turkyilmaz, *et al.*, 2014), entre otros adsorbentes de bajo costo (Mobasherpour, *et al.*, 2014).

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Disponibilidad de agua en el mundo

A nivel mundial se estima la disponibilidad de agua promedio anual en 1,386 millones de kilómetros cúbicos, de ésta 35 millones de kilómetros cúbicos son agua dulce (el 2.5%), de la cual 70% no está disponible por encontrarse en glaciares, nieve y hielo, 10.5 millones de kilómetros cúbicos se encuentran en el agua subterránea y solamente 135 mil kilómetros se encuentran en lagos, ríos, humedad en suelo y aire, humedales, plantas y animales (CONAGUA, 2011). Aunado a lo anterior, el reparto heterogéneo de este recurso en el planeta, causado principalmente por las diferencias que existen en la distribución de las precipitaciones, hace que no todas las regiones tengan la misma disponibilidad.

Por otro lado, el crecimiento de la población mundial en los últimos años y por consecuencia el incremento en su consumo, ha ocasionado que en muchas regiones la cantidad de agua existente se vea ampliamente superada por la demanda, cuando esto sucede se habla entonces de un problema de escasez (AGUA, 2000).

3.2 Disponibilidad de agua en México

De acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas, un país con escasez de agua es aquel que cuenta con menos de 1000 m³ disponibles por habitante por año, lo que no es suficiente para proporcionar adecuada alimentación o para respaldar el progreso económico y es además una causa potencial de severos daños ambientales. Los países con 1000 a 1700 m³ de agua por persona por año, se dice que tienen dificultades hídricas, como es el caso de México, incluso el área de la ciudad de México se considera como una cuenca con escasez de agua. En un mapa proyectado al año 2025 (Figura 2) se muestra un incremento de las zonas con baja y media disponibilidad del recurso por lo que el estrés hídrico

aumentará en todo el país (CONAGUA, 2005). Sin embargo, la disponibilidad del agua depende no solo de la cantidad sino también de su calidad; aunque haya agua, si está contaminada y se encuentra en una condición que no sea acorde con el uso que se le quiere dar, su empleo se limita (Jiménez Cisneros, 2005).

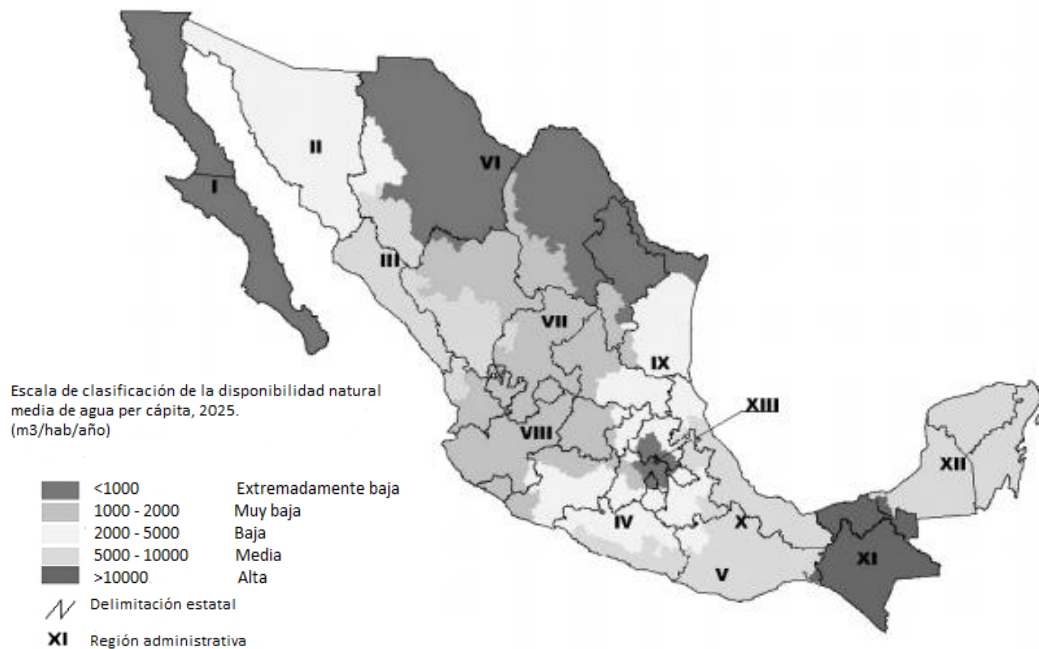


Figura 2. Disponibilidad natural media de agua per cápita, 2025 (FUSDA, 2008).

Anualmente México recibe del orden de 1489 miles de millones de metros cúbicos de agua en forma de precipitación. De esta agua se estima que el 73.1% se evapotranspira y regresa a la atmósfera, el 22.1% escurre por los ríos o arroyos y el 4.8% restante se infiltra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos. Tomando en cuenta las exportaciones e importaciones de agua con los países vecinos, así como la recarga incidental, anualmente el país cuenta con 460 mil millones de metros cúbicos de agua renovable (Agua, 2011).

3.3 Contaminación del agua

El calificativo de agua contaminada y no contaminada se atribuye en función del uso, se considera como contaminante al exceso de materia o energía que provoque daño a los humanos, animales, plantas y bienes, o que perturbe negativamente las actividades que normalmente se desarrollan cerca o dentro de ella. La mayor preocupación sobre la seguridad del agua es ahora la presencia potencial de contaminantes químicos, éstos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados procedentes de fuentes industriales, agrícolas y escorrentía urbana. A pesar de que actualmente los avances científicos y tecnológicos han repercutido en el desarrollo de técnicas analíticas y procesos capaces de identificar y remover una amplia lista de compuestos contaminantes, aún queda mucho por lograr en términos del mejoramiento de la calidad y distribución de la cantidad (Jiménez Cisneros, 2005).

Los contaminantes del agua pueden agruparse en algunas categorías generales de acuerdo a su tipo, así podemos encontrar elementos traza, contaminantes orgánicos e inorgánicos, plaguicidas, medicamentos, detergentes, residuos de alcantarillado, residuos de petróleo, sedimentos, etc. El término elemento traza se refiere a aquellos elementos que existen a niveles muy bajos, de unas partes por millón o menos en un sistema dado. En la tabla 2 se resumen los elementos traza más importantes que se han encontrado en el agua natural, algunos son reconocidos como nutrientes esenciales para la vida de plantas y animales a niveles bajos, pero tóxicos a niveles más altos (Manahan, 2007).

Tabla 2. Elementos traza importantes en el agua natural (Manahan, 2007).

Elemento	Fuentes	Efectos e importancia
Arsénico	Subproductos mineros, residuos químicos	Tóxico, posiblemente carcinógeno
Berilio	Carbón, residuos industriales	Tóxico
Boro	Carbón, detergentes, residuos líquidos	Tóxico
Cobre	Recubrimientos metálicos, minería, residuos industriales	Elemento traza esencial, tóxico para plantas y algas a niveles altos
Cromo	Recubrimientos metálicos	Esencial como Cr (III) tóxico como Cr (VI)
Flúor (F⁻)	Fuentes geológicas naturales	Previene caída de dientes alrededor de 1 mg/L. Tóxico a niveles superiores
Hierro	Residuos industriales, corrosión, agua ácida de minas, acción microbiana	Nutriente esencial, daña las piezas sanitarias formando manchas
Manganeso	Residuos industriales, drenajes o agua ácida de mina, acción microbiana	Tóxico para las plantas, daña las piezas sanitarias formando manchas
Mercurio	Residuos industriales, minería y carbón	Tóxico, se moviliza como compuestos metilados de mercurio por bacterias anaerobias
Molibdeno	Residuos industriales, fuentes naturales	Esencial para las plantas, tóxico para los animales
Plomo	Residuos industriales, minería, combustibles	Tóxico, dañino a la fauna
Yodo (I⁻)	Residuos industriales, salmueras naturales, intrusiones salinas	Previene el bocio
Selenio	Fuentes naturales, carbón	Esencial a niveles bajos, tóxico a niveles superiores
Zinc	Residuos industriales, recubrimiento de metales	Elemento esencial, tóxico para las plantas a niveles altos

3.3.1 Contaminación del agua en México

México enfrenta actualmente graves problemas de disponibilidad, contaminación y desperdicio de agua. Instituciones como INEGI y SEMARNAT informan que los recursos hidráulicos más contaminados y sobreexplotados se concentran en las zonas más pobladas del país, como consecuencia se tiene una mayor escasez de agua provocando que la calidad de ésta sea inadecuada para una gran variedad de usos, incluyendo el consumo humano. Entre las fuentes que muestran una contaminación excesiva están la península de Baja California y Lerma-Santiago-

Pacífico, las regiones del Balsas de Michoacán y parte de Guerrero, aunque cuentan con agua subterránea, tienen el problema de muy baja cobertura del líquido potable, alta contaminación en agua superficial y daños por fenómenos hidrometeorológicos intensos. Por otro lado en la cuenca del Golfo Centro el mayor problema es la contaminación del líquido, situación que se repite en la cuenca del Valle de México (Enciso, 2003).

A finales del año 2000 la Comisión Nacional de Agua (CNA) informó que solo 5% de los cuerpos de agua superficial del país presentaba una calidad excelente, 22% estaba en condiciones aceptables, es decir, que un tratamiento convencional convertía el agua en potable, 49% se consideraba como poco contaminado y 24% presentaba tal grado de contaminación que resultaba prácticamente imposible darle algún uso directo; esto implicaba que solo 27% del agua superficial del país era de calidad aceptable. Esta situación está asociada en gran medida, con las descargas de agua residual sin tratamiento que reciben los cuerpos de agua, así como a la contaminación difusa no evaluada (FUSDA, 2008).

Es importante destacar que más allá de cuál sea el indicador de la calidad, en México el agua es reutilizada en grandes cantidades y aunque 94% del agua que se suministra a las poblaciones recibe por lo menos desinfección, solo 23% del agua que se colecta recibe tratamiento para mejorar su calidad antes de ser reutilizada o retornada a un cuerpo de agua (FUSDA, 2008).

3.3.2 Contaminación del agua por metales pesados

Los metales pesados constituyen una de las formas de contaminación más preocupantes, ya que no se degradan como lo hacen muchos contaminantes orgánicos. Diversos iones metálicos tienden a formar quelatos o complejos que se concentran en las cadenas alimenticias y pueden actuar como tóxicos acumulativos (Maine, *et al.*, 1999).

El incremento de la presencia de metales pesados en el agua de todo el mundo es consecuencia, fundamentalmente, del aumento de la actividad industrial en las últimas décadas. Cabe señalar que no existe una definición del término metal pesado ampliamente aceptada por la comunidad científica, que haya sido formulada por alguna institución de reconocido prestigio y que clasifique a este grupo de metales a partir de sus propiedades fisicoquímicas (Duffus, 2002). En el ámbito de la contaminación del medio ambiente, el término metal pesado se utiliza para hacer referencia a un grupo de metales y semimetales que se caracterizan por ser peligrosos para los seres vivos y el medio ambiente; este término se utiliza tanto en legislación medioambiental como en textos científicos.

Los organismos vivos necesitan concentraciones variables de elementos metálicos esenciales como hierro (Fe), cromo (Cr), cobre (Cu), zinc (Zn), níquel (Ni) y cobalto (Co), que son indispensables para el correcto funcionamiento de su metabolismo celular, en cambio estos mismos metales pueden resultar tóxicos para los seres vivos cuando están presentes en concentraciones superiores a las necesarias. Asimismo, existen otros elementos que no forman parte del grupo de metales esenciales siendo tóxicos para los seres vivos y en consecuencia, peligrosos para el medio ambiente en concentraciones bajas, entre estos se incluyen principalmente cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb) y arsénico (As) (Sanchis, 2010).

La presencia de metales en el agua puede ser de origen natural o antropogénico, las fuentes de contaminación por metales en éste último son muy diversas y pueden derivar de actividades domésticas, comerciales e industriales. Algunas de estas fuentes de contaminación son (Sanchis, 2010):

- Productos químicos agrícolas
- Actividades de minería y fundición
- Cenizas de la combustión de carbón y petróleo
- Agua residual industrial de diversos sectores (metalúrgico, metal-mecánico, baterías, etc.)
- Residuos urbanos e industriales

3.3.2.1 Cromo

El cromo es un elemento de abundancia moderada en la corteza terrestre, se encuentra principalmente en los silicatos de rocas ultrabásicas, donde puede sustituirse fácilmente por magnesio y como depósitos del mineral *cromita*, FeCrO_4 . En su forma más común Cr^{3+} es bastante insoluble en agua a pH neutro y su concentración al estar disuelto en agua natural es muy baja, en su forma oxidada CrO_4^{2-} (cromato) es mucho más soluble y resulta tóxico y carcinógeno (Cox, 1995).

La química medioambiental de los compuestos del cromo incluye procesos de oxidación-reducción, reacciones de precipitación-solubilización y fenómenos de adsorción-desorción. En la naturaleza aparecen mayoritariamente compuestos de cromo trivalente y hexavalente aunque los primeros son los más abundantes, la solubilidad del Cr^{3+} está limitada por la formación de diversos tipos de óxidos e hidróxidos, también presenta una fuerte tendencia a formar complejos estables con especies orgánicas e inorgánicas cargadas negativamente, debido a esto el Cr^{3+} no migra de manera significativa en el rango de pH cubierto por el agua natural sino que precipita y se adsorbe en partículas en suspensión y sedimentos del fondo. Los compuestos de Cr^{6+} por otro lado, son solubles en un mayor rango de condiciones ambientales, en solución, el cromo hexavalente existe en forma de hidrocromatos, cromatos y dicromatos dependiendo del pH, los cromatos predominan a un pH básico y neutro, los hidrocromatos a un pH ligeramente ácido y los dicromatos a pH muy bajo. El cambio de un estado de valencia a otro depende de factores como la materia orgánica, el pH y el potencial redox (Arauzo, *et al.*, 2003).

Las concentración total de Cr en el agua para beber es habitualmente inferior a 2 $\mu\text{g/L}$ aunque se han determinado concentraciones de hasta 120 $\mu\text{g/L}$. las principales fuentes de cromo en el agua son los efluentes de la industria de la curtiduría, industria de cromado (trióxido de cromo), el empleo de conexiones cromadas en circuitos de enfriamiento de agua y de acondicionamiento de aire, el

agua de torres de enfriamiento a las que se añade cromo para evitar la corrosión y los catalizadores en síntesis orgánica y en fotografía (Jiménez Cisneros, 2005).

El vertido incontrolado del cromo al medio ambiente se genera principalmente, porque la mayor parte de los sistemas colectores de agua residual no posibilitan la separación de efluentes urbanos e industriales, de modo que las agua residual de las zonas urbanas con polígonos industriales son siempre de tipo mixto. Los sistemas convencionales para depuración de agua residual urbana donde se utilizan tratamientos primarios y secundarios, presentan rendimientos medios para la remoción del cromo y otros metales pesados, que distan mucho de poder considerarse eficientes (Arauzo, *et al.*, 2003).

3.3.2.2 Toxicología del cromo

La absorción de cromo por vía digestiva ocurre como resultado de la ingestión de alimentos o agua que contengan derivados del metal; la toxicidad del cromo es función de su estado de oxidación, los compuestos de Cr^{6+} que son fuertes agentes oxidantes, tienden a ser irritantes y corrosivos, siendo considerablemente más tóxicos que los compuestos de Cr^{3+} aunque la exposición excesiva a compuestos de este último puede causar enrojecimiento y lesiones en la piel (Albert, 2004). Sin embargo, el respirar niveles altos de Cr^{6+} puede causar irritación en la nariz, hemorragias y úlceras nasales, por ingestión puede producir malestar estomacal y úlceras, convulsiones, daño al hígado y riñones que pueden causar la muerte, además de estar considerado como agente carcinógeno (ATSDR, 2001).

3.3.2.3 Plomo

El plomo es el más común de los “metales pesados” tóxicos, se encuentra normalmente como sulfuros y forma el mineral *galena* (PbS), que es la fuente principal de este elemento. La oxidación de los minerales de sulfuro da el ión Pb^{2+}

que tiene algunas similitudes con el ión Ca^{2+} y forma óxidos insolubles como sulfatos y carbonatos. Los niveles naturales de plomo en el agua de océanos y ríos son muy bajos pero existe una extensa contaminación que impacta en dichos niveles como se observa en la tabla 3 (Cox, 1995).

Tabla 3. Concentración de plomo en el ambiente (Cox, 1995).

	Ubicación	Concentración
Océano	Corteza	14 ppm
	Superficie	0.02 ppb
	Profundidad	0.002 ppb
Agua dulce	Natural	1 – 10 ppb
	Contaminada	20 – 100 ppb
	Zonas mineras	100 – 1000 ppb
Suelos	Agua potable (límite)	50 ppb
	Normal	2 – 200 ppb
	Contaminado	1 – 30 ppm
Cuerpo humano	Promedio	0.5 – 2 ppm
	Sangre	1 – 25 ppm
	Huesos	0.2 – 10 ppm

El plomo forma compuestos en los que su estado de oxidación es $2+$ y $4+$, siendo el primero el más común de ellos. Los compuestos de Pb^{4+} son covalentes mientras que los de Pb^{2+} son iónicos principalmente; este metal es anfotérico y forma sales plúmbicas y plumbosas, tiene una excelente resistencia a la corrosión en el aire, agua y suelo. Se llevan a cabo reacciones entre el metal y el medio ambiente; sin embargo se forma una capa protectora de sales insolubles de plomo, por ejemplo, en presencia de oxígeno el agua lo ataca, pero si contiene carbonatos y silicatos se forma una capa protectora de sus derivados y la corrosión se hace muy lenta. Reacciona con ácido nítrico formando el nitrato soluble en agua, lo mismo sucede con el ácido acético y otros ácidos orgánicos débiles formando las sales correspondientes, en el caso del ácido sulfúrico concentrado forma sulfato de plomo insoluble, en cambio con ácido clorhídrico la

reacción es muy lenta y el cloruro correspondiente es poco soluble en agua (UNAM, 2001).

El plomo se usa en la fabricación de tanques de almacenamiento, pipas, tuberías, soldaduras y equipo resistente a la corrosión. En la industria química se emplea en la refinación de petróleo, en la industria automovilística para la elaboración del tetraetilo de plomo y en pigmentos para pinturas y barnices. Forma parte de las pilas eléctricas, vidrios, cristal y cerámica vidriada, también se usa en metalurgia en varias aleaciones, es un desecho en la combustión del carbón y petróleo de la industria metalmeccánica y la industria cementera.

En el agua de lluvia se puede encontrar plomo por arrastre de contaminantes atmosféricos y en el agua para beber por disolución de la tubería, otras fuentes comunes de ingestión de plomo son la comida, el aire y el humo del tabaco. En zonas de alta densidad automovilística el agua de lluvia puede contener hasta 40 ppm y en los grandes lagos se ha demostrado que muchas de las fuentes de plomo se ubican entre 500 y 1000 km de distancia y se alojan en los sedimentos (Jiménez Cisneros, 2005).

3.3.2.3 Toxicología del plomo

Los efectos nocivos del plomo han sido conocidos desde tiempos antiguos por su amplia gama de afectación en diversos órganos y sistemas del cuerpo humano, recientemente se han documentado efectos tóxicos crónicos en los sistemas cardiovascular y nervioso con niveles que antes se consideraban seguros; el sitio primario de almacenamiento de plomo en el organismo es el hueso, pero solo hasta fechas recientes se ha clarificado la significancia toxicológica de este hecho; estas acciones tóxicas se atribuyen principalmente a su afinidad por los sitios de acción molecular del calcio (Sanín, *et al.*, 1998).

Los órganos más sensibles al daño por la toxicidad en exposiciones agudas del plomo son el sistema nervioso central en desarrollo y maduro, sistema hematológico y cardiovascular, mientras que en las exposiciones crónicas el

plomo afecta los sistemas gastrointestinal, renal, neuromuscular y hematopoyético. Clínicamente los síntomas más importantes que se observan en la intoxicación por plomo son: dolor de cabeza, irritabilidad, dolor abdominal y otros relacionados con el sistema nervioso central (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011).

3.4 Tratamiento de agua

El tratamiento del agua puede dividirse en tres categorías principales:

- La purificación para uso doméstico
- El tratamiento para aplicaciones industriales especializadas
- El tratamiento de las agua residual para que puedan ser vertidas o reutilizadas

El tipo y grado de tratamiento dependen fuertemente de la fuente y del uso que se pretende dar al agua, por ejemplo: el agua para uso doméstico debe desinfectarse completamente con la finalidad de eliminar los microorganismos que causan enfermedades, pero puede contener niveles apreciables de calcio y magnesio disueltos (dureza), el agua que va a usarse en calderas puede contener bacterias, pero debe ser muy blanda para prevenir la formación de incrustaciones. El agua residual que se descarga en un gran río puede requerir de un tratamiento menos riguroso que el agua que va a ser reutilizada en una región árida (Manahan, 2007).

Es evidente que conforme aumenta la demanda mundial de los limitados recursos hídricos, tendrán que emplearse medios más amplios y sofisticados para tratar el agua.

3.4.1 Tipos de tratamiento de agua

En la tabla 4 se presenta una clasificación convencional de los procesos de tratamiento de agua residual. El tratamiento primario se emplea para la eliminación de sólidos en suspensión y materiales flotantes, impuesta por los límites, tanto de descarga al medio receptor como para poder llevar los efluentes a un tratamiento secundario. El tratamiento secundario comprende tratamientos biológicos convencionales y en cuanto al tratamiento terciario, su objetivo fundamental es la eliminación de contaminantes que no logran eliminarse con un tratamiento biológico convencional (Ramalho, 2003).

Tabla 4. Tipos de tratamiento de agua residual.

Tratamiento primario	Tratamiento secundario	Tratamiento terciario
Cribado	Lodos activados	Microfiltración
Sedimentación	Lagunas de aireación	Precipitación y coagulación
Flotación	Estabilización por contacto	Adsorción
Separación de aceites	Filtros biológicos	Intercambio iónico
Homogeneización	Discos biológicos	Ósmosis inversa
Neutralización	Tratamientos anaerobios	Electrodíalisis
		Cloración y ozonización

3.4.1.1 Procesos de adsorción

Actualmente, la adsorción es un fenómeno importante para la mayor parte de los procesos físicos naturales, biológicos y químicos; la adsorción sobre sólidos, particularmente carbón activado, ha llegado a utilizarse ampliamente para los procesos de purificación de agua. La adsorción implica la acumulación en la interfase o la concentración de sustancias en una superficie, el proceso puede ocurrir en interfases líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido o líquido-sólido, el

material que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama *adsorbato* y la fase en la que se concentra se llama *adsorbente*. Contrariamente, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase, interpenetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una “solución” con esta segunda. El término *sorción* incluye la adsorción y absorción conjuntamente, es una expresión general para un proceso en el cual el componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en los casos en que la segunda fase es sólida (Weber, 1979).

La adsorción desde una solución a un sólido ocurre como resultado de una de las dos propiedades características de un sistema disolvente-soluto-sólido o una combinación de las mismas; la fuerza impulsora primaria de la adsorción puede ser una consecuencia del carácter *liofóbico* (no afinidad al disolvente) del soluto respecto al disolvente particular o de una afinidad elevada del soluto por el sólido.

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es el factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las dos fuerzas impulsoras, considerando entonces el “grado” de solubilidad como el grado de compatibilidad química entre un soluto y un disolvente. La segunda fuerza impulsora proviene de la afinidad específica del soluto por el sólido y en este contexto se distinguen tres tipos principales de adsorción: puede ser un fenómeno predominantemente de atracción eléctrica entre el soluto y el adsorbente, de atracción de Van der Waals o una atracción de naturaleza química (Weber, 1979).

La adsorción del primer tipo cae de lleno dentro del intercambio iónico y a menudo se denomina adsorción por intercambio, que como su nombre lo indica, es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles presentes en igual concentración y en ausencia de otros efectos de sorción específicos, la carga del ion es el factor determinante en la adsorción de intercambio, para iones de igual carga el tamaño molecular determina el orden de preferencia, el ion más pequeño es capaz de acercarse más al lugar de adsorción y por lo tanto ésta se ve

favorecida. La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se denomina *adsorción física*, aquí la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente el fenómeno se llama *adsorción química* o *quimisorción*, aquí las moléculas no están libres para el movimiento en la superficie y el proceso exhibe elevadas energías de adsorción debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente (Weber, 1979).

3.4.1.2 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso en el cual los iones mantenidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales cargados situados en la superficie de un sólido son cambiados por iones de carga similar de una disolución en la cual el sólido está inmerso. El intercambio iónico se considera como un proceso de sorción debido a que los grupos funcionales cargados, en los cuales ocurre el intercambio, están en la superficie del sólido y porque los iones cambiables deben sufrir una transferencia de fase desde una fase en solución a otra superficial, por lo que como se mencionó anteriormente, el intercambio iónico es uno de los tres tipos de reacciones de adsorción (Weber, 1979).

El intercambio iónico es un proceso muy utilizado en el tratamiento de agua, entre otras cosas, para eliminar la dureza producida por los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} en los suministros de agua y para eliminar hierro y manganeso en los suministros de agua subterránea, también se usa para el tratamiento de diversos tipos de agua industrial con el fin de recuperar materiales de desperdicio o subproductos que tienen algún valor, particularmente formas iónicas de metales valiosos como oro, plata y uranio. Una aplicación adicional en el tratamiento de agua es la eliminación y recuperación de materiales radiactivos en agua de reactores nucleares, hospitales y laboratorios.

Aunque las resinas sintéticas se usan actualmente para una gran parte de las aplicaciones de intercambio iónico (Figura 3), se sabe que el fenómeno de intercambio ocurre también en varios sólidos naturales como lo son los minerales.

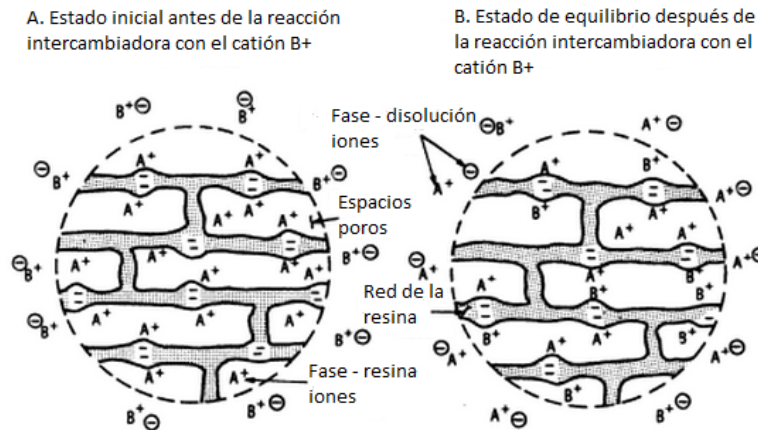
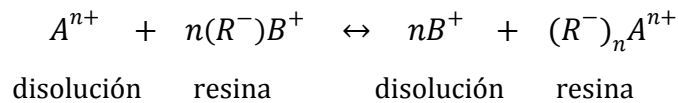


Figura 3. Diagramas esquemáticos del armazón de una resina catiónica con lugares de intercambio fijos, antes y después de una reacción de intercambio (Weber, 1979).

Para una resina catiónica, si se trata el intercambio como una reacción estequiométrica resulta:



En donde (R⁻) representa un grupo aniónico funcional inmóvil unido a la resina (Weber, 1979).

3.5 Adsorbentes naturales

Existe una amplia variedad de materiales que pueden ser utilizados como adsorbentes, pero la elección de uno u otro dependerá principalmente de la aplicación, no obstante, existe una serie de características que se buscan en un adsorbente ideal, tales como bajo precio, resistencia mecánica y química,

abundancia, fácil manejo y regeneración, alta capacidad de adsorción y superficie específica. Por supuesto no es fácil que un solo material reúna todas estas características de forma simultánea, pero en busca de ello existen muchos materiales adsorbentes en el mercado siendo el carbón activado el más común y ampliamente usado. El nombre de “carbón activado” engloba a un conjunto de materiales porosos carbonosos fabricados mediante el tratamiento del carbón con agentes oxidantes o mediante la carbonización de materiales de carbono impregnados de agentes deshidratantes, todos estos carbones exhiben un alto grado de porosidad y una alta superficie específica interna (Mateos, 2012).

Sin embargo y como ya se mencionó, esta propiedad adsorbente se presenta también en ciertos minerales. El trabajo de Lemberg (1876) condujo a la introducción de los silicatos de aluminio naturales (zeolitas) para el ablandamiento de agua (Weber, 1979) y a partir de entonces el uso de estos materiales ha tenido un importante auge debido a las múltiples aplicaciones que se han encontrado de los mismos y a la ventaja económica que representan, por lo que a continuación se describen detalladamente.

3.5.1 Zeolitas

En 1756, Cronsted utilizó por primera vez el término zeolita para describir los cristales de un mineral de la mina de cobre Svappari, en Suecia, los cuales “hervían” durante el calentamiento. Más tarde, Murray y Renard reconocieron minerales de zeolita en sedimentos marinos profundos y más recientemente, mineralogistas y geólogos describen zeolitas en rocas volcánicas, volcanoclásticas y sedimentarias, éstas se forman principalmente por la alteración de vidrio volcánico en diversos ambientes geológicos y bajo condiciones variables de geoquímica y temperatura (Marantos, *et al.*, 2012).

El grupo de las zeolitas pertenece a una clase de minerales conocidos como *tectosilicatos* (Figura 4) al que pertenecen también el cuarzo y los feldespatos

alcalinos y calco-sódicos (plagioclasas), los que comprenden cerca del 75% de los minerales de la Corteza Terrestre, por ser formadores de rocas ígneas por excelencia. Una zeolita es un mineral inorgánico microporoso de origen volcánico, la sustancia cristalina es caracterizada por una red de tetraedros (TO_4 donde T= Si, Al) unidos entre sí por átomos de O, su estructura es altamente regular y contiene cavidades abiertas en forma de canales y jaulas ocupadas por moléculas de H_2O y cationes extra-estructurales como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} que son comúnmente intercambiables (Inglezakis & Loizidou, 2012).

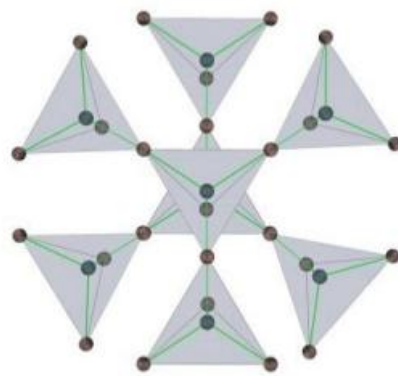


Figura 4. Estructura tridimensional de los Tectosilicatos.

3.5.1.1 Formación de zeolitas naturales

Hasta el día de hoy se conocen más de 57 especies de zeolitas naturales, pero solo unas cuantas forman grandes depósitos minerales, las especies que más comúnmente se explotan son clinoptilolita-heulandita (su estructura se ilustra en la figura 5), mordenita, chabazita, filipsita, analcima, erionita y ferrierita (Marantos, *et al.*, 2012).

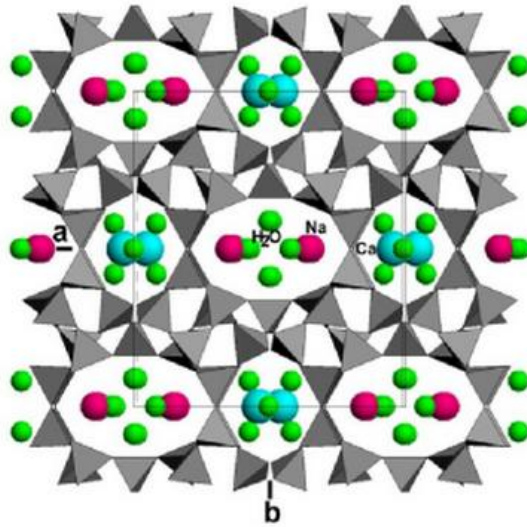


Figura 5. Estructura de la clinoptilolita.

Las zeolitas pueden formar cristales bien desarrollados en los huecos y cavidades de rocas volcánicas, o bien ocurrir como cristales de grano fino mayormente en rocas volcanoclásticas y sedimentarias. En casos más recientes las zeolitas se han encontrado homogéneamente distribuidas en la masa de estas rocas, pero independientemente del mecanismo de formación, los depósitos de zeolitas son clasificados como “depósitos sedimentarios”. El vidrio de sílice volcánico, de composición básica, es el mineral primario más común de los minerales de zeolita, aunque las esmectitas, feldspatos, feldespatoideos y sílice biogénico también pueden actuar como precursores en la formación de dichos minerales.

Las zeolitas se forman por un mecanismo de solución/precipitación y su génesis es controlada por la composición, tamaño de grano, porosidad y permeabilidad de la roca encajante, la temperatura, química del agua (pH, salinidad, alcalinidad), profundidad y edad de la formación geológica. La temperatura es un factor determinante en la alteración zeolítica que controla el tipo de especie que se puede formar así como la velocidad de reacción.

En los últimos 60 años los minerales de zeolita se han reconocido como constituyentes mayoritarios de rocas volcanoclásticas alteradas formadas en

diversos ambientes geológicos y la distribución de los minerales de alteración en los diversos depósitos es caracterizada por patrones de zona, dependiendo del ambiente de formación (Marantos, *et al.*, 2012).

3.5.1.2 Mineralogía de zeolitas naturales

La estructura básica de las zeolitas consiste en el tetraedro (Al,Si)O₄, donde cada átomo de O es compartido por dos tetraedros. Como resultado se tiene una estructura de canales con dimensiones moleculares de 3 a 10 Å que se ilustra en la figura 6. La carga negativa neta de la estructura es balanceada por cationes intercambiables que se encuentran dentro de las cavidades rodeados por moléculas de agua (Ulmanu, 2012).

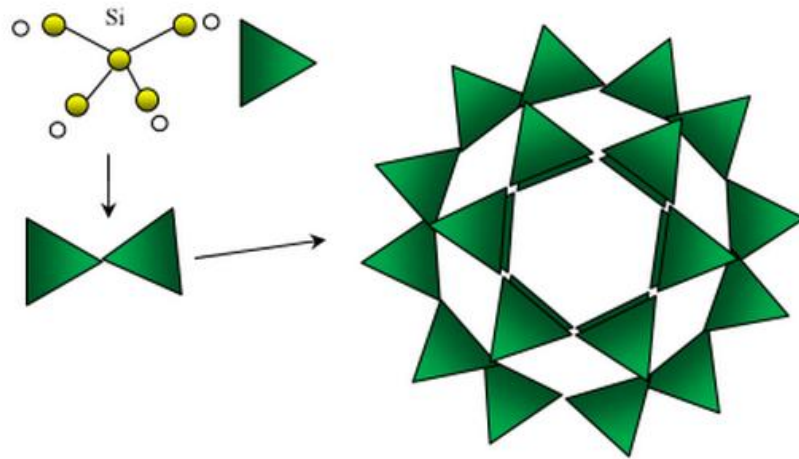
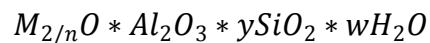


Figura 6. Estructura de armazón de las zeolitas.

Químicamente, las zeolitas son representadas por la fórmula empírica:



Donde y varía entre 2 y 10; n es la valencia del catión y w representa el agua contenida en los huecos de la zeolita (Flanigen, 2001).

En la tabla 5 se muestra la fórmula típica (composición química) de algunas de las especies de zeolitas más importantes.

Tabla 5. Fórmula típica de algunas zeolitas.

Zeolita	Fórmula típica de celda unitaria
Clinoptilolita	$(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Chabazita	$(\text{Na}_2\text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$
Filipsita	$(\text{Na}_2\text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{62}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{Na}_2\text{Ca}_6\text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{27}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Ferrierita	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{70}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

A pesar de que su composición química es similar, cada especie posee una estructura de cristal única y sus propias características físicas y químicas. Las zeolitas minerales bien cristalizadas pueden diferir considerablemente en su composición química, la naturaleza de los espacios vacíos y los canales interconectados en las zeolitas deshidratadas son de suma importancia para la determinación de sus propiedades. Se han identificado tres tipos de sistemas de canales: sistema unidimensional, sistema bidimensional y dos variedades de sistemas tridimensionales de canales interconectados (Ulmanu, 2012).

3.5.2 Propiedades físicas y químicas de las zeolitas naturales

Las zeolitas poseen una serie de propiedades características que son de suma importancia para sus aplicaciones industriales, entre ellas están:

- Tienen un alto grado de hidratación y son fácilmente deshidratadas.
- Baja densidad y gran volumen, cuando son deshidratadas.
- Estabilidad de la red de estructura cristalina cuando son deshidratadas.
- Propiedades de intercambio catiónico.
- Canales de tamaño molecular uniforme en los cristales deshidratados.
- Capacidad para absorber gases y vapores.
- Propiedades catalíticas con formas de H^+ intercambiables.
- Propiedades eléctricas especiales.

Muchas zeolitas son capaces de perder una cantidad considerable de agua continuamente en un rango de temperatura que va de 150 hasta 400°C sin colapsar la estructura de la red y reabsorberla de la atmósfera a temperatura ambiente. Todas las zeolitas son tamices moleculares que pueden absorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, forma o carga eléctrica; sus propiedades de intercambio iónico, catálisis y tamices moleculares las hacen útiles en un amplio rango de aplicaciones (Ulmanu & Anger, 2012).

3.5.2.1 Propiedades de intercambio iónico

En relación con sus aplicaciones medioambientales, la propiedad que adquiere una especial relevancia es la de intercambio iónico; las zeolitas secas (activadas) tienen la capacidad de poder reabsorber agua, cationes y moléculas más complejas del entorno, es decir, son capaces de intercambiar iones, superando incluso a las arcillas en su capacidad de intercambio catiónico. La velocidad a la que tienen lugar los procesos de intercambio iónico aumenta con el tamaño de las redes intracristalinas, la concentración de iones en la solución y la temperatura.

Existen tres factores químico-estructurales que explican el intercambio iónico en las zeolitas (Rodríguez & León, 2008):

1. *La configuración y tamaño de las cavidades dentro del armazón estructural.*

Estructuras monoclinicas como las de heulandita y clinoptilolita presentan tres tipos de canales abiertos, definidos por anillos tetraédricos de 8 y 10 miembros, estos canales orientados en las tres direcciones del espacio presentan, a lo largo del eje *c*, los canales más grandes asociados a anillos de 10 miembros, mientras que los anillos de 8 miembros forman dos sistemas de canales, unos a lo largo del eje *a* y otros formando un ángulo de 50° en relación con el mismo; así, cada tipo de canal difiere en su capacidad para el intercambio iónico y de difusión.

2. *La relación Si/Al.*

De acuerdo a las propiedades estructurales de las zeolitas, cada Si^{4+} sustituido en los tetraedros por un Al^{3+} provoca un desequilibrio que es compensado por otros cationes en los canales, en consecuencia, cuanto más baja es esta relación, mayor es la capacidad de intercambio en la zeolita. Los valores de la capacidad de intercambio catiónico (CIC, en $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) para las principales zeolitas naturales con base en la relación Si/Al que poseen son los siguientes:

- a) *Zeolitas de alto contenido en sílice.* Presentan relaciones Si/Al con un valor de 5 en mordenita (CIC=180-230) y clinoptilolita (CIC= 190-250) o un valor de 2.6 en erionita (CIC= 250-330).
- b) *Zeolitas de bajo contenido en sílice.* Presentan relaciones Si/Al con un valor de 2.5 en filipsita (CIC=340-770) o un valor de 2 en chabazita (CIC= 340-710).

Las zeolitas con alto contenido en sílice presentan mayor estabilidad, especialmente en condiciones ácidas.

3. *La localización de los cationes en la estructura de la zeolita.*

Tomando como ejemplo el caso de la mordenita ($\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$), los cationes Ca^{2+} pueden ocupar cuatro posiciones en su estructura, tres de ellos en pequeños canales (2.9 x 5.7 Å) y uno en un canal más amplio (6.7

x 7.0 Å). El calcio alojado en el canal más grande, puede ser fácilmente reemplazado por cationes como Sr^{2+} , Ba^{2+} o K^+ , mientras que en los canales de menor tamaño solo lo pueden hacer cationes pequeños como el Na^+ .

De esta manera, la propiedad de intercambio iónico en soluciones acuosas beneficia a diversos sectores entre los que destacan la industria de detergentes, la agricultura y los procesos de depuración de agua residual, al respecto se muestra en la tabla 6 el patrón de selectividad de algunas zeolitas naturales para ciertos cationes peligrosos presentes en el agua.

Tabla 6. Patrones de selectividad de zeolitas naturales para algunos cationes peligrosos.

Zeolita natural	Patrones de selectividad para algunos cationes
Chabazita	$\text{Cs} > \text{NH}_4^+ > \text{Pb} > \text{Na} > \text{Cd} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Zn}$
Clinoptilolita	$\text{Cs} > \text{Pb} > \text{NH}_4^+ > \text{Na} > \text{Sr} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$
Mordenita	$\text{Pb} > \text{Cs} > \text{NH}_4^+ > \text{Na} > \text{Cd}$
Filipsita	$\text{Cs} > \text{Pb} > \text{NH}_4^+ > \text{Na} > \text{Sr} > \text{Cd} > \text{Zn}$

3.5.2.2 Propiedades catalíticas

Las propiedades catalíticas de las zeolitas se deben a sus grandes áreas superficiales (internas y externas) y a su estructura de Si-Al. El intercambio $\text{Si} \rightarrow \text{Al} + \text{H}^+$ es ampliamente usado en catálisis porque el Al del tetraedro puede funcionar como donador o aceptor de protones. Los protones que balancean la carga negativa en la estructura de la zeolita no están fuertemente ligados a la red y son capaces de moverse dentro de los poros y reaccionar con las moléculas que penetran en el sistema poroso de las zeolitas. La zeolita protonada puede actuar como un ácido de Brönsted, además la acidez de Lewis puede ser producida por un catión dentro de los poros. La acidez de Brönsted: $\text{Al} - \text{OH} - \text{Si}$ (silanol como grupo terminal) es asociada con la pérdida de agua a 550°C; por otro lado, la

acidez de Lewis: AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cationes metálicos, se asocia con la desaluminación de la estructura entre 500 y 1000°C (Ulmanu & Anger, 2012).

Una de las principales aplicaciones de la catálisis con zeolitas se da en la industria petrolera y está basada en las transformaciones de hidrocarburos. En los términos más rigurosos, el mecanismo para llevar a cabo una transformación de hidrocarburos sobre una zeolita dada, debe incluir (Bhatia, 1990):

- Que la estructura de la zeolita tenga sitios activos.
- Que la estructura de los intermediarios orgánicos adsorbidos y los estados de transición esté situada entre reactivos y productos.
- Interacciones entre reactivos, intermediarios, productos y la zeolita, en términos de difusión, adsorción-desorción y transformación química en el sitio activo.

3.5.2.3 Propiedades de tamiz molecular

Las propiedades de tamiz molecular varían de una especie zeolítica a otra de acuerdo al tamaño de poro de la estructura mineral y al tamaño de sus canales y cavidades. Típicamente una zeolita funciona como tamiz molecular solo cuando ha sido completamente deshidratada, en esta categoría existen zeolitas naturales como mordenita, erionita y chabazita; la mordenita y la faujasita sintética son ejemplos de minerales zeolíticos con grandes tamaños de poro (diámetro máximo 7.5 Å).

El tamaño de poro de las zeolitas es determinado por sus estructuras y puede variar ligeramente por el intercambio iónico en las mismas. Mediante el proceso de intercambio iónico, cationes más pequeños pueden posicionarse en las ventanas haciéndolos más amplios, así como también cationes específicos llegan a posicionarse fuera de éstas, dejando ventanas abiertas aún más grandes. El tamaño de las ventanas determina la accesibilidad al sistema de poros de las zeolitas por otras moléculas (por ejemplo, moléculas orgánicas). Estas moléculas

capaces de penetrar el sistema de poros son fuertemente adsorbidas en los microporos debido a un significativo decrecimiento del potencial de interacción cuando dos superficies son estrechamente atraídas, como en los materiales microporosos. El potencial de la parte superior de las superficies se superpone dando lugar a una disminución del potencial de interacción. En esta situación, las moléculas que pueden pasar a través de los poros de las ventanas de la zeolita son atrapadas en dichos poros, un fenómeno que resulta favorable en los procesos de separación de gases o en la remoción de moléculas de agua de los solventes orgánicos. Las zeolitas con tamaño de poro pequeño (diámetro máximo 4.3\AA) como chabazita, clinoptilolita y zeolita A son usadas para el tratamiento de desechos radiactivos, municipales y control de olores industriales (Ulmanu & Anger, 2012).

Las zeolitas tienen básicamente tres diferentes variaciones estructurales (Ulmanu & Anger, 2012):

1. Cadenas, como cristales prismáticos, por ejemplo: natrolita
2. Láminas, como estructuras donde los cristales son planos o tubulares, usualmente con buenas divisiones basales, por ejemplo: heulandita
3. Estructuras de armazón donde los cristales tienen dimensiones equivalentes, por ejemplo: chabazita

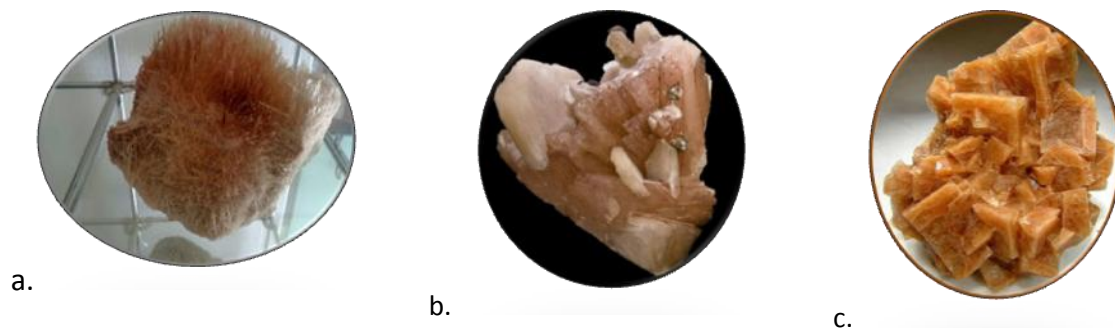


Figura 7. a. natrolita b. heulandita y c. chabazita.

3.5.3 Caracterización de zeolitas

La información de las características estructurales, químicas y catalíticas de las zeolitas es esencial para determinar las relaciones que existen, por un lado, entre sus propiedades físicas y químicas y por el otro, entre sus propiedades catalíticas y de sorción. Las técnicas individuales de análisis prueban solo un aspecto particular del material por lo que es necesaria la combinación de varios métodos para proporcionar una descripción balanceada de la zeolita.

De manera general, la caracterización de una zeolita debe proveer información sobre: a) estructura y morfología, b) composición química, c) habilidad para absorber y retener moléculas y d) habilidad para convertir químicamente estas moléculas (Jentys & Lercher, 2001).

La difracción de rayos X (DRX) es el método más común para determinar la estructura de las zeolitas así como su pureza. La microscopía electrónica de barrido (MEB) es el método de elección para determinar el tamaño y morfología de los cristales de zeolita y entre los métodos espectroscópicos más comunes para el análisis estructural de las zeolitas esta la resonancia magnética nuclear (RMN). La espectroscopia infrarroja (IR) en las frecuencias de las bandas sensibles de la estructura provee información con respecto a las propiedades del armazón estructural incluyendo la proporción Si/Al y la naturaleza de la acidez, por último, la fluorescencia de rayos X (FRX) es utilizada para análisis elemental (Payra & Dutta, 2003).

3.5.4 Mercado y usos actuales para las zeolitas naturales

La variedad en los usos posibles para las zeolitas naturales se deriva de su alto potencial como intercambiadores iónicos, adsorbentes y tamices moleculares. Una aplicación bien conocida es la remoción de metales pesados y otros cationes como plomo, níquel, hierro y manganeso tanto en agua potable contaminada como

en agua residual. Las zeolitas naturales tienen un papel importante en la agricultura ya que se usan para mejorar las tierras cultivables así como para potenciar los fertilizantes químicos y orgánicos, se utilizan también en la industria ganadera comúnmente como aditivos en los alimentos. Por consiguiente, las aplicaciones de este mineral natural son tan numerosas que se observa una creciente atención e interés por parte de empresarios en todo el mundo para desarrollar nuevos productos y tecnologías basados en zeolitas naturales, esto ha dado como resultado que exista una tendencia mundial a incrementar la producción y consumo de las mismas enfocando las investigaciones al desarrollo de productos con un alto valor agregado. En la figura 8 se muestran los principales países productores de zeolitas a nivel mundial.

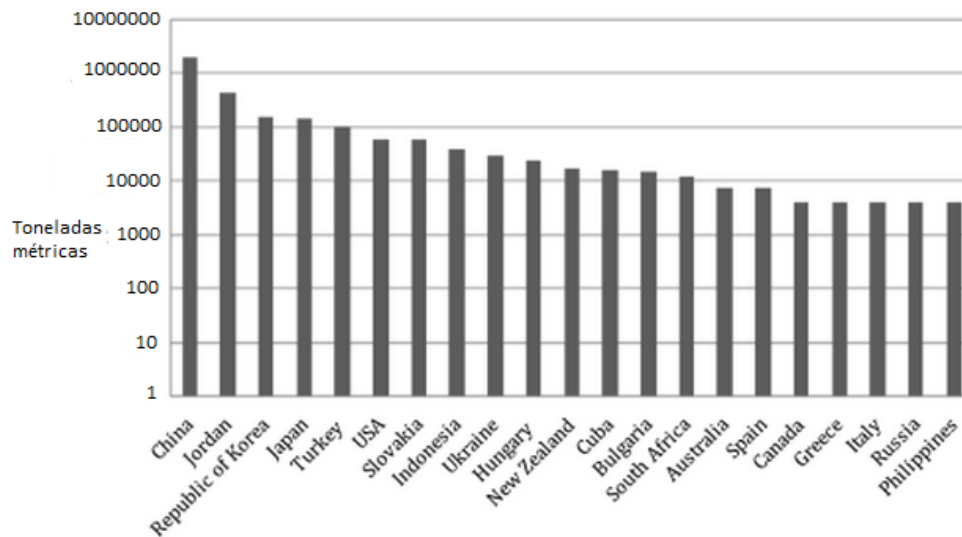


Figura 8. Producción mundial de zeolitas naturales (Borsatto & Inglezakis, 2012).

Sin embargo, más importante que presentar la historia de la producción y consumo de zeolitas naturales, es necesario dar a conocer a los empresarios y posibles inversionistas las oportunidades reales de negocio que tienden a surgir en el futuro y que están ligadas a la sustentabilidad y tecnologías eco-amigables.

En tal escenario, las zeolitas naturales se destacan como productos importantes para el desarrollo de nuevas tecnologías verdes (Borsatto & Inglezakis, 2012).

4. JUSTIFICACIÓN

La disponibilidad del agua para consumo humano depende no solo de la cantidad sino también de su calidad, aspecto que como se mencionó anteriormente representa un grave problema en nuestro país debido a que existe un marcado rezago en su atención. Los recursos hídricos están enfrentados a graves problemas de contaminación, la calidad del agua está por debajo de los límites permisibles para la salud y tanto agua superficial como subterránea sirven de cuerpos receptores para efluentes de agua contaminada.

Actualmente gracias a los avances científicos y tecnológicos se han desarrollado técnicas y procesos capaces de remover una amplia gama de contaminantes, sin embargo, aún queda mucho por lograr en términos de calidad. La tendencia mundial está ahora ligada a la sustentabilidad y el desarrollo de tecnologías eco-amigables que son además de bajo costo.

En el presente trabajo se propone el uso de materiales geológicos para la remoción de metales pesados, específicamente plomo y cromo por tratarse de dos de los más tóxicos que se han encontrado en cuerpos acuáticos superficiales. Es importante resaltar que el utilizar rocas volcánicas para este tipo de tratamiento ofrece una alternativa de uso para un material que se desperdicia durante la explotación de las minas, así como en los procesos de corte y laminado de la roca dimensional, siendo actualmente causa de un problema ambiental en las distintas localidades debido a la acumulación y mal manejo del mismo. Finalmente, es claro que el aprovechamiento de este tipo de residuos para el tratamiento de agua ofrece una ventaja económica considerable por su amplia disponibilidad y facilidad de obtención.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Evaluar materiales geológicos como adsorbentes de Cr y Pb para ser utilizados en el tratamiento de agua con estos elementos.

5.2 Objetivos particulares

- Realizar un muestreo de los materiales geológicos en las localidades de Dolores Hidalgo (Guanajuato), Calderones (Guanajuato) y Tezoantla (Hidalgo), para ser implementados como adsorbentes en la retención de Cr y Pb en agua.
- Caracterizar los materiales geológicos seleccionados mediante técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y química de roca total.
- Clasificar cada material de acuerdo a su nomenclatura petrológica utilizando diagramas de discriminación.
- Determinar la capacidad potencial de retención de Pb y Cr en los tres materiales seleccionados mediante pruebas en *batch*.
- Realizar la separación de la fase zeolítica en el material que presente las mejores propiedades de retención de Pb y Cr.
- Optimizar mediante un diseño experimental, las condiciones de adsorción para Pb y Cr en el material geológico seleccionado.

6. METODOLOGÍA

6.1 Localización y muestreo

6.1.1 Calderones

El primer sitio de muestreo se ubica en la comunidad de Calderones, perteneciente al municipio de Guanajuato en las coordenadas geográficas $21^{\circ}00'24.10''$ N y $101^{\circ}13'14.72''$ O que se ilustra en la figura 9. En esta zona obtuvieron dos muestras representativas provenientes de talleres artesanales que utilizan el material geológico; éste pertenece a la Formación Calderones, constituida por rocas volcanoclásticas de afinidad andesítica y potente espesor (200 a 250 m), que muestra una coloración verdosa debido a la alteración clorítica que presenta (Randall Roberts, *et al.*, 1994).

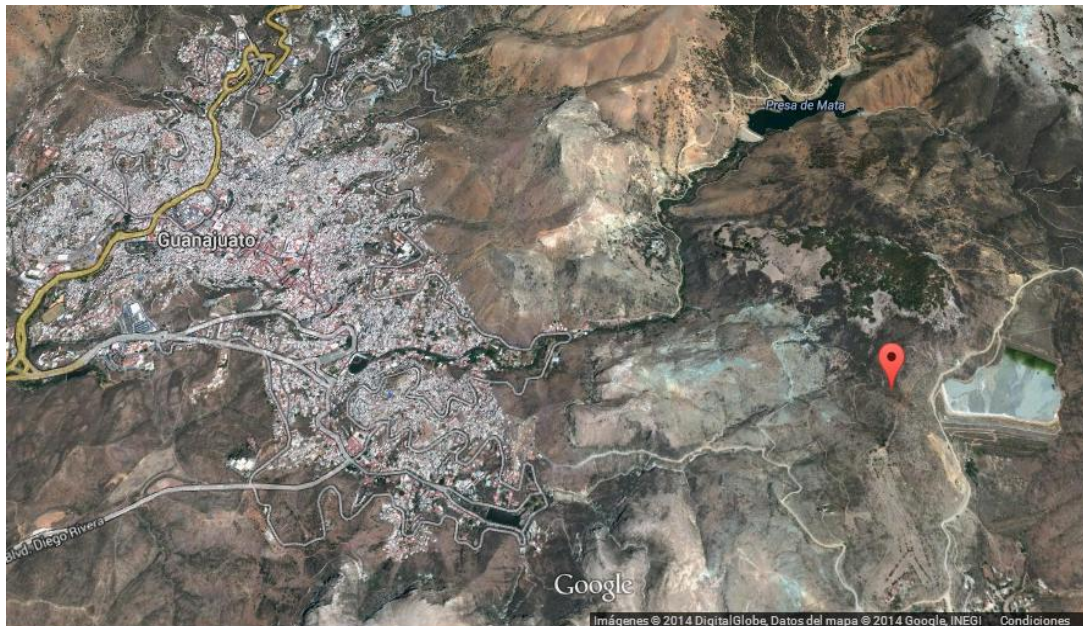


Figura 9. Mapa de localización de la comunidad de Calderones, Guanajuato.
Localización geográfica: $21^{\circ}00'24.10''$ N - $101^{\circ}13'14.72''$ O.

6.1.2 Dolores Hidalgo

En el municipio de Dolores Hidalgo (Figura 10) se obtuvo otro de los materiales geológicos, el cual es referido a la Formación La Bufa, caracterizada por riolitas color rosado pálido, que ocasionalmente muestran una estructura columnar, su espesor es muy variable con un promedio de 360 m (Gross, 1975). La localización geográfica del sitio de muestreo se precisa con las coordenadas: 21°09'10.68" N - 100°56'06.51" O.

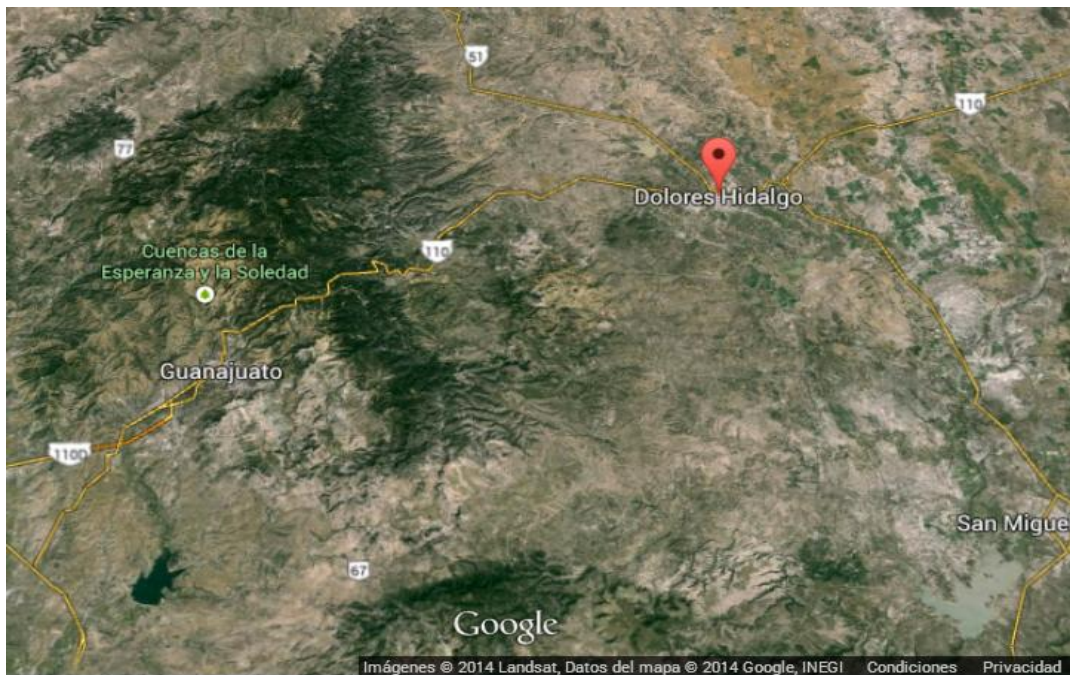


Figura 10. Mapa de localización del municipio de Dolores Hidalgo, Guanajuato. Localización geográfica: 21°09'10.68" N - 100°56'06.51" O.

6.1.3 Tezoantla

El tercer sitio de muestreo se encuentra próximo a la comunidad de Tezoantla, perteneciente al municipio de Mineral del Monte en el estado de Hidalgo (Figura 11) y localizado por las coordenadas geográficas: 20°07'05.40" N - 98°38'19.61" O.

O. El material motivo de estudio procede de la cantera en explotación de la que se extraen miles de toneladas de roca dimensional. En este lugar particularmente se han generado toneladas de residuos que hoy en día representan un problema debido a la gran acumulación de material tanto en la propiedad privada donde se encuentra la cantera como en la zona del bosque alrededor de la misma, lo cual representa un impacto ambiental negativo para la comunidad; en la figura 12 se presenta una muestra de los cortes de roca dimensional que se comercializan actualmente y en la figura 13 se puede observar la cantera así como parte del material acumulado. La litología que conforma esta mina a cielo abierto está caracterizada por tobas piroclásticas de caída (*ash-fall*) de color blanco verdoso y de composición dacítica, pertenecientes a la Formación Tezoantla del Grupo Pachuca (Vázquez & Jaimes, 1989).

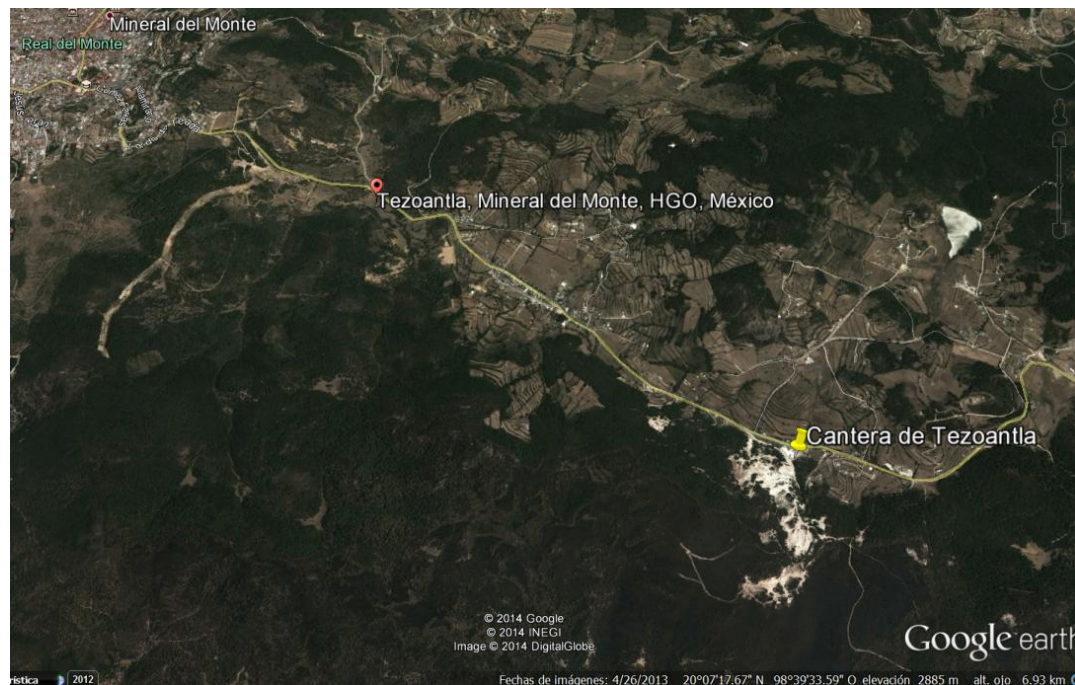


Figura 11. Mapa de localización de la cantera de Tezoantla, Mineral del Monte, Hidalgo.
Localización geográfica: 20°07'05.40" N - 98°38'19.61" O.



Figura 12. Ejemplos de cortes y acabados que se le dan al material geológico comercializado en la cantera.



Figura 13. Cantera en explotación y residuos de los cortes (Tezoantla, Mineral del Monte, Hidalgo).

6.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales geológicos

6.2.1 Preparación de muestras

Para la preparación de muestras los materiales fueron primero molidos y posteriormente tamizados para separar los distintos tamaños de partícula a través de las mallas 25, 60, 80 y 100 (Figura 14). De esta última malla se tomaron 100 g de muestra de cada material para ser pulverizadas en mortero con pistilo de ágata en un pulverizador marca *Fritsch*, modelo *Pulverisette 2*; de aquí se obtuvo la cantidad de muestra necesaria para ser analizada por las técnicas espectrofotométricas correspondientes.



Figura 14. Material granulado de Calderones, Dolores y Tezoantla.

6.2.2 Difracción de rayos X

Para el análisis por DRX se tomaron 5 g de muestra de cada material; se utilizó un equipo marca *Rigaku*, modelo *Dmax 2100* con radiación de $\text{Cu-}\alpha_1$ y con parámetros de operación de 20 kV y 30 mA en modo reflexión.

Los datos obtenidos del equipo de difracción para las tres muestras se graficaron y procesaron en el software *XPowder* versión 2004.04.57 Pro el cual cuenta con dos bases de datos: PDF2.DAT y DifData.txt, utilizando la primera de ellas se indexaron los difractogramas para encontrar las principales especies minerales presentes en cada material geológico.

6.2.3 Microscopía electrónica de barrido

El análisis por MEB se realizó en un equipo marca *Jeol*, modelo *JSM 6300* con resolución de 30 kV y 300,000 magnificaciones, para las muestras se prepararon briquetas de 1.8 cm de diámetro donde se mezcló una pequeña cantidad de cada roca molida con resina epóxica y posteriormente fueron pulidas con acabado metalográfico (Figura 15). Para realizar el análisis las muestras se recubrieron primero con una capa de Au/Pd como se observa en la figura 15, esto con la finalidad de que la muestra y particularmente la superficie perpendicular al haz incidente sea conductora y así poder observar la imagen y lograr una mejor

resolución. Para el recubrimiento se utilizó una evaporadora marca *Denton vacuum*, modelo *Desk II* (corriente de 20 mA y presión de 200 militorr) y el tiempo total fue de 180 segundos. Mediante esta técnica se pudo establecer el tamaño, génesis y morfología de las partículas en la muestra correspondiente a cada uno de los materiales.



Figura 15. Muestras con resina epóxica y recubiertas con Au/Pd.

6.2.4 Análisis químico

Para la obtención de la química de roca total de los materiales geológicos se prepararon las muestras Calderones, Dolores y Tezoantla. Se tomaron 50 g de cada una y fueron enviadas a los laboratorios ActLabs en Canadá para ser caracterizadas por elementos mayores y traza. Los elementos mayores fueron determinados por el método de análisis FUS-ICP (*Fusion-Inductively Coupled Plasma*) donde las muestras se mezclan con un flujo de tetraborato de litio y metaborato de litio y se funden en un horno de inducción, la masa fundida se vierte inmediatamente en una solución de ácido nítrico al 5% que contiene un estándar interno y se mezcla de forma continua hasta lograr una completa disolución, aproximadamente por 30 minutos (Ogala, *et al.*, 2009).

Los elementos traza seleccionados se analizaron por INAA (*Instrumental Neutron Activation Analysis*) y TD-ICP (*Total Digestion-Inductively Coupled Plasma*). En esta técnica, 0.25 g de muestra son digeridos con cuatro ácidos comenzando con ácido fluorhídrico, seguido por una mezcla de ácidos nítrico y perclórico,

calentados con control de temperatura en varias rampas y ciclos de calentamiento que llevan las muestras a total sequedad. Después de este proceso la muestra es llevada nuevamente a una solución de ácido clorhídrico y es analizada por ICP (Ogala, *et al.*, 2009).

6.3 Pruebas iniciales de adsorción

Para los primeros experimentos se prepararon soluciones independientes de plomo y cromo con una concentración inicial de 25 mg/L, se utilizaron estándares para espectroscopia atómica (marca PE Pure, matriz: 2% HNO₃, concentración: 1000 µg/ml); en matraces Erlenmeyer se mezclaron 50 ml de solución con 1 g de cada material granulado con un tamaño de partícula de 0.177 mm, correspondiente a la malla 80, estas pruebas se hicieron por triplicado. El tiempo total de contacto fue de 24 horas, se mantuvieron en agitación constante (115 rpm) por dos horas, posteriormente, se tomó una muestra de 2 ml y una segunda muestra transcurridas las 24 horas; estas muestras se analizaron por absorción atómica en un equipo marca *Varian* modelo 8860, con flama aire/acetileno, a una longitud de onda de 357.9 nm para Cr y 217 nm para plomo. Para la curva de calibración se utilizaron 8 estándares con concentraciones de 0 a 10 mg/L, las muestras fueron diluidas con un factor de 2/10 utilizando agua destilada.

6.4 Diseño experimental

Con base en la caracterización realizada para los tres materiales geológicos seleccionados y considerando las pruebas de adsorción de los mismos, se decidió continuar la fase experimental únicamente con el material proveniente de la cantera de Tezoantla, realizando para ello nuevas pruebas de adsorción con base en un diseño experimental. Para éste se utilizó un arreglo ortogonal L₉(3⁴), diseño que permite estudiar cuatro factores a tres niveles en nueve pruebas (Romero &

Zúnica, 2005) como se muestra en la tabla 7. Dichas pruebas se realizaron por triplicado y bajo las mismas condiciones para soluciones independientes de plomo y cromo, las cuatro variables controladas durante el proceso, así como los niveles en los que se manejó cada una se observan en la tabla 8.

En casos como este, donde se tienen dos o más factores que influyen, se realizan los experimentos para todas las combinaciones de los factores estudiados seguidos del análisis de la varianza (ANOVA), con esto se puede deducir si cada uno de los factores o una interacción entre ellos tienen influencia significativa en el resultado (Massart, *et al.*, 1997).

Tabla 7. Matriz del diseño experimental.

Experimento	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	3
3	1	3	3	2
4	2	1	2	3
5	2	2	3	2
6	2	3	1	1
7	3	1	3	1
8	3	2	1	2
9	3	3	2	3

Tabla 8. Variables de control y niveles del arreglo ortogonal.

Variable/Nivel	1	2	3
A Concentración (mg/L)	10	20	30
B Tiempo (min)	10	20	30
C pH	4 ± 0.2	6.3 ± 0.2	8.3 ± 0.2
D Velocidad de Agitación (rpm)	80	115	180

6.4.1 Pruebas de adsorción en *batch*

Bajo las condiciones establecidas en la matriz del diseño experimental, se prepararon nueve soluciones de plomo y nueve de cromo, cada una de 25 ml y se mezclaron en matraces *Erlenmeyer* con 0.5 g de la toba natural tamizada (malla 100) extraída de la cantera. Al finalizar cada prueba se tomó una alícuota de 20 ml que fue acidificada con HNO_3 al 2% para su posterior análisis por la técnica espectroscópica de ICP (Plasma de Acoplamiento Inductivo) en un equipo marca *Perkin Elmer*, modelo *Optima 8300*, con la finalidad de conocer la concentración del metal remanente en solución y posteriormente, con estos resultados hacer el análisis de la varianza (ANOVA) para encontrar las condiciones óptimas de adsorción en cada elemento. Como resultado de este análisis estadístico realizado mediante el software *Analysis of variance using Taguchi Methods* ANTM 003071, versión 2.5, se obtuvo una combinación de variables que minimiza la concentración del metal en solución y con ello se incrementa el porcentaje de retención de éste en el material geológico. Dicha combinación no se encuentra en los nueve experimentos considerados originalmente, por lo que fue necesario realizar un nuevo experimento con las condiciones calculadas para confirmar el resultado.

Dado que en este material se encuentra de forma natural la zeolita tipo mordenita, mineral que tiene las propiedades de intercambio catiónico deseables, se decidió implementar un método de separación selectiva que permitiera concentrarla y posteriormente probarla bajo las condiciones óptimas antes determinadas; esto con la finalidad de incrementar el porcentaje de retención obtenido para ambos metales.

6.5 Separación de la fase zeolítica

6.5.1 Agregados orientados

Con base en la identificación mineral realizada por difracción de rayos X se confirmó en el material de la cantera de Tezoantla la presencia de la zeolita del tipo mordenita. Con la finalidad de encontrar un método que permitiera la concentración y posterior recuperación de dicha zeolita, se realizaron pruebas preliminares implementando la técnica de agregados orientados (comúnmente aplicada a minerales arcillosos) que consiste en la preparación de una suspensión en agua destilada donde se dejan sedimentar las partículas sobre un soporte plano, permitiendo evaporar el agua hasta total sequedad. La disposición paralela de las partículas origina una capa delgada de muestra cuyo objetivo es intensificar las reflexiones de los minerales laminares para la DRX (Justo & Morillo, 1999).

Bajo este principio se preparó en una columna de vidrio una suspensión con la toba de Tezoantla que primero se agitó manualmente y después se dejó en reposo por espacio de 15 minutos (Figura 16). Posteriormente se recuperaron los minerales menos densos, entre ellos la mordenita de la parte superior de la suspensión y se dejaron sedimentar las partículas en una base de vidrio hasta evaporar el agua a temperatura ambiente (Figura 17). Este proceso se repitió diez veces, incrementando en cada una 15 minutos al tiempo de reposo y con ello lograr un espesor suficiente de láminas de agregados orientados óptimo para el análisis por DRX.

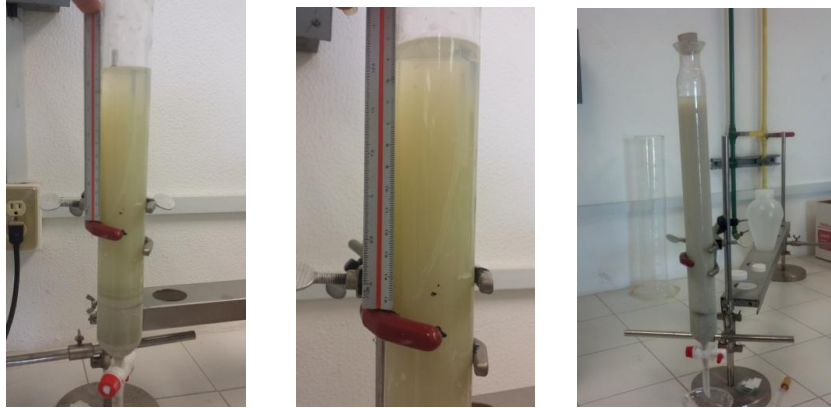


Figura 16. Suspensión en reposo preparada con la toba de Tezoantla.

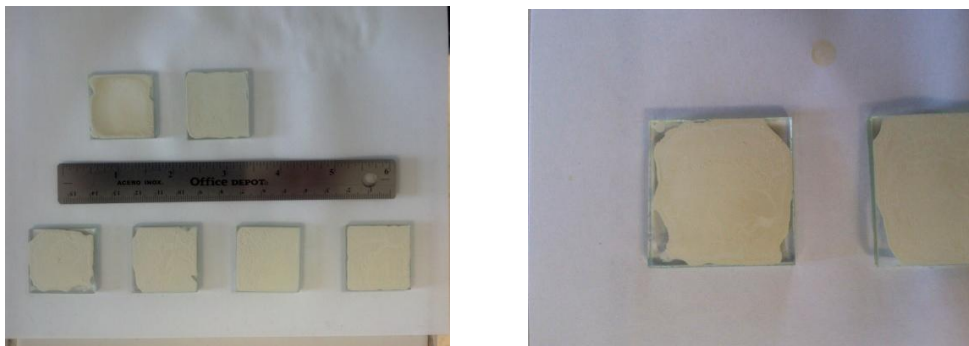


Figura 17. Soportes planos para evaporación de agua en agregados orientados.

6.5.2 Recuperación de mordenita

Para recuperar la mordenita se preparó una suspensión con agua destilada en una probeta de dos litros donde se colocaron inicialmente 100 g de la roca extraída de la cantera de Tezoantla, con un tamaño de partícula menor a 0.149 mm que en el proceso de tamizado corresponde a la malla 100. La suspensión se mantuvo en agitación constante durante 15 minutos a una velocidad de 1100 rpm utilizando un agitador de hélice marca IKA, modelo RW20 digital, posteriormente esta suspensión se dejó en reposo por espacio de 30 minutos para la sedimentación de las partículas (Figura 18).

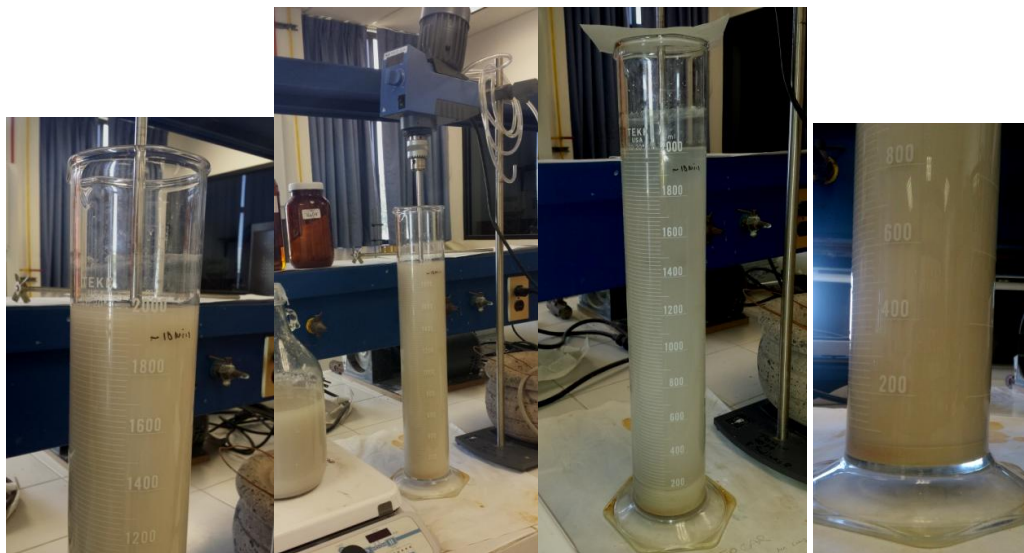


Figura 18. Suspensión en agua destilada de la toba de Tezoantla.

Transcurrido este tiempo se tomaron 400 ml de la parte superior de la suspensión que fueron colocados en charolas planas donde se evaporó completamente el agua (Figura 19). Este procedimiento se repitió hasta obtener una cantidad suficiente de zeolita para realizar nuevos experimentos en *batch* y tener una muestra de la misma que fue analizada por DRX para determinar las fases minerales presentes y por MEB para observar el cambio en la morfología del material.



Figura 19. Evaporación de agua para la recuperación de mordenita.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Descripción de muestras

7.1.1 Descripción megascópica de la muestra Calderones

Material geológico de color verdoso claro en parte blanquecino, opaco, compacto de aspecto pulverulento, constituido por partículas de grano fino equigranulares y que a simple vista no observan arreglo geométrico o preferencial. Exhibe microcristales opacos a semi-translúcidos que corresponden con cuarzo y feldespatos alterados en matriz criptocristalina de caolinita y clorita principalmente (Figura 20).

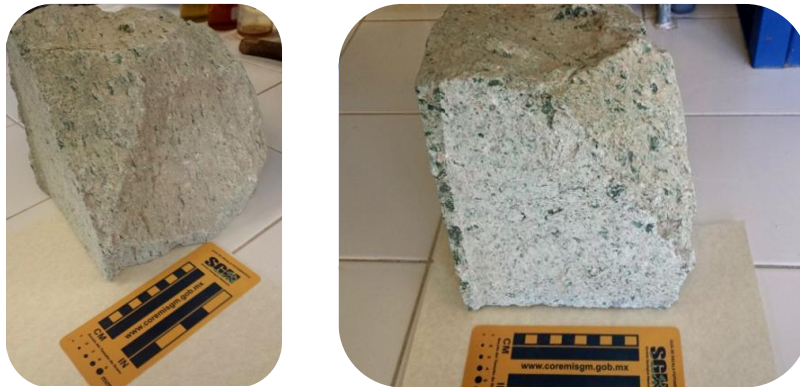


Figura 20. Muestra Calderones.

7.1.2 Descripción megascópica de la muestra Dolores

Roca ígnea extrusiva (toba piroclástica de caída) de color rosado – rojizo, en parte blanquecina que presenta alteración caolinítica avanzada. Tiene aspecto granular, terroso, que a simple vista muestra cristales de cuarzo, feldespatos alterados, depósitos intergranulares de hematita e incipiente clorita (Figura 21).



Figura 21. Muestra Dolores

7.1.3 Descripción megascópica de la muestra Tezoantla

Roca ígnea extrusiva piroclástica de caída (*ash-fall*) de aspecto terroso, granular fino, ligeramente laminar, compacta, de color blanco lechoso a verdoso opaco, que a simple vista exhibe cristales subhedrales de cuarzo y feldespatos, algunos minerales ferromagnesianos y óxidos de hierro espaciados de color oscuro a verdoso inferiores a 1 mm que posiblemente fueron depositados en medio acuoso (Figura 22).

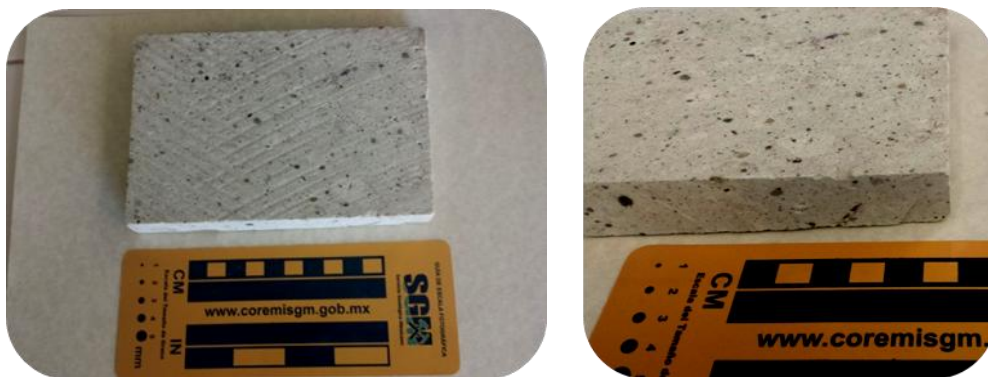


Figura 22. Muestra Tezoantla.

7.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales geológicos

7.2.1 Difracción de rayos X

7.2.1.1 Muestra Calderones

En esta muestra se identificaron cuatro especies minerales principales: cuarzo (SiO_2), albita [$\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$], diópsido [$\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Si, Al})$] y moscovita [$(\text{Ba, K})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}$]. El difractograma para este material se observa en la figura 23.

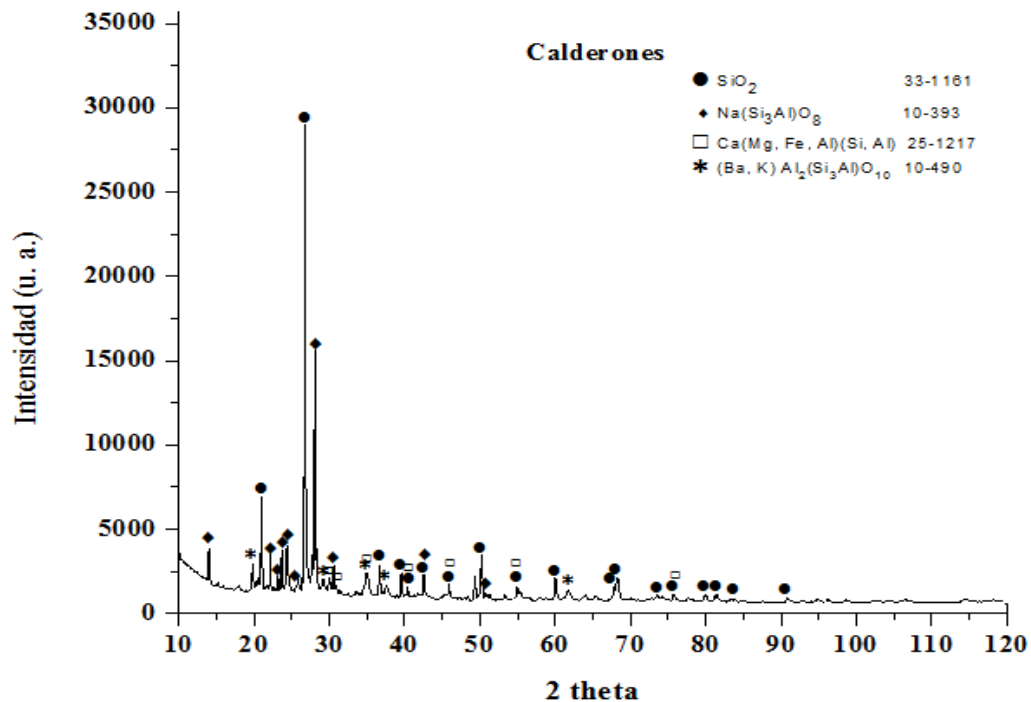


Figura 23. Difractograma de rayos X de la muestra Calderones.

7.2.1.2 Muestra Dolores

En la muestra analizada para este material se identificaron tres especies minerales principales, como se observa el difractograma de la figura 24, estas especies son: caolinita $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, cristobalita (SiO_2) que es un polimorfo del cuarzo, la fase cúbica de alta temperatura y diópsido $[CaMg(SiO_3)_2]$.

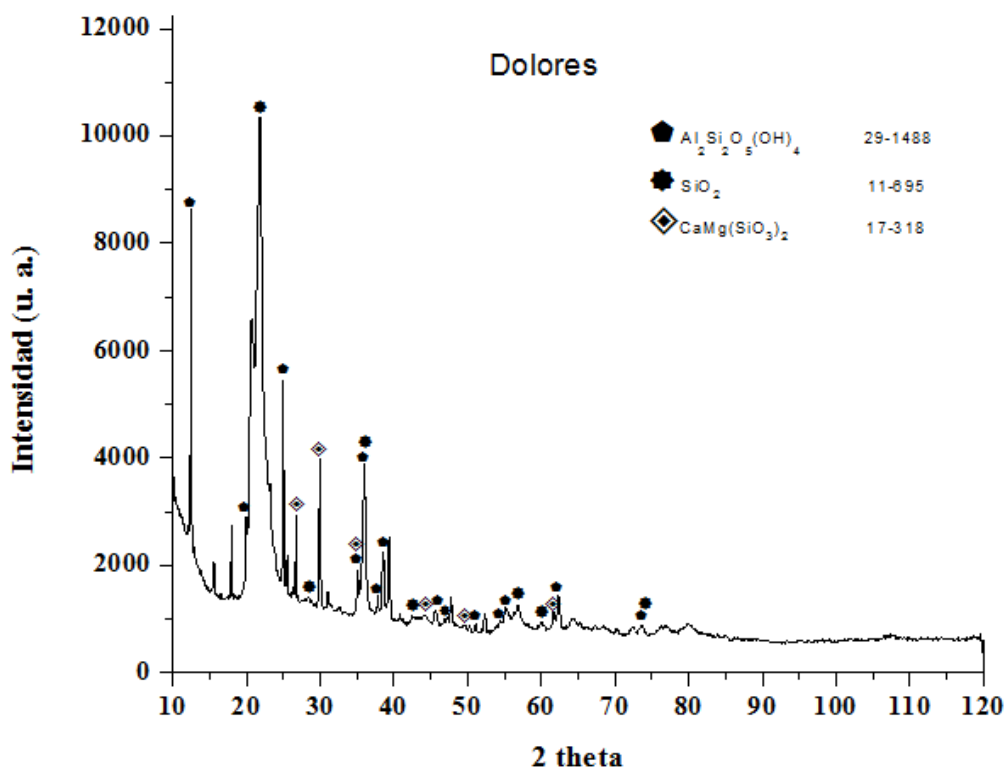


Figura 24. Difractograma de rayos X de la muestra Dolores.

7.2.1.3 Muestra Tezoantla

Del material proveniente de la cantera de Tezoantla, se encontraron en la muestra analizada dos especies principales: cuarzo (SiO_2) al igual que en las dos rocas anteriores y mordenita $[(Na_2CaK_2)Al_2Si_{10}O_{24}]$, como se observa en el

difractograma de la figura 25. Este análisis semi-cuantitativo también permitió estimar mediante el método RIR (Chipera & Bish, 1995) con un error de 5%, el porcentaje de abundancia de mordenita en la muestra, que se establece en 26.5%. Ésta es una especie de zeolita alta en sílice cuyo contenido de Si y Al en el armazón estructural así como los cationes contenidos dentro de sus cavidades son moderadamente variables; por otra parte, la composición de los cationes fuera del armazón es predominante en Na (Figura 26). Con respecto a su formación, la mordenita es una alteración común, producto de sedimentos piroclásticos y rocas sedimentarias así como flujos de lava (Commission on natural zeolites, 2005).

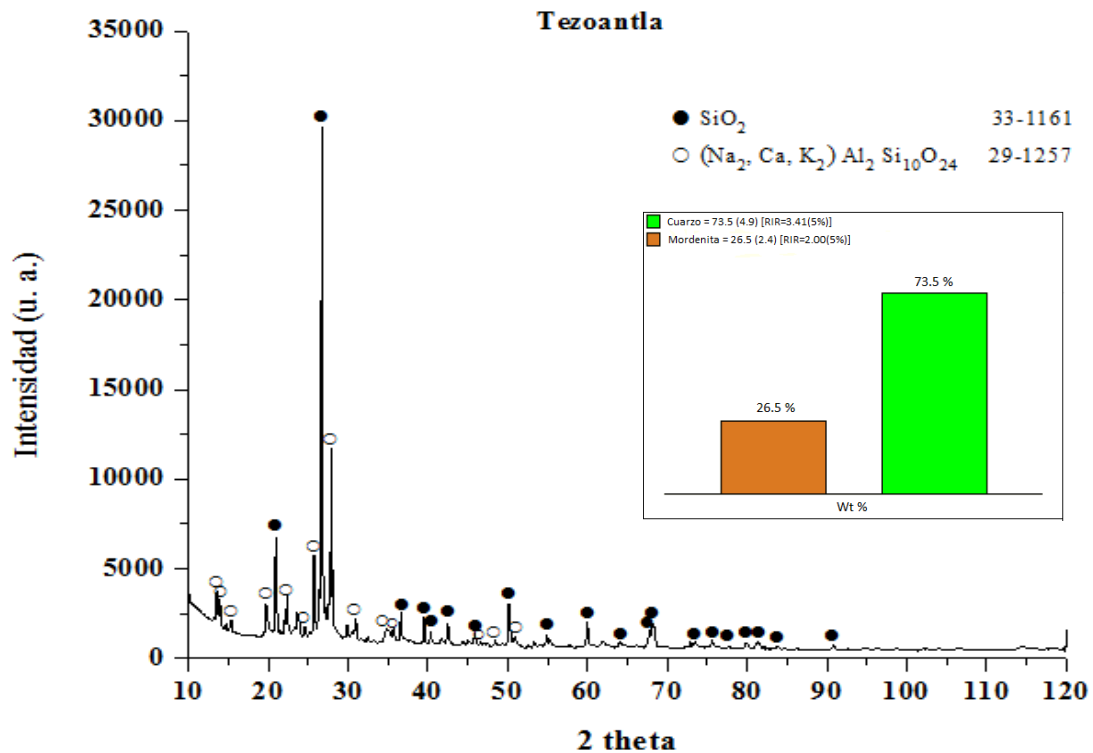


Figura 25. Difractograma de rayos X de la muestra Tezoantla.

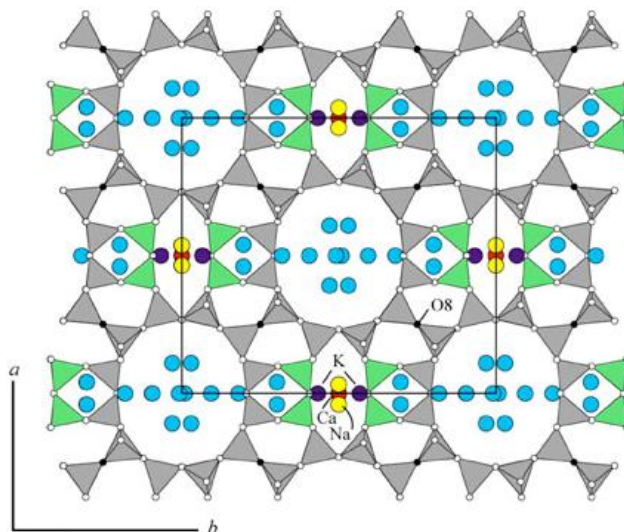


Figura 26. Proyección de la estructura de mordenita. La distribución Si, Al en los sitios del tetraedro es en gran medida desordenada, el Al es concentrado en el tetraedro T3 (verde). La mayoría de los cationes fuera del armazón se encuentran en los canales del anillo de 8 miembros. Los círculos azules representan moléculas de H₂O (Commission on natural zeolites, 2005).

7.2.2 Microscopia electrónica de barrido

7.2.2.1 Muestra Calderones

Descripción microscópica. Las fotomicrografías electrónicas (MEB) que se observan en la figura 27 muestran una estructura microcristalina compacta con tendencia equigranular cuyos cristales subhedrales a anhedrales y de hábito tabular - planar a hojoso, tienen un rango de tamaños de partícula entre 1 y 12 μm . Los microcristales forman agregados y cúmulos con espacios intersticiales de forma irregular que posiblemente se deben a la forma en que se depositaron, cristalizaron, disolvieron y recrystalizaron.

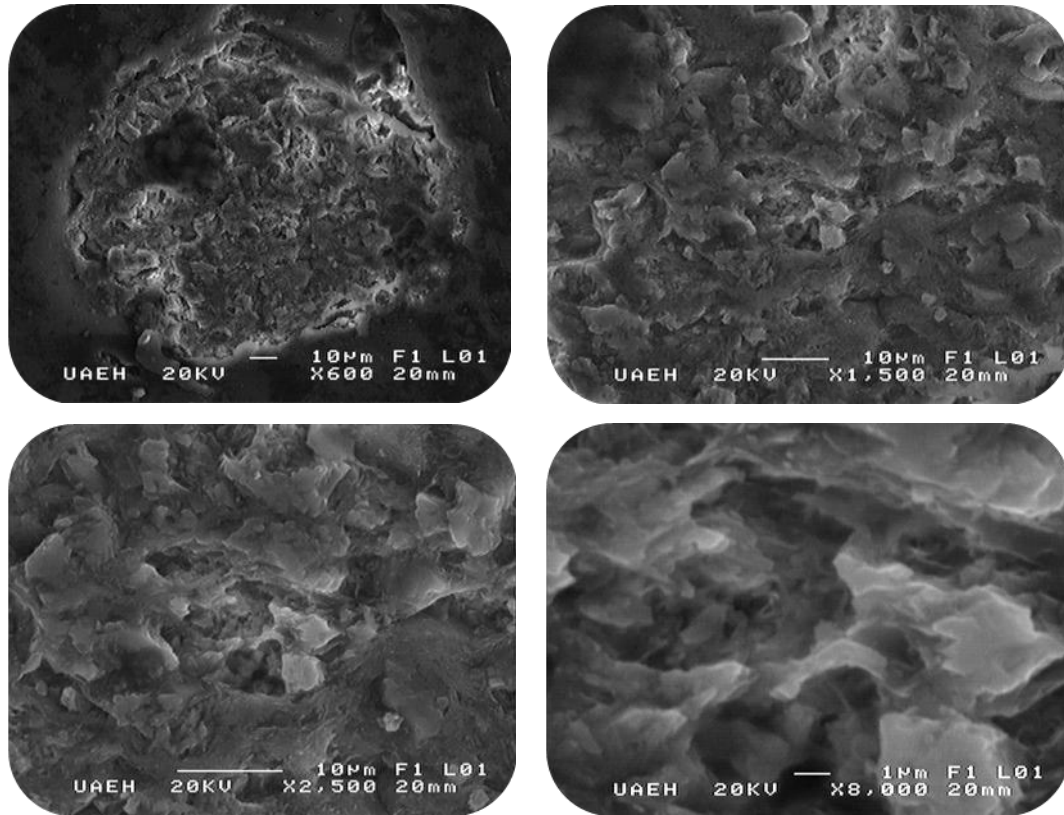


Figura 27. Fotomicrografías electrónicas de la muestra Calderones: 600, 1500, 2500 y 8000 magnificaciones.

7.2.2.2 Muestra Dolores

Descripción microscópica: Las fotomicrografías electrónicas obtenidas en el MEB para la muestra Dolores (Figura 28), muestran un mosaico holocristalino, porfídico, inequigranular de minerales tabulares, laminares y prismáticos con tendencia subhedral a euhedral de 1 a 60 μm , sin arreglo geométrico o lineamiento específico.

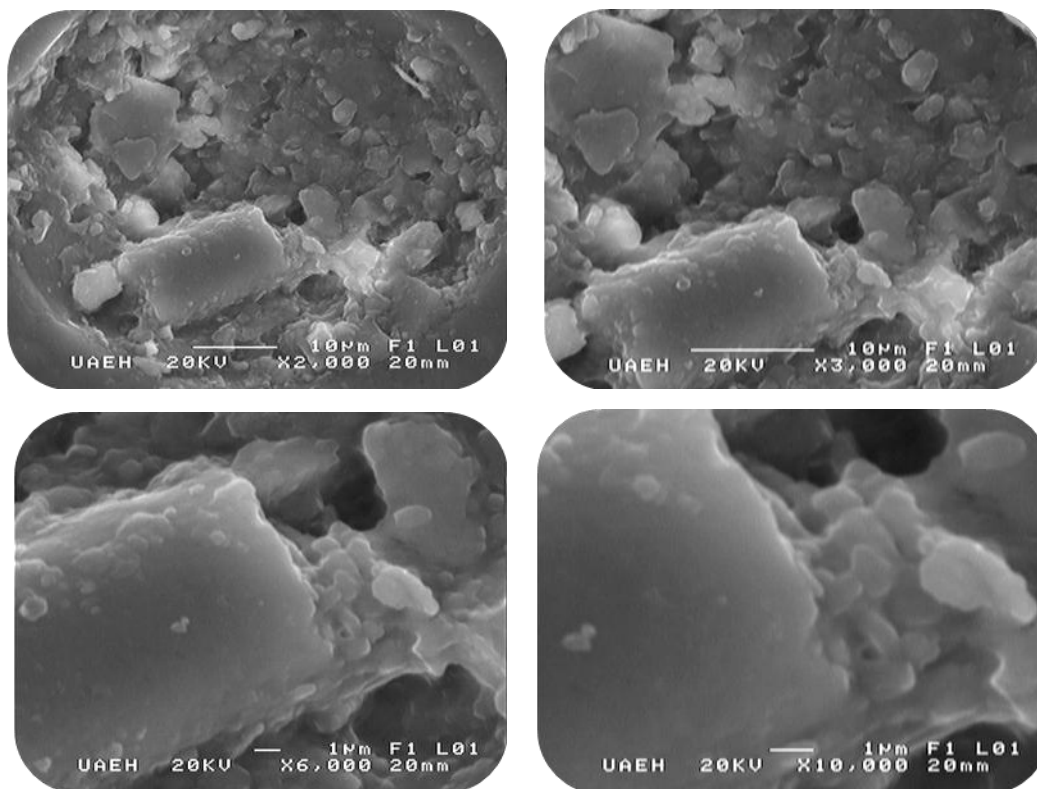


Figura 28. Fotomicrografías electrónicas de la muestra Dolores: 2000, 3000, 6000 y 10000 magnificaciones.

7.2.2.3 Muestra Tezoantla

Descripción microscópica: La imagen electrónica (Figura 29) revela masas compactas irregulares a botroidales de cristales esqueléticos subhedrales a anhedrales de morfología hojosa y globular con tamaño de partícula muy variable (0.5 a 50 μm) que aparentemente no tienen disposición geométrica.

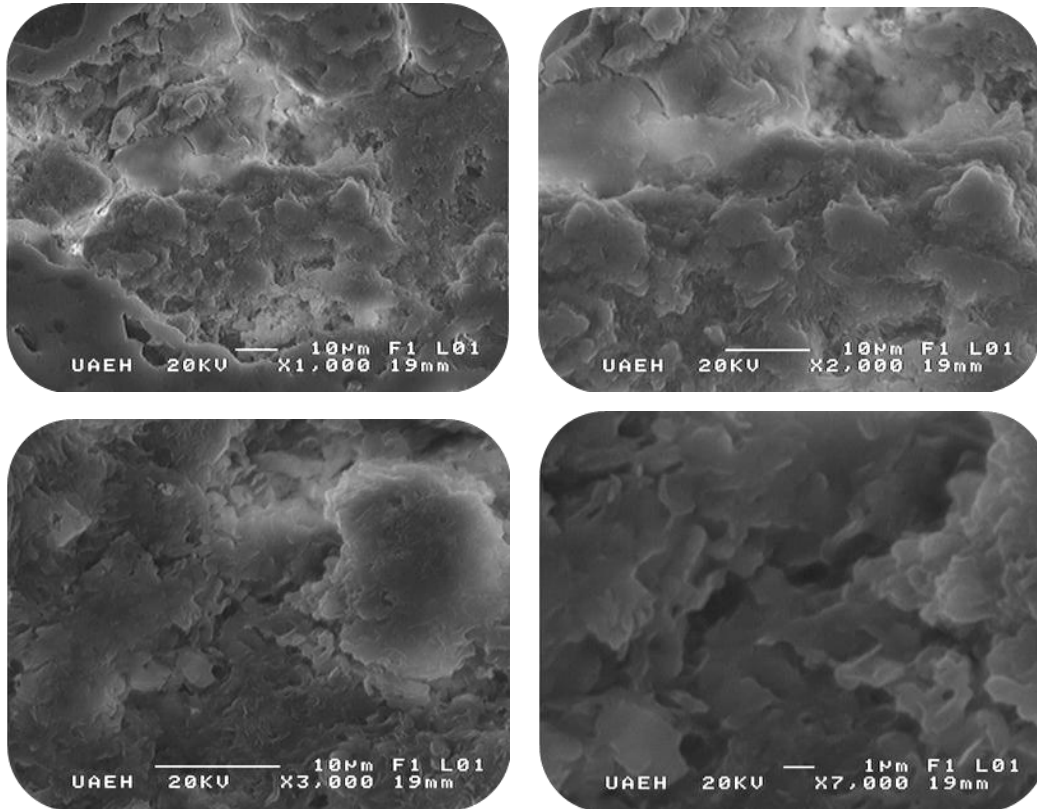


Figura 29. Fotomicrografías electrónicas de la muestra Tezoantla: 1000, 2000, 3000 y 7000 magnificaciones.

7.2.3 Composición y clasificación química

El análisis químico de elementos mayores y traza en las muestras de cada material permitió establecer su composición química como se muestra en la tabla 9, en la cual se presenta una lista con los porcentajes de abundancia de los principales óxidos presentes en las muestras, determinados todos mediante la técnica FUS-ICP. El límite de detección para los óxidos es de 0.01 ppm (mg/kg), a excepción del dióxido de titanio (TiO_2) que es de 0.005 ppm.

Como se puede observar, el óxido con mayor abundancia (superior al 70%) para los tres materiales geológicos es el SiO_2 , mismo que se había identificado previamente, el Al_2O_3 se encuentra entre 10 y 15%.

Tabla 9. Composición química en óxidos mayoritarios para las muestras Calderones, Dolores y Tezoantla.

Compuesto	Calderones (%)	Dolores (%)	Tezoantla (%)
SiO ₂	70.71	73.9	70.81
Al ₂ O ₃	14.96	13.06	11.88
Fe ₂ O ₃ (T)	3.04	1.75	1.29
MnO	0.11	<0.01	0.03
MgO	0.34	0.02	0.14
CaO	0.34	0.23	1.48
Na ₂ O	3.12	0.04	2.72
K ₂ O	4.08	0.80	2.01
TiO ₂	0.213	0.106	0.115
P ₂ O ₅	0.03	0.06	<0.01
LOI	2.77	9.28	8.66
Total	99.71	99.25	99.25

* LOI - Loss on ignition (Pérdida por calcinación).

Con base en los porcentajes determinados se realizó la clasificación química de las rocas que sirvió también para establecer su nomenclatura de acuerdo al diagrama TAS (Álcali-Sílice Total) (Le Maitre, *et al.*, 1989), graficando el porcentaje de SiO₂ contra la suma de los porcentajes de Na₂O y K₂O, como se ilustra en la figura 30.

Las rocas ígneas volcánicas pueden ser holocristalinas, compuestas 100% de cristales, holohialinas, constituidas 100% vidrio o hipohialinas, que son una mezcla de cristales y vidrio. Dentro de ellas se distinguen dos grandes grupos: ácidas y básicas, esta clasificación se basa en el porcentaje de sílice que contengan, a mayor porcentaje mayor acidez y viceversa. Las rocas ácidas están constituidas por minerales claros (cuarzo, feldespatos) que en el caso de ser una roca no holohialina suelen presentarse como fenocristales, los tipos más comunes son las riolitas y dacitas cuya coloración puede o no ser clara dependiendo de la matriz. Las rocas básicas están constituidas por minerales oscuros máficos (olivino, piroxenos, anfíboles) y plagioclasas cálcicas, la matriz suele ser de color oscuro

debido a la presencia de microcristales de óxidos; los tipos más abundantes son basaltos y andesitas (Granada, 2012).

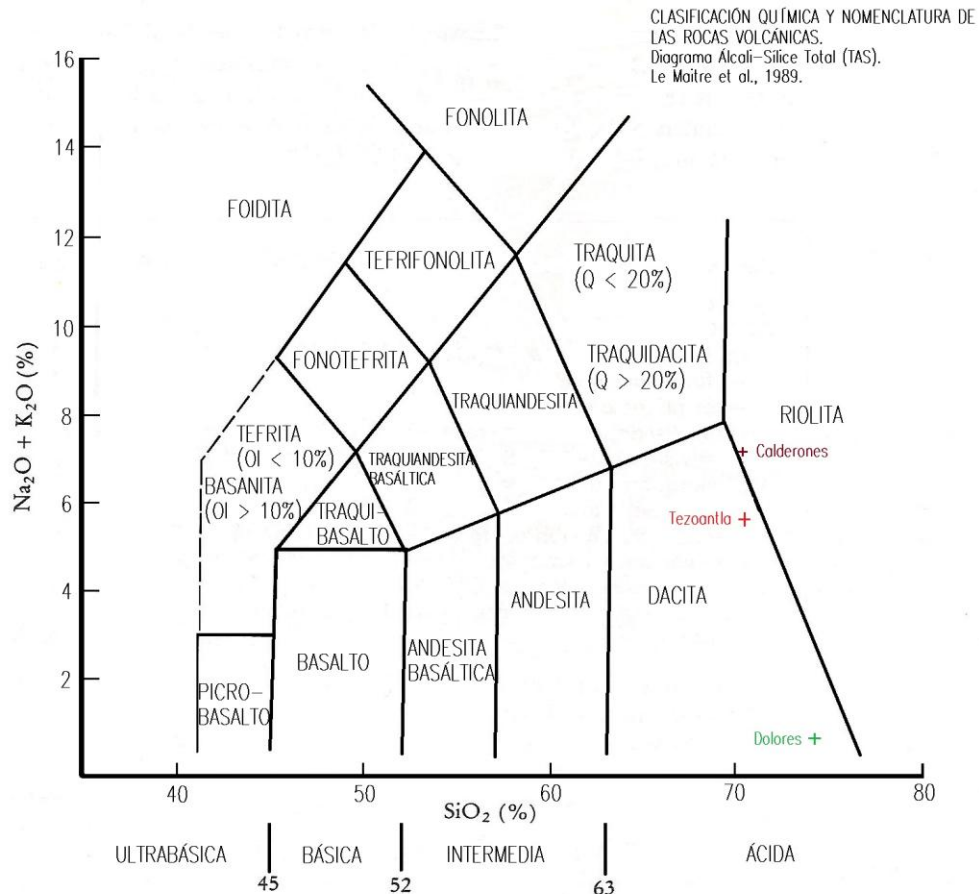


Figura 30. Clasificación química de las rocas volcánicas.

Un grupo importante de rocas volcánicas ácidas son rocas fragmentales (llamadas piroclásticas) formadas a partir del material proyectado violentamente al exterior durante eventos explosivos, que cuando caen a la superficie aleatoriamente conforman las tobas de caída (*ash-fall tuffs*) y si estos fragmentos se orientan en la dirección del flujo piroclástico son denominadas ignimbritas (*ash-flow tuffs*). Este tipo de rocas suelen ser muy porosas y a veces muy permeables, por lo que se presentan más o menos transformadas debido a los procesos volcánicos tardíos que las afectan tales como circulación de gases y agua termal entre otros,

formándose minerales secundarios como las zeolitas (Granada, 2012). De acuerdo con lo anterior, los materiales geológicos obtenidos de Dolores y Tezoantla se clasifican como tobas dacíticas mientras que la roca de Calderones es una ignimbrita riolítica.

En las tablas 10 y 11 se presenta la composición química de elementos para las tres muestras analizadas. Las técnicas espectroscópicas aplicadas así como los límites de detección varían de acuerdo al elemento en cuestión y se especifican en la tabla. Los resultados están expresados en ppm a excepción de oro (Au) e iridio (Ir) que se expresan en ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$) y de azufre (S) que se expresa en porcentaje. Es importante observar que de los tres materiales analizados, la toba proveniente de la cantera de Tezoantla presenta las más bajas concentraciones de Pb y Cr, elementos que se buscan retener en el material adsorbente, por lo que resulta otra característica favorable para el uso de esta toba en el proceso de adsorción, considerando además la presencia de mordenita. Con respecto a los materiales de Calderones y Dolores se observa que tienen concentraciones de Cr superiores a las 10 ppm lo que podría corresponder a una fuente antropogénica dado que este elemento no es común en la corteza continental. Para el caso del Pb, esta concentración rebasa las 100 ppm, lo que sería consistente con un origen natural, dado que este elemento es frecuente en la mineralización típica del Distrito Minero de Guanajuato.

Tabla 10. Composición química de elementos de importancia ambiental para las muestras Calderones, Dolores y Tezoantla.

Elemento	Límite de detección	Calderones	Dolores	Tezoantla
[€] As	2	11	18	2
[¥] Cd	0.5	1.4	<0.5	<0.5
[€] Co	1	6	<1	<1
[€] Cr	1	12	21	<1
[€] Hg	1	<1	<1	<1
[¥] Ni	1	6	3	<1
[¥] Pb	5	137	153	<5

Método de análisis: [€]INAA, [¥]TD-ICP

Tabla 11. Composición química elemental para las muestras Calderones, Dolores y Tezoantla.

Elemento	Límite de detección	Calderones	Dolores	Tezoantla
[€] Au (ppb)	5	<5	<5	7
^{ff} Ag	0.5	1	1.1	<0.5
^{fi} Ba	3	1030	488	742
[£] Be	1	3	<1	2
[¥] Bi	2	<2	<2	<2
[€] Br	1	<1	2	1
[€] Co	1	6	<1	<1
[€] Cs	0.5	22.3	<0.5	3
[¥] Cu	1	64	37	5
[€] Hf	0.5	8.2	5.4	2.6
[€] Ir (ppb)	5	<5	<5	<5
[¥] Mo	2	2	3	<2
[€] Rb	20	200	<20	80
[¥] S%	0.001	0.017	1.18	0.011
[€] Sb	0.2	4.4	5.5	<0.2
[€] Sc	0.1	10	4	2.5
[€] Se	3	<3	<3	<3
[£] Sr	2	143	176	117
[€] Ta	1	<1	<1	<1
[€] Th	0.5	11.3	9.1	9.8
[€] U	0.5	3.5	<0.5	2.5
[£] V	5	19	27	9
[€] W	3	<3	<3	<3
Y	1	31	5	17
[¥] Zn	1	107	28	36
[£] Zr	2	325	182	72
[€] La	0.2	41.6	31.9	35.7
[€] Ce	3	80	40	51
[€] Nd	5	33	14	23
[€] Sm	0.1	6.4	2.7	3.5
[€] Tb	0.5	<0.5	<0.5	<0.5
[€] Yb	0.1	3	0.7	1.6
[€] Lu	0.05	0.16	<0.05	0.08
Masa (g)		1.005	1.009	1.071

[€]INAA, [¥]TD-ICP, [£]FUS-ICP, ^{fi}INAA/TD-ICP, ^{fi}INAA/FUS-ICP.

7.3 Pruebas preliminares de adsorción

En la tabla 12 se presentan los resultados obtenidos de las pruebas preliminares de adsorción, de acuerdo a éstos, la toba de Tezoantla presentó los mejores porcentajes de retención para ambos elementos, siendo para cromo superiores al 60% y para plomo alcanza un porcentaje mayor, sobrepasando incluso el 90%. Por otra parte, en la toba de Dolores la retención es nula para cromo y no llega a un 4% para plomo y en cuanto al material de Calderones la mejor retención se da con este último en un porcentaje superior al 40%, sin embargo, con cromo se alcanza solamente el 20%. También es importante notar que a excepción de Dolores el porcentaje retenido de ambos metales en los otros dos materiales, disminuye después de haber transcurrido 24 horas, esto posiblemente se debe a que el equilibrio se alcanza en un menor tiempo y después de éste ocurre una desorción de los iones que se habían fijado al sólido.

Tabla 12. Retención de Pb y Cr en materiales naturales en pruebas en *batch* por EAA ($C_0=25$ mg/L).

Material	Tiempo (h)	Conc. en solución. Pb (mg/L)	% retenido Pb	Conc. en solución. Cr (mg/L)	% retenido Cr
Calderones	2	9.26 ± 1.10	62.94	19.94 ± 2.20	20.21
	24	13.03 ± 1.70	47.87	21.46 ± 3.70	14.15
Dolores	2	24.61 ± 2.34	1.52	25 ± 2.14	0.00
	24	24.02 ± 1.97	3.90	25 ± 2.78	0.00
Tezoantla	2	1.94 ± 0.19	92.23	7.45 ± 1.22	70.18
	24	2.46 ± 0.65	90.14	9.62 ± 2.39	61.50

Con base en estos resultados y los obtenidos previamente de la caracterización fisicoquímica, se seleccionó únicamente la toba de Tezoantla para continuar con el trabajo experimental, el cual consistió en optimizar las variables que tienen mayor

influencia en el proceso de adsorción, en este caso se seleccionaron pH, concentración inicial, tiempo y velocidad de agitación.

7.4 Diseño experimental

7.4.1 Pruebas de adsorción en *batch*

Con los resultados obtenidos de los experimentos realizados que se muestran en la tabla 13, se puede inferir que el mejor porcentaje de retención para ambos elementos fue obtenido en el experimento 7 con un 97.29% para Cr y un 90.6% para Pb; sin embargo, al calcular los coeficientes de variación de cada una de las pruebas, se observó que estos tienen valores cercanos al 20%, lo que en términos estadísticos representa una precisión tipificada como de *regular*. Los valores inferiores al 14% indican una precisión *aceptable* y los porcentajes por encima del 20% representan estimaciones *poco precisas* (DANE, 2008). Con base en lo anterior, se determina que los mejores porcentajes de retención se obtienen bajo las condiciones del experimento 7, sin tener una precisión aceptable, lo que sí ocurre en los experimentos 1 y 2 con Cr, donde se obtuvieron porcentajes de retención superiores al 90% y para el caso del Pb, los experimentos 1 y 4 sobrepasaron el 80%. Con estos datos se realizó el análisis ANOVA para determinar si estos eran, efectivamente, los niveles óptimos de las variables consideradas en el proceso.

Tabla 13. Resultados del análisis por ICP (concentración de metal remanente en solución).

Experimento	Cr (mg/L)	Cr (%CV)	% retención Cr	Pb (%CV)	Pb (mg/L)	% retención Pb
1	0.85 ± 0.09	10.59	91.51	6.53	1.99 ± 0.13	80.13
2	0.67 ± 0.06	8.96	93.26	24.14	1.45 ± 0.35	85.54
3	1.34 ± 0.30	22.39	86.60	42.62	1.83 ± 0.78	81.71
4	1.43 ± 0.17	11.89	92.83	8.80	2.16 ± 0.19	89.22
5	1.10 ± 0.47	18.02	94.48	18.02	3.33 ± 0.60	83.34
6	1.54 ± 0.17	18.75	92.30	18.75	2.24 ± 0.42	88.80
7	0.81 ± 0.19	23.46	97.29	19.86	2.82 ± 0.56	90.60
8	4.76 ± 1.18	14.29	84.14	14.29	4.34 ± 0.62	85.54
9	4.39 ± 0.86	36.45	85.38	36.45	2.99 ± 1.09	90.04

Al procesar los datos para este análisis se consideró que el mejor resultado se obtenía con aquella combinación que minimizara la concentración de metal remanente en solución, lo que significaría un mayor porcentaje de retención en el sólido. Los resultados obtenidos se ilustran gráficamente en la figura 31, dando para el cromo la combinación A3B3C1D3 y para el Pb la combinación A3B2C1D1.

Estas combinaciones se diferencian entre sí en términos de los valores de tiempo y velocidad de agitación, coincidiendo por el contrario en los niveles de concentración inicial y pH, siendo esta primera la variable que más influencia tiene en el proceso, de acuerdo al análisis ANOVA. Si consideramos el tamaño de los iones de Cr³⁺ y Pb²⁺ éste último es casi dos veces mayor, característica que podría atribuirle una menor movilidad a través de los canales en la estructura de la mordenita, requiriendo a su vez de un menor tiempo de contacto y velocidad de agitación más baja para alcanzar un alto porcentaje de adsorción. Por otro lado, en términos de pH el óptimo resultante para ambos metales se da en el nivel más bajo (4 ± 0.2), lo cual está en correspondencia con lo señalado por otros autores con relación a que un pH bajo permite una mayor movilidad de las especies iónicas (Mⁿ⁺) favoreciendo con ello los mecanismos de adsorción (Soto, 2006). En

iones metálicos como el Cr^{3+} y el Pb^{2+} se tiene una marcada influencia del pH ya que el cromo trivalente puede oxidarse a su forma hexavalente, que es la más tóxica, a un pH entre 5.5 y 6 mientras que el plomo divalente comienza a formar hidróxidos que pueden precipitar o sedimentar resultando desfavorable para el proceso de adsorción (Sánchez, *et al.*, 2004; Cuizano, *et al.*, 2010).

Es importante señalar también que ninguna de las combinaciones óptimas resultantes fue considerada inicialmente en la matriz de diseño, por lo que fue necesario realizar experimentos confirmatorios para verificar el resultado obtenido y estos se llevaron a cabo tanto en la toba natural como en la zeolita recuperada.

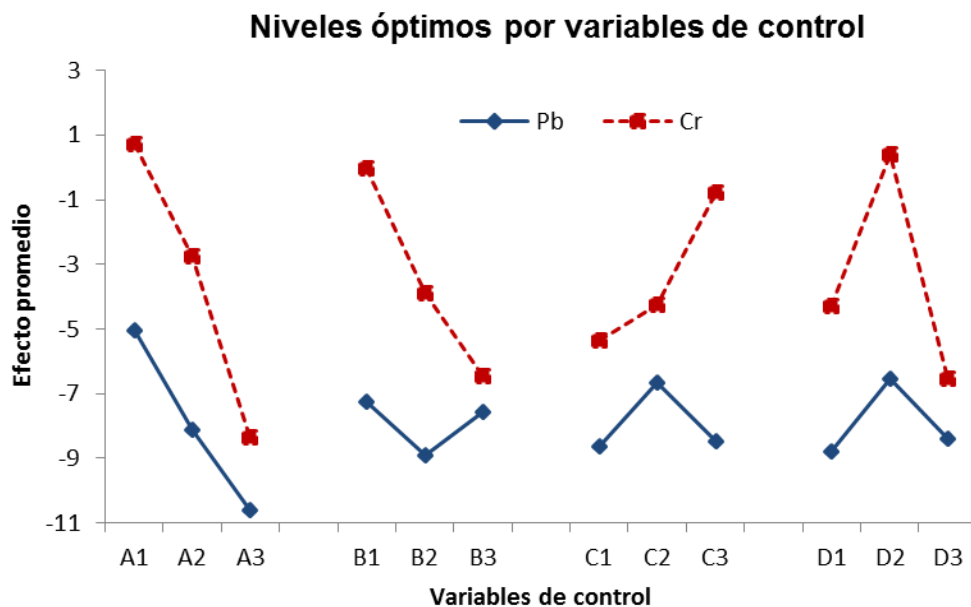


Figura 31. Niveles óptimos para las variables de control en la retención de Pb y Cr.

Debido a que ninguna de las combinaciones resultantes se consideró en los nueve experimentos iniciales, se realizaron los experimentos confirmatorios bajo las condiciones óptimas determinadas. En estas pruebas se utilizó la toba natural, pero también, buscando incrementar aún más el porcentaje de retención obtenido, se probó la mordenita concentrada extraída de la toba.

7.5 Concentración de mordenita

7.5.1 Agregados orientados

Las muestras tomadas en cada experimento para los diferentes tiempos de sedimentación fueron analizadas por DRX. Como se puede observar en la figura 32, se lograron intensificar las señales características de la mordenita y se minimizó la principal señal de cuarzo, lo cual indica que se encuentra en una proporción mucho más baja en la muestra. Se observa también una señal correspondiente a montmorillonita que no se distinguía en la muestra original debido a su bajo porcentaje de abundancia pero con la técnica de agregados orientados fue posible diferenciarla.

Mediante este análisis también fue posible establecer el tiempo mínimo de sedimentación necesario para lograr una buena separación de fases minerales y aun y cuando desde los 15 minutos es posible observar esta separación, se tomaron 30 minutos para tener una mayor certeza. Con base en estos resultados, se adaptó el procedimiento seguido en la preparación de agregados orientados para concentrar y recuperar una mayor cantidad de mordenita, misma que se utilizó en la realización de las pruebas *batch* con las condiciones óptimas previamente determinadas.

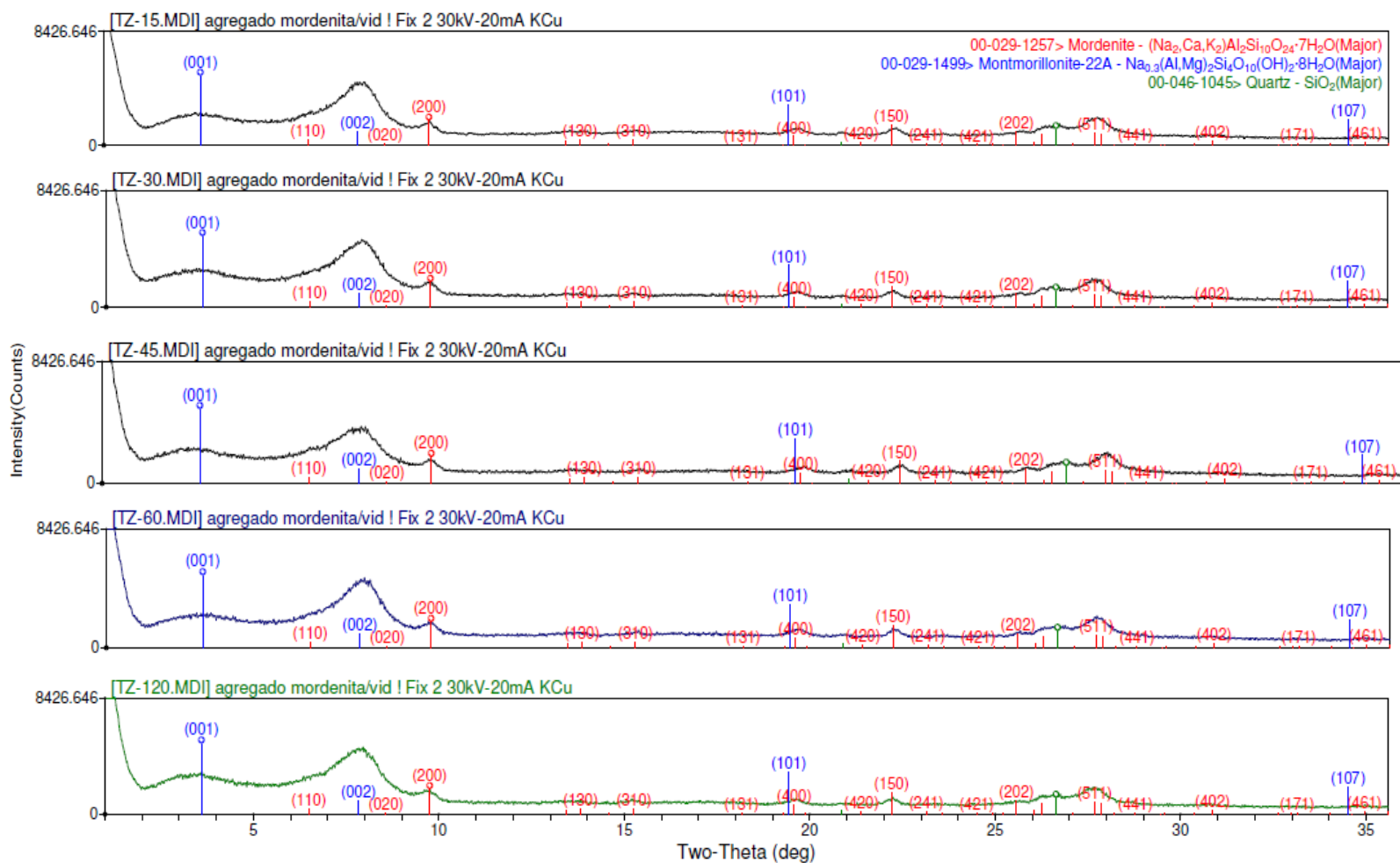


Figura 32. Difractograma de rayos X en agregados orientados para 15, 30, 45, 60 y 120 minutos de sedimentación.

7.5.2 Recuperación de mordenita

Mediante el proceso de separación de fases se recuperaron 300 g de mordenita, una submuestra de ésta fue analizada por DRX resultando el difractograma que se ilustra en la figura 33, donde se corroboró la presencia de mordenita y una señal característica de la esmectita tipo montmorillonita; así también fue posible observar que a diferencia de la toba natural, las señales correspondientes al cuarzo (SiO_2), no desaparecen en su totalidad pero si se reducen considerablemente, lo cual indica que se logró disminuir su concentración en la toba aumentando a su vez la de mordenita.

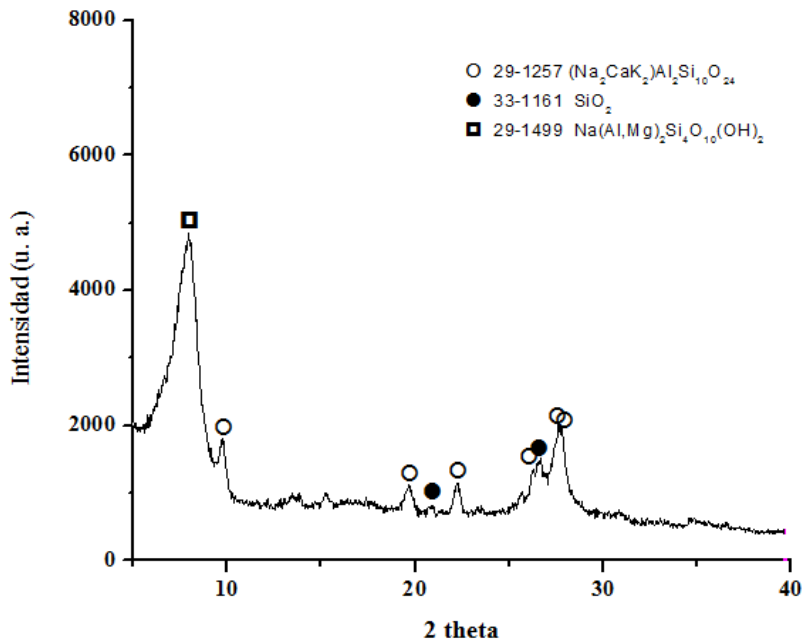


Figura 33. Difractograma de rayos X de la fase mineral rica en mordenita.

En las fotomicrografías electrónicas obtenidas mediante MEB que se muestran en la figura 34, se observan cristales subhedrales a anhedrales de hábito planar con tamaño de partícula de 0.5 a 20 μm aproximadamente, que exhiben formas rectangulares y esqueléticas aunque algunos cristales con tendencia idiomórfica se encuentran fragmentados. A diferencia de la toba natural, se

observa un tamaño de partícula más uniforme así como una mejor distribución de las mismas.

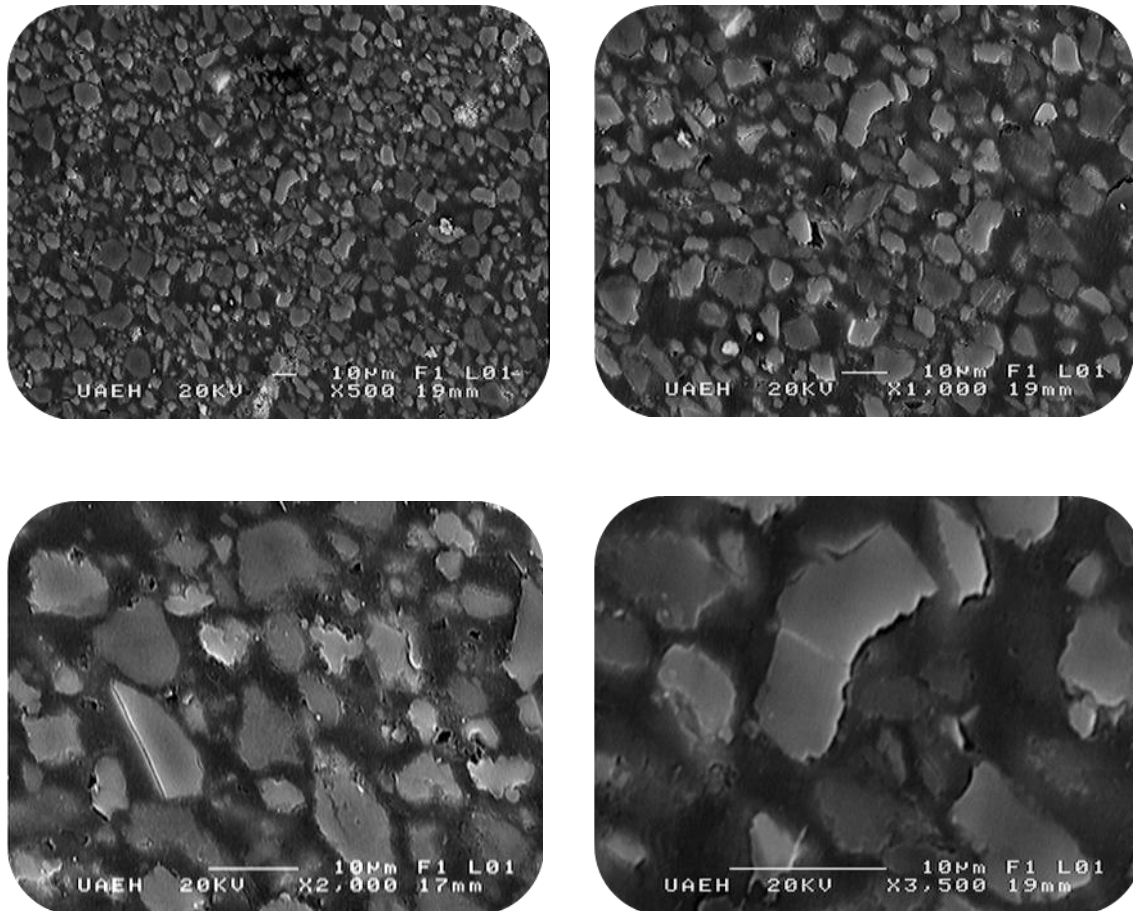


Figura 34. Fotomicrografías electrónicas de la fase mineral rica en mordenita: 500, 1000, 2000 y 3500 magnificaciones.

7.6 Experimentos confirmatorios

Como se mencionó anteriormente, con las condiciones óptimas determinadas se probó la toba extraída de la cantera así como la mordenita obtenida después de realizar el proceso de separación de fases y concentración. Los resultados obtenidos aquí se presentan en la tabla 14.

Tabla 14. Resultados del análisis por ICP para los experimentos confirmatorios.

CROMO			
Concentración remanente al usar toba natural (mg/L)	Porcentaje retenido (%)	Concentración remanente al usar fase concentrada (mg/L)	Porcentaje retenido (%)
0.22 ± 0.12	97.83	0.061 ± 0.009	99.38

PLOMO			
Concentración remanente al usar toba natural (mg/L)	Porcentaje retenido (%)	Concentración remanente al usar fase concentrada (mg/L)	Porcentaje retenido (%)
0.46 ± 0.11	95.44	0.40 ± 0.07	96.01

Con base en los resultados anteriores, se observa que los porcentajes de retención obtenidos en los nueve experimentos del diseño inicial se incrementaron de forma incipiente al trabajar con los niveles óptimos determinados mediante el análisis de la varianza, alcanzando para Cr un 97.83% y para Pb un 95.44%. Si se comparan estos porcentajes con aquellos obtenidos al trabajar solamente con la mordenita concentrada, se tiene en el mismo sentido un ligero incremento llegando al 99.38% en la retención de Cr y al 96.01% con respecto al Pb. El aumento poco significativo podría deberse a que el contenido de mordenita en la roca es tan elevado (~25%) que se considera una mena de este mineral, por lo cual resulta factible la implementación de un proceso de retención para ambos metales donde se trabaje directamente con esta roca, lo que representa también una considerable ventaja económica.

8. CONCLUSIONES

- Se tomaron dos muestras de roca representativas en las localidades de Calderones, Dolores y Tezoantla, correspondientes a las Formaciones geológicas Calderones, La Bufa y Tezoantla, respectivamente.
- La muestra Calderones está conformada por cuarzo, albita, diópsido y moscovita como principales minerales. En la muestra Dolores se identificaron caolinita, cristobalita y diópsido; por último, en la muestra Tezoantla se observaron dos especies mayoritarias, cuarzo y mordenita.
- Petrológicamente se clasificaron las rocas de Dolores y Tezoantla como **tobas dacíticas** y la roca de Calderones correspondió con una **ignimbrita riolítica**.
- El porcentaje de retención para Pb y Cr en los materiales decrece de la siguiente manera: Tezoantla>Calderones>Dolores.
- La separación de fases minerales permitió concentrar la mordenita en un porcentaje superior al 90%; asimismo, se identificó la presencia de la esmectita montmorillonita.
- Las condiciones óptimas de retención para cromo fueron: concentración inicial de 30 mg/L, 30 minutos de contacto, pH 4 ± 0.2 y velocidad de agitación de 180 rpm. Para plomo estas condiciones fueron: concentración inicial de 30 mg/L, 20 minutos de contacto, pH 4 ± 0.2 y 80 rpm como velocidad de agitación.
- Aún cuando el porcentaje de retención tuvo un aumento en la mordenita recuperada con respecto al obtenido en la toba, este incremento no fue

significativo, por lo que resulta factible trabajar directamente con esta roca volcánica en un proceso de remoción que involucre ambos metales.

9. PERSPECTIVAS

- En una siguiente fase de la investigación se recomienda hacer pruebas en columna con la toba de Tezoantla bajo un régimen de flujo continuo para evaluar el tiempo de vida útil del material.
- Asimismo, en un sistema abierto se deben considerar variables como el flujo y tamaño de partícula, el diámetro y altura de la columna que condicionan el tiempo de residencia del agua.
- Considerando los resultados de la optimización realizada, podría probarse una mayor concentración de los metales en solución, tanto de forma independiente como una mezcla de ambos, para evaluar si este material tiene una mayor capacidad de retención.
- Es recomendable también realizar un análisis químico al material después de que se lleva a cabo el proceso adsorción, para comparar el cambio en su composición con respecto a la toba natural.
- Por último, se considera probar el material con muestras de agua natural o residual que esté contaminada con éstos y otros metales pesados para evaluar su comportamiento en presencia de otros iones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbas, A. D., 2012. Influence of Operating Conditions on Adsorption of Lead (II) Ions From Contaminated Water Using Different Adsorbents. *Engineering & Technology Journal*, 30(6), pp. 991-1000.

AGUA, C. D., 2000. *El ciclo del agua*. [En línea]

Available at:

http://www.cma.gva.es/areas/educacion/educacion_ambiental/educ/publicaciones/ciclo_del_agua/cicag/3/3_1_1/index.html

[Último acceso: 29 abril 2014].

Agua, C. N. d., 2011. *Estadísticas del agua en México*. Edición 2011 ed. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Albert, L. A., 2004. Cromo. En: *Toxicología ambiental*. México: Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

Arauzo, M. y otros, 2003. Contaminación por cromo en el agua intersticial, en el agua del cauce y en los sedimentos del río Jarama. *Limnetica*, 22(3), pp. 85-98.

ATSDR, 2001. *Cromo*, Estados Unidos: Agency for toxic substances and disease registry.

Beyazit, N. & Peker, I., 2003. Removal of lead and zinc ions from aqueous solution using Amasya zeolites from Turkey. *Int. J. Environment and Pollution*, pp. 160-170.

Bhagyashree, S. & Raut, S. J., 2012. Removal of heavy metal Ni (II) and Cr (VI) from aqueous solution by scolecite natural zeolite. *Int. J. Chem. Sci*, 10(2), pp. 1133-1148.

Bhatia, S., 1990. *Zeolite catalysis: principles and applications*. Florida: CRC Press.

Bhattacharyya, K. G. & Gupta, S. S., 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, pp. 114-131.

Borai, E., Harjulab, R., malinen, L. & Paajanenb, A., 2009. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. *Journal of hazardous materials*, Volumen 172, pp. 416-422.

Borsatto, F. & Inglezakis, V. J., 2012. Natural zeolite markets and strategic considerations. En: V. J. Inglezakis & A. A. Zorpas, edits. *Handbook of natural zeolites*. s.l.:Bentham e books, pp. 11-27.

Carabias, J. & Landa, R., 2013. *Centro Virtual de Información del Agua*. [En línea]

Available at:

http://www.agua.org.mx/h2o/index.php?option=com_content&view=section&id=6&Itemid=300004

[Último acceso: 28 abril 2014].

Castro, G. y otros, 2008. Adsorption properties of natural and Cu(II), Zn(II), Ag(I) exchanged Cuban mordenites. *Microporous and mesoporous materials*, Volumen 108, pp. 325-332.

Ceresuela, J. C., 2013. *Química básica para ingenieros*. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.

Chávez-Carrillo, A. & Morton-Bermea, O., 2003. Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico.. *Ore Geology Reviews*, Volumen 23, pp. 277-297.

Chiban, M., Zerbet, M., Carja, G. & Sinan, F., 2012. Application of low-cost adsorbents for arsenic removal: A review. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 4(5), pp. 91-102.

Chipera, S. J. & Bish, D. L., 1995. Multireflection RIR and intensity normalizations for quantitative analyses: Applications to feldspars and zeolites. *Powder Diffraction*, Volumen 10, pp. 47-55.

Chojnacki, A., Chojnacka, K., Hoffmann, J. & H.Gorecki, 2004. The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale. *Minerals Engineering*, pp. 933-937.

Chutia, P., Kato, S., Kojima, T. & Satokawa, S., 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of hazardous materials*, Volumen 162, pp. 440-447.

Commission on natural zeolites, I., 2005. *iza-online.org*. [En línea]

Available at: <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Mordenite/mordenite.htm>

[Último acceso: 12 Febrero 2014].

CONAGUA, 2005. *Fusda.org*. [En línea]

Available at: <http://www.fusda.org/revista11pdf/Revista11%20-5ELAGUAENMEXICO%20.pdf>

[Último acceso: 22 Febrero 2014].

CONAGUA, 2011. *Comisión Nacional del Agua*. [En línea]

Available at: <http://www.conagua.gob.mx/Contenido.aspx?n1=3&n2=60&n3=87&n4=34>

[Último acceso: 22 abril 2014].

Covarrubias, C. y otros, 2006. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. *Microporous and mesoporous materials*, pp. 220-231.

Cox, P., 1995. *The elements on earth*. Primera ed. Estados Unidos: Oxford University Press.

Cuizano, N. A. y otros, 2010. Relevancia del pH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 76(2), pp. 23-30.

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. & Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium VI/ in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in environmental research*, Volumen 6, pp. 533-540.

- DANE, 2008. *Estimación e interpretación del coeficiente de variación de la encuesta censal*, Colombia: Dirección de censos y demografía.
- Demirbasa, E., Kobyab, M., Senturkb, E. & Ozkana, T., 2004. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water SA*, 30(4), pp. 533-539.
- Duffus, J., 2002. "Heavy metals" - A meaningless term?. *Pure appl. chem.*, Volumen 74, pp. 793-807.
- Enciso, A., 2003. Revela CNA problemas en abasto nacional de agua. *La Jornada*, 3 febrero.
- Erdem, E., Karapinar, N. & Donat, R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 309-314.
- Flanigen, E. M., 2001. Zeolites and molecular sieves: An Historical perspective. En: *Introduction to Zeolite Science and Practice*. s.l.:Elsevier Science, pp. 11-32.
- FUSDA, 2008. *Fundación por la Socialdemocracia de las Américas A.C.*. [En línea]
Available at: <http://www.fusda.org/no11.htm>
[Último acceso: 25 FEBRERO 2014].
- Granada, U. d., 2012. *Rocas ígneas*. [En línea]
Available at: http://www.ugr.es/~agcasco/msecgeol/secciones/petro/pet_mag.htm
[Último acceso: 28 Marzo 2014].
- Gross, W. H., 1975. New ore discovery and source of silver-gold veins, Guanajuato, México. *Economic geology*, Issue 70, pp. 1175-1189.
- Guanajuato, G. d. E. d., 1983. *El agua en la ciudad de Guanajuato, problema de siglos*, Guanajuato: Secretaría de Programación.
- Inglezakis, V. J. & Loizidou, M. D., 2012. General Introduction. En: *Handbook of natural zeolites*. s.l.:s.n., pp. 3-10.
- Jentys, A. & Lercher, J. A., 2001. Techniques of zeolite characterization. En: H. v. Bekkum, E. Flanigen, P. Jacobs & J. Jansen, edits. *Introduction to zeolite science and practice*. Holanda: Elsevier Science, pp. 345-387.
- Jiménez Cisneros, B. E., 2005. *La contaminación ambiental en México*. Primera ed. México: Limusa.
- Justo, A. & Morillo, E., 1999. Ciencia y tecnología de materiales II. En: *Técnicas de difracción de rayos X para la identificación cualitativa y cuantitativa de minerales de arcilla*. Sevilla: Ayuntamiento de Castellón de la Plana, pp. 77-86.

Kurniawan, T. A. & Babel, S., 2003. *A Research Study on Cr(VI) Removal from Contaminated Wastewater Using Low-Cost Adsorbents and Commercial Activated Carbon*. Tailandia, Proceedings of the 2nd regional conference on energy technology towards a clean environment.

Le Maitre, R. y otros, 1989. *A Classification of Igneous Rocks and Glossary of terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Primera ed. U.K.: Blackwell Scientific Publications.

Leyva-Ramos, R. y otros, 2008. Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volumen 330, pp. 35-41.

Maine, M., Suñe, N., Pedro, M. & Duarte, M., 1999. Eliminación de cadmio y cromo desde agua utilizando macrofitos. *Información tecnológica*, 10(6), pp. 11-18.

Manahan, S. E., 2007. *Introducción a la química ambiental*. Segunda edición ed. España: Reverté.

Marantos, I., Christidis, G. E. & Ulmanu, M., 2012. Zeolite formation and deposits. En: *Handbook of Natural Zeolites*. s.l.:s.n., pp. 28-51.

Massart, D. y otros, 1997. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. Primera ed. Amsterdam: Elsevier.

Mateos, M. M., 2012. *Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes*, Madrid: Universidad Complutense de Madrid.

Ming-qin, J., Xiao-ying, J., Xiao-Qiao, L. & Zu-liang, C., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, Volumen 252, pp. 33-39.

Mobasherpour, I., Salahi, E. & Asjodi, A., 2014. Research on the Batch and Fixed-Bed Column Performance of Red Mud Adsorbents for Lead Removal. *Canadian chemical transactions*, 2(1), pp. 83-96.

Mohana, D. & Pittman Jr, C., 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of hazardous materials*, Volumen B137, pp. 762-811.

Motsi, T., Rowson, N. & Simmons, M., 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int. J. Miner. Process*, Issue 92, pp. 42-48.

Nava-Ruíz, C. & Méndez-Armenta, M., 2011. Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Arch Neurocién (Mex)*, 16(3), pp. 140-147.

Ogala, J. E., Akaegbobi, M. I., Omo-Irabor, O. & Finkelman, R. B., 2009. Statistical analysis of geochemical distribution of major and trace elements of the maastrichtian coal measures in the Anambra basin, Nigeria. *Petroleum & Coal*, 51(4), pp. 260-269.

- Okafor, P. C., Okon, P. U., Daniel, E. F. & Ebenso, E. E., 2012. Adsorption Capacity of Coconut (Cocos nucifera L.) Shell for Lead, Copper, Cadmium and Arsenic from Aqueous Solutions. *International journal of electrochemical science*, Volumen 7, pp. 12354-12369.
- Parmar, M. & Thakur, L. S., 2013. Heavy metal Cu, Ni and Zn: toxicity, health hazards and their removal techniques by low cost adsorbents. *International Journal of plant, animal and environmental science*, 3(3), pp. 143-157.
- Payra, P. & Dutta, P. K., 2003. Zeolites: A primer. En: S. M. Auerbach, K. A. Carrado & P. K. Dutta, edits. *Handbook of zeolite science and technology*. Columbus: Marcel Dekker Inc., pp. 1-21.
- Ramalho, R. S., 2003. *Tratamiento de aguas residuales*. Segunda ed. España: Reverté.
- Randall Roberts, J. A., Saldaña, E. & Clark, K. F., 1994. Exploration in a volcano-plutonic center at Guanajuato, México. *Economic Geology*, Issue 89, pp. 1722-1751.
- Rengaraj, S., Kyeong-Ho, Y. & Seung-Hyeon, M., 2001. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of hazardous materials*, Volumen B87, pp. 273-287.
- Rodríguez, M. P. & León, M. I. C., 2008. *Mineralogía Aplicada. Salud y medio ambiente*. Primera ed. Madrid: Thomson.
- Romero, R. & Zúnica, L., 2005. *Métodos estadísticos en ingeniería*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- Ruggieri, F. y otros, 2008. Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water. *Engineering Geology*, Volumen 101, pp. 245-250.
- Salah Abdel, W. y otros, 2012. Adsorption Studies on the Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Wastewater using Activated Carbon and Bentonite. *Chemistry journal*, 02(03), pp. 95-105.
- Salud, S. d., 2000. *NOM-127-SSA-1994. Agua para consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*, México: Diario Oficial de la Federación.
- Sánchez, J. y otros, 2004. Desarrollo de un proceso para la remoción y recuperación de iones Cr (III) en efluentes de tenerías. *XXVII Congreso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*, pp. 1-7.
- Sanchis, M. I., 2010. *Eliminación de metales pesados en agua mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso*, València: Universitat de València.
- Sanín, L. H., González-Cossío, T., Romieu, I. & Hernández-Ávila, M., 1998. Acumulación de plomo en hueso y sus efectos en la salud. *Salud pública de México*, 40(4), pp. 359-368.

Soto, H. J., 2006. *Potencial contaminación por cromo en el proceso de refinación del petróleo*, Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Turkyilmaz, H., Kartal, T. & Yildiz, S. Y., 2014. Optimization of lead adsorption of mordenite by response surface methodology: characterization and modification. *Journal of environmental health science and engineering*, 12(5), pp. 1-9.

Ulmanu, M., 2012. Mineralogy of Natural Zeolites. En: V. J. Inglezakis & A. A. Zorpas, edits. *Handbook of natural zeolites*. s.l.:Bentham books, pp. 52-69.

Ulmanu, M. & Anger, I., 2012. Physical and Chemical Properties. En: V. J. Inglezakis & A. A. Zorpas, edits. *Handbook of Natural Zeolites*. s.l.:Bentham books, pp. 70-102.

UNAM, 2001. *Hoja de seguridad XXIII. Plomo y sales de plomo*, México: UNAM.

Vázquez, E. & Jaimes, R., 1989. Geología de la cuenca de México. *Geofísica internacional*, 28(2), pp. 133-190.

Wanga, S. & Pengb, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 156, pp. 11-24.

Wang, X.-S., 2011. Batch sorption of lead (II) from aqueous solutions using natural kaolinite. *International Journal Environment and Waste Management*, 8(3-4).

Weber, W. J. J., 1979. *Contro de la calidad del agua. Procesos fisicoquímicos*. Primera ed. España: Reverté.

Wingenfelder, U., Nowack, B., Furrer, G. & Schulin, R., 2005. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite. *Water research*, Volumen 39, pp. 3287-3297.

Zamzow, M. & Murphy, J., 1992. Removal of Metal Cations from Water Using Zeolites. *Separation science and technology*, 27(14), pp. 1969-1984.

Zehhaf, A. y otros, 2012. Lead ion adsorption from aqueous solutions in modified Algerian motmorillonites. *J Therm Anal Calorim*, Volumen 110, pp. 1069-1077.

ANEXO

Glosario

Andesita. Roca extrusiva, o volcánica efusiva, cuyo equivalente intrusivo corresponde a la diorita. Generalmente presentan colores grisáceos a violáceos claros (roca leucocrática) de textura microlítica fluidal, con vidrio poco abundante, frecuentemente vesicular, aspecto escoriáceo y con vacuolas rellenas de cristobalita y tridimita o secundariamente de calcita blanca. Los fenocristales son raros: plagioclasas (oligoclasa y andesina), biotita, hornblenda o piroxenos (augita, o a veces hiperstena). Las andesitas básicas se presentan en coladas, las más ácidas son menos fluidas y dan agujas o pitones (volcanismo explosivo frecuentemente). Las andesitas y los basaltos al estar frecuentemente asociados y compuestos en ambos casos de plagioclasas y minerales ferromagnesianos lo que dificulta diferenciarlas.

Anhedral. Formas de caras cristalinas incompletas, esqueléticas y/o irregulares.

Botroidal. Hábito cristalino globular o en racimo de uvas.

Cantera. Sitio donde se realizan los trabajos de explotación minera, generalmente a cielo abierto.

Caolinita. Mineral sílico-aluminoso producto de la alteración de los feldespatos contenidos en las rocas ígneas bajo un clima cálido y húmedo.

Dacita. Roca volcánica efusiva cuyo equivalente intrusivo corresponde con las cuarzodioritas. En general es una roca gris claro (leucocrática), microlítica con abundante vidrio y fenocristales de cuarzo automorfo, plagioclasa (andesina) y minerales ferromagnesianos: biotita, hornblenda o piroxeno del tipo hiperstena. Las dacitas son lavas viscosas que dan estructuras en agujas y chimeneas, estando asociadas tanto a las andesitas como a las riolitas.

Esmectitas. Son minerales pertenecientes al grupo de los silicatos y subgrupo de los filosilicatos y que a su vez se subdividen en dos subgrupos: las dioctaédricas (alumínicas. Ej. Montmorillonita) y las trioctaédricas (magnesianas. Ej. Saponita). Suelen presentarse en agregados laminares o masas suaves y blandas. Estos minerales suelen precipitar en cuencas sedimentarias endorreicas con pH alcalino y gran concentración iónica. También pueden aparecer como productos de alteración hidrotermal de rocas ácidas o neutras.

Euhedral. Forma de caras cristalinas idiomorfas, con tendencia a la perfección en el crecimiento cristalino que refleja un buen desarrollo caracterizado frecuentemente por un lento enfriamiento, composición química ideal y espacio suficiente.

Feldespatos. Son minerales pertenecientes al grupo de los silicatos y al subgrupo de los tectosilicatos y que conjuntamente con el cuarzo son minerales esenciales de las rocas ígneas plutónicas y volcánicas. Su sistema cristalino es monoclinico o triclinico y químicamente son sílico-aluminatos potásicos (Ej. Ortoclasa), cálcicos (Ej. Anortita) o sódicos (Ej. Albita).

Feldespatoides. Tectosilicato próximo a los feldespatos, pero menos rico en sílice. Es un mineral subsaturado que reacciona con el cuarzo y por lo tanto no puede, salvo excepciones, coexistir con éste en las rocas. Los feldespatoides forman un grupo de minerales como: nefelina, leucita y la sodalita, entre otros.

Holohialina. Roca conformada en su totalidad por vidrio (vítrea).

Montmorillonita. Mineral perteneciente al grupo de los silicatos y subgrupo de los filosilicatos asociado a las arcillas. Esencialmente es un hidrosilicato de aluminio y magnesio.

Mordenita. Mineral silico-aluminoso perteneciente a la familia de las zeolitas cuya composición química general es: $[\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2]_4(\text{H}_2\text{O})_{28} [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$ que presenta sistema cristalino ortorrómbico y hábito generalmente acicular. Resulta comúnmente de la alteración del vidrio contenido en rocas piroclásticas y lavas preferencialmente félsicas en contacto con cuerpos de agua, aunque también se le ha encontrado en rocas sedimentarias.

Piroclástico. Material incandescente particulado que resulta del proceso explosivo de volcanes que es eyectado durante la erupción y que cae libremente y que posteriormente se consolida conformando tobas de caída o se orientan en la dirección del flujo formando ignimbritas o tobas fluidales.

Porfídico. Nombre textural en petrología que se le da a los fenocristales soportados en una matriz micro a criptocristalina. Esta textura es característica de las rocas volcánicas.

Riolita. Roca volcánica efusiva, equivalente intrusiva al granito. Rica en vidrio, de color claro (leucocrática) rojiza, grisácea o rosada, con microlitos y fenocristales raros: cuarzo frecuentemente bipiramidal y corroído, feldespato (sanidina), anfíbol y biotita. Su estructura es generalmente fluidal y esferulítica por devitrificación. Las riolitas de zonas continentales aparecen en domos, en coladas cortas y espesas (lavas viscosas) o en bloques en las ignimbritas. En los márgenes activos y en los arcos insulares están en masas asociadas a las andesitas, traquitas, riocacitas y

traquiandesitas. Su génesis está ligada a un magma granítico ($T > 950^{\circ} \text{C}$) o a una diferenciación de un magma basáltico (toleítico sobre todo).

Roca dimensional. Material geológico susceptible a la explotación en canteras que se dispone en bloques masivos, o estratos y que se destinan al corte, seccionamiento, escultura y/o pulido. Generalmente los afloramientos de granitos, rocas volcánicas piroclásticas, carbonatos, serpentinas, mármoles, travertinos y otras, son destinadas para su comercialización con fines constructivos u ornamentales.

Subhedral. Formas cristalinas que exhiben caras parcialmente completas.

Toba de caída (ash-fall). Roca formada por la acumulación de proyecciones volcánicas en fragmentos de algunos milímetros (rocas piroclásticas, predominando los lapillis) que pueden contener bloques o cenizas y posteriormente consolidada por la acción del agua, cuyas partículas incandescentes no presentan orientación preferencial y que generalmente presentan pseudo-estratificación que delimita los distintos eventos volcánicos.

Volcanoclásticas. Son rocas producidas por actividad volcánica generalmente explosiva, seguida de una remoción o retrabajo de material. Tienen aspecto similar a las rocas clásticas, o fragmentarias, debido a que se transportan, depositan y acumulan por procesos similares. Este aspecto similar es porque se encuentran constituidas por material particulado eyectado por la erupción explosiva.

Zeolita. Familia de minerales (tectosilicatos) alumino-silicatados, cálcicos o alcalinos, que en su composición tienen moléculas de agua las cuales pueden salir (a $T > 200^{\circ} \text{C}$) o entrar fácilmente a la red cristalina sin afectarla, pudiendo ser reemplazados por iones de S, Cl, Hg, etc. Muchos de éstos minerales tapizan cavidades, otros resultan completamente incluidos en las rocas magmáticas o metamórficas, o bien y más raramente de origen sedimentario. Las zeolitas se forman por un mecanismo de solución/precipitación y su génesis es controlada por la composición, tamaño de grano, porosidad y permeabilidad de la roca encajante, la temperatura, química del agua (pH, salinidad, alcalinidad), profundidad y edad de la formación geológica. La temperatura es un factor determinante en la alteración zeolítica, controlando el tipo de especie que se puede formar así como la velocidad de reacción. Ejemplos: mordenita, clinoptilolita, chabazita, heulandita, filipsita, analcima, erionita, ferrierita, faujasita, natrolita y laumontita, entre otros.