



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN GEOLOGÍA AMBIENTAL

TÍTULO

“Sorción de amonio en una toba zeolitizada del Estado de Puebla: evaluación cinética”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Ingeniero Geólogo Ambiental

Presenta:

Jorge de Jesús Cazares Duran

Director de tesis:

M. en C. Misael E. Cruz Sánchez

Mineral de la Reforma, Hidalgo

Junio 2019

Mineral del Monte, Hgo., a 4 de Junio de 2019

CONSTANCIA

Por este medio **HAGO CONSTAR** que la presente tesis de licenciatura titulada: **“Sorción de amonio en una toba zeolitizada del Estado de Puebla: evaluación cinética”**, presentada por Jorge de Jesús Cazares Duran ha sido realizada durante el periodo de Enero 2018 - Junio 2019 bajo la dirección del M. en C. Misael Eduardo Cruz Sánchez. Este trabajo no ha sido creado a partir de otro anteriormente presentado o que forme parte de otra tesis o trabajo alguno.

Atentamente



M. en C. Misael Eduardo Cruz Sánchez
Director de la Tesis
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo



Mineral de la Reforma, Hgo., a 30 de mayo de 2019

Número de control: ICBI-D/694/2019
 Asunto: Autorización de tesis.

**M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
 DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA
 UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al pasante de la Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental **Jorge de Jesús Cazares Duran**, quien presenta el trabajo de **“Sorción de amonio en una toba zeolitizada del Estado de Puebla: evaluación cinética”**, después de revisar el trabajo ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dra. Yolanda Marmolejo Santillán

PRIMER VOCAL: M. en C. Misael Eduardo Cruz Sánchez

SEGUNDO VOCAL: Dr. Màrius Ramírez Cardona

TERCER VOCAL: Dr. Juan Hernández Ávila

SECRETARIO: M. en C. Alberto Arenas Flores

PRIMER SUPLENTE: Dr. Eduardo Cerecedo Sáenz

SEGUNDO SUPLENTE: Dra. María Isabel Reyes Valderrama

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 “Amor, Orden y Progreso”

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Casquero
 Director del ICBI



ORSC/IVL

Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
 Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
 México. C.P. 42184
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2270,2280
 Fax 2109
 aactym_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx





ARTÍCULOS PUBLICADOS

Parte de esta tesis fue publicada en:

- Cruz, S. M., Cazares, D. J., Reyes, S. M., & Ángeles, G. S. (2018). Cinética de sorción de amonio en una toba zeolitizada. *Tópicos de Investigación de Ciencias de la Tierra y Materiales*, 5(5), 90-97. ISSN: 2395-840
<https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/aactm/article/view/3421/3598>
- Cruz, S. M., Cazares, D. J., Reyes, S. M., & Ángeles, G. S. (2018). Identificación de zeolitas en una toba del Estado de Puebla. *Colección Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México*, 563-565. ISSN: 2448-914X
http://sqm.org.mx/PDF/2018/memorias2018/03ColeccionMemorias_SQM_congresos.pdf



AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis, Misael Eduardo Cruz Sánchez, quién me guio y tuvo paciencia durante la realización de este proyecto proporcionándome sabios consejos y procurando siempre la mejor calidad, muchas gracias por todas sus lecciones, nunca las olvidaré.

A la Q. Cecilia Salcedo Luna de la Unidad de Servicio y Apoyo a la Investigación (USAI), Facultad de Química, UNAM, por su ayuda en la identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X (DRX).

A la Q. Patricia Girón García del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X (FRX), Instituto de Geología, UNAM, por su apoyo en los análisis para conocer la composición química total de las muestras empleadas para este proyecto.

A la Q. Blanca Sonia Ángeles García y a la Dra. Adela Margarita Reyes Salas, del Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, UNAM, por su colaboración en la realización de los análisis de microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X para la caracterización de la toba.

A la Q. Verónica García Hernández del Laboratorio de Espectrometría, AACTyM, ICBI, UAEH, por su amable asesoría en los análisis de composición de muestras de agua por espectrometría de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (ICP AES).

A mis compañeros, en especial a Jennyfer Yuliana Mora Mora, por su invaluable ayuda en el Laboratorio de Geología Ambiental, AACTyM, ICBI, UAEH.

A mis amigos, Lore, Vane, Itzel, Yezmar, David, Mario, Aram, Miguel y Toño por brindarme su amistad y ayuda durante mis estudios, les agradezco enormemente.

A la SEP, por el apoyo otorgado a través de la beca de Manutención durante el periodo de Agosto 2016 a Julio 2018.

A la SEP, por la apoyo a través de la beca para iniciar la Titulación.

A mis profesores, quienes compartieron sus valiosos conocimientos y experiencias durante mis estudios.

A mi casa de estudios, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.



DEDICATORIA

A mi madre, por siempre brindarme apoyo y confiar en mí, por tenerme paciencia en los momentos difíciles, sin ella no habría llegado hasta aquí, le agradezco enormemente el esfuerzo y sacrificios que ha hecho por darme lo necesario y más.

A mi familia, por confiar en mí y brindarme sabios consejos para ser mejor persona y mejor estudiante, gracias por guiarme siempre por el camino correcto, los quiero mucho.

A mi asesor, sin él, su paciencia y sabiduría, esto no habría sido posible. Gracias, profesor, por ser un buen asesor, consejero y amigo.



“La ciencia no es perfecta, con frecuencia se utiliza mal, no es más que una herramienta, pero es la mejor herramienta que tenemos: se corrige a sí misma, está siempre evolucionando y se puede aplicar a todo. Con esta herramienta conquistamos lo imposible”

— Carl Sagan



ÍNDICE GENERAL

	Página
Lista de tablas	i
Lista de figuras	ii
Resumen	v
Introducción	vii
Justificación	ix
Objetivos	x
Capítulo 1. Compuestos nitrogenados en el ambiente	1
1.1. Ciclo del nitrógeno.....	1
1.2. Perturbaciones al ciclo del nitrógeno por agricultura y ganadería	2
1.3. Compuestos nitrogenados en sistemas acuáticos	5
1.4. Potabilización del agua.....	8
Capítulo 2. Zeolitas naturales	10
2.1. Definición.....	10
2.2. Composición química y estructura	10
2.3. Génesis de zeolitas	12
2.3.1. Zeolitas formadas por diagénesis.....	12
2.3.2. Zeolitas formadas por metamorfismo	14
2.3.3. Zeolitas formadas por hidrotermalismo	14
2.3.4. Zeolitas formadas por magmatismo	15
2.4. Ocurrencia de zeolitas	15
2.5. Aplicaciones industriales de zeolitas naturales.....	17
2.5.1. Agricultura	17
2.5.2. Construcción.....	18
2.5.3. Ganadería	19
2.5.4. Tratamiento de aguas residuales	19
Capítulo 3. Cinética química	22
3.1. Conceptos generales	22



3.2. Factores que influyen en la velocidad de una reacción química	24
3.3. Leyes de velocidad.....	25
3.4. Orden de reacción	26
3.4.1. Reacciones de orden cero	27
3.4.2. Reacciones de primer orden	27
3.4.3. Reacciones de segundo orden	28
3.4.4. Reacciones de tercer orden	28
3.4.5. Reacciones orden n	28
3.5. Determinación del orden de una reacción.....	29
3.6. Reacciones de pseudo orden	31
3.6.1. Cinética de pseudo-primer orden	31
3.6.2. Cinética de pseudo-segundo orden	32
3.6.3. Modelo de Elovich.....	33
3.6.4. Cinética de difusión intrapartícula	34
Capítulo 4. Materiales y métodos	35
4.1. Área de estudio	35
4.2. Acondicionamiento de la toba natural.....	39
4.2.1. Tratamiento con ácido clorhídrico	40
4.3. Caracterización de la toba	40
4.3.1. Tablas Munsell y microscopio petrográfico	42
4.3.2. Difracción de Rayos X.....	42
4.3.3. Fluorescencia de Rayos X	42
4.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido y análisis EDS.....	43
4.3.5. Área superficial y volumen de poros.....	43
4.3.6. Capacidad total de intercambio	44
4.4. Pruebas de sorción de amonio en soluciones acuosas ideales.....	44
4.4.1. Espectroscopía de Emisión Atómica	46
4.5. Aplicación de modelos cinéticos	46
4.6. Pruebas de sorción de amonio en muestras de agua naturales	47



Capítulo 5. Resultados y discusión	48
5.1. Caracterización de la toba	48
5.1.1. Propiedades megascópicas	48
5.1.2. Mineralogía	49
5.1.3. Composición química total.....	51
5.1.4. Micromorfología y composición química de celda unitaria	52
5.1.4.1. Toba natural.....	52
5.1.4.1. Toba tratada.....	54
5.1.5. Propiedades superficiales y características de poros	57
5.1.6. Capacidad de intercambio.....	57
5.2. Sorción de amonio en soluciones acuosas ideales.....	58
5.2.1. Toba natural	58
5.2.2. Toba desaluminada	62
5.3. Aplicación de modelos cinéticos	65
5.4. Sorción de amonio en muestras de aguas naturales	73
5.4.1. Agua tratada con la toba natural	74
5.4.2. Agua tratada con la toba desaluminada	77
Conclusiones	81
Referencias	83
Anexos	93



LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Mecanismos antrópicos de incorporación de compuestos nitrogenados al agua (Camargo y Alonso, 2007)	7
Tabla 2.1. Distribución en de zeolitas en México (Ostrooumov, 2003)	16
Tabla 2.2. Zeolitas en México con sus respectivos yacimientos asociados. Modificado de Novo y Costafreda (2018)	17
Tabla 2.3. Aplicaciones de zeolitas naturales	21
Tabla 3.1. Ecuaciones de velocidad diferenciales e integrales (Brantley y Conrad, 2008) .	30
Tabla 5.1. Concentraciones de elementos mayores y traza analizados por fluorescencia de Rayos X a la muestra de toba natural y tratada	52
Tabla 5.2. Propiedades superficiales de la toba natural y desaluminada	57
Tabla 5.3. Cantidad máxima de amonio retenido por la toba natural y concentración de iones desplazados de la toba hacia los 300 min de reacción	61
Tabla 5.4. Cationes residuales (meq/g), capacidad de intercambio residual, CIR (meq/g) y % intercambio catiónico por la toba hacia los 300 min de reacción	61
Tabla 5.5. Cantidad máxima de amonio retenido por la toba desaluminada hacia los 300 min de reacción	63
Tabla 5.6. Parámetros cinéticos para la sorción de amonio respecto de las diferentes condiciones experimentales.....	71
Tabla 5.7. Energías de activación y factor pre exponencial para la sorción de amonio	73
Tabla 5.8. Parámetros fisicoquímicos para muestras de agua de cenotes de Yucatán y pozos de Hidalgo	74
Tabla 5.9. Parámetros fisicoquímicos para muestras de agua de cenotes de Yucatán y pozos de Hidalgo tratados con la toba natural a 25°C	75
Tabla 5.10. Parámetros fisicoquímicos para muestras de agua de cenotes de Yucatán y pozos de Hidalgo tratados la toba natural a 35°C	75
Tabla 5.11. Parámetros fisicoquímicos para muestras de agua de cenotes de Yucatán y pozos de Hidalgo tratados con la toba desaluminada a 25°C	77
Tabla 5.12. Parámetros fisicoquímicos para muestras de agua de cenotes de Yucatán y pozos de Hidalgo tratados con la toba desaluminada a 35°C	78



LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Ciclo del nitrógeno (Flower <i>et al.</i> , 2017)	1
Figura 1.2. Ciclo del nitrógeno en ecosistemas agrícolas (García, 1996)	3
Figura 2.1. Estructuras primarias y secundarias de las zeolitas (Gómez, 2001)	11
Figura 2.2. Estructuras terciarias y mecanismos de formación de diferentes tipos de zeolitas (Gómez, 2001).....	11
Figura 3.1. Representación gráfica de las ecuaciones de orden 0, 1, 2 y 3 (Upadhyay, 2006)	29
Figura 4.1. Mapa de localización y principales vías de acceso del municipio de San Gabriel Chilac y de la mina de agregados pétreos	35
Figura 4.2. Banco de material de agregados pétreos en San Gabriel Chilac.....	36
Figura 4.3. Mapa geológico de la región	38
Figura 4.4. Sistema de reflujo para el tratamiento ácido	40
Figura 4.5. Diagrama de flujo donde se observa el proceso de preparación de la muestra y caracterización mineralógica	41
Figura 4.6. Cuba hidroneumática con controlador de temperatura	44
Figura 4.7. Trabajo de laboratorio. Complejación con reactivo de Nessler y Tartrato de sodio para la determinación de NH_4^+	45
Figura 4.8. Curva de calibración y espectrofotómetro utilizado para la determinación de NH_4^+	46
Figura 5.1. Muestras dónde se observa la coloración de la toba natural (a) y tratada con ácido (b)	48
Figura 5.2. Principales fenocristales identificados por medio del microscopio petrográfico monocular	49
Figura 5.3. Patrón de difracción de rayos X característico de la toba donde se indican las principales fases cristalinas: clinoptilolita (C), heulandita (H), cuarzo (Q) y anortita (A)	50
Figura 5.4. Patrón de difracción de rayos X característico de la toba natural y tratada con HCl, destacando un aumento en las intensidades de las reflexiones de cuarzo (Q) debido a su orientación preferencial	51



Figura 5.5. Micrografía de barrido electrónico dónde se observan cristales densamente empacados de clinoptilolita (C) con hábito laminar, coexistiendo ocasionalmente con cristales de heulandita (H) con hábito laminar	53
Figura 5.6. Micrografía de barrido electrónico en la que se observan agujas de Erionita (E) coexistiendo con vidrio volcánico parcialmente alterado (V)	53
Figura 5.7. Microanálisis por energía dispersiva de Rayos X (EDS) para la muestra de toba natural, destacando los principales elementos que constituyen los cristales de clinoptilolita.	54
Figura 5.8. Micrografía de barrido electrónico de la toba sometida a tratamiento ácido donde se pueden observar cristales prismáticos y laminares de clinoptilolita (C) y heulandita (H) con fracturamiento y cavidades en la superficie	55
Figura 5.9. Micrografía de barrido electrónico de la toba sometida a tratamiento ácido donde se pueden observar cristales prismáticos y laminares de clinoptilolita (C) con cavidades y fisuras, además de vidrio (V) parcialmente alterado	55
Figura 5.10. Microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) en la muestra sometida a tratamiento con HCl	56
Figura 5.11. Sorción de amonio en la toba natural	59
Figura 5.12. Variación de la concentración de cationes en la toba a 25 °C y diferentes concentraciones de NH ₄ Cl	60
Figura 5.13. Variación de la concentración de cationes en la toba a 35 °C y diferentes concentraciones de NH ₄ Cl	60
Figura 5.14. Sorción de amonio en la toba desaluminada	62
Figura 5.15. Variación de [H ⁺] en la solución a 25 °C y diferentes concentraciones de NH ₄ Cl	64
Figura 5.16. Variación de [H ⁺] en la solución a 35 °C y diferentes concentraciones de NH ₄ Cl	64
Figura 5.17. Modelo cinético de pseudo primer orden aplicado a la sorción de amonio en: (a) la toba natural y (b) en la toba desaluminada	66
Figura 5.18. Modelo cinético de pseudo segundo orden aplicado a la sorción de amonio en: (a) la toba natural y (b) en la toba desaluminada	67
Figura 5.19. Modelo de Elovich aplicado a la sorción de amonio en: (a) la toba natural y (b) en la toba desaluminada	69



Figura 5.20. Modelo de difusión intrapartícula aplicado a la sorción de amonio en: (a) la toba natural y (b) en la toba desaluminada70

Figura 5.21. Variación de la conductividad eléctrica del agua de los cenotes sin tratamiento y tratada con la toba natural a diferentes temperaturas76

Figura 5.22. Concentración de amonio en las muestras de agua sin tratamiento y tratadas con la toba natural a diferentes temperaturas76

Figura 5.23. Variación del pH en las muestras de agua sin tratamiento y tratadas con la toba desaluminada a diferentes temperaturas79

Figura 5.24. Variación de la conductividad eléctrica del agua de los cenotes sin tratamiento y tratada con la toba desaluminada a diferentes temperaturas79

Figura 5.25. Conductividad eléctrica del agua de los pozos sin tratamiento y tratada con la toba desaluminada a diferentes temperaturas80

Figura 5.26. Concentración de amonio del agua sin tratamiento y tratada con la toba desaluminada a diferentes temperaturas80



RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se determinó la capacidad que tiene una toba zeolitizada del Estado de Puebla para la sorción de amonio en solución y se determinaron los parámetros cinéticos mediante la aplicación de diferentes modelos.

La toba fue modificada mediante un tratamiento con HCl para mejorar su capacidad de sorción y se caracterizó por fluorescencia y difracción de rayos X, así como microscopía y microsonda electrónica de barrido. La principal fase que se observó corresponde a clinoptilolita, la cual coexistió con heulandita, erionita o mordenita sobre una matriz vítrea alterada. Clinoptilolita presenta cristales laminares y prismáticos con dimensiones del orden de 4 μm , siendo ésta la zeolita más abundante. Destaca en la toba la presencia de minerales pirogénicos como cuarzo y anortita. En cuanto a su composición química se observan valores elevados respecto al contenido de SiO_2 y Al_2O_3 y en menor proporción CaO y Fe_2O_3 .

La sorción de NH_4^+ en la toba es limitada y obedece la ley de acción de masas. Los datos de concentración de NH_4^+ respecto del tiempo de reacción para las diferentes condiciones de trabajo fueron analizados a través de la aplicación de diferentes modelos cinéticos. Los modelos que se ajustan de mejor manera a los datos experimentales son la cinética de pseudo segundo orden y la difusión intrapartícula.

Se ha observado que la toba presenta una elevada selectividad por el ión NH_4^+ , aún bajo la competencia de otros iones, tal y como se ha evidenciado en el tratamiento de aguas naturales. Es importante mencionar que la toba tratada con HCl presenta una mayor eficiencia para la sorción de amonio.



ABSTRACT

In the present research work, it was determined the capacity of a zeolitic tuff from Puebla State for the sorption of ammonium in aqueous solution. The sorption kinetic parameters were established by the application of different models.

The tuff was modified by treatment with HCl to improve its sorption capacity and then characterized by X-ray fluorescence and diffraction, as well as scanning electron microscopy and electronic microprobe. The main phase observed is clinoptilolite which coexists with heulandite, erionite or mordenite in a weathered vitreous matrix.

Clinoptilolite presents laminar and prismatic crystals with dimensions about 4 μm , being the most abundant zeolite. The presence of pyrogenic minerals in the tuff such as quartz and anorthite stands out. The tuff's chemical composition shows high values of SiO_2 and Al_2O_3 , and lesser amounts of CaO and Fe_2O_3 .

The ammonium sorption on the tuff is limited, and according to the mass action law. The NH_4^+ concentration data and the reaction time for the different working conditions were analyzed by the application of different kinetic models. The models that best fit the data are the pseudo-second-order-kinetics and intraparticle diffusion.

It has been observed that the tuff has a high selectivity for ammonium, even under other ions competition as it has been shown in the treatment of natural water. It is important to point out that the tuff treated with HCl is more effective than the natural one.



INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha alterado el ciclo natural del nitrógeno debido a diversas actividades antropogénicas como la agricultura, la ganadería y la descarga de aguas residuales, entre otros. Estas alteraciones han provocado aumento en cuanto al contenido de compuestos nitrogenados en sistemas naturales, generando problemas de salud para las especies que lo habitan.

El amonio, es un compuesto nitrogenado presente en sistemas acuáticos cuya eliminación o recuperación ha sido amplio objeto de estudio en años recientes, debido a la búsqueda de nuevas tecnologías que permitan eliminarlo sin requerir una alta inversión. Una de las formas más estudiadas para eliminarlo es a través de procesos de sorción con minerales aptos como zeolitas (Leyva *et al.*, 2004; Penn *et al.*, 2010; Erdoğan y Ülkü, 2011; Alshameri *et al.*, 2014).

Las zeolitas, son aluminosilicatos hidratados por su composición química, pertenecientes al grupo de los tectosilicatos. Debido a sus características fisicoquímicas y estructurales, se han descubierto una gran variedad de aplicaciones a las zeolitas, entre ellas adsorción, catálisis, industria de la construcción, agricultura, remediación de suelos y tratamiento de aguas (Wang y Peng, 2010). Tienen selectividad por muchos cationes tóxicos (entre ellos el amonio) y contienen cationes intercambiables (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) que no son tóxicos y se liberan a la solución durante los procesos de sorción (Leyva *et al.*, 2004).

Las zeolitas naturales tienen una composición química y estructura cristalina variables. Sus propiedades fisicoquímicas están estrechamente relacionadas a los depósitos geológicos donde se forman (Margeta *et al.*, 2013). La efectividad de los minerales zeolíticos para la sorción depende de diferentes factores, entre ellos la estructura cristalina, el tamaño y la forma del ion, la carga iónica y la concentración de la solución electrolítica externa (Wang y Peng, 2010).



Introducción

El proceso de sorción con zeolitas está controlado por dos aspectos importantes: cinética y termodinámica. Para comprender mejor las interacciones entre zeolitas y soluciones acuosas en equilibrio, es necesario determinar varios parámetros usando diversos modelos cinéticos, especialmente los de Lagergren de pseudo primer orden y Ho de pseudo segundo orden, respectivamente (Moussout *et al.*, 2018).



JUSTIFICACIÓN

Diversas actividades antropogénicas, tales como las agrícolas y ganaderas, han promovido el incremento de la concentración de nitrógeno amoniacal en los sistemas acuáticos, modificando su calidad y amenazando a las especies dependientes de ellos. La eliminación o recuperación de estos compuestos representa un reto debido a la dificultad que implica y a la búsqueda de tecnologías de bajo costo.

Uno de los métodos alternativos para recuperar o remover estos compuestos es a través de procesos de sorción con minerales como las zeolitas. Las zeolitas son relativamente abundantes en la naturaleza, su estructura cristalina y sus propiedades fisicoquímicas hacen de ellas un grupo de minerales ideales para la sorción de diversas especies en solución acuosa.

La sorción en zeolitas es compleja, dado que involucra diferentes procesos tales como la adsorción, el intercambio iónico y la absorción. En estos eventos la estructura de microporos de las zeolitas, así como las características fisicoquímicas de los iones y moléculas, deben cumplir requerimientos específicos para promover su captura o remoción a partir de una solución acuosa. De esta manera, la comprensión de los parámetros que definen la sorción inicia con los estudios cinéticos para establecer el modelo y sus respectivas constantes de velocidad, información necesaria para optimizar un proceso de depuración o purificación de agua.



OBJETIVOS

General

Determinar la capacidad de una toba zeolitizada del municipio de San Gabriel Chilac, Puebla, para la sorción de amonio (NH_4^+) empleando soluciones de NH_4Cl a bajas concentraciones con valores de pH ligeramente ácidos a diferentes temperaturas para definir el modelo cinético que explica las observaciones experimentales de sorción de amonio.

Particulares

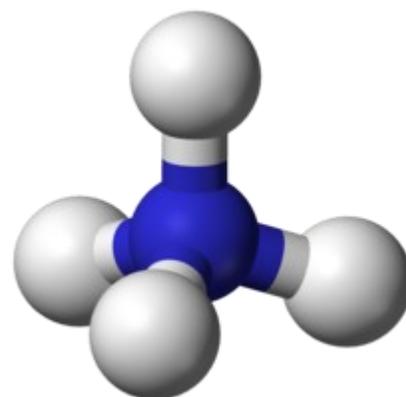
1. Caracterizar la toba mediante difracción de rayos X (polvos), fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica de barrido acoplada a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X para identificar las principales zeolitas autigénicas y su abundancia relativa.
2. Modificar la toba natural mediante un tratamiento con ácido clorhídrico diluido para optimizar su capacidad de sorción con respecto a la toba natural.
3. Aplicar diferentes modelos cinéticos a los datos experimentales que permitan explicar la sorción de amonio en la toba natural y tratada con HCl.
4. Comprobar la competitividad que tienen la toba natural y tratada con HCl frente a muestras de agua subterránea que contienen amonio en bajas concentraciones.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental

Capítulo 1. Compuestos nitrogenados en el ambiente



2019



1.1 Ciclo del nitrógeno

En la naturaleza, el nitrógeno puede tener como origen la erosión de depósitos geológicos o la fijación del nitrógeno de la atmósfera (Camargo y Alonso, 2007). El nitrógeno, representa el 78 % de la composición total de la atmósfera y se encuentra en forma molecular (N_2), aunque también hay óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2) y amoníaco (NH_3) en menores cantidades.

Los compuestos nitrogenados producidos en el suelo por mineralización y nitrificación pueden ser transportados a la atmósfera por volatilización o desnitrificación y llegar a los sistemas acuáticos disueltos en el agua de lluvia o por los diferentes mecanismos de incorporación de nitrógeno como la escorrentía superficial y subterránea, además de la fijación de nitrógeno realizada por microorganismos como bacterias de vida libre y algas verde azules, dichos procesos tienen lugar en el ciclo del nitrógeno como se observa en la figura 1.1 (Perdomo *et al.*, 1999).

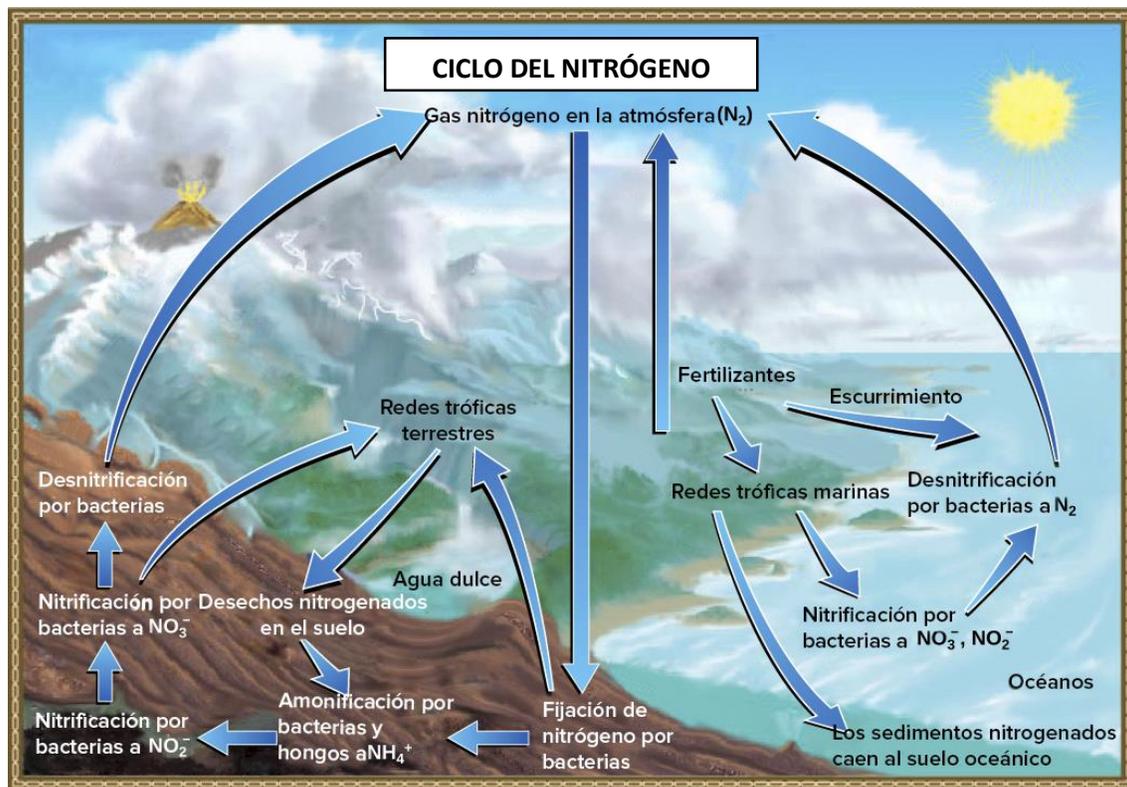


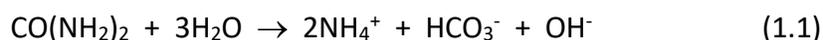
Figura 1.1. Ciclo del nitrógeno (Flower *et al.*, 2017).



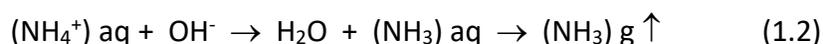
En la actualidad, el ciclo natural del nitrógeno se ha visto afectado por diferentes actividades, tales como la agricultura, la ganadería y la descarga de aguas residuales, así como por el uso de combustibles fósiles e incendios forestales, aumentando su disponibilidad natural y provocando que los compuestos que forman parte del ciclo se vuelvan potencialmente peligrosos para el ser humano, los animales y las plantas (Pacheco *et al.*, 2002).

1.2. Perturbaciones al ciclo del nitrógeno por agricultura y ganadería

La urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ es uno de los fertilizantes más comunes que se suministra a los cultivos debido a que es económica y contiene un 46 % de nitrógeno, siendo la mayor fuente de incorporación artificial de nitrógeno en el mundo, no obstante, la aplicación de este compuesto requiere prácticas adecuadas. El consumo global de urea es superior a un tercio del consumo total anual de los fertilizantes nitrogenados (Matthews, 1994). Después de su aplicación sobre el suelo, la urea se hidroliza a amonio por acción catalítica de la encima ureasa, de acuerdo a la reacción:



La velocidad de hidrólisis de la urea es una función de su concentración y del contenido de agua en el suelo. Las diferencias de concentración de amoníaco entre la atmósfera y la superficie del suelo ocasionan que una fracción de amoníaco sea liberado en forma gaseosa a la atmósfera, de acuerdo a la siguiente reacción:



Una vez que el amoníaco se libera a la atmósfera puede reaccionar con algunos ácidos neutralizándolos (por ejemplo ácido sulfúrico) dando origen a partículas sólidas de sales de amonio (corrosivas) que posteriormente se precipitan por la lluvia, regresando al suelo.



Esta deposición de amoniaco y amonio de la atmósfera constituyen una amenaza para los ecosistemas.

Las pérdidas de nitrógeno por volatilización no es consecuencia exclusiva de la emisión de amoniaco a la atmósfera, ya que algunos microorganismos anaerobios como *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter* y *Basillus* tienen la capacidad de obtener oxígeno de los nitratos y de los nitritos con liberación simultánea de gases como óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO_2) y nitrógeno molecular (N_2), con lo cual se acentúan los problemas de pérdidas de nitrógeno por volatilización (figura 1.2).

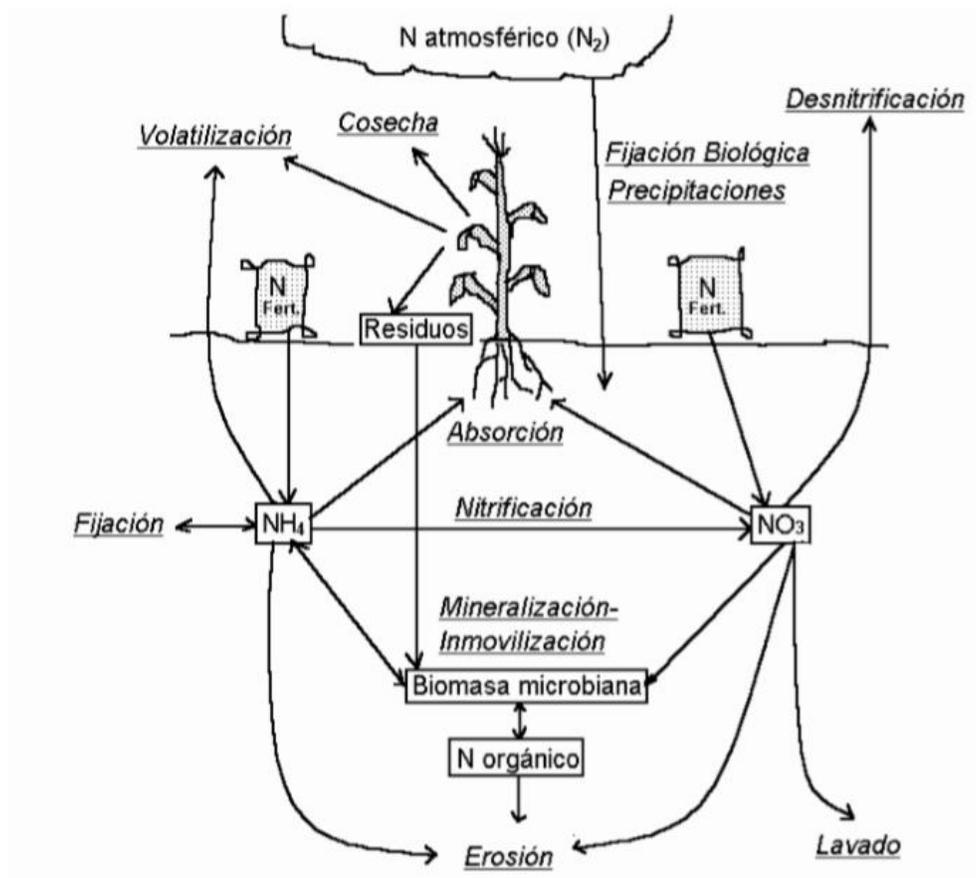


Figura 1.2. Ciclo del nitrógeno en ecosistemas agrícolas (García, 1996).

Lo anterior constituye únicamente una parte del ciclo de contaminación, ya que cuando un fertilizante nitrogenado se hidroliza, una fracción de NH_4^+ se transforma a nitrato



(NO_3^-) por medio de la nitrificación, debido a la acción de nitrobacterias. Este proceso se realiza en dos etapas: la primera involucra la transformación de nitrato a nitrito (NO_2^-) por bacterias autótrofas denominadas *Nitrosomas*; la segunda involucra la transformación de nitritos a nitratos por un segundo grupo de bacterias denominadas *Nitrobacter*. Algunos hongos heterótrofos presentes en el suelo también contribuyen a la nitrificación, tales como: *Aspergillus Flavus* y *Penicillium*.

En terrenos con características neutras o ligeramente ácidos, con un buen drenaje, la proporción de oxidación de nitrito es igual o mayor que la formación de amonio, en consecuencia, el ión nitrito es la forma que tiende a acumularse en los terrenos, o bien, si hay plantas creciendo a expensas de los mismos, el nitrato es la forma más utilizada por ellas. Desafortunadamente, la formación de nitratos conduce a una pérdida gradual de nitrógeno por lixiviación, debido a que estos iones son más solubles que el ión nitrito.

Los factores que influyen en la actividad de las bacterias nitrificantes tienen un efecto pronunciado sobre la cantidad de nitratos producidos y por ende, sobre la utilización de nitrógeno por las plantas. En este sentido, los factores ambientales que favorecen el crecimiento de la mayoría de las plantaciones en terrenos elevados, son aquellos que favorecen también la actividad de las bacterias nitrificantes. Los factores que afectan la nitrificación de los suelos son diversos, entre ellos: la población de organismos nitrificantes, reacción del suelo, humedad, temperatura y aeración del suelo, sin embargo, como el sustrato para las bacterias es el ión amonio, un suministro de este ión es el primer requerimiento para la nitrificación.

Hoy en día las pérdidas por volatilización y lixiviación de nitrógeno en fertilizantes constituyen un doble problema: por una parte se reduce el valor de los fertilizantes nitrogenados y por la otra, constituye un foco de contaminación aún no resuelto. El exceso de fertilizantes nitrogenados en tierras de cultivo genera problemas de toxicidad por amonio. Las respuestas típicas de la toxicidad por amonio en los cultivos son la



reducción en la proporción de raíz a brote, inhibición de la germinación de la semilla y el crecimiento de plántulas, así como el aumento en el número de raíces laterales. En algunas especies puede disminuir su productividad entre 15 % y 60 % o incluso ser fatal (Yun *et al.*, 2015).

Las prácticas ganaderas actuales incluyen la adición de nitrógeno en forma de proteína a la dieta del ganado, sin embargo, sólo del 20 al 40 % es retenido, el resto es excretado principalmente a través de la orina y en menor cantidad como compuestos nitrogenados en las heces (Coma *et al.*, 2004). El suelo se ve altamente afectado cuando el estiércol, que es comúnmente suministrado a los cultivos como fertilizante, contiene altos niveles de nitrógeno y otros nutrientes, los cuales no son asimilados y se pierden por lixiviación e infiltración (Pinos *et al.*, 2012).

1.3. Compuestos nitrogenados en sistemas acuáticos

En el agua existe la presencia de nitrógeno amoniacal el cual incluye tanto al amoniaco (NH_3), como al amonio, (NH_4^+) además de otras formas de nitrógeno orgánico (N-orgánico), tanto estos compuestos como los nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-) constituyen el denominado nitrógeno total (NT) (Cabildo *et al.*, 2008). Los iones de NH_4^+ son producto del metabolismo en los animales. Los peces e invertebrados acuáticos lo excretan directamente en el agua. Para los mamíferos, tiburones y anfibios, este se convierte en urea en el ciclo de la urea, debido a que de esta manera se vuelve menos tóxica y puede ser almacenada más eficazmente. En aves, reptiles y serpientes terrestres, el amonio generado por el metabolismo es convertido en ácido úrico, que es sólido y puede ser excretado con mínimas pérdidas de agua (Campbell y Reece, 2002).

En un sistema acuático, durante la primera etapa del ciclo del nitrógeno, se producen amoniaco y amonio como resultado de la degradación de las proteínas. En la segunda etapa el amonio se transforma en nitrito por oxidación bacteriana, posteriormente ocurre la oxidación de nitritos a nitratos, producto final del ciclo del nitrógeno.



El ión amonio NH_4^+ se puede encontrar en cantidades cuantificables en aguas subterráneas inalteradas como producto de la degradación microbiana de nitrógeno, sin embargo, sus concentraciones en aguas naturales están controladas por las reacciones de intercambio iónico con diferentes minerales como los feldespatos, illita, micas y minerales arcillosos (Sasamoto *et al.*, 2018).

El dominio de amonio o amoniaco en el sistema depende del pH. En sistemas en los que el rango de pH es ácido (<7), la especie dominante con hasta 99.5 % de abundancia relativa será la de amonio, mientras que a valores de pH más alcalinos (>11), predominará el amoniaco. Debido a que el rango normal de pH en aguas dulces es entre 5.5 y 8, la especie más abundante será la ionizada (Kovalevsky *et al.*, 2004; WHO, 2011). Al disolverse en agua, el amoníaco (NH_3) se ioniza para formar el catión amonio (NH_4^+). El grado de ionización depende, además del pH, de la temperatura y la concentración de sales disueltas en el agua, esto se puede expresar mediante la siguiente reacción (WHO, 2003):



Los niveles de nitrógeno amoniacal en el agua superiores a los geogénicos indican contaminación por actividades humanas que han aumentado su disponibilidad, los compuestos nitrogenados en el agua pueden tener como fuente actividades antrópicas puntuales o difusas (tabla 1.1) o mecanismos naturales de incorporación de nitrógeno (Moss, 2008).



Tabla 1.1. Mecanismos antrópicos de incorporación de compuestos nitrogenados al agua (Camargo y Alonso, 2007).

Tipo	Fuente de incorporación
Puntual	Residuos y vertidos de granjas de animales, piscifactorías continentales y centros de acuicultura marina
	Vertidos industriales y municipales sin un tratamiento adecuado
	Procesos de escorrentía e infiltración en basureros
Difusa	Procesos de escorrentía e infiltración en campos de cultivo.
	Procesos de escorrentía e infiltración en praderas y bosques quemados.
	Emisiones a la atmósfera provenientes del uso de combustibles fósiles y fertilizantes y la posterior deposición atmosférica sobre las aguas superficiales

El problema más importante relativo al ciclo del nitrógeno es la acumulación de nitratos en el subsuelo, que por lixiviación puede incorporarse a las aguas subterráneas, o bien ser arrastrados hacia los cauces y reservorios superficiales. En estos medios, los nitratos actúan como fertilizantes para la vegetación acuática, de tal manera que si se concentran puede originarse la eutrofización del medio, favoreciendo la proliferación de especies como algas y lirios cubriendo la superficie del manto acuífero. En consecuencia, se reduce la disponibilidad de oxígeno en el medio acuático y la incidencia de la radiación solar por debajo de la superficie. Estos dos fenómenos producen la disminución de la capacidad fotosintética de los organismos acuáticos.

Las especies acuáticas están adaptadas a ambientes con concentraciones relativamente bajas de nitrógeno inorgánico, debido a esto, cuando se exponen a concentraciones elevadas de estos compuestos, disminuye su capacidad de sobrevivir, crecer y reproducirse. Las especies marinas son más susceptibles a la forma no ionizada (NH_3) de nitrógeno amoniacal ya que por su elevada solubilidad transita a través de las branquias causando daños en las vías respiratorias (Cárdenas y Sánchez, 2013). En granjas piscícolas, acuarios, lagunas, etc., el cuidado y precauciones pertinentes al ciclo del nitrógeno y sus productos creados mediante la nitrificación constituyen una etapa importante para la preservación de las especies marinas.



1.4. Potabilización del agua

La lixiviación de los nitratos a los mantos acuíferos genera graves problemas a la salud. En los seres humanos, el consumo de agua con elevadas concentraciones de nitratos afectan el estómago y el hígado, además, estos se transforman en nitritos y posteriormente por acción bacteriana se transforman en nitrosamidas (cancerígenas). El ión amonio en altas concentraciones es tóxico para los humanos y puede causar daños en la membrana que recubre los pulmones, generando enfermedades respiratorias (Issley, 2015).

Los niveles elevados de nitratos representan un peligro para la salud humana ya que la exposición a estos compuestos en infantes menores de 4 meses genera metahemoglobinemia (Fewtrell, 2004). En personas mayores la exposición prolongada a estos compuestos promueve el desarrollo de linfomas, cánceres y enfermedades respiratorias (Cárdenas y Sánchez, 2013).

La presencia de niveles elevados de amoníaco en el agua puede interferir con el funcionamiento de los filtros de purificación porque la nitrificación consume demasiado oxígeno, promoviendo una purificación deficiente del agua. La presencia de amonio en el agua cruda puede originar agua potable con nitritos derivados de la acción catalítica o la colonización accidental de filtros por bacterias oxidantes de amonio, las cuales lo transforman en cloraminas y finalmente en nitritos y nitratos (WHO, 2003). Cuando los niveles de amoníaco son superiores a los 0.2 mg/L la desinfección por cloración pierde efectividad, causando problemas de olor y sabor del agua debido a que reaccionan para formar cloraminas como se observa en la siguiente reacción:



Para que el agua sea adecuada para el consumo humano, se debe lograr la mayor reducción posible de parámetros desfavorables (por ejemplo, color, turbidez, materias



orgánicas, hierro, manganeso, nitritos y amonio, entre otros). De igual manera es necesario reducir en un 99,9999 % el contenido original de la flora microbiana para lograr un agua potable de calidad (Marín, 2014).

El programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente y el sistema de monitoreo global para el agua dulce han establecido valores guía para la calidad del agua. Para proteger la salud de los ecosistemas acuáticos han sugerido un límite de 0.2 mg/L para amonio y 0.5 mg/L para amoníaco (Carr y Neary, 2008). En México la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 establece que el límite permisible de nitrógeno amoniacal en el agua es de 0.5 mg/L.

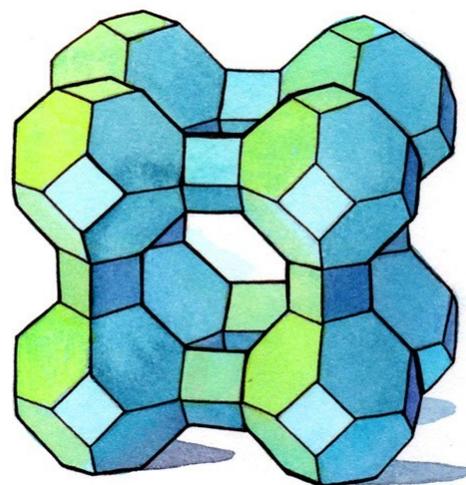
Debido a que la eliminación de los contaminantes en el agua requiere tecnologías rentables, se han desarrollado diversas técnicas en las últimas décadas para el tratamiento de aguas residuales. En la actualidad, se considera que la sorción es una técnica simple y efectiva para el tratamiento de aguas contaminadas. El éxito de la técnica depende en gran medida del material utilizado. El carbón activado, los minerales de arcilla, los biomateriales y las zeolitas son algunos ejemplos de materiales factibles para el tratamiento del agua (Wang y Peng, 2010).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental

Capítulo 2. Zeolitas naturales





2.1. Definición

Los minerales de la familia de las zeolitas fueron descubiertos y definidos por primera vez en 1756 como cristales bien formados en cavidades de roca basáltica por el barón Axel Fredrick Cronstedt, un mineralogista sueco que los nombró de las palabras griegas *zeo* y *lithos* que significan *pedras hirvientes* en alusión a sus distintivas características efervescentes cuando se calientan (Mumpton y Fishman, 1977). En la actualidad hay más de 50 especies identificadas dentro de la familia de las zeolitas naturales siendo clinoptilolita, mordenita, phillipsita, chabasita, estilbita, analcima y laumontita las más comunes, mientras que offretita, paulingita, barrerita y mazzita son las más raras (Wang y Peng, 2010).

2.2. Composición química y estructura

La fórmula empírica de una zeolita es $M_{2/n}O \cdot zAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot xH_2O$, donde M es un catión de metal alcalino o alcalinotérreo de valencia n, y representa el número de átomos de silicio con valores entre 2 y 8, z es el número de átomos de aluminio con valores entre 2 y 10, siendo x es el número de moléculas de agua. Todos los cationes representados por M se llaman cationes de intercambio, mientras que los representados por z y por “y” reciben el nombre de cationes estructurales (Costafreda, 2014).

Las zeolitas cristalizan principalmente en sistemas monoclinicos o rómbicos y ocasionalmente en sistemas tetragonales, trigonales y cúbicos. Son generalmente incoloras o blancas, sin embargo, también pueden tener otras tonalidades debido a las impurezas que contengan, principalmente de óxidos de hierro o de materia orgánica, su dureza suele ser de 3.5 a 5.3 en la escala de dureza de Mohs y su peso específico es entre 2.0 y 2.4 g/cm³ (Brito y Coutín, 2017).

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados por su composición química, pertenecientes al grupo de los tectosilicatos con una estructura tridimensional abierta e infinita de tetraedros de SiO₄ y AlO₄ con los átomos de silicio o aluminio al centro de la estructura



unidos por átomos de oxígeno compartidos en los vértices, a lo cual se le conoce como estructura primaria. Los tetraedros originan estructuras poliédricas conocidas como estructuras secundarias (figura 2.1). Las estructuras secundarias se unen para formar las estructuras terciarias. El tipo de zeolita que se formará dependerá tanto de la forma en que los tetraedros se ordenen, como de la relación silicio/aluminio (figura 2.2).

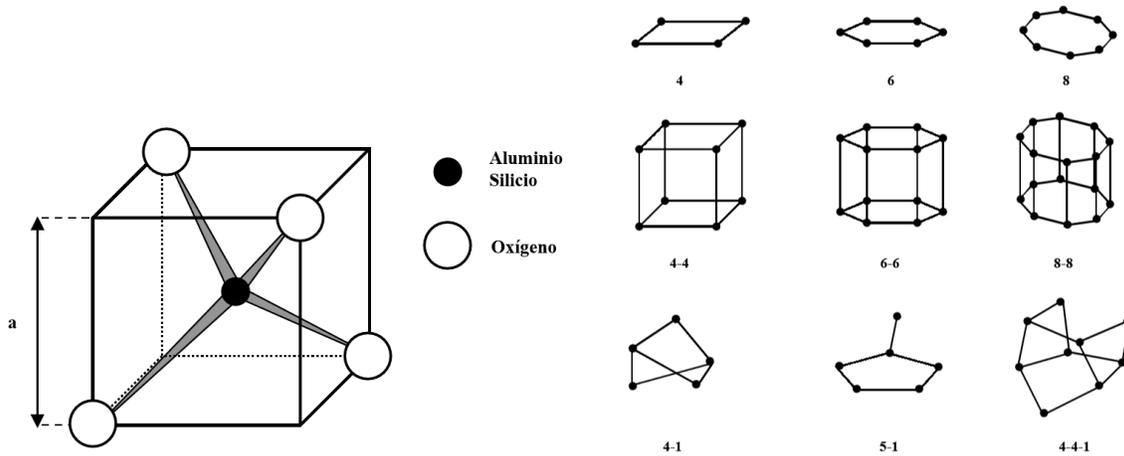


Figura 2.1. Estructuras primarias y secundarias de las zeolitas (Gómez, 2001).

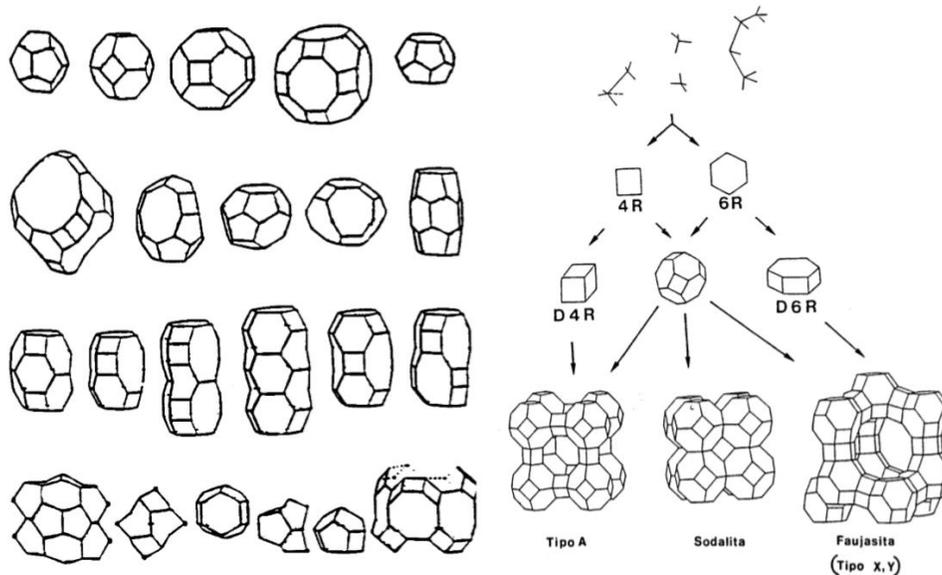


Figura 2.2. Estructuras terciarias y mecanismos de formación de diferentes tipos de zeolitas (Gómez, 2001).



En el proceso de formación de las zeolitas, se desarrollan a la par cavidades o conductos de tamaños variables los cuales son ocupados por cationes y/o moléculas de agua, estas cavidades están conectadas entre sí por medio de poros. Los poros se caracterizan además por la capacidad de perder y ganar agua e intercambiar cationes de su estructura sin un cambio importante en la misma. Cada uno de los átomos de aluminio que reemplaza isomórficamente a uno de silicio aporta una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas de los cationes (Vizcaíno, 1998; Gómez, 2001).

Los microporos de las zeolitas se construyen normalmente a partir de 12, 10 y 8 anillos tetraédricos, y los tamaños de los poros son de alrededor de 0.7 nm, 0.55 nm y 0.4 nm, respectivamente. La forma y tamaño del poro es similar al tamaño de las moléculas pequeñas, desarrollando selectividad molecular, la estructura microporosa le otorga propiedades como sorbente y una gran capacidad de intercambio iónico debido al desequilibrio de cargas en función de la relación Si y Al (Niwa *et al.*, 2010).

2.3. Génesis de zeolitas

Los minerales del grupo de las zeolitas pueden ocurrir en una amplia variedad de entornos geológicos y estos pueden ser formados a partir de diferentes materiales vítreos o líticos dentro de una vasta gama de condiciones fisicoquímicas. Ocurren principalmente como alteración o minerales autigénicos, minerales de ambientes metamórficos de baja presión y baja temperatura, o minerales secundarios en zonas erosionadas o en vetas (Eyde y Holmes, 2006). Costafreda (2014) reconoce 4 diferentes ambientes de formación para las zeolitas naturales, diagenético, hidrotermal, magmático y metamórfico. Cada uno de ellos con diferentes subgrupos con características particulares.

2.3.1. Zeolitas formadas por diagénesis

El proceso de diagénesis consiste en la formación de un mineral a partir de los componentes preexistentes de un protolito, estos componentes son alterados hasta formar nuevos minerales. Las zeolitas formadas por diagénesis pueden ocurrir en muchos



tipos de rocas, pero son más comunes en los sedimentos volcanoclásticos. La capa más superficial de la ceniza volcánica está compuesta principalmente por vidrio volcánico, un material fácilmente degradable en condiciones alcalinas. Se ha demostrado que la activación de los ingredientes vítreos es uno de los principales contribuyentes a la etapa de disolución en las reacciones. El efecto de los elementos alcalinos sobre el contenido amorfo de aluminosilicato en el contenido vítreo de la ceniza volcánica es intenso. Esto puede atribuirse, a la presencia de sílice amorfa y aluminio (Hay, 1986; Jha y Singh, 2016).

Debido al alto pH, las tobas vítreas silícicas se alteran rápidamente por acción de aguas meteóricas que percolan en capas de tobas y se pueden formar depósitos casi puros de zeolita, generalmente clinoptilolita, phillipsita, erionita o chabazita. Las tobas vítreas en los complejos lago-playa se caracterizan por zonas: una zona externa de agua dulce contiene vidrio inalterado o vidrio alterado a esmectita, una zona salina interna contiene vidrio alterado a zeolitas y una zona altamente salina más interna contiene feldespatos alcalinos, generalmente potásico. Un estrato de analcima puede encontrarse en un punto intermedio entre la zona con zeolitas y la de feldespatos alcalinos (Hay, 1986).

En rocas volcánicas se producen reacciones de transformación vidrio-zeolita, zeolita-zeolita y plagioclasa-zeolita. En estas reacciones está involucrada la fase fluida y los iones presentes en dicha fase. La fracción vítrea de las rocas alteradas es reemplazada por zeolitas, las plagioclasas son parcial o totalmente transformadas a zeolitas. Las reacciones son atribuidas a condiciones termodinámicas de alteración zonal (Queralt *et al.*, 1989).

Las zeolitas se forman también en la superficie del suelo donde el pH es de 9.5 o superior como resultado de la concentración de carbonato de sodio en un clima árido o semiárido (Hay, 1986). En este clima la evaporación puede generar concentraciones elevadas de bicarbonatos hasta desencadenar una reacción con minerales arcillosos (montmorillonita) para la formación de la zeolita (analcima) (Costafreda 2014).



2.3.2. Zeolitas formadas por metamorfismo

Las zeolitas se pueden formar por diagénesis de sepultamiento o metamorfismo de muy bajo grado debido a las altas temperaturas por el aumento del gradiente geotérmico en rocas con composiciones adecuadas (por ejemplo grauvacas o rocas piroclásticas). Las zeolitas formadas por metamorfismo de sepultamiento se caracterizan por presentar zonación, esta es ocasionada por la temperatura y se distribuye en orden ascendente iniciando con vidrio-esmectita, clinoptilolita-mordenita, heulandita-analcima, y albita-laumontita (Hay, 1986).

El metamorfismo de contacto en las posiciones más alejadas de las aureolas de contacto también puede dar origen a zeolitas siempre y cuando se cuente con un material de composición apropiada. Se distribuyen ampliamente en las aureolas de contacto de los complejos vulcanoplutónicos que intrusieron secuencias gruesas de sedimentos volcanoclásticos o arenisca con alto contenido en feldespato. La composición química de la roca encajonante es el principal factor que determina la clase de zeolita que se formará, sin embargo, clinoptilolita, mordenita, analcima, heulandita y laumontita pueden ocurrir en rocas de composiciones tanto ácidas como básicas (Iijima, 1980).

2.3.3. Zeolitas formadas por hidrotermalismo

El proceso de génesis de zeolitas hidrotermal se puede distinguir del diagenético por las temperaturas y los minerales presentes en el fluido hidrotermal (enriquecido en iones alcalinos) que está en contacto con las rocas. Estos factores junto con el tiempo y el protolito con el que está en contacto el fluido hidrotermal van a determinar la formación de zeolitas, la cual generalmente suele ser a temperaturas no demasiado elevadas. Se han hallado evidencias de la génesis por hidrotermalismo tardío de zeolitas como heulandita, laumontita, estilbita y chabasita por el contacto de fluidos hidrotermales ligeramente alcalinos y de baja temperatura y presión (140 °C, 0.6 Kbar) en contacto con rocas ígneas intrusivas de composición intermedia (González y La Iglesia, 1998).



2.3.4. Zeolitas formadas por magmatismo

La única zeolita que cristaliza al mismo tiempo en que se enfría el magma es la analcima, la cual suele formarse a temperaturas de entre 600 y 640 °C y presiones entre 5 y 13 kbar en rocas intrusivas básicas alcalinas como teschenita, essexita y sienita (Costafreda, 2014). La analcima cristaliza muchas veces como pequeños glóbulos en inclusiones de traquibasalto. Los glóbulos posiblemente se originan en una emulsión magmática formada por la separación de magma rico en agua en dos fluidos inmiscibles (Iijima, 1980).

La especie de zeolita formada depende principalmente de la relación Al/Si del material fuente de aluminosilicato, la química del fluido en contacto con el material fuente, la temperatura y el tiempo. Los minerales comúnmente asociados con las zeolitas son feldespatos alcalinos, minerales silíceos y filosilicatos. Las zeolitas y los minerales asociados comúnmente se dividen en zonas, lo que refleja las diferencias en la química del agua, la temperatura o ambos (Hay, 1986).

2.4. Ocurrencia de zeolitas

En el mundo se ha reportado la presencia de zeolitas naturales en Estados Unidos, Japón, Corea, Bulgaria, Checoslovaquia, Rumania, Hungría, Rusia, Yugoslavia, Sudáfrica, Italia, Alemania, Turquía y China, este último con la mayor explotación a nivel mundial. En países de habla hispana, los principales depósitos se reportan en España, México, Cuba, Chile y Ecuador, destacando Cuba con la mayor explotación (Ríos *et al.*, 2011).

En México, fue hasta los años setenta que se descubrieron las primeras ocurrencias de zeolitas tipo clinoptilolita en el Estado de Oaxaca (Novo y Costafreda, 2018). Ostrooumov (2003) reporta que los depósitos de zeolitas más estudiados y probablemente de mayor importancia económica en México son los de Oaxaca y Sonora, sin embargo no son las únicas reportadas en México. En la tabla 2.1 se muestran las diferentes variedades de zeolitas reportadas en México.



Tabla 2.1. Distribución de zeolitas en México (Ostrooumov, 2003).

VARIEDAD DE ZEOLITA	ESTADOS DONDE SE ENCUENTRA
Analcima	Baja California Norte, Hidalgo, Jalisco
Clinoptilolita	Chihuahua, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tlaxcala, Veracruz
Chabacita	Baja California Norte, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Oaxaca
Escolcita	Baja California Norte, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Zacatecas
Estilbita	Chihuahua, Edo. De México, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Zacatecas
Erionita	Sonora
Gmelinita	Jalisco
Gismondina	Zacatecas
Harmotoma	Chihuahua, Edo. De México, Michoacán, Sonora
Heulandita	Baja California Sur, Guerrero, Jalisco, Oaxaca
Lomontita	Chihuahua, Guanajuato, Hidalgo, Sonora
Mesolita	Baja California Norte y Sur, Guanajuato, Jalisco, Michoacán, Morelos, Sinaloa
Mordenita	Chihuahua, Guanajuato, Michoacán, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sonora
Natrolita	Baja California Norte y Sur, Chihuahua, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Morelos, San Luis Potosí, Sinaloa, Zacatecas
Tomsonita	Chihuahua
Taumasita	Michoacán, Zacatecas
Wairakita	Michoacán

Actualmente se sabe que en México existen yacimientos de tres de las cinco zeolitas naturales más abundantes, aunque hay poco interés por su explotación industrial. Las variedades de zeolitas en México muchas veces pueden estar asociadas a la mena del yacimiento dónde se desarrollaron (tabla 2.2).



Tabla 2.2. Zeolitas en México con sus respectivos yacimientos asociados. Modificado de Novo y Costafreda (2018).

ESTADO	YACIMIENTO	VARIEDAD DE ZEOLITA
Sonora	Agua Prieta	Erionita
San Luis Potosí	San Luis Potosí	Clinoptilolita
Guerrero	Tlalco	Clinoptilolita
Tamaulipas	Cruillas	Mordenita
Puebla	Tepetitlán, Atzinco, Tehuacán	Clinoptilolita
Guanajuato	La Olla	Clinoptilolita
Oaxaca	Etla, La Magdalena, Hierve el Agua	Clinoptilolita, mordenita
Zacatecas	Zacatecas	Clinoptilolita-heulandita
Baja California Sur	Vizcaíno	Clinoptilolita

2.5. Aplicaciones industriales de zeolitas naturales

La disponibilidad inmediata de rocas ricas en zeolita a bajo costo y la escasez de minerales y rocas competentes son probablemente los factores más importantes que permiten su uso a gran escala (USGS, 2013). La zeolita es un cristal poroso y un material catalizador con vastas aplicaciones industriales. Desde la aplicación en la fabricación de materiales de construcción hasta la utilización reciente en los procesos químicos verdes sostenibles. En la actualidad aún se desarrollan y prueban diversas clases de zeolitas para aplicaciones industriales (Niwa *et al.*, 2010). La aplicación de la zeolita está en función de sus características estructurales y fisicoquímicas.

2.5.1. Agricultura

En agricultura las zeolitas son agregadas junto con los fertilizantes al suelo para retener nutrientes como nitrógeno (N), potasio (K), calcio (Ca), magnesio (Mg) y otros microelementos necesarios para el desarrollo del cultivo, además favorece su calidad a largo plazo pues se mejora su capacidad de absorción y se evitan pérdidas por procesos de nitrificación. Las grandes pérdidas de fertilizantes que se mueven fuera de la zona de la raíz por efecto de la lixiviación a menudo ocurren en suelos arenosos que pierden su capacidad de retener altos niveles de nutriente, el uso de zeolitas ayuda a retener los nutrientes evitando que sean lixiviados debido a su gran porosidad interna que ayuda a la



retención de agua, a una distribución uniforme del tamaño de partícula que permite su fácil incorporación y a una alta capacidad de intercambio de cationes que retiene nutrientes (Mumpton y Fishman, 1977; Ramesh y Reddy, 2011).

La clinoptilolita (Polat *et al.*, 2004) y estilbita (De Campos *et al.*, 2013) pueden retener los nutrientes antes mencionados en la zona de la raíz para ser utilizados por las plantas cuando sea necesario, esto conduce a un uso más eficiente de los fertilizantes con nitrógeno y potasio al reducir su aplicación y tener la misma efectividad, pues prolonga su durabilidad y genera mayores rendimientos. Además de su efectividad como mejoradores del suelo tienen aplicación en la remediación de suelos contaminados con metales pesados debido a sus propiedades de intercambio iónico (Ramesh y Reddy, 2011).

2.5.2. Construcción

En la industria de la construcción las tobas zeolitizadas se pueden cortar con sierras y se puede utilizar directamente en casas o incluso en edificios. Su baja densidad aparente, su alta porosidad, así como su textura homogénea y unida han contribuido a que se puedan aserrar o cortar fácilmente en bloques de construcción de bajo costo. El alto contenido de sílice de las zeolitas neutraliza el exceso de cal producida por el fraguado del hormigón, al igual que la piedra pómez finamente pulverizada. (Mumpton, 1999).

Anualmente se extraen cuatro millones de toneladas de zeolitas naturales para su aplicación en la industria de la construcción, aproximadamente la mitad son utilizadas para fabricar un hormigón ligero (Rhodes, 2010). Mola y Shooshpasha (2016) reportaron que al utilizar zeolitas en lugar de cemento, aumenta la resistencia a la compresión no confinada del suelo cementado. La adición de clinoptilolita en la fabricación de concreto muestra buena actividad puzolánica debido a su gran porosidad y a su alta área superficial (Najimi *et al.*, 2012).



2.5.3. Ganadería

La adición de zeolitas, en particular clinoptilolita a la dieta de ganado porcino, avícola y bovino mejora el aumento de peso de los animales y aumenta los índices de digestión del alimento. La clinoptilolita actúa también como un aglutinante de micotoxinas, absorbiendo las toxinas que pueden ser peligrosas para los animales. También ayuda a controlar las aflatoxinas en la alimentación, reduciendo así la mortalidad por estrés digestivo y la necesidad de suministrar antibióticos. Además absorbe otras toxinas producidas en la alimentación por mohos o parásitos microscópicos y mejora la absorción de alimentos por parte de los animales.

El uso de clinoptilolita en la dieta de aves de producción aumenta el peso de los huevos que producen (Tiza y Zorpas, 2012). La incorporación de clinoptilolita a la dieta de ganado retiene el nitrógeno amoniacal gracias a sus propiedades de intercambio iónico y evita que sus desechos sean altamente contaminantes para el suelo y el agua (Rubio *et al.*, 2012).

2.5.4. Tratamiento de aguas residuales

Según Wang y Peng (2010) el uso de zeolitas naturales para el tratamiento de agua y aguas residuales es una técnica muy prometedora. El uso de zeolitas se ha enfocado en la eliminación de amoníaco y metales pesados debido a su capacidad de sorción y a su selectividad molecular. Leyva *et al.* (2004) establecen que en los últimos años se le ha dado enfoque al estudio de remoción de componentes orgánicos nitrogenados presentes en las aguas residuales ya que se degradan a amoníaco NH_3 que es un nutriente que genera problemas de eutrofización.

La capacidad de sorción varía de acuerdo a la clase de zeolita utilizada. Sus propiedades físicoquímicas están estrechamente relacionadas a los depósitos geológicos donde se forman (Margeta *et al.*, 2013). Las zeolitas muestran una excelente selectividad para muchos cationes tóxicos y contienen cationes intercambiables que no son tóxicos y se



liberan a la solución por medio de intercambio iónico (Leyva *et al.*, 2004). El comportamiento como sorbente de la zeolita natural depende de diferentes factores, incluida la estructura cristalina, el tamaño y la forma del ión, la densidad de carga del anión, la carga iónica y la concentración de la solución electrolítica externa (Wang y Peng, 2010).

Los cationes que componen a la zeolita pueden intercambiarse por otros tipos de cationes introducidos en fase de solución. Esta cualidad le provee a las zeolitas múltiples aplicaciones, por ejemplo para ablandar el agua (eliminando los cationes de Ca^{2+} y Mg^{2+} y reemplazándolos, por ejemplo, por Na^+), para limpiar cationes radiactivos Sr^{2+} y Cs^+ de residuos nucleares líquidos, así como para eliminar cationes tóxicos como metales pesados en aguas residuales (Mumpton, 1999). Los estudios de sorción con zeolitas son complejos y para entender su comportamiento se requiere de la aplicación de modelos cinéticos.

En la siguiente tabla se muestran algunas de las aplicaciones industriales de las zeolitas naturales en construcción, ganadería, agricultura y tratamiento de aguas residuales. Destaca el uso de clinoptilolita debido a su abundancia sobre el resto de los minerales de la familia de zeolitas.



Tabla 2.3. Aplicaciones de zeolitas naturales.

Aplicación	Zeolitas	Pruebas	Autor, año
Construcción	Clinoptilolita y heulandita	Aumento de la resistencia mecánica a la compresión	Vera-Barrios y Ledezma-Elizondo, 2018
	Clinoptilolita	Resistencia a daños por congelación y descongelación	Markiv <i>et al.</i> , 2016
	Clinoptilolita	Mejora en la resistencia química del concreto	Vejmelková <i>et al.</i> , 2015
Ganadería	Clinoptilolita	Reducción en la emisión de gases del metabolismo en aves y cerdos.	Schneider <i>et al.</i> , 2017
	Clinoptilolita	Incremento en la producción de huevo	Prasai <i>et al.</i> , 2017
	Clinoptilolita	Mejora en la tasa de crecimiento de peces	Kanyilmaz <i>et al.</i> , 2015
Agricultura	chabazita, analcima y phillipsita	Acondicionamiento de suelo para reducción de uso de fertilizantes.	Faccini <i>et al.</i> , 2018
	Clinoptilolita	Reducción de emisión de amoniaco en el proceso de compostaje	Madrini <i>et al.</i> , 2016
	Estilbita	Remediación de suelos contaminados con metales pesados	De Campos <i>et al.</i> , 2013
Tratamiento de aguas residuales	Clinoptilolita	Eliminación de cromo en aguas residuales con membrana cerámica	Adam <i>et al.</i> , 2018
	Clinoptilolita	Reducción de la salinidad en el agua	Wen <i>et al.</i> , 2018
	Clinoptilolita	Remoción de amoníaco del agua subterránea	Shaban <i>et al.</i> , 2017



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental

Capítulo 3. Cinética química



2019



3.1. Conceptos generales

La cinética química estudia las velocidades y los mecanismos de las reacciones químicas. La velocidad de reacción es la rapidez con la que los reactivos forman productos y está en función de la temperatura, presión y concentración de las especies que interactúan (Levine, 2014). En el transcurso de una reacción química, las especies en contacto varían, al igual que lo hacen las propiedades del sistema. Una manera de cuantificar estos cambios es medir alguna de las propiedades relacionadas con la composición del sistema como una función del tiempo. Sin importar el dato medido, los cambios en las propiedades del sistema se traducirán en cambios en las concentraciones de los reactivos (Castellan, 1987). La cinética ayuda a determinar la velocidad y mecanismo de transformación de reactivos en productos, esta transformación se expresa mediante la siguiente ecuación:



La velocidad de reacción se define como un cambio en el número de moléculas de reactivo o producto por unidad de tiempo. Puede expresarse en términos de cualquiera de los reactivos o cualquiera de los productos de la reacción. En el curso de una reacción química, el número de moléculas del reactivo disminuye, mientras que el número de moléculas del producto aumenta respecto del tiempo como se indica en la ecuación 3.2.

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad (3.2)$$

Donde r representa la velocidad de reacción; $d[A]$, $d[B]$, $d[C]$ y $d[D]$ representan la variación de la concentración de las especies respecto del tiempo dt .

En ocasiones las reacciones no son de estequiometría simple sino que involucran un número diferente de moles de reactivos o productos, en tales casos, la velocidad debe dividirse



entre el coeficiente estequiométrico correspondiente en la ecuación química balanceada para normalizarla, de acuerdo a la siguiente expresión (Upadhyay, 2006):

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (3.3)$$

Donde a , b , c y d son los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada.

Las reacciones químicas tienen lugar en una serie de pasos e involucran la formación de especies intermedias, este conjunto de pasos se llama mecanismo. Los mecanismos complejos se pueden descomponer en una serie de reacciones más simples, denominadas elementales. De la misma manera, las reacciones elementales tienen la propiedad de exhibir la misma velocidad, independientemente del sistema (Brantley y Conrad, 2008).

En toda reacción química los átomos, moléculas o iones chocan unos con otros como lo postula la teoría de las colisiones. El número de choques está en función de la concentración de los reactivos en contacto. No todos los choques generan productos, únicamente los denominados choques efectivos. Para que un choque sea efectivo debe haber un mínimo de energía (energía de activación) que permita reacomodar los electrones mientras se crea el nuevo enlace y se rompe el anterior, además debe ocurrir en una orientación determinada, es decir, que del total de choques, sólo son efectivos los que comprenden moléculas activas (Maron y Prutton, 1993).

La cinética clasifica las reacciones como: a) homogéneas, donde los reactivos que interactúan están en la misma fase y b) heterogéneas, donde los reactivos en contacto están en diferente fase. Se define como fase a la parte homogénea del sistema físicamente diferenciable y separable mecánicamente.



3.2. Factores que influyen en la velocidad de una reacción química

De manera general la velocidad de una reacción química depende de las concentraciones de los reactivos y de la temperatura, además de otros factores como la presión, naturaleza, orden y estado de subdivisión de los mismos así como de la presencia de catalizadores.

Al aumentar en la concentración inicial de los reactivos incrementa la velocidad de reacción. Esta dependencia está dada por la ley de acción de masas, que establece que la velocidad de una reacción química es directamente proporcional al producto de las concentraciones elevadas a los exponentes correspondientes. Para una reacción general la ecuación de velocidad se expresa como (Ralph *et al.*, 2011):

$$r = k[A]^m[B]^n \quad (3.4)$$

Donde los exponentes m y n , son generalmente números enteros positivos los cuales se determinan experimentalmente.

Al elevar la temperatura aumenta la velocidad de una reacción debido a que hay más energía en el sistema, incrementando así el número de choques efectivos, facilitando la ruptura y creación de enlaces. Como regla general se cumple que la velocidad de una reacción se duplica con un aumento de temperatura de 10°C (Connors, 1990).

La velocidad de reacción también depende de la naturaleza de las especies en contacto, el número de especies, su fase, así como la complejidad de la reacción. Es característico de las reacciones entre compuestos de naturaleza inorgánica el desarrollarse rápidamente, mientras que las reacciones entre compuestos de naturaleza orgánica son lentas.

Las velocidades de reacciones entre sustancias en diferentes estados materiales se ven favorecidas con un aumento en la superficie de contacto entre ellas. Al reaccionar un sólido



con un gas o un líquido, aumenta la velocidad de reacción al pulverizar el sólido, debido a que aumenta la superficie de contacto. Las reacciones entre sustancias en estado gaseoso son más rápidas que entre sustancias en estado líquido y mucho más si las sustancias se encuentran en estado sólido.

En muchas reacciones, la velocidad cambia a medida que avanza la reacción. Inicialmente, la velocidad de reacción es relativamente grande, mientras que en tiempos muy largos la velocidad de reacción se reduce a cero (momento en el que la reacción se completa). Para caracterizar el comportamiento cinético de una reacción es preciso determinar cómo varía la velocidad a medida que avanza la reacción, la expresión que nos permite calcular la velocidad a la que ocurre una reacción y relacionar la velocidad con las concentraciones de los reactivos se llama ley de velocidad.

3.3. Leyes de velocidad

En general, las leyes de velocidad deben ser determinadas experimentalmente, a menos que se trate de una reacción elemental no es posible predecir la ley de velocidad a partir de la ecuación química general. Hay dos formas de ley de velocidad para la cinética química: la ley de velocidad diferencial y la ley de velocidad integrada. La ley de velocidad diferencial relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de las diversas especies en el sistema. Las leyes de velocidad diferencial pueden adoptar muchas formas diferentes, especialmente para reacciones químicas complejas. Sin embargo, la mayoría de las reacciones químicas obedecen a una de las tres leyes de velocidad diferencial (Chang, 2002).

Cada ley de velocidad contiene una constante, k , llamada la constante de velocidad. La constante de velocidad es una constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos. Este coeficiente está en función de la temperatura como lo plantea en la ecuación de Arrhenius (Laidler, 1996).



$$K = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3.5)$$

Donde K es la constante de velocidad, E_a es la energía de activación, A es el factor pre exponencial, R es la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta. Las unidades para la constante de velocidad dependen de la ley de velocidad. Cuando hay dos temperaturas con una diferencia no mayor a 50 K, es posible calcular la energía de activación mediante la ecuación 3.6 (Cruz *et al.*, 2015).

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \left(\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (3.6)$$

Donde, K_1 , K_2 son las constantes de velocidad para las diferentes temperaturas T_1 , T_2 .

En caso de que la reacción sea lo suficientemente lenta, el equilibrio térmico se mantendrá debido a las constantes colisiones entre las moléculas, así la constante de velocidad permanecerá igual a una temperatura dada. Sin embargo, si la reacción es muy rápida el equilibrio térmico no se restablecerá. En tales casos, la constante de velocidad no será realmente constante y deberá llamarse coeficiente de velocidad (Upadhyay, 2006).

3.4. Orden de reacción

Para distinguir entre reacciones se emplea el término orden de reacción, que es la suma de las potencias de las concentraciones involucradas en la ley de velocidad, este término se aplica a la dependencia de la velocidad con las concentraciones de los reactivos. El orden no es predecible simplemente a partir de las relaciones estequiométricas, sino que debe investigarse de forma individual cinéticamente (Maron y Prutton, 1993). El término orden de reacción, entonces, está relacionado con los exponentes de la ecuación de velocidad (3.3) y se utiliza de dos maneras, si $m=1$ se dice que la reacción es de primer orden con respecto de [A]. Si $n=2$ se dice que la reacción es de segundo orden con respecto de [B], y así continuamente. O bien, el orden de reacción total es la suma de todos los exponentes (Ralph *et al.*, 2011).



3.4.1. Reacciones de orden cero

Para una reacción de orden cero la suma de los exponentes de la ecuación de velocidad es cero. Una ley de velocidad de orden cero para una reacción describe una velocidad que es independiente de la concentración de reactivos. Estas leyes de velocidad son poco comunes porque la mayoría de las reacciones siguen la ley de acción de masas. Sin embargo, se observan cinéticas de reacción de orden cero para algunos mecanismos de reacción complejos.

La disolución de los cristales de albita, jadeíta y nefelina se puede interpretar como cinética de orden cero. Sin embargo, estos son realmente de orden pseudo cero porque las velocidades de disolución de estas especies varían con la concentración de protones en la solución (entre otras variables).

3.4.2. Reacciones de primer orden

Una reacción de primer orden tiene una ecuación de velocidad en la cual la suma de los exponentes es uno. Una reacción de primer orden es la descomposición de un reactivo en productos donde la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración del reactivo y es independiente de las concentraciones de todas las demás.

Un ejemplo de una reacción de primer orden que se ha estudiado fenomenológicamente es la oxidación de pirita y la producción de ácido sulfúrico. Esta reacción es en gran parte responsable de la disminución de los valores de pH en los drenajes de minas. Se ha observado que la velocidad con la que cambia la concentración de FeS_2 debido a la oxidación en los suelos que contienen pirita, está en función de la concentración de FeS_2 (Brantley y Conrad, 2008).



3.4.3. Reacciones de segundo orden

Una reacción de segundo orden puede referirse al caso en que la velocidad de reacción es proporcional a la segunda potencia de una especie o, alternativamente, proporcional al producto de las concentraciones de dos especies, cada una elevada a la primera potencia.

Un ejemplo del primer caso se puede ver en la tasa de oxidación de As (III) disuelto en presencia de sulfato de manganeso, un método usado para eliminar la forma tóxica de As (III) del agua potable. Se ha determinado que esta reacción sigue una cinética de segundo orden (Brantley y Conrad, 2008).

3.4.4. Reacciones de tercer orden

Una reacción de tercer orden puede ser el resultado de la reacción de un solo reactivo, dos reactivos o tres reactivos. Si los dos o tres reactivos están involucrados en la reacción, pueden tener concentraciones iniciales iguales o diferentes (Upadhyay, 2006).

Sólo cinco reacciones de gases homogéneas se conocen como de tercer orden y cada una de ellas comprende la interacción del óxido nítrico con cloro, bromo, oxígeno, hidrógeno o deuterio (Maron y Prutton, 1993).

3.4.5. Reacciones de orden n

Las reacciones de orden superior son poco comunes debido a la probabilidad extremadamente baja de colisiones múltiples simultáneas en un sistema. Sin embargo, muchas leyes de velocidad incorporan múltiples reacciones elementales, lo que resulta en una ley de velocidad compuesta con orden mayor a dos. Por ejemplo, la velocidad de transformación de la sílice acuosa, $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$, en las soluciones sobresaturadas con respecto a la sílice amorfa.



3.5. Determinación del orden de una reacción

Un estudio cinético se lleva a cabo para establecer la ley de velocidad y para medir los coeficientes de velocidad. En primer lugar se debe identificar el papel de cada componente, es decir, determinar el orden de reacción con respecto a cada reactivo o producto. Hay varios métodos, que pueden usarse para determinar el orden de reacción con respecto a un reactivo. Sin embargo, cada método requiere esencialmente la medición de la concentración del reactivo o producto en varios intervalos de tiempo (Upadhyay, 2006).

El método diferencial se implementa calculando la pendiente a partir de un gráfico de concentraciones de reactivos o productos en función del tiempo (figura 3.1). Si estas pendientes se miden para experimentos con diferentes concentraciones iniciales de reactivos, entonces el logaritmo de las velocidades de reacción se puede representar frente a los logaritmos de concentración para calcular el orden de reacción.

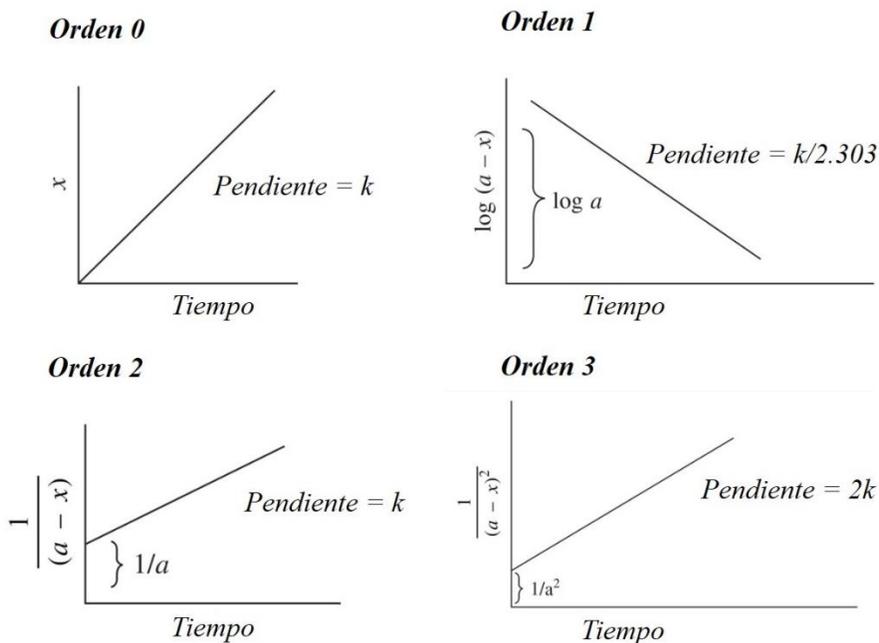


Figura 3.1. Representación gráfica de las ecuaciones de orden 0, 1, 2 y 3 (Upadhyay, 2006).



En el método diferencial se utilizan las diferentes ecuaciones de velocidad en sus formas integradas (tabla 3.1). La cantidad de reactivo ($a - x$) o producto (x) en diferentes intervalos de tiempo (t) se determina primero experimentalmente. Luego, los valores de x , $a - x$ y el tiempo, se introducen en las diferentes ecuaciones de velocidad y el valor de la constante de velocidad k se calcula a diferentes intervalos de tiempo. La ecuación que da el valor de la constante de velocidad indica el orden de reacción (Upadhyay, 2006).

Para el método integral se establece que una reacción procede de acuerdo con una ecuación de velocidad particular y luego deriva la expresión de velocidad integrada para la ley de velocidad antes establecida. Este supuesto se prueba luego mediante el uso de las observaciones medidas entre las concentraciones de los reactivos o los productos y la expresión de las velocidades integradas. Cuando los datos experimentales coinciden con los gráficos característicos, se dice que los datos son consistentes con la ecuación de velocidad correspondiente. En la tabla 3.1 se muestran las ecuaciones de velocidad para reacciones de orden cero, primero, segundo, tercero y n con los métodos integral y diferencial.

Tabla 3.1. Ecuaciones de velocidad diferenciales e integrales (Brantley y Conrad, 2008).

Orden	Reacción	Forma diferencial	Forma integrada
0	$A \rightarrow Z$	$\frac{dx}{dt} = K$	$K = \frac{x}{t}$
1	$A \rightarrow Z$	$\frac{dx}{dt} = K(a - x)$	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a - x)}$
2	$2A \rightarrow Z$	$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^2$	$K = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a - x)} \right)$
3	$A+B \rightarrow Z$ ó $A+2B \rightarrow Z$	$\frac{dx}{dt} = K(a + x) * (a - 2x)$	$K = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a - b} \right) \ln \left[\frac{b(a - x)}{a(b - x)} \right]$
n	$A+B+\dots \rightarrow Z$	$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^n$	$K = \frac{1}{t(n - 1)} \ln \left[\frac{1}{(a - x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$



3.6. Reacciones de pseudo orden

Las reacciones, en las que la molecularidad y el orden son diferentes debido a la presencia de uno de los reactivos en exceso, se conocen como reacciones de pseudo orden. La palabra pseudo siempre va seguida por el orden.

3.6.1. Cinética de pseudo-primer orden

El modelo de pseudo primer orden de Lagergren es utilizado para describir la cinética de sorción de la fase sólido-líquido, la cual se expresa en la ecuación 3.7 (Ho y McKay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.7)$$

Dónde, q_e y q_t corresponden a la capacidad de adsorción en condiciones de equilibrio y en cualquier intervalo de tiempo t (min) respectivamente y k_1 representa la constante de velocidad de pseudo primer orden (min^{-1}).

Integrando la ecuación anterior a condiciones límite de $t=0$ a $t=t$ y $q_e=0$ a $q_e= q_t$ resulta la ecuación lineal 3.8, la cual puede ser transformada a su forma no lineal como la ecuación 3.9 (Agarwal *et al.*, 2015). Con la ecuación 3.9 que tiene un arreglo lineal, es posible estimar los valores de pendiente y ordenada al origen, los cuales ayudan a estimar la capacidad de sorción en el equilibrio y la constante de velocidad mediante las ecuaciones 3.10 y 3.11.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.8)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.9)$$

$$A = \ln q_e \quad (3.10)$$

$$B = -k_1 \quad (3.11)$$



3.6.2. Cinética de pseudo-segundo orden

La ecuación cinética de pseudo segundo orden se basa en la capacidad de equilibrio. Si el modelo cinético de pseudo segundo orden es verdadero, la ley de velocidad para la reacción se expresa mediante la ecuación 3.12 (Ho y McKay, 1999).

$$\frac{dP_t}{dt} = k(P_0 - P_t)^2 \quad (3.12)$$

Dónde, P_t es el número de sitios activos ocupados en el sorbente en un momento de tiempo t (min) y P_0 es la cantidad de sitios de equilibrio disponibles en el sorbente.

Se supone que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el sorbente, entonces la ley de velocidad cinética puede reescribirse como la ecuación 3.13 (Ho y Ofomaja, 2006).

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (3.13)$$

Dónde, k es la constante de velocidad de sorción (g / mg min), q_e es la cantidad de sorbato disuelto que es sorbido en equilibrio (mg / g) y q_t es la cantidad de sorbato disuelto en la superficie del sorbente en cualquier momento t (mg / g). Al separar las variables se obtiene la ecuación 3.14.

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (3.14)$$

Integrando esto para las condiciones límite $t = 0$ a $t = t$ y $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, se obtiene la ecuación 3.15. La cual se puede representar de forma lineal como la ecuación 3.16.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (3.15)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.16)$$



Si $h = k_2 q_e^2$ la ecuación se puede reescribir como se muestra en la ecuación 3.17. Con dicha ecuación lineal y los valores estimados de pendiente y ordenada al origen se puede determinar la capacidad de sorción para el equilibrio y la constante de velocidad despejando las ecuaciones 3.18 y 3.19.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.17)$$

$$A = \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (3.18)$$

$$B = \frac{1}{q_e} \quad (3.19)$$

3.6.3. Modelo de Elovich

El modelo de Elovich, es utilizado de manera general en procesos de quimiadsorción, éste supone que los sitios activos del sorbente son heterogéneos y por ende exhiben diferentes energías de activación, fundamentándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea, éste es representado mediante la ecuación 3.20 (Figuroa *et al.*, 2015).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (3.20)$$

Donde α (mg g⁻¹ min⁻¹) es la velocidad inicial de adsorción y β está relacionada con la superficie cubierta y energía de activación de quimiadsorción.

Integrando la ecuación 3.20 se puede obtener la ecuación lineal 3.21. Las constantes α y β se obtienen de la pendiente y la ordenada al origen de las gráficas corregidas mediante regresión lineal (Cruz *et al.*, 2015).

$$q_t = \left[\frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} \right] + \frac{\ln(t)}{\beta} \quad (3.21)$$



3.6.4. Cinética de difusión intrapartícula

El modelo cinético de difusión intrapartícula fue diseñado por Weber y Morris en 1963 y se trata de un modelo cinético que se basa en la difusión de moléculas en fase líquida en la superficie de las partículas hasta penetrar en el interior de los poros del sólido, como lo indica su nombre (Vasco y Betancur, 2014; Prieto, 2016). Este modelo difusivo se puede expresar mediante la ecuación 3.22.

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (3.22)$$

Donde, q_t es la cantidad de sorbato retenido en cualquier momento de tiempo t (min), k_d es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg/g s}^{1/2}$) y C es una constante de proporcionalidad. Con la ecuación lineal 3.22 y sus respectivos valores de pendiente y ordenada al origen es posible determinar la constante de velocidad de difusión intrapartícula y la constante de proporcionalidad por medio de las ecuaciones 3.23 y 3.24.

$$A = C \quad (3.23)$$

$$B = k_d \quad (3.24)$$



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental

Capítulo 4.

Materiales y métodos



2019



4.1. Área de estudio

En el mes de Agosto de 2017 se colectaron al azar una serie de muestras correspondientes a un banco de agregados pétreos localizado en el municipio de San Gabriel Chilac, al Sureste del Estado de Puebla, en las coordenadas geográficas 18° 17' 13" de latitud norte y 97° 22' 48" de longitud Oeste (figura 4.1). El banco se localiza en la Región Minera de Tehuacán y corresponde a una mina activa de minerales no metálicos (figura 4.2).

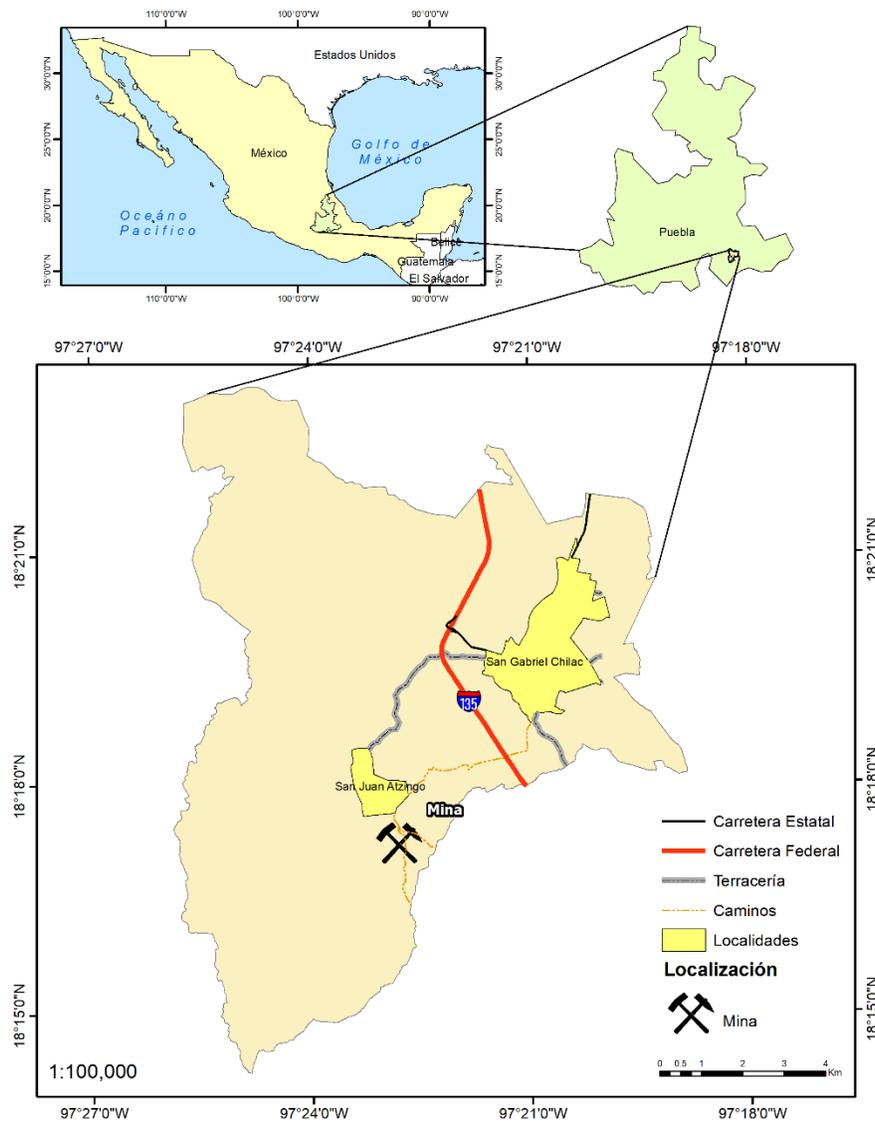


Figura 4.1. Mapa de localización y principales vías de acceso del municipio de San Gabriel Chilac y de la mina de agregados pétreos.



Figura 4.2. Banco de material de agregados pétreos en San Gabriel Chilac.

El municipio de San Gabriel Chilac se localiza entre los paralelos $18^{\circ} 14'$ y $18^{\circ} 23'$ de latitud Norte y los meridianos $97^{\circ} 19'$ y $97^{\circ} 26'$ de longitud Oeste, su superficie es de 109.02 km^2 y representa el 0.3 % de la superficie total del Estado de Puebla, cuenta con dos localidades, la cabecera municipal con el mismo nombre y la localidad de San Juan Atzingo al Sureste de ésta. Sus colindancias son con los municipios de Tehuacán al Norte; Tehuacán, Altepexi y San José Miahuatlán al Este; San José Miahuatlán y Zapotitlán al Sur y Zapotitlán al Oeste.

En el municipio transita la carretera federal 135 y cuenta con dos carreteras estatales de dos carriles que surgen de la cabecera municipal, una con trayectoria hacia el municipio de Altepexi y la otra hacia la carretera federal. La principal vía de acceso al banco de material es por la carretera federal 135, desde la cabecera municipal de San Gabriel Chilac y tomando una carretera de terracería, o bien, un camino al poblado de San Juan Atzingo y otro al banco de material.

En la región prevalecen climas Semiárido-Semicálido, Semiárido-Templado, Árido-Cálido y Árido-Semicálido, presentándose cuatro unidades de suelo, Regosol, Vertisol, Solonchack



y en mayor proporción Leptosol que ocupa más de la mitad de la superficie del municipio. La vegetación del municipio es principalmente Matorral, seguido por Pastizal, Selva, Bosque y Mezquital. Debido a sus condiciones de clima, suelo y vegetación la mayor parte del municipio no es apto para la agricultura, practicándose únicamente en el 20 % del territorio. En la región correspondiente al Valle de Tehuacán se practica la agricultura de riego por sus zonas planas mientras que en la región de la Sierra de Zapotitlán se practica la agricultura de temporal (INEGI, 2009).

San Gabriel Chilac se localiza en la región hidrográfica número 28, en la cuenca del río Papaloapan y subcuenca Río Salado. En este municipio cruza el arroyo Zapotitlán de Oeste a Sureste, dicho arroyo es el resultado de la conjunción de varios afluentes de la Sierra de Zapotitlán. En su paso por las depresiones de Zapotitlán se satura de sales de sodio y al entrar en contacto con el arroyo Tehuacán, en el Valle de Tehuacán reciben el nombre de río salado. Este fluye y se une con el río Grande cerca de Quiontepec para formar el río Santo Domingo (DOF, 2018).

La mina se localiza en la provincia Sierra Madre del Sur, subprovincia Sierras Centrales de Oaxaca en el Valle de Tehuacán, su sistema de topoformas es principalmente Sierra de Cumbres Tendidas que corresponde a la región morfológica de la Sierra de Zapotitlán en la porción poniente y en menor proporción Valle de Laderas Tendidas de la región morfológica Valle de Tehuacán en la porción Oriente. De acuerdo al SGM (2001), la geología de la zona está constituida por las formaciones Tehuacán, Miahuatepec, Zapotitlán y por depósitos de aluvión del Holoceno (figura 4.3).

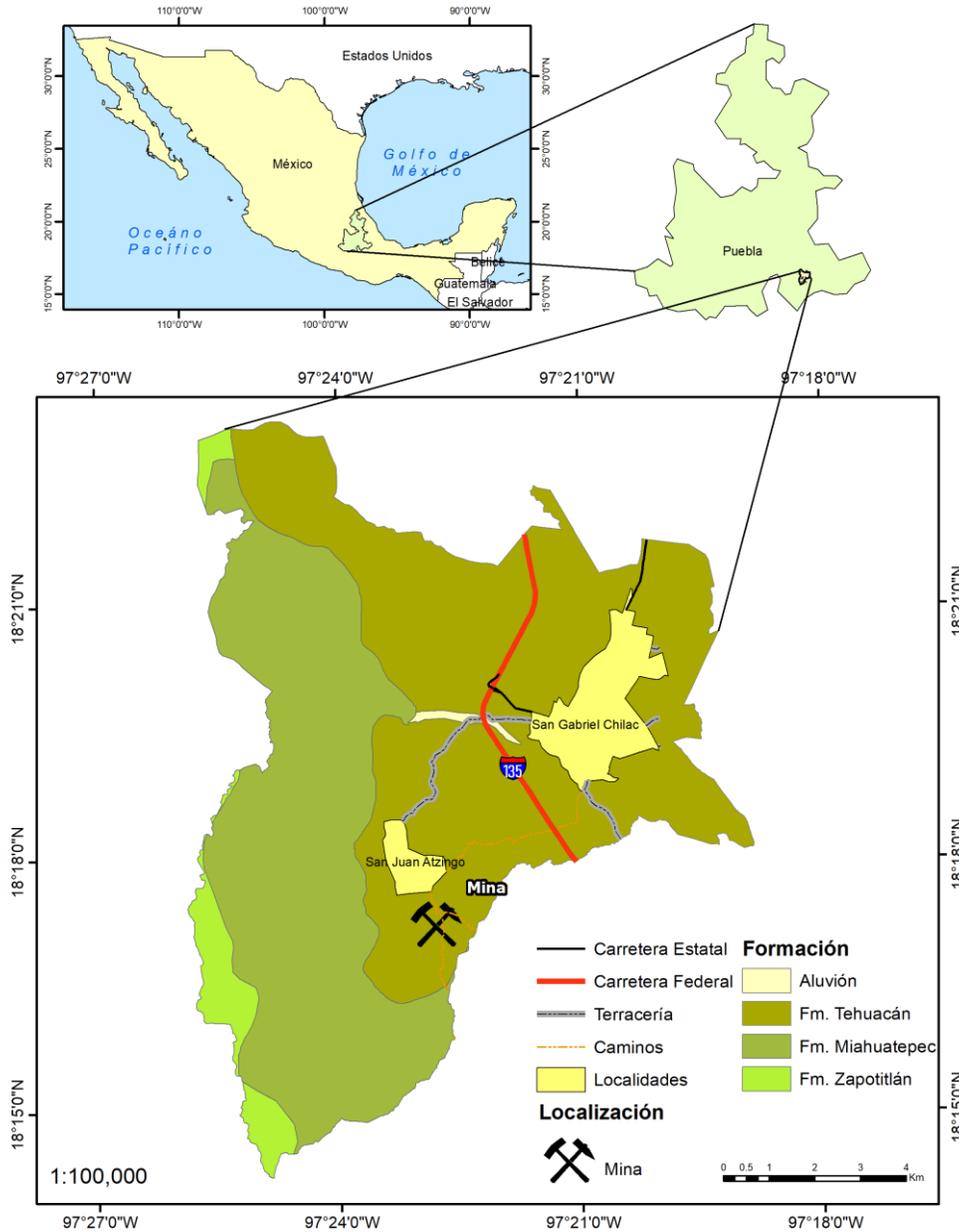


Figura 4.3. Mapa geol3gico de la regi3n.

La Formaci3n Zapotitl3n aflora desde San Antonio Texcala hasta la Sierra de Santa Rosa, 3sta descansa sobre el complejo Acatl3n, se trata de una secuencia de lutita calc3rea de estratificaci3n delgada con intercalaciones de marga, arenisca de grano fino y caliza fosil3fera con paquiodontos. Es considerada de edad del Barremiano en base a su contenido f3sil.



La Formación Miahuatepec aflora en las sierra de Miahuatepec y Atzingo en el borde Occidental del Valle de Tehuacán, al Este del poblado de Zapotitlán, esta sobreyace concordantemente a la Formación Zapotitlán y subyace discordantemente a la Formación Tehuacán. Tiene una edad del Aptiano en base a sus relaciones estratigráficas y a su contenido fósil (paquiodontos y pelecípodos). Su basamento consiste de una secuencia de caliza alternada con estratificación delgada y pedernal negro. En la cima esta unidad se presenta con interestratificación de marga en capas delgadas (Calderón, 1956).

La Formación Tehuacán, donde se encuentra la mina, es una unidad terciaria considerada como el principal relleno del Valle de Tehuacán. Consta de capas de estratificación delgada de caliza lacustre, arenisca y limolita. Presenta diferentes grados de recristalización y silicificación. Hacia la cima está constituida por horizontes tobáceos. La toba presenta diferentes coloraciones que varían desde verde hasta blanco, tiene un grado de compactación que suele ser variable, es densa, laminar y con huecos producidos por la alteración de minerales. En las capas subyacentes se encuentra enriquecida por sílice (Dávalos, 2007).

4.2. Acondicionamiento de la toba natural

Una vez colectadas las muestras en el banco de material, se fragmentaron, trituraron y tamizaron hasta obtener tamaños promedio de partículas de 0.1 mm. Posteriormente se mezclaron y cuartearon para obtener una muestra compuesta.

Para remover sales solubles y posibles impurezas contenidas en la toba, la muestra compuesta se lavó con agua desionizada a una temperatura de 80 °C en una parrilla de agitación Thermo Scientific Cimarec por un periodo de 30 minutos, después se filtró y se secó en una estufa marca Riossa a 110 °C durante 12 horas, posteriormente se tamizó nuevamente para separar las partículas finas, conservando las partículas con dimensiones de 0.1 mm de diámetro, ésta muestra se denominó toba natural.

4.2.1. Tratamiento con ácido clorhídrico

Con el fin de eliminar impurezas que bloqueen los poros se aplicó un tratamiento ácido con 200 ml de HCl 0.1 N a 80 °C en contacto con 20 g de la toba natural en condiciones de reflujo (figura 4.4). El sistema se mantuvo en funcionamiento durante 2 horas, posteriormente se filtró el material y fue lavado con agua desionizada hasta alcanzar valores de pH cercanos a la neutralidad, a ésta muestra se le denominó toba tratada.

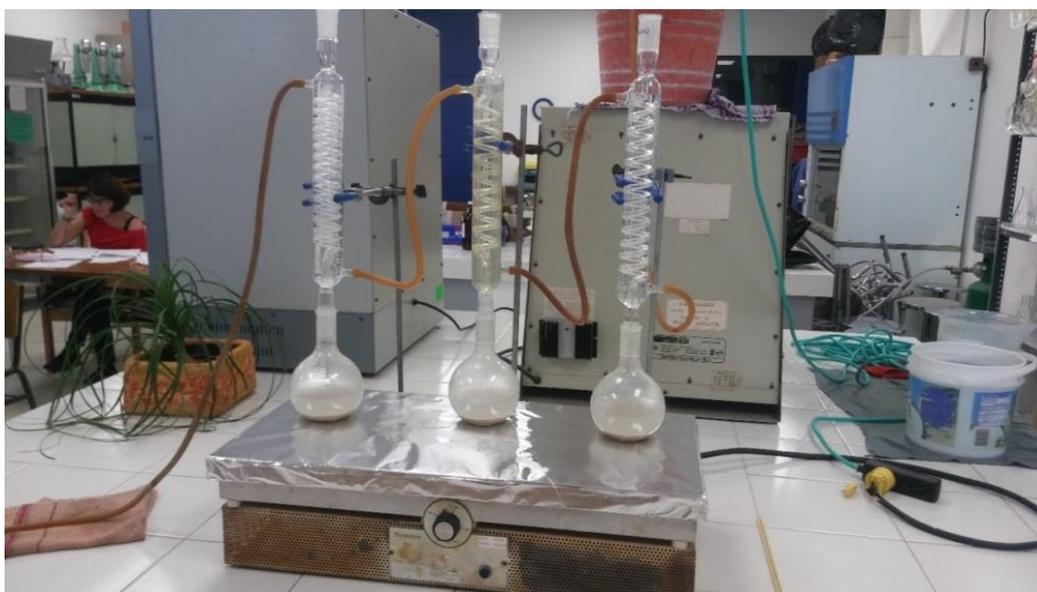


Figura 4.4. Sistema de reflujo para el tratamiento ácido.

4.3. Caracterización de la toba

Para la caracterización de las muestras de toba tanto natural como tratada con ácido clorhídrico se emplearon diferentes técnicas, mismas que se indican en el diagrama de flujo de la figura 4.5.

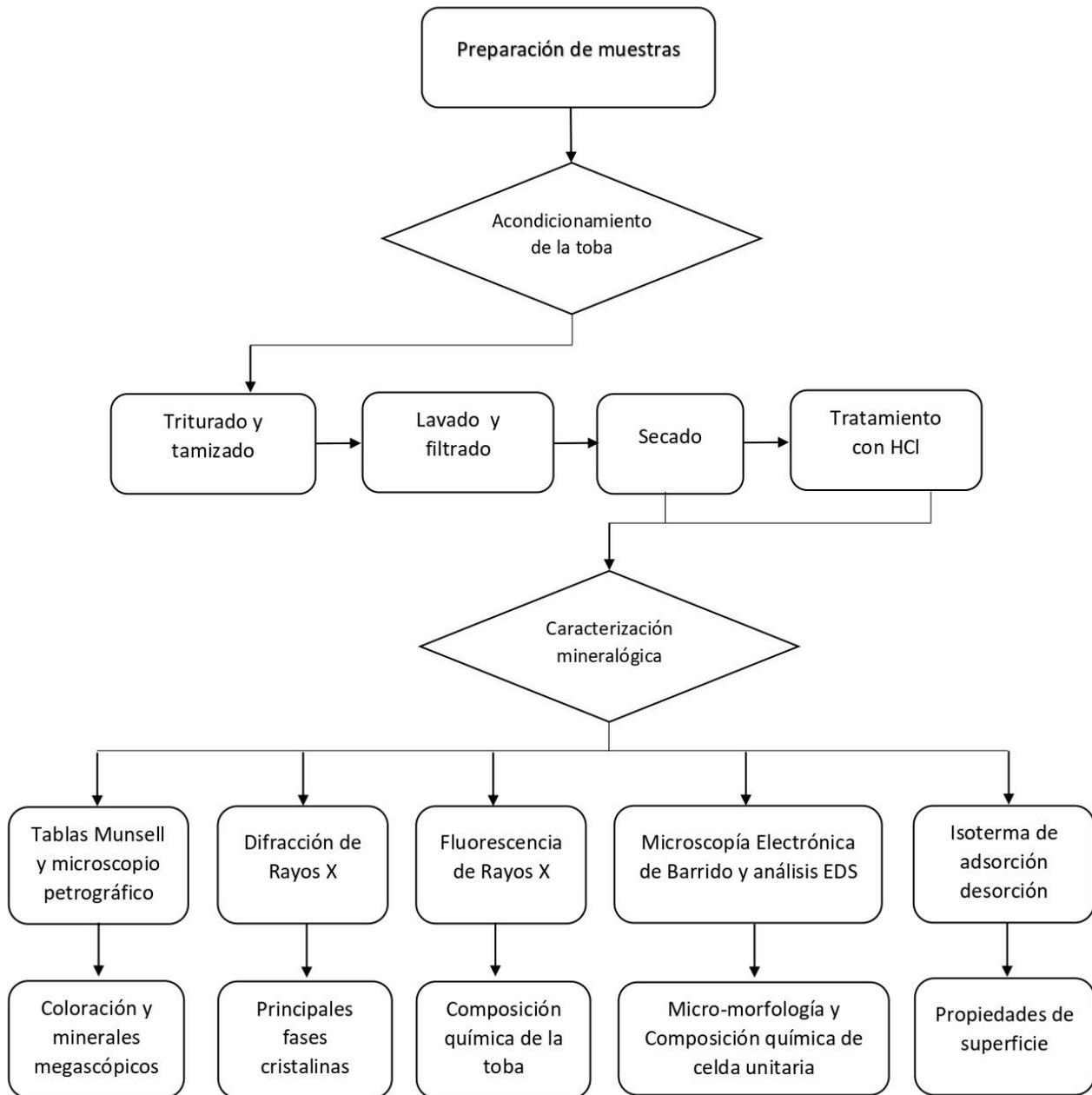


Figura 4.5. Diagrama de flujo donde se observa el proceso de preparación de la muestra y caracterización mineralógica.



4.3.1. Tablas Munsell y microscopio petrográfico

Se comparó el color de los minerales que componen a la toba empleando las tablas de coloración de rocas Munsell (2009), además, se realizó un conteo aproximado de los minerales esenciales presentes mediante un microscopio petrográfico monocular Leitz Wetzlar.

4.3.2. Difracción de rayos X

Las principales fases cristalinas en la toba se identificaron en muestras pulverizadas y tamizadas a un diámetro de 150 μm aproximadamente (\downarrow 100 mallas/pulg²), previamente secas a 110 °C durante 2 horas. Utilizando un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8 Advance, con radiación Cu K α 1.5406 Å monocromada con filtro de Ni, con rendija de divergencia de 0.681 mm, rendija de antidisipación de 5 mm, rendija del detector de 0.1 mm y detector lineal Lynx Eye con apertura de tres grados.

Los patrones de difracción se registraron a temperatura ambiente en el intervalo de $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ empleando un tamaño de paso de 0.020° y una velocidad angular de 15 rpm. Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron de 40 kV y 40 mA. La identificación de las fases cristalinas se realizó empleando el método Hanawalt y el programa Diffrac EVA versión 4.1.1. El análisis semicuantitativo de fases se llevó a cabo mediante la metodología RIR (Langford y Louer, 1996) con el programa MATCH! Versión 1.11e (2011).

4.3.3. Fluorescencia de rayos X

Una vez establecidos los principales minerales que componen a las muestras tanto natural como tratada, se complementó la caracterización de las muestras mediante Fluorescencia de rayos X en un espectrofotómetro marca Rigaku modelo ZSX Primus II (tubo de Rh y ventana de Be), calibrado con muestras internacionales de referencia geoquímica. Realizando el análisis cuantitativo para elementos mayores mediante el método de fusión de la muestra con 50 % Li₂B₄O₇ – 50 % LiB₂, evaluando las pérdidas por



calcinación a 950 °C. Para cuantificar el contenido de elementos traza se utilizó el método de prensado con Cera.

4.3.4. Microscopía electrónica de barrido y análisis EDS

El análisis micromorfológico de las zeolitas se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca ZEISS, modelo MA10, acoplado a un equipo de microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) marca Bruker operado a 15 KV y 25 mA, para determinar la composición química puntual de los cristales observados. Se analizaron fragmentos de roca secados previamente a 110°C por 2 h, depositados en un portamuestras metálico empleando cinta de grafito como adhesivo y posteriormente recubiertos con grafito para mejorar su conductividad eléctrica.

4.3.5. Área superficial y volumen de poros

Las propiedades de superficie y las características de poros de las muestras se analizaron mediante la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K (-196 °C). Los datos se obtuvieron en condiciones estáticas, empleando N₂ líquido como sustancia criogénica. Para esta técnica se utilizó un equipo de adsorción marca Quantachrome, modelo Autosorb 1C.

Con los datos obtenidos se calcularon las propiedades superficiales mediante el uso de la regla de Gurtvish para el volumen total de poros, utilizando la ecuación de BET para el área superficial y la ecuación de Dubinin-Radushkevich para el volumen de microporos. El volumen de mesoporos se estableció por diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de microporos (Martín, 1990).

Adicionalmente se determinó la porosidad de la toba por picnometría, mediante la densidad aparente y la densidad real.

4.3.6. Capacidad total de intercambio

La capacidad de intercambio se determina a través de la cantidad absorbida de un catión índice (Rodríguez *et al.*, 2011). En la toba se determinó con 1 g de muestra el cual fue depositado en una botella de polietileno, se añadieron 25 ml de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1 N a pH 7, este se agitó en una mesa orbital marca Orbitech durante 7 horas a temperatura ambiente. Al terminar se separó la solución sobrenadante con la ayuda de una centrifuga marca Labtech a 400 rpm analizando las concentraciones de Na, K, Mg y Ca intercambiados por el amonio (NH_4^+) en un espectrofotómetro de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (ICP AES) marca Perkin Elmer modelo Optima 8300, empleando curvas de calibración en el intervalo de 0 – 25 mg/L.

4.4. Pruebas de sorción de amonio en soluciones acuosas ideales

Para las pruebas de sorción de amonio a temperaturas de 25 y 35 °C, se emplearon una serie de tubos de ensayo en los que se colocaron 0.5 g de la toba y 25 ml de cloruro de amonio (NH_4Cl) en solución acuosa, permitiendo que la reacción se efectuara en reposo en una cuba hidroneumática adaptada con un controlador de temperatura marca Techne modelo Tempette Jr -T8J (figura 4.6).



Figura 4.6. Cuba hidroneumática con controlador de temperatura.



La evaluación cinética se realizó utilizando concentraciones de NH_4Cl de 0.005 N con un pH correspondiente de 5.67, 0.015 N con un pH de 5.46 y 0.02 N con pH 5.43. A partir del momento en que se mezcló la solución con la toba, se contabilizó el tiempo de reacción, extrayendo la solución sobrenadante con diferencia de 15 min entre un tubo y otro durante 5 h.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se separó la solución del material. En la solución extraída de cada tubo se determinó la concentración de amonio por complejación con reactivo de Nessler. Para la complejación se añadió reactivo de Nessler y tartrato de sodio, se dejó reposar por 20 minutos y se realizó el análisis espectrofotométrico de absorción de radiación visible a 410 nm empleando curvas de calibración estándar (Welcher, 1995). La cantidad de amonio retenido por la toba se evaluó por diferencia de concentración entre la solución inicial y la solución residual para cada intervalo de tiempo (figura 4.7 y 4.8).



Figura 4.7. Trabajo de laboratorio. Complejación con reactivo de Nessler para la determinación espectrofotométrica de NH_4^+ .



Figura 4.8. Curva de calibración y espectrofotómetro utilizado para la determinación de NH_4^+ .

4.4.1. Espectroscopía de emisión atómica

Debido a la presencia de zeolitas en la toba y a su capacidad de intercambiar iones, adicionalmente se determinaron los cationes de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} en la solución para los diferentes tiempos de contacto con la toba mediante un espectrofotómetro de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (ICP AES) marca Perkin Elmer modelo Optima 3000XL, utilizando curvas de calibración estándar. Realizando este análisis para las diferentes concentraciones de amonio y las dos temperaturas de trabajo.

4.5. Aplicación de modelos cinéticos

Con los datos obtenidos de los experimentos de sorción, se realizó un análisis mediante la aplicación de algunos modelos cinéticos. En primer lugar se aplicó el modelo cinético de pseudo primer orden de Lagergren (Agarwal *et al.*, 2015), posteriormente se empleó el modelo de pseudo segundo orden de Ho y McKay (1999), la ecuación de cinética de Elovich (Figuroa *et al.*, 2015) y el modelo de difusión intrapartícula (Vasco y Betancur, 2014). La aplicación de los modelos cinéticos y su representación gráfica permitieron calcular la constante de velocidad para el proceso de sorción.



Una vez aplicados los modelos cinéticos, se seleccionaron aquellos en los que las ecuaciones se ajustaron mejor a los datos experimentales y se calculó la energía de activación y factor pre exponencial mediante la ecuación de Arrhenius (Laidler, 1996).

4.6. Pruebas de sorción de amonio en muestras de agua naturales

Con el fin de establecer la capacidad de sorción de amonio de la toba natural y desaluminada en sistemas naturales, se realizaron pruebas de sorción con muestras de agua de pozos del municipio de Tulancingo, Hidalgo y cenotes del Estado de Yucatán.

Para el tratamiento, se colocó 1 g de la toba natural y tratada con HCl en contacto con 50 ml de la muestra de agua natural a temperaturas de 25 y 35 °C. Se adaptó una cuba hidroneumática para controlar la temperatura y se dejó en reposo por 4 horas. Una vez realizado el experimento, se procedió a separar las soluciones de la toba y se caracterizaron las muestras de agua tanto natural como tratada para establecer la diferencia en cuanto a la composición mediante las siguientes técnicas:

- a) Potenciometría, por medio de un electrodo conectado a un ph-metro para pH;
- b) Conductivimetría, empleando un conductímetro Yellow Spring Instrument modelo 32 para conductividad eléctrica;
- c) Titulación conforme a las técnicas descritas por Sadzawka (2006), para dureza con EDTA, cloruros (Cl^-) con nitrato de plata (AgNO_3) y bicarbonatos (HCO_3^{2-}) con HCl;
- d) Complejación con el reactivo de Nessler para amonio (NH_4^+) (Welcher, 1995) y
- e) ICP OES para sodio (Na^+), potasio (K^+), magnesio (Mg^{2+}), calcio (Ca^{2+}), silicio (Si^{4+}), azufre (S^{2-}), aluminio (Al^{3+}), arsénico (As^{3+}), plomo (Pb^{2+}) y fósforo (P^{3-}).

Una vez tratadas las muestras, se compararon los resultados de elementos y compuestos analizados en al agua con y sin tratamiento a los diferentes temperaturas enfatizando en el contenido de amonio para definir la efectividad del tratamiento con las muestras de toba en condiciones estáticas.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental

Capítulo 5.

Resultados y discusión



2019

5.1. Caracterización de la toba

5.1.1. Propiedades megascópicas

Las muestras de toba, tanto la natural como la sometida a tratamiento con HCl, poseen una coloración gris amarillento codificado como 5Y 8/1 de acuerdo a las tablas de coloración de rocas de Munsell (2009) (figura 5.1), estos colores claros se asocian comúnmente a minerales félsicos.

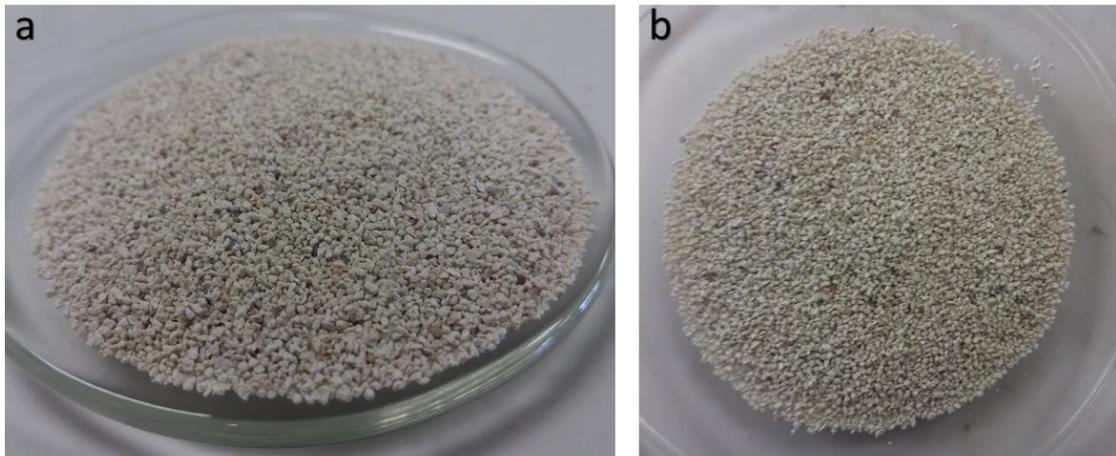


Figura 5.1. Muestras dónde se observa la coloración de la toba natural (a) y tratada con HCl (b).

Mediante el análisis superficial cuantitativo utilizando el microscopio petrográfico monocular se cuantificaron los fenocristales en la toba, estableciendo un contenido aproximado del 90 % de fragmentos líticos (en los que están contenidos las zeolitas y el vidrio volcánico, los cuales no se pueden diferenciar a escalas macrométricas) y en menores cantidades cristales de cuarzo, plagioclasas, granos pirogénicos y biotita (figura 5.2).

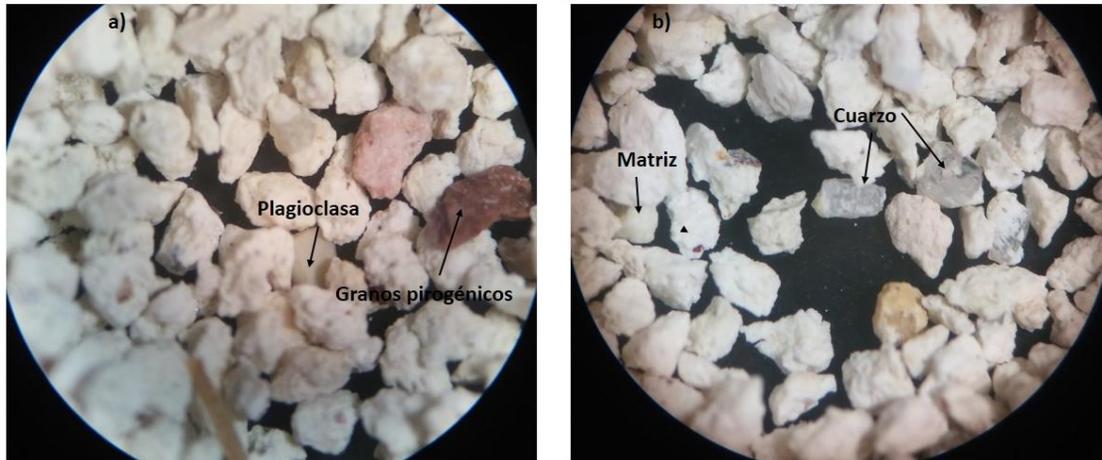


Figura 5.2. Principales fenocristales identificados mediante el microscopio petrográfico monocular.

5.1.2. Mineralogía

Las principales fases cristalinas identificadas mediante difracción de rayos X en la toba natural, son zeolitas como clinoptilolita $(\text{Na}, \text{K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, la cual es isoestructural con heulandita $\text{Ca}_{3.6}\text{K}_{0.8}\text{Al}_{8.8}\text{Si}_{27.4}\text{O}_{72} \cdot 26.1\text{H}_2\text{O}$, además de minerales como cuarzo SiO_2 y anortita $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (figura 5.3), con archivos JCPDS 24-0319, 53-1176, 46-1045 y 9-0465, respectivamente (anexos).

Debido a que clinoptilolita y heulandita son isoestructurales, para diferenciar entre ellas se calculó la relación de intensidades de las reflexiones $I(111)/I(-311)$ normalizadas con la reflexión (330), de acuerdo a la metodología de Esenli y Kumbasar (1998), obteniendo valores > 1 , característicos de clinoptilolita, siendo ésta zeolita la más abundante en la toba.

De acuerdo al análisis semicuantitativo realizado mediante la metodología RIR de Langford y Louer (1996), con el programa MATCH! se estableció que la abundancia relativa es del orden de 90 % para clinoptilolita, 7 % de anortita y 3% de cuarzo.

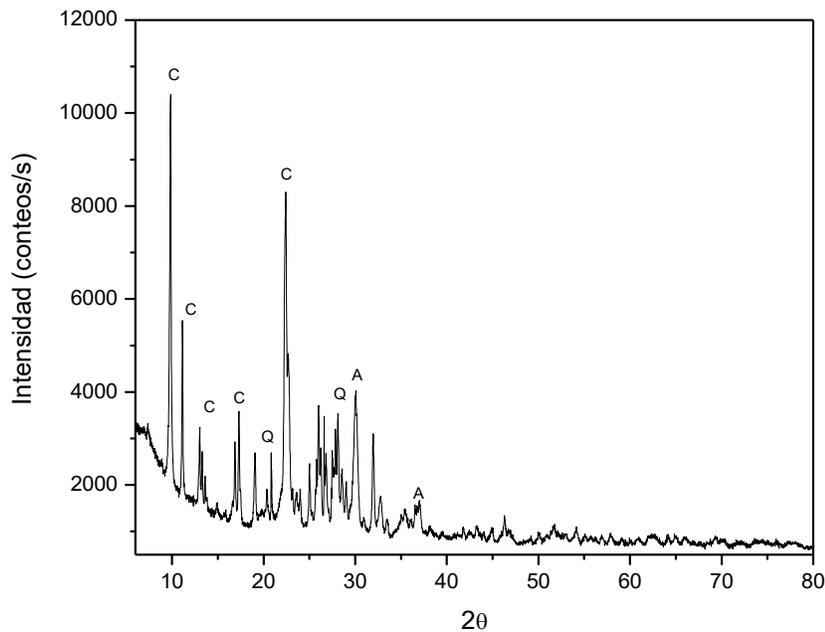


Figura 5.3. Patrón de difracción de rayos X característico de la toba natural, se indican las principales fases cristalinas: clinoptilolita (C), cuarzo (Q) y anortita (A).

Después del tratamiento ácido, la toba presentó un patrón de difracción similar (figura 5.4), con ligeras variaciones en las intensidades de las reflexiones de clinoptilolita $(\text{Na, K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, indicando que el ataque químico afectó moderadamente su cristalinidad. La reflexión de cuarzo SiO_2 se observa más intensa, lo cual puede ser resultado de la heterogeneidad de la muestra además de ser un mineral inerte ante el tratamiento químico con ácido clorhídrico a bajas concentraciones (Cakiciolgu y Ulku, 2005).

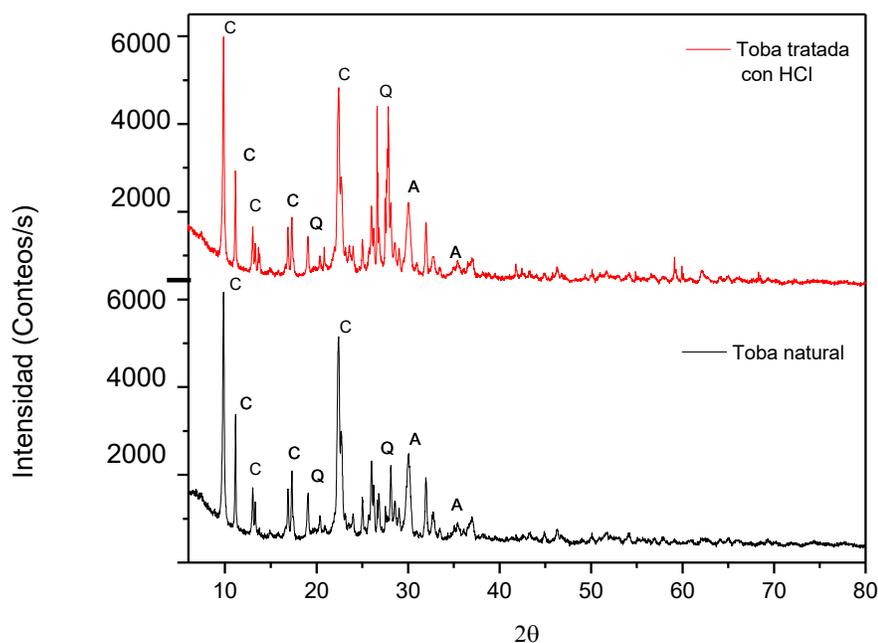


Figura 5.4. Patrón de difracción de rayos X característico de la toba natural y tratada con HCl, destacando un aumento en las intensidades de las reflexiones de cuarzo (Q) debido a su orientación preferencial.

5.1.3. Composición química total

La composición química para la toba natural y tratada con HCl determinada mediante la técnica de Fluorescencia de rayos X permitió observar que para la toba natural se presenta un alto contenido en SiO₂ (71.78 %), Al₂O₃ (15.42 %), K₂O (3.64 %), CaO (3.45 %), Fe₂O₃ (2.37 %) y Na₂O (0.92 %). En tanto que para la toba tratada, se aprecia una disminución del contenido de SiO₂ (68.50 %), Al₂O₃ (12.80 %), CaO (1.95 %) y Fe₂O₃ (1.58 %) aumentando el contenido de Na₂O (1.17 %) (tabla 5.1).

En la toba tratada con HCl, las pérdidas por calcinación aumentaron respecto de la toba natural, indicando que los sitios antes ocupados por los cationes, han sido sustituidos por iones de H⁺, mismos que son liberados en forma de vapor de agua en el tratamiento térmico. En general, en los tratamientos de tobas zeolitizadas con HCl, se eliminan los cationes intercambiables de su estructura, principalmente Ca²⁺, Mg²⁺ y Fe³⁺ y en menor



proporción Na^+ y K^+ . De acuerdo con Cakiciolgu y Ulku (2005), para tobas ricas en clinoptilolita, el silicio es más estable que el aluminio ante el tratamiento con HCl.

Tabla 5.1. Concentraciones de elementos mayores y traza analizados por fluorescencia de Rayos X en la muestra de toba natural y tratada con HCl.

Elementos mayores (%Peso)	Toba natural	Toba tratada con HCl	Elementos Traza (mg/kg)	Toba natural	Toba tratada con HCl
SiO_2	71.78	68.50	Rb	173	162
Al_2O_3	15.42	12.8	Sr	849	778
Fe_2O_3	2.37	1.58	Ba	385	353
TiO_2	0.11	0.09	Y	74	88
MnO	0.62	0.06	Zr	284	287
MgO	0.86	0.72	Nb	21	20
CaO	3.45	1.95	V	8	4
Na₂O	0.92	1.17	Cr	<3	40
K₂O	3.64	3.24	Co	<4	3
P₂O₅	0.02	0.03	Ni	11	10
PXC (950 °C)	1.25	9.55	Cu	8	6

5.1.4. Micromorfología y composición química de celda unitaria

5.1.4.1. Toba natural

En las micrografías de la toba natural se identificaron cristales de clinoptilolita con hábito laminar y prismático, coexistiendo con cristales laminares de heulandita con dimensiones comprendidas entre 1 y 10 μm , fibras de mordenita y cristales de erionita con hábito lanoso en cantidades no cuantificables, además de vidrio parcialmente alterado, destacando una mayor abundancia relativa de clinoptilolita sobre el resto de fases zeolíticas observadas (figuras 5.5 y 5.6).

De acuerdo a los análisis de composición puntuales mediante energía dispersiva de rayos X (EDS) (figura 5.7), se determinó la composición química promedio de los cristales de clinoptilolita, siendo $\text{Na}_{1.70} \text{K}_{1.50} \text{Ca}_{1.55} \text{Al}_{6.33} \text{Fe}_{0.46} \text{Si}_{28} \text{O}_{72}$, con una relación $\text{Si}/\text{Al} = 4.42$ y $\text{Si}/(\text{Fe} + \text{Al}) = 4.12$, además de una relación $\text{Na}+\text{K} > \text{Ca}$, valores característicos de clinoptilolita (Tsitsishvilí *et al.*, 1992).

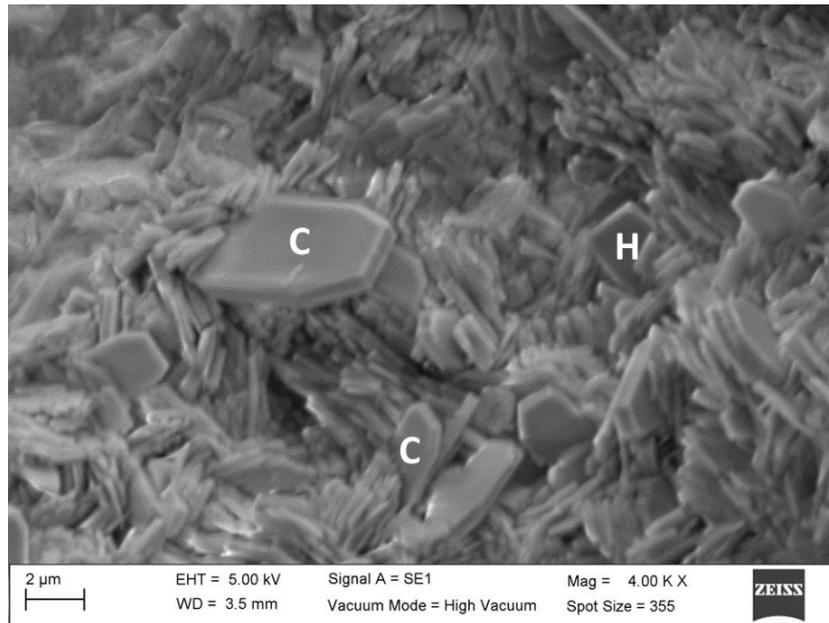


Figura 5.5. Micrografía de barrido electrónico dónde se observan cristales densamente empacados de clinoptilolita (C) con hábito laminar, coexistiendo ocasionalmente con cristales de heulandita (H) con hábito laminar.

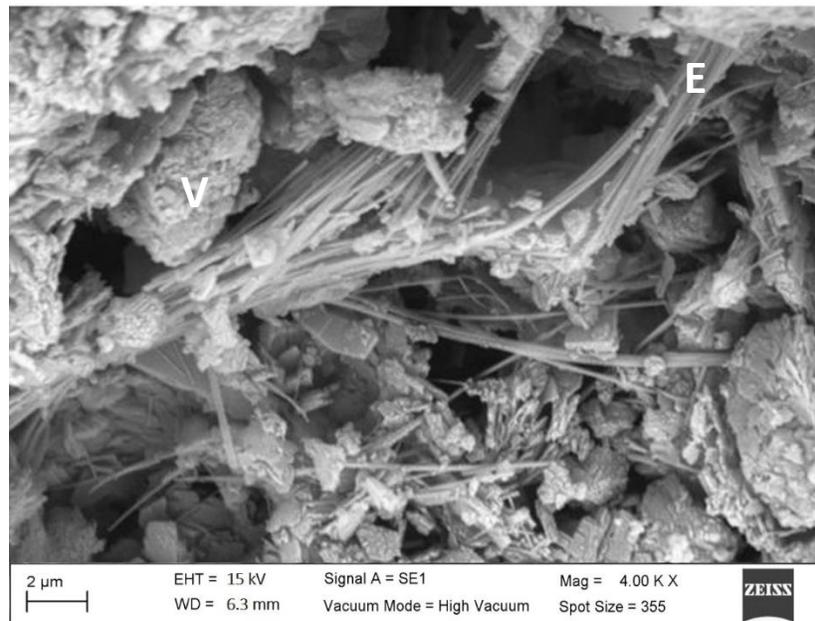


Figura 5.6. Micrografía de barrido electrónico en la que se observan agujas de Erionita (E) coexistiendo con vidrio volcánico parcialmente alterado (V).

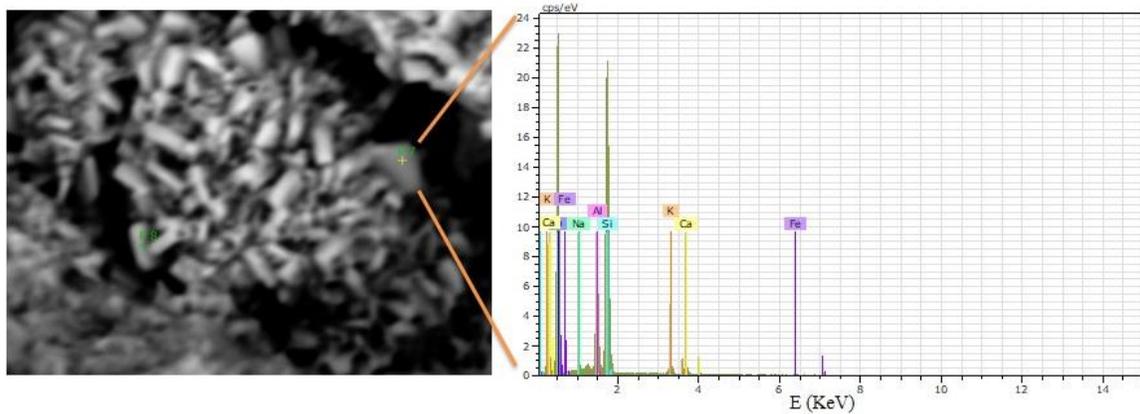


Figura 5.7. Microanálisis por energía dispersiva de Rayos X (EDS) para la muestra de toba natural, destacando los principales elementos que constituyen los cristales de clinoptilolita.

5.1.4.2. Toba tratada

En las micrografías de la toba sometida al tratamiento con HCl, se puede observar un ataque químico en la superficie de los cristales de clinoptilolita, sin modificar su hábito cristalino, así como cavidades con vidrio parcialmente alterado (figuras 5.8 y 5.9). Los tratamientos con HCl a bajas concentraciones favorecen la eliminación de Al extra estructural, permitiendo una mejor accesibilidad a los microporos (Roberge *et al.*, 2002).

El análisis puntual por energía dispersiva de rayos X (EDS), permitió estimar la composición química de los cristales de clinoptilolita después del tratamiento ácido (figura 5.10), siendo $K_{1.38} Ca_{2.08} Al_{5.9} Si_{30.5} O_{72}$, apreciándose la eliminación de Al, Fe, Na y en menor cantidad K, aumentando la concentración de Ca y Si, incrementando la relación Si/Al a 5.16, debido a que los tratamientos con HCl permiten la desaluminación de clinoptilolita (López *et al.*, 1989; Obregón, 2005).

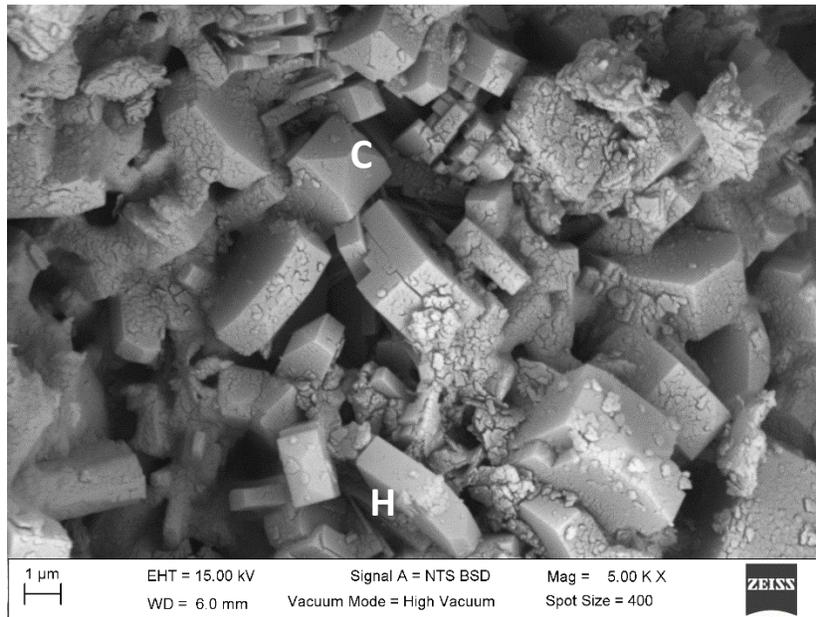


Figura 5.8. Micrografía de barrido electrónico de la toba sometida a tratamiento ácido donde se pueden observar cristales prismáticos y laminares de clinoptilolita (C) y heulandita (H) con fracturamiento y cavidades en la superficie.

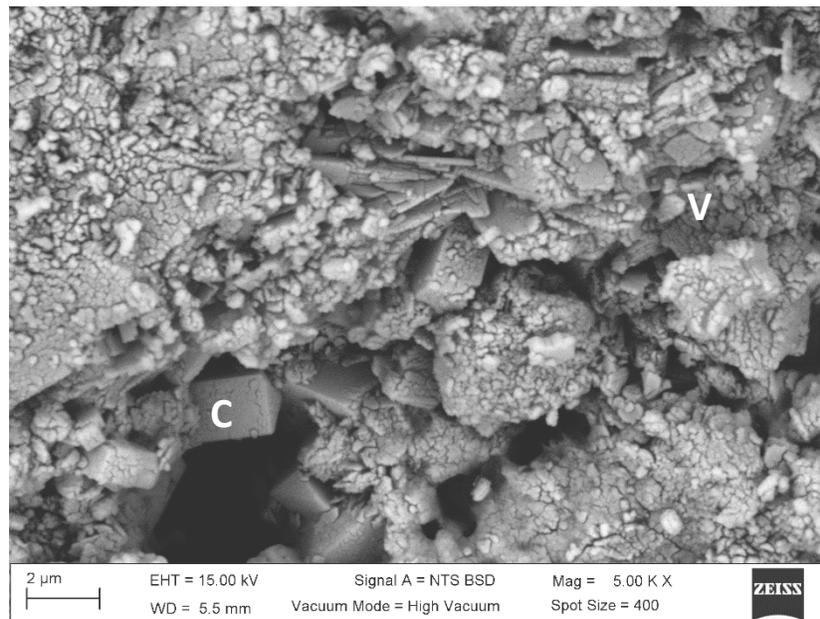


Figura 5.9. Micrografía de barrido electrónico de la toba sometida a tratamiento ácido donde se pueden observar cristales prismáticos y laminares de clinoptilolita (C) con cavidades y fisuras, además de vidrio (V) parcialmente alterado.

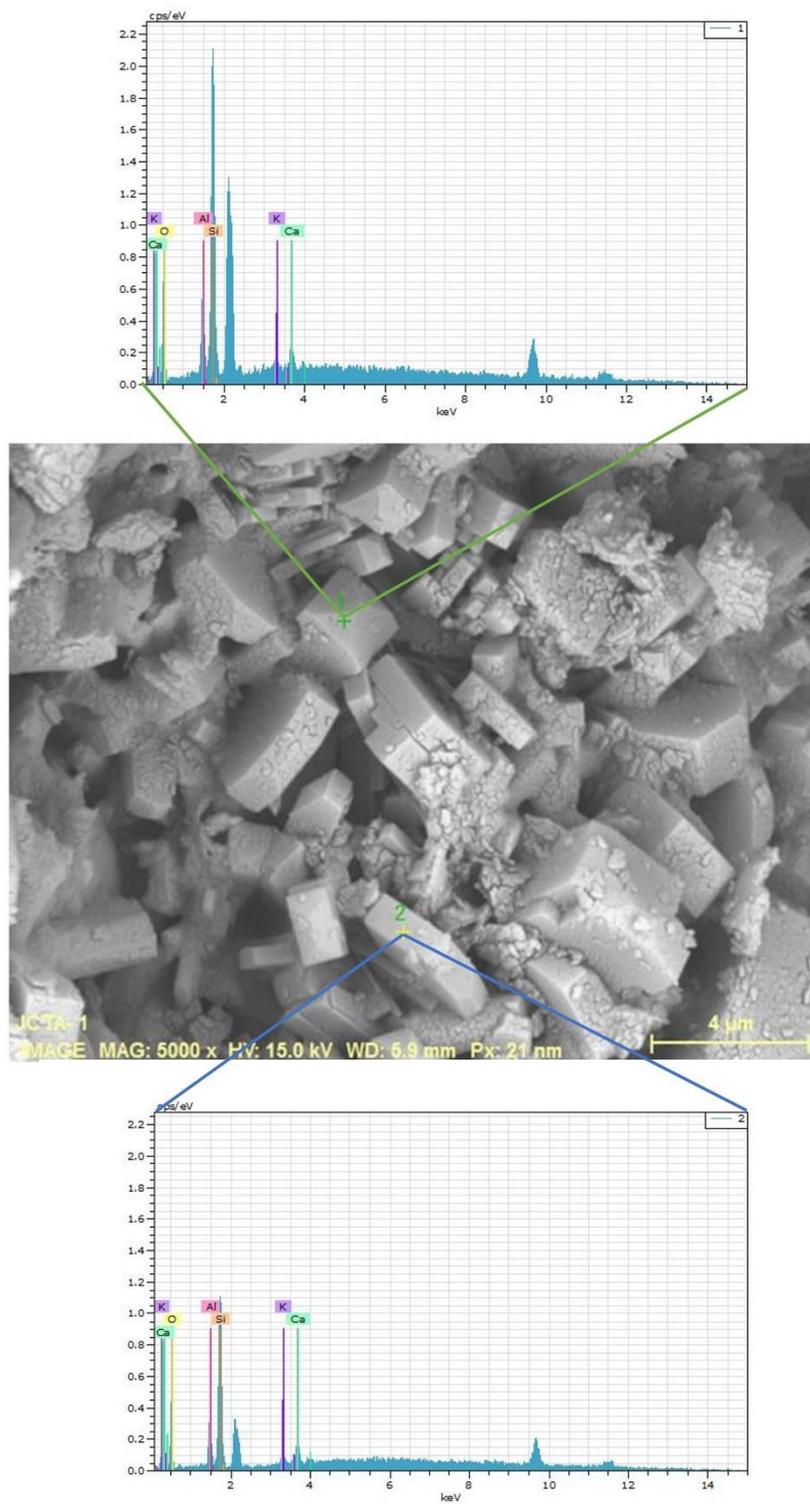


Figura 5.10. Microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) en la muestra sometida a tratamiento con HCl.



5.1.5. Propiedades superficiales y características de poros

Las propiedades de superficie y características de poros se establecieron a partir de la aplicación de las fórmulas correspondientes a los valores de las curvas de adsorción y desorción de N₂ a 77 K. Se observa que la toba natural cuenta con una densidad real de 1.93 g/cm³ y densidad aparente de 0.76 g/cm³, porosidad de 60 %, su área superficial es de 22.18 m²/g y el volumen total de poros es de 0.14 cm³/g, con 93.50 % de mesoporos y 6.50 % microporos.

En la toba desaluminada, disminuye la densidad real en 5 % y aparente 15 %, además de aumentar la porosidad un 10 % lo cual indica que hay mayor disponibilidad de espacio para la movilidad de la solución. También se puede observar un aumento del 10 % en el volumen total de poros, así como de microporos (39 %) con respecto al de mesoporos (61 %). Asimismo, se aprecia un aumento de casi 300 % en cuanto al área superficial, lo cual significa mayor disponibilidad de espacio para la sorción (tabla 5.2).

Tabla 5.2. Propiedades superficiales de la toba natural y desaluminada.

Propiedad	Toba natural	Toba desaluminada
Densidad	1.93 g/cm ³	1.85 g/cm ³
Densidad aparente	0.76 g/cm ³	0.64 g/cm ³
Porosidad	60.62 %	65.50 %
Área superficial (BET)	22.18 m ² /g	64.33 m ² /g
Volumen total de poros (P/Po 0.998)	0.14 cm ³ /g	0.15 cm ³ /g
Volumen de mesoporos	0.13 cm ³ /g	0.09 cm ³ /g
Volumen de microporos (DR)	9.03 x10 ⁻³ cm ³ /g	58.80 x10 ⁻³ cm ³ /g

5.1.6. Capacidad de intercambio

La capacidad total de intercambio catiónico de la toba natural es de 0.9061 meq/g, con los cationes de Na⁺ (0.4396 meq/g), K⁺ (0.2148 meq/g), Mg²⁺ (0.0527 meq/g) y Ca²⁺ (0.1990 meq/g) como cationes intercambiables. En la muestra desaluminada, no se determinó la capacidad de intercambio.



Los cambios en las propiedades de la toba por la desaluminación mejoran sus propiedades como sorbente pues el uso de estos compuestos puede eliminar impurezas que bloqueen los poros. Algunos autores (Wang y Peng, 2010; Margeta *et al.*, 2013; Noroozifar *et al.*, 2014), señalan que además del tratamiento con ácido, las zeolitas pueden ser acondicionadas por otros métodos simples como el uso de bases o sales inorgánicas (generalmente NaCl).

5.2. Sorción de amonio en soluciones acuosas ideales

5.2.1. Toba natural

Los resultados obtenidos muestran que a medida que aumenta la concentración de NH_4Cl en la solución y la temperatura, la toba puede sorber una mayor cantidad de amonio, manifestándose el cumplimiento de la ley de acción de masas y optimizándose el proceso con el incremento de la temperatura.

Los datos de amonio sorbido por la toba natural respecto del tiempo presentan una conducta asintótica con un punto de inflexión entre 100 y 150 minutos después de poner en contacto la toba con las soluciones. Esto indica que para este instante de tiempo se han ocupado la mayoría de los sitios disponibles para la sorción. En los experimentos no se observó un cambio significativo en cuanto al pH de las soluciones, ya que sus valores son muy cercanos entre sí y corresponden a soluciones ácidas débiles, que promueven la estabilidad del amonio en solución (figura 5.11).

El análisis elemental mediante ICP AES, permitió establecer que a medida que progresa la sorción de amonio en la toba natural, los iones de Na^+ , K^+ y Ca^{2+} son liberados hacia la solución, demostrando que el intercambio iónico es uno de los procesos implicados en la sorción de amonio (figura 5.12).

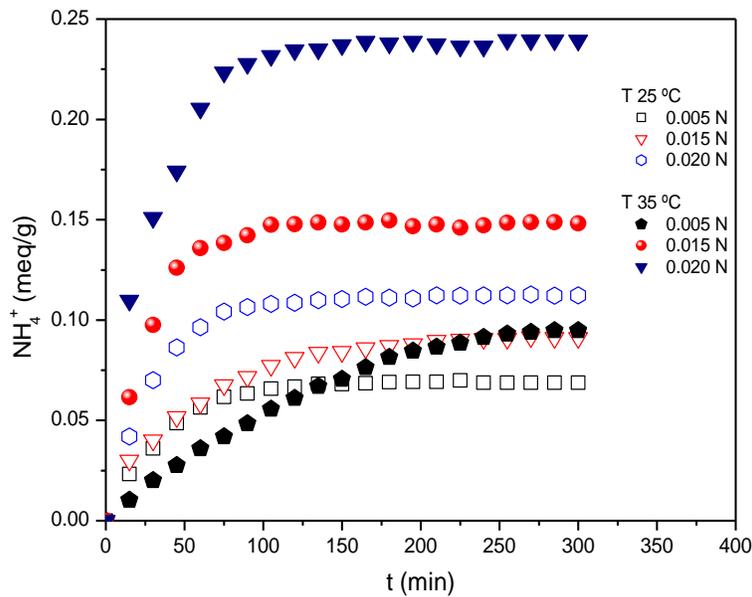


Figura 5.11. Sorción de amonio en la toba natural.

De acuerdo a los experimentos realizados a 35 °C, se apreció que a mayor temperatura hay mayor desorción de estos cationes (figura 5.13). Debido a que las zeolitas en contacto con soluciones acuosas liberan elementos de su estructura por procesos de intercambio iónico, como lo han establecido algunos autores (Leyva *et al.*, 2004; Widiastutti *et al.*, 2011).

A la temperatura de 25 °C, la toba natural fue capaz de retener hasta 0.0699 meq/g, 0.0916 meq/g y 0.1123 meq/g a partir de las soluciones de 0.005 N, 0.015 N y 0.020 N, respectivamente. A 35 °C capturó hasta 0.0949 meq/g, 0.1487 meq/g y 0.2396 meq/g para las soluciones correspondientes de 0.005 N, 0.015 N y 0.020 N.

El intercambio iónico efectuado por los cristales de clinoptilolita a 25 °C fue de 0.0271 meq/g, 0.0789 meq/g y 0.0981 meq/g, para las concentraciones de NH₄Cl de 0.005 N, 0.015 N y 0.020 N, respectivamente. Siendo de 0.0815 meq/g, 0.0878 meq/g y 0.1007 meq/g en los experimentos a 35 °C (tabla 5.3).

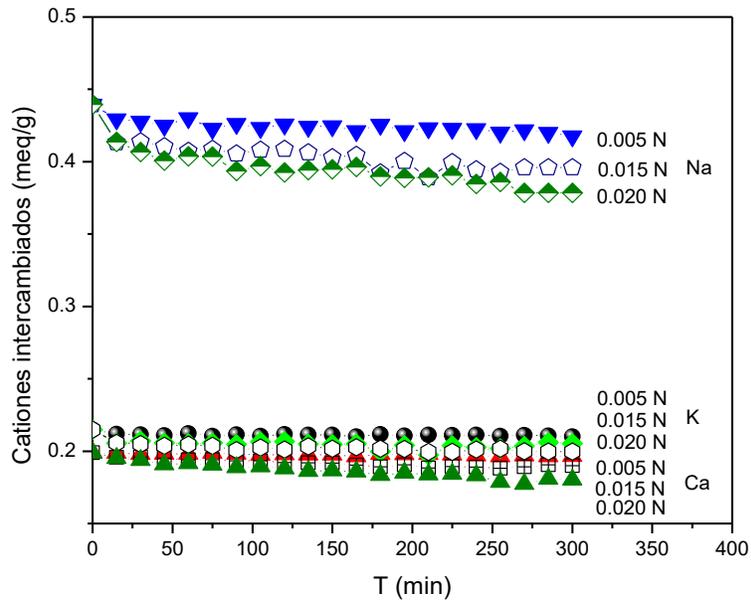


Figura 5.12. Variación de la concentración de cationes en la toba a 25 °C y diferentes concentraciones de NH₄Cl.

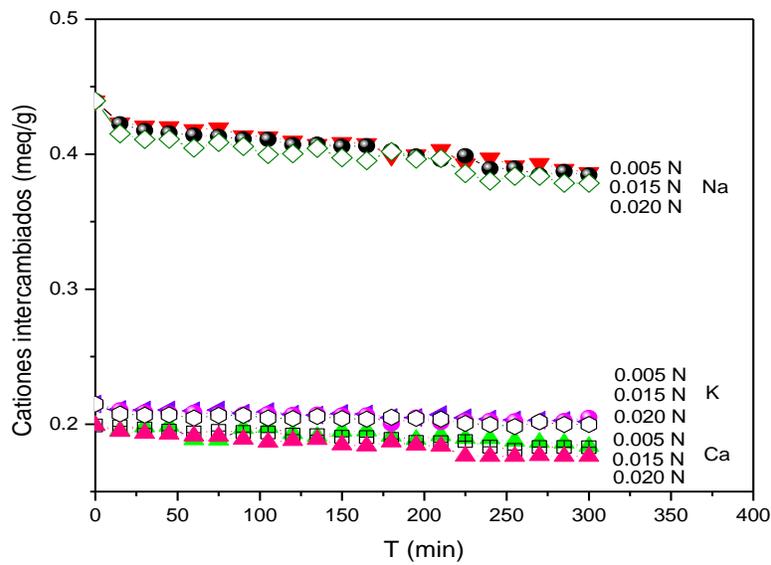


Figura 5.13. Variación de la concentración de cationes en la toba a 35 °C y diferentes concentraciones de NH₄Cl.



Tabla 5.3. Cantidad máxima de amonio retenido por la toba natural y concentración de iones desplazados de la toba hacia los 300 min de reacción.

T (°C)	NH ₄ Cl (Eq/L)	NH ₄ ⁺ retenido (meq/g)	Na ⁺ (meq/g)	K ⁺ (meq/g)	Ca ²⁺ (meq/g)	Intercambio catiónico (meq/g)
25	0.005	0.0699	0.0195	0.0049	0.0027	0.0271
	0.015	0.0916	0.0505	0.0129	0.0109	0.0789
	0.020	0.1123	0.0611	0.0152	0.0218	0.0981
35	0.005	0.0949	0.0531	0.0129	0.0155	0.0815
	0.015	0.1487	0.0551	0.0146	0.0181	0.0878
	0.020	0.2396	0.0611	0.0167	0.0229	0.1007

La cantidad de iones de Na⁺, K⁺ y Ca²⁺ desplazados aumenta con la concentración de amonio y con la temperatura, estos valores representan entre el 3 y el 12 % de la capacidad total de intercambio de la toba (0.9061 meq/g), generando una capacidad de intercambio residual que va desde 0.7527 hasta 0.8263 meq/g (tabla 5.4). De esta manera, la sorción de amonio en sitios no específicos, tales como defectos estructurales, cavidades, etc., es optimizada mediante procesos de absorción y adsorción complementaria.

Tabla 5.4. Cationes residuales (meq/g), capacidad de intercambio residual, CIR (meq/g) y % intercambio catiónico por la toba hacia los 300 min de reacción.

T (°C)	NH ₄ Cl (Eq/L)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	CIR	Intercambio catiónico (%)
25	0.005	0.4201	0.2099	0.1963	0.8263	3.18
	0.015	0.3891	0.2019	0.1881	0.7745	9.25
	0.020	0.3785	0.1996	0.1772	0.7553	11.50
35	0.005	0.3865	0.2019	0.1835	0.7719	9.55
	0.015	0.3845	0.2002	0.1809	0.7656	10.29
	0.020	0.3785	0.1981	0.1761	0.7527	11.80



El proceso de sorción de amonio con clinoptilolita y el intercambio que efectúan los cristales es limitado y está en función de la concentración así como de la temperatura de las soluciones en contacto con el material como ha sido reportado previamente (Leyva *et al.*, 2004; Penn *et al.*, 2010; Erdogan y Ülkü, 2011; Alshameri *et al.*, 2014).

5.2.2. Toba desaluminada

Para las pruebas de sorción en la toba desaluminada, se observa que aumenta la cantidad de amonio retenido con respecto a la natural. A mayor concentración de NH_4Cl en la solución y mayor temperatura, más amonio es sorbido, indicando que también obedece la ley de acción de masas y es térmicamente activado. Sin embargo, el punto de inflexión no se define con claridad, presentándose en un amplio intervalo de tiempo (entre 75 y 200 min) después de poner en contacto la toba con las soluciones, lo cual implica que debido al ataque químico que sufrió, hay mayor difusión por la eliminación de impurezas que bloqueaban los poros, requiriéndose más tiempo para cubrir los sitios de sorción (figura 5.14).

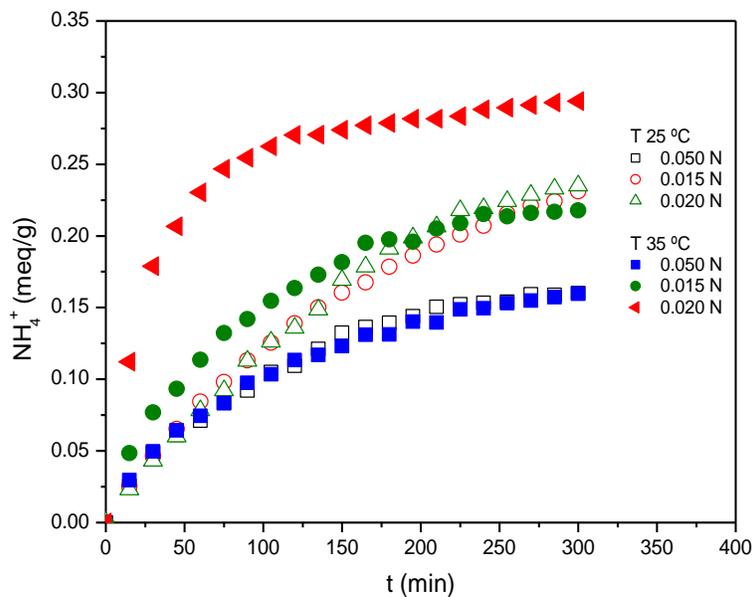


Figura 5.14. Sorción de amonio en la toba desaluminada.



A la temperatura de 25 °C la toba desaluminada retuvo hasta 0.16005 meq/g, 0.2311 meq/g y 0.23505 meq/g para las soluciones de 0.005 N, 0.015 N y 0.020 N respectivamente, mientras que a 35 °C fue capaz de sorber 0.1597 meq/g, 0.2178 meq/g y 0.294 meq/g (tabla 5.5). En los experimentos no se detectó la presencia de Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ni Mg²⁺ en las soluciones.

Tabla 5.5. Cantidad máxima de amonio retenido por la toba desaluminada hacia los 300 min de reacción.

T (°C)	NH ₄ Cl (Eq/L)	NH ₄ ⁺ retenido (meq/g)
25	0.005	0.1600
	0.015	0.2311
	0.020	0.2350
35	0.005	0.1597
	0.015	0.2178
	0.020	0.2940

A medida que progresa la sorción, se modifica el pH de la solución incrementando la acidez debido al enriquecimiento de clinoptilolita con iones hidrógeno (H⁺), mismos que son liberados cuando se pone en contacto la zeolita con las soluciones, como se expresa en la ecuación de intercambio iónico 5.1. A mayor temperatura y concentración los valores de H⁺ en solución aumentan.



Con los valores de pH medidos, usando la expresión $pH = -\log [H^+]$ y despejando $[H^+]$ es posible determinar y graficar la concentración de iones $[H^+]$ en la solución (figuras 5.15 y 5.16).

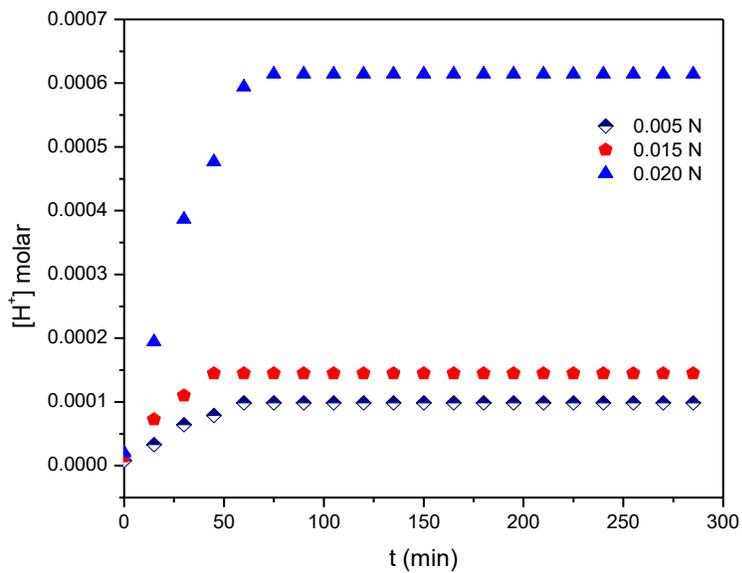


Figura 5.15. Variación de $[H^+]$ en la solución a 25 °C y diferentes concentraciones de NH_4Cl .

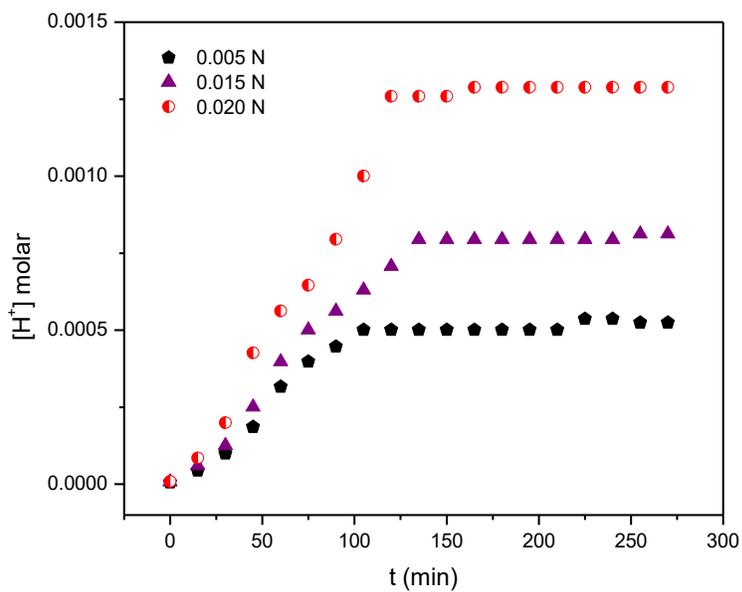


Figura 5.16. Variación de $[H^+]$ en la solución a 35 °C y diferentes concentraciones de NH_4Cl .



Los datos de sorción obtenidos experimentalmente, reflejan la selectividad de las zeolitas por el ión amonio. Al incrementar la temperatura aumenta la velocidad del proceso de sorción y la cantidad de amonio retenido, además, se aprecia que los procesos de sorción en las zeolitas se llevan a cabo en periodos de tiempo cortos como se ha reportado por diversos autores (Leyva *et al.*, 2004; Penn *et al.*, 2010; Erdoğan y Ülkü, 2011; Alshameri *et al.*, 2014).

5.3. Aplicación de modelos cinéticos

Con la aplicación del modelo de pseudo primer orden, se estimó la capacidad máxima de sorción en el equilibrio (q_e), obteniéndose valores entre 0.0232 meq/g y 0.3817 meq/g, cantidades distintas a las determinados experimentalmente, las cuales son entre 0.0699 meq/g y 0.294 meq/g. No hay una tendencia evidente en las constantes de velocidad (K_2), aunque de manera general son superiores en la toba natural. Los coeficientes de correlación lineal calculados (r) varían entre 0.6361 a 0.9885, valores no aceptables para considerar que el modelo se ajusta a los datos experimentales (figura 5.17, tabla 5.6).

Mediante la aplicación del modelo cinético de pseudo segundo orden, para la toba natural se obtuvieron capacidades máximas de sorción en el equilibrio (q_e) que van de 0.0754 a 0.2638 meq/g, congruentes con los valores experimentales (entre 0.0699 meq/g y 0.2396 meq/g). En tanto que para la toba desaluminada varían de 0.2322 a 0.3158 meq/g, valores superiores a los experimentales (entre 0.1600 meq/g y 0.294 meq/g), sin embargo, debido a que el amonio retenido por la toba desaluminada no presenta conducta asintótica clara se consideran confiables. Las constantes de velocidad (K_2) presentan comportamiento anómalo, aunque de manera general son superiores para la toba desaluminada. Los coeficientes de correlación lineal calculados (r) son aceptables, entre 0.989 y 0.9998, indicando que los datos experimentales se ajustan al modelo (figura 5.18, tabla 5.6).

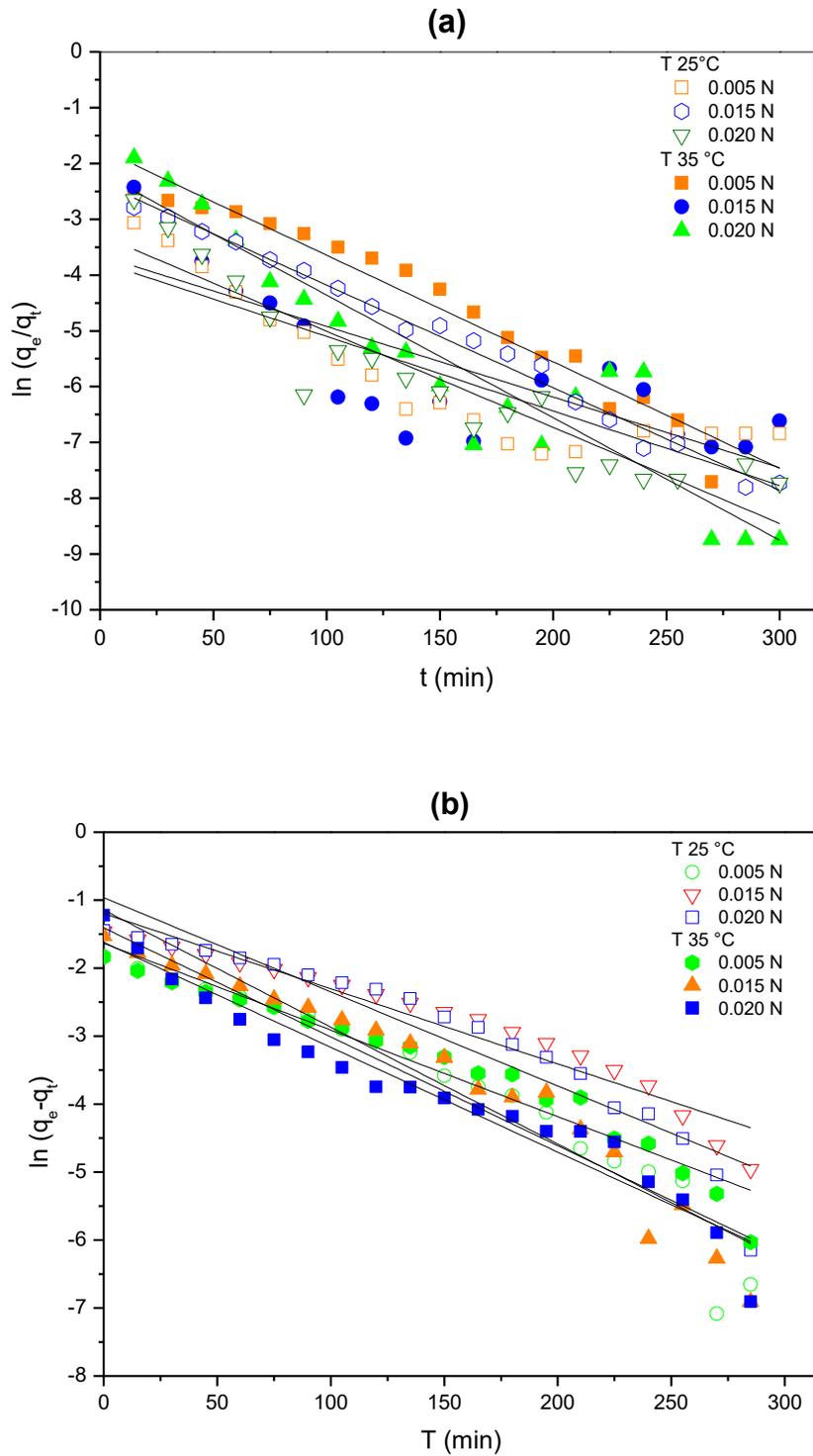


Figura 5.17. Modelo cinético de pseudo primer orden aplicado a la sorción de amonio en: (a) la toba natural y (b) en la toba desaluminada.

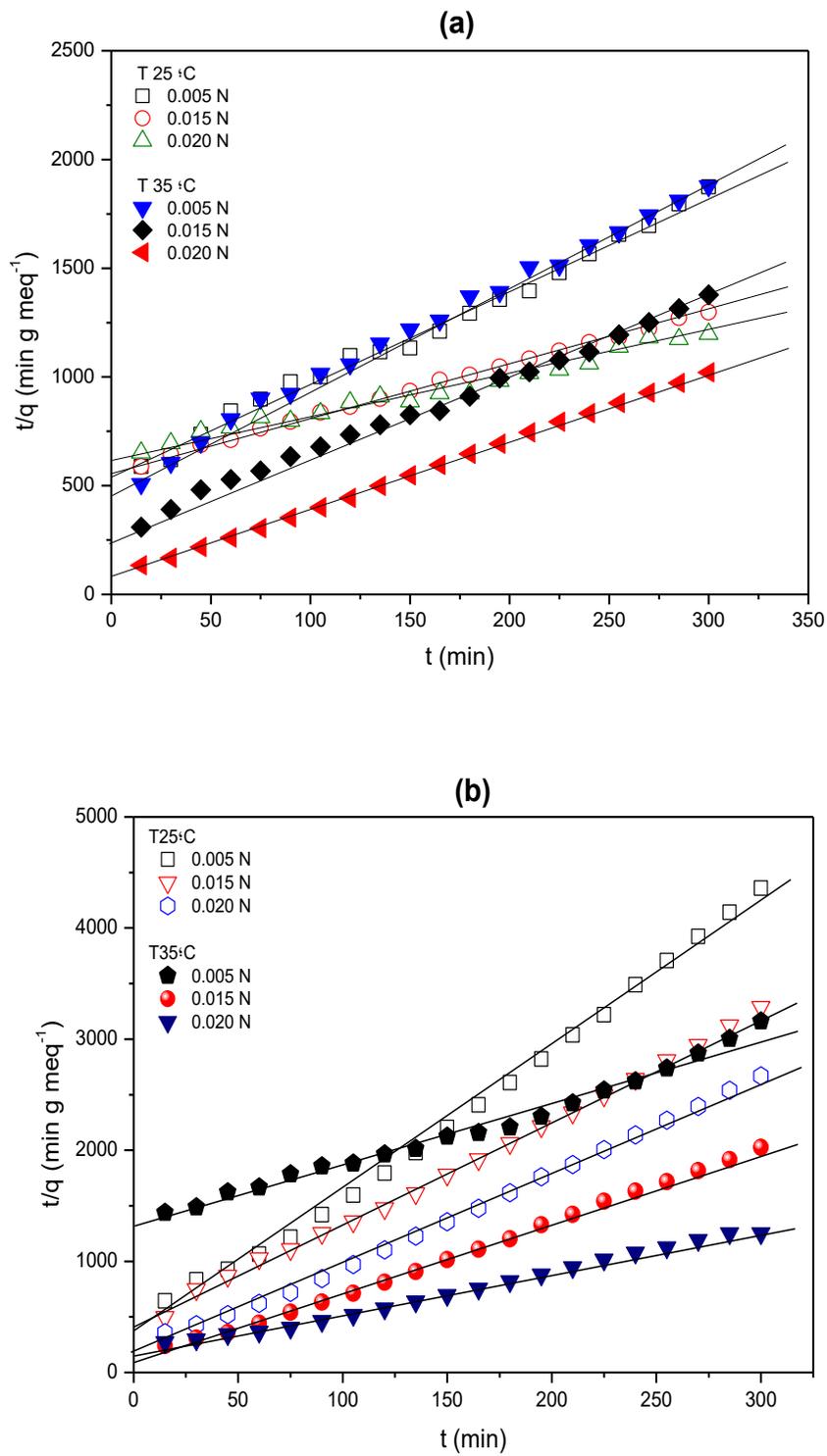


Figura 5.18. Modelo cinético de pseudo segundo orden aplicado a la sorción de amonio en: (a) la toba natural y (b) en la toba desaluminada.



La aplicación del modelo cinético de Elovich permitió calcular la velocidad inicial de sorción (α) y el parámetro relacionado con la cobertura de la superficie (β). No se aprecia constancia en cuanto a la cobertura de la superficie ni a la velocidad inicial de sorción, aunque ésta es superior para la toba desaluminada con respecto de la natural. Se estimó un mejor coeficiente de correlación lineal (r) para la toba desaluminada, con valores entre 0.93221 y 0.98595, mientras que para la toba natural los valores se encontraron entre 0.74262 y 0.96635 (figura 5.19, tabla 5.6).

La cinética de difusión intrapartícula se aplicó a los datos de sorción antes del punto de inflexión. Determinando la constante de velocidad de difusión (K_t) y la constante de proporcionalidad (C). Las constantes de velocidad, aumentan de 0.00688 a 0.02819 g/meq·min para la toba natural y de 0.01186 a 0.02115 g/meq·min para la toba desaluminada, aunque, las constantes de proporcionalidad no muestran una tendencia definida. En general, los coeficientes de correlación lineal (r) calculados se encuentran entre 0.88036 y 0.9978 con valores superiores para la toba desaluminada (figura 5.20, tabla 5.6)

El uso de modelos cinéticos ayuda a explicar los procesos de sorción para diferentes tipos de contaminantes con zeolitas, especialmente los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula como se ha demostrado previamente (Bektaş y Kara, 2004; Jovanovic *et al.*, 2012; Alshameri *et al.*, 2014).

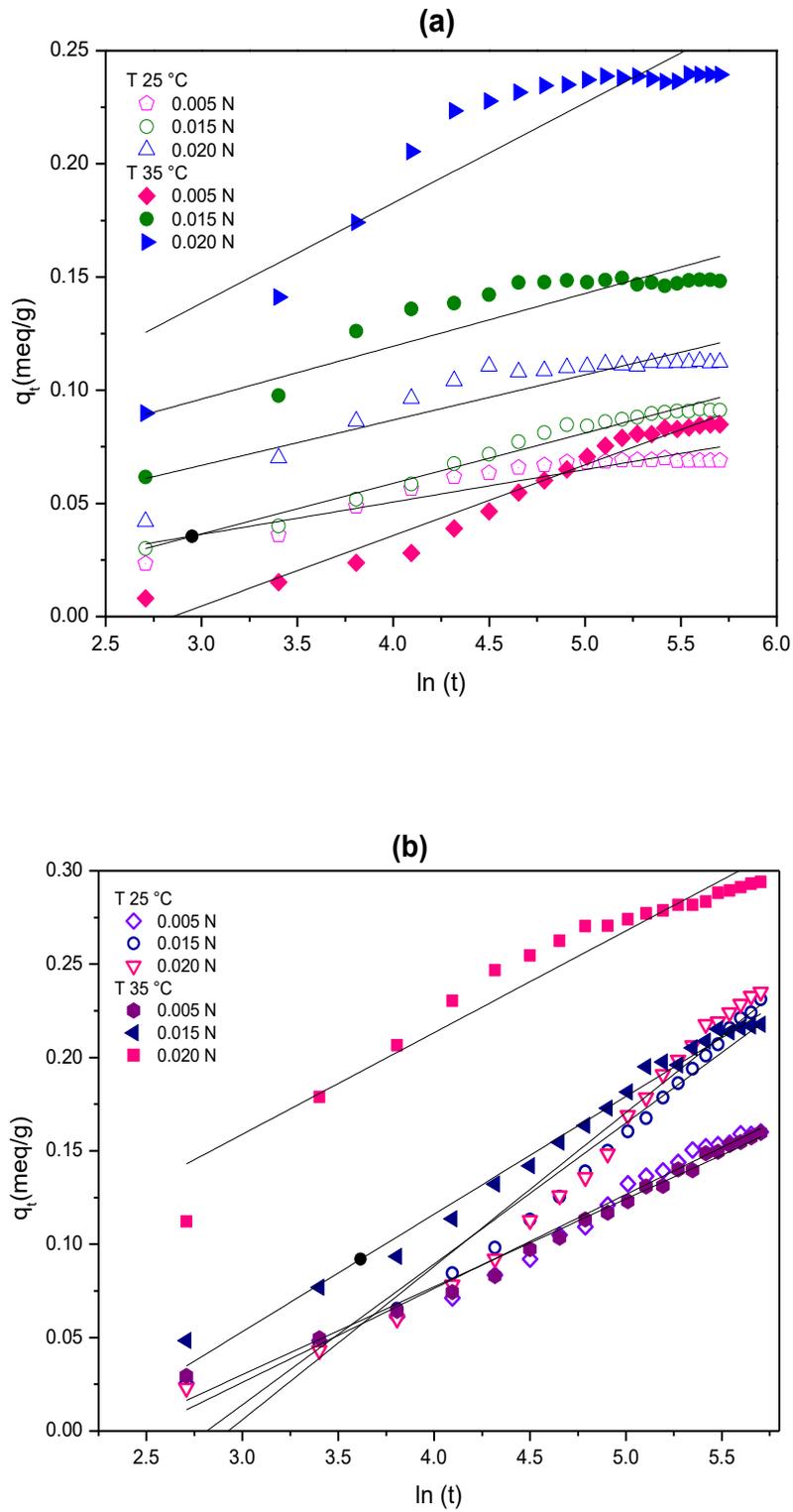


Figura 5.19. Modelo de Elovich aplicado a la sorción de amonio en: (a) la toba natural y (b) en la toba desaluminada.

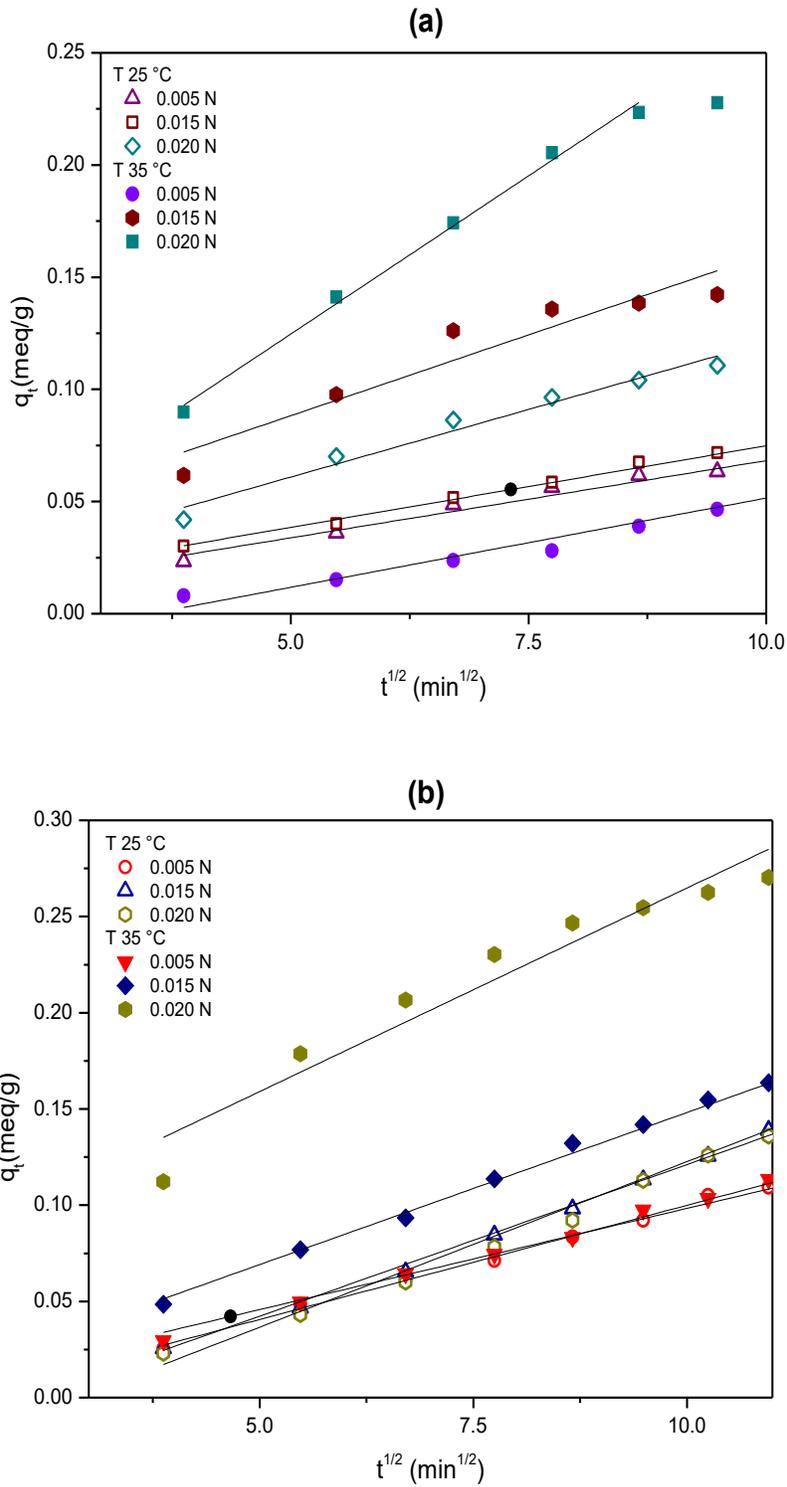


Figura 5.20. Modelo de difusión intrapartícula aplicado a la sorción de amonio en: (a) la toba natural y (b) en la toba desaluminada.



Tabla 5.6. Parámetros cinéticos para la sorción de amonio respecto de las diferentes condiciones experimentales.

Cinética de pseudo primer orden							
T (°C)	NH ₄ Cl (Eq/L)	q _e (meq/g) calculada		K ₂ (g meq ⁻¹ min ⁻¹)		r	
		Toba natural	Toba desaluminada	Toba natural	Toba desaluminada	Toba natural	Toba desaluminada
25	0.005	0.1765	0.3195	0.0191	0.0160	0.9516	0.9064
	0.015	0.0259	0.3018	0.0126	0.0110	0.6361	0.9380
	0.020	0.1148	0.3817	0.0219	0.0138	0.8710	0.8992
35	0.005	0.0232	0.1948	0.0133	0.0127	0.7732	0.9460
	0.015	0.0960	0.3182	0.0183	0.0172	0.9885	0.9297
	0.020	0.0375	0.1978	0.0172	0.0154	0.8689	0.9451
Cinética de pseudo segundo orden							
T (°C)	NH ₄ Cl (Eq/L)	q _e (meq/g) calculada		K ₂ (g meq ⁻¹ min ⁻¹)		r	
		Toba natural	Toba desaluminada	Toba natural	Toba desaluminada	Toba natural	Toba desaluminada
25	0.005	0.0754	0.2322	0.0344	0.6273	0.9977	0.9960
	0.015	0.1062	0.4110	0.0103	0.2238	0.9988	0.9993
	0.020	0.1199	0.5464	0.0052	0.5248	0.9989	0.9890
35	0.005	0.1772	0.2163	0.0424	0.0244	0.9906	0.9976
	0.015	0.1554	0.2837	0.0419	0.5836	0.9988	0.9980
	0.020	0.2638	0.3158	0.1372	0.1557	0.9964	0.9998
Cinética de Elovich							
T (°C)	NH ₄ Cl (Eq/L)	α (meq/g)		β (g meq ⁻¹ min ⁻¹)		r	
		Toba natural	Toba desaluminada	Toba natural	Toba desaluminada	Toba natural	Toba desaluminada
25	0.005	0.02001	0.05033	0.0068	-0.12497	0.80438	0.9769
	0.015	0.03114	0.07543	-0.08873	-0.21224	0.95599	0.9609
	0.020	0.02331	0.08219	0.02619	-0.2405	0.74262	0.9486
35	0.005	0.04423	0.04704	0.00579	-0.11096	0.81379	0.9835
	0.015	0.0143	0.06295	-0.00661	-0.13564	0.85202	0.9859
	0.020	0.02228	0.05445	-0.03029	-0.00445	0.96635	0.9322
Cinética de difusión intrapartícula							
T (°C)	NH ₄ Cl (Eq/L)	C (meq/g)		K _t (g meq ⁻¹ min ⁻¹)		r	
		Toba natural	Toba desaluminada	Toba natural	Toba desaluminada	Toba natural	Toba desaluminada
25	0.005	-5.68x10 ⁻⁰⁴	-0.0187	0.00688	0.01186	0.95482	0.9953
	0.015	0.00212	-0.03647	0.00727	0.01576	0.99397	0.9978
	0.020	7.22 x10 ⁻⁰⁴	-0.04948	0.01204	0.01721	0.96587	0.9900
35	0.005	-0.02804	-0.00683	0.00796	0.01052	0.98755	0.9920
	0.015	0.01623	-0.0099	0.01441	0.01581	0.88036	0.9963
	0.020	-0.01626	0.05326	0.02819	0.02115	0.994	0.9237



La energía de activación y el factor pre exponencial se calcularon únicamente para los modelos cinéticos de pseudo segundo orden y para la difusión intrapartícula. La energía de activación calculada para el modelo cinético de pseudo segundo orden tiende a ser menor para soluciones de menor concentración de amonio. Adicionalmente, las energías de activación para la toba desaluminada son mayores respecto de las evaluadas para la toba natural bajo las mismas concentraciones de amonio, indicando que los iones NH_4^+ necesitan más energía para ser capturados a través de los diferentes procesos de sorción (tabla 5.7).

Cuando se ha evaluado la energía de activación empleando el modelo de difusión intrapartícula, se ha observado que la toba desaluminada requiere una menor energía de activación para la difusión de los iones NH_4^+ hacia los microporos de las zeolitas, siendo una consecuencia del tratamiento ácido que permitió la eliminación de iones o impurezas que bloquean los poros y sitios de intercambio en la toba natural, siendo la energía de activación menor cuando se han utilizado soluciones de amonio de menor concentración (tabla 5.7).

Es importante destacar que la energía de activación evaluada para la cinética de pseudo segundo orden, corresponde al promedio de las diferentes energías de activación involucradas en el proceso de sorción tales como la energía de absorción, de adsorción e intercambio iónico. En contraparte, la energía de activación evaluada para la cinética de difusión intrapartícula, corresponde únicamente a la energía necesaria para que los iones NH_4^+ se difundan al interior de los microporos y puedan ser capturados a través del intercambio iónico principalmente.

De esta manera, la energía de activación para la cinética de pseudo segundo orden corresponde a un proceso cooperativo, en tanto que la determinada para la difusión intrapartícula es específica para la difusión de iones hacia la estructura de la zeolita. Aquí es notable que la difusión de iones NH_4^+ sea energéticamente más favorable en la toba desaluminada respecto de la toba natural, debido a un menor impedimento estérico.



Tabla 5.7. Energías de activación y factor pre exponencial para la sorción de amonio.

Cinética de pseudo segundo orden				
NH₄Cl (Eq/L)	Ea (KJ/mol)		A (g meq⁻¹ min⁻¹)	
	Toba natural	Toba desaluminada	Toba natural	Toba desaluminada
0.005	-248.0246	15.9723	2.2120x10 ⁻⁴⁴	21.6166
0.015	73.2174	119.2980	1.5037x10 ⁻¹²	6.9833x10 ¹⁸
0.020	-92.8210	250.0049	2.8722x10 ⁻¹⁷	3.2728x10 ⁴¹
Cinética de difusión intrapartícula				
	Toba natural	Toba desaluminada	Toba natural	Toba desaluminada
0.005	11.1383	-9.1585	0.6150	2.9483x10 ⁻⁴
0.015	52.2628	0.2419	1.0413x10 ⁷	0.0173
0.020	64.9867	15.7475	2.9228x10 ⁹	9.8771

5.4. Sorción de amonio en muestras de agua natural

Los análisis realizados para conocer los parámetros fisicoquímicos de las muestras de agua de pozos y cenotes, proporcionaron valores de pH neutros o ligeramente básicos, entre 7 y 8. La conductividad eléctrica varía entre muestras pero con valores en general más altos para las muestras de cenotes (entre 438 μS/cm y 1285 μS/cm) que para pozos (de 62 μS/cm a 168 μS/cm). Además, la dureza es mayor en el agua de cenotes (con valores entre 312 mg/L y 743 mg/L) respecto de las muestras de los pozos (entre 64 mg/L y 78 mg/L).

Con respecto a los componentes mayores, el agua de cenotes presenta mayor cantidad de metales alcalinos y alcalinotérreos (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺), bicarbonatos (HCO₃⁻), cloruros (Cl⁻) y sulfatos (SO₄²⁻) que el agua de pozos, la cual tiene mayor cantidad de silicio (SiO₂) que las de cenotes. En cuanto a los componentes traza, no se detectaron metales pesados en el agua, pero sí fosfatos (PO₄³⁻) en una muestra de pozo, el aluminio (Al³⁺) se presenta en mayores cantidades para el agua de pozos (del orden de 0.1 a 4.5 mg/L) que para el agua de cenotes (del orden de 0.08 mg/L), además, todas las muestras contienen pequeñas cantidades de amonio, del orden 0.5 a 1 mg/L aproximadamente (tabla 5.8).



Tabla 5.8. Parámetros fisicoquímicos para muestras de agua de cenotes de Yucatán y pozos de Hidalgo.

PARÁMETROS FÍSICOS	Cenotes			Pozos		
	Chulul	Hoká	Aymil	Almoloaya	Chautenco	San Dionisio
pH	7.88	8.12	8.13	7.31	7.97	7.16
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	438	1285	769	95.60	168	62
Dureza (mg/L)	312.01	743.33	481.79	64.23	78.00	36.70
COMPONENTES MAYORES (mg/L)						
Na^+	13.11	238.50	77.30	6.58	25.22	8.10
K^+	1.75	12.90	4.39	2.49	8.94	3.81
Mg^{2+}	21.17	67.76	27.87	5.72	4.14	0.89
Ca^{2+}	53.29	119.9	69.74	5.91	11.81	1.88
SiO_2 (ac)	4.36	17.60	4.36	64.58	91.94	59.92
HCO_3^-	325.09	365.10	340.10	60.01	140.04	35.01
Cl^-	31.65	458.96	188.33	14.24	9.49	9.49
SO_4^{2-}	3.23	481.45	107.94	0.83	0.83	0.29
COMPONENTES TRAZA (mg/L)						
Al^{3+}	0.08	0.09	0.08	5.00	0.09	4.61
NH_4^+	0.69	0.63	0.46	0.83	0.61	0.45
PO_4^{3-}	ND	ND	ND	ND	1.13	ND

*ND no determinado.

5.4.1. Agua tratada con toba natural

Después de poner en contacto las muestras de agua de cenotes y pozos con la toba natural a condiciones de 25 °C, los valores de pH incrementan ligeramente junto con los de metales alcalinos y alcalinotérreos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}), además de sulfatos (SO_4^{2-}) en menor cantidad, demostrando que se llevan a cabo procesos de intercambio iónico. Se observan mínimas variaciones en cuanto a la dureza, bicarbonatos (HCO_3^-), cloruros (Cl^-), silicio (SiO_2) y aluminio (Al^{3+}) (tabla 5.9).

La conductividad eléctrica presenta pequeñas variaciones en las muestras de pozos y en las de cenotes decrece entre 9 y 45 % (figura 5.21), demostrando que hay disminución en cuanto a la concentración de sales. Los fosfatos (PO_4^{3-}) disminuyeron un 75 % y el amonio (NH_4^+) desde un 20 hasta un 60 % con respecto a la composición inicial. Al aumentar la temperatura a 35 °C, la conductividad eléctrica disminuye entre 15 y 30 % (figura 5.21), se elimina por completo el fosfato (PO_4^{3-}) y se retiene el amonio en mayor cantidad, entre el 40 % y 100 % (tabla 5.10, figura 5.22).



Tabla 5.9. Parámetros fisicoquímicos para muestras de agua de cenotes de Yucatán y pozos de Hidalgo tratados con la toba natural a 25°C.

PARÁMETROS FÍSICOS	Cenotes			Pozos		
	Za1	Za2	Za3	ZaA	ZaB	ZaC
pH	8.09	8.06	8.24	7.17	8.16	7.44
CE (µS/cm)	430	1295	797	105.40	194.80	64.80
Dureza (mg/L)	91.77	775.45	481.79	41.29	64.23	45.88
COMPONENTES MAYORES (mg/L)						
Na ⁺	20.35	279.40	107.50	8.26	28.74	8.69
K ⁺	3.57	19.43	9.35	2.77	9.34	3.56
Mg ²⁺	22.38	73.50	40.24	5.04	3.94	0.74
Ca ²⁺	58.64	133.90	92.05	5.30	11.12	1.46
SiO ₂ (ac)	5.36	20.81	9.90	61.20	92.18	61.39
HCO ₃ ⁻	315.09	355.10	340.10	60.01	140.04	40.01
Cl ⁻	31.65	452.62	186.74	15.82	12.66	12.66
SO ₄ ²⁻	3.95	544.97	165.13	1.43	6.77	0.68
COMPONENTES TRAZA (mg/L)						
Al ³⁺	0.09	0.09	0.09	4.34	0.17	4.96
NH ₄ ⁺	0.52	0.51	0.25	0.33	0.45	0.18
PO ₄ ³⁻	ND	ND	ND	ND	0.18	ND

Tabla 5.10. Parámetros fisicoquímicos para muestras de agua de cenotes de Yucatán y pozos de Hidalgo tratados con la toba natural a 35°C.

PARÁMETROS FÍSICOS	Cenotes			Pozos		
	Za1	Za2	Za3	ZaA	ZaB	ZaC
pH	8.03	7.97	8.10	7.76	6.97	6.46
CE (µS/cm)	413	1307	794	111.70	161.70	53.30
Dureza (mg/L)	312.01	743.33	449.67	50.47	64.23	32.11
COMPONENTES MAYORES (mg/L)						
Na ⁺	24.42	286.10	115.80	11.39	25.22	7.70
K ⁺	4.57	23.06	12.26	3.97	6.84	2.88
Mg ²⁺	23.72	72.56	39.13	4.77	3.46	0.72
Ca ²⁺	49.50	142.40	88.12	4.81	9.40	1.52
SiO ₂ (ac)	8.52	8.74	8.81	64.99	96.03	63.06
HCO ₃ ⁻	340.10	365.10	335.09	75.02	115.03	30.00
Cl ⁻	28.48	462.12	180.41	9.49	12.66	9.49
SO ₄ ²⁻	4.22	565.04	161.78	2.60	5.84	1.25
COMPONENTES TRAZA (mg/L)						
Al ³⁺	0.09	0.07	0.07	4.96	0.11	4.49
NH ₄ ⁺	0.19	0.40	0.00	0.15	0.33	ND
PO ₄ ³⁻	ND	ND	ND	ND	ND	ND

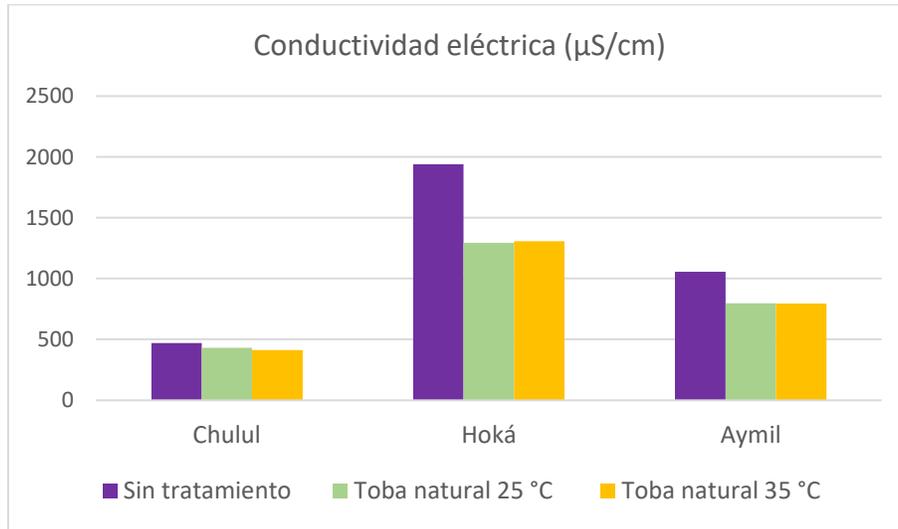


Figura 5.21. Variación de la conductividad eléctrica del agua de los cenotes sin tratamiento y tratada con la toba natural a diferentes temperaturas.

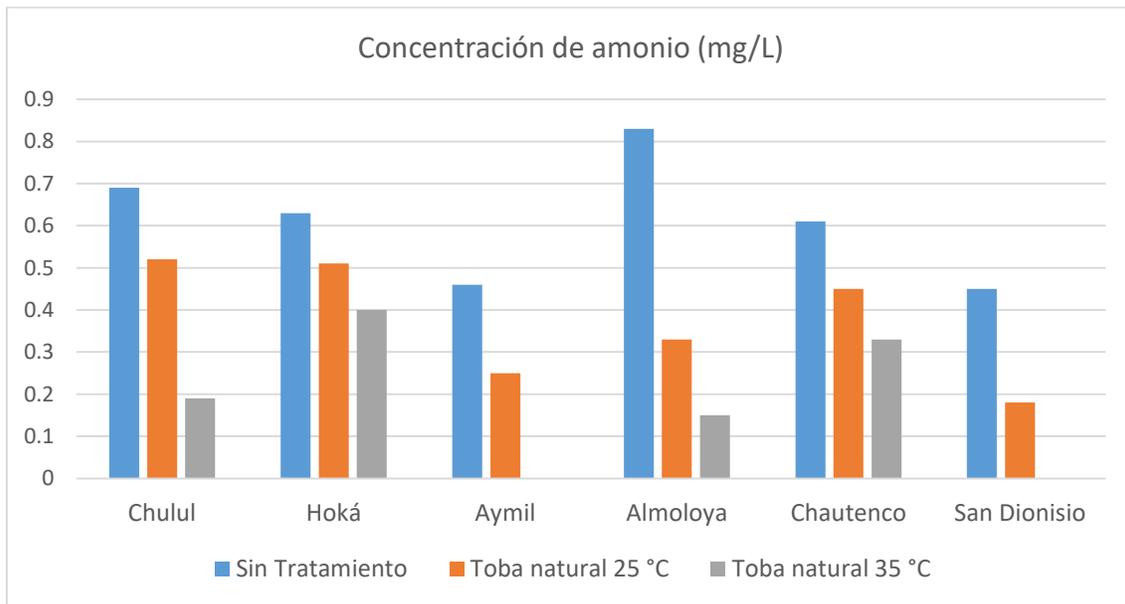


Figura 5.22. Concentración de amonio en las muestras de agua sin tratamiento y tratadas con la toba natural a diferentes temperaturas.



5.4.2. Agua tratada con toba desaluminada

Con respecto al agua tratada a la temperatura de 25 °C usando la toba desaluminada, se observó una disminución del pH debido a la desorción de iones H⁺ por la toba (figura 5.23), además de que la conductividad eléctrica se redujo notablemente (figuras 5.24 y 5.25). No se apreciaron cambios significativos en cuanto al contenido de aluminio (Al³⁺) ni a la dureza, sin embargo, aumentó ligeramente la concentración de silicio (SiO₂), así como la de los metales alcalinos y alcalinotérreos (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺). De la misma manera que las muestras de agua tratadas con la toba natural, disminuyen la concentraciones de fosfatos (PO₄³⁻) en un 75 % y de amonio (NH₄⁺) en cantidades que van desde el 30 % hasta el 70 %, demostrando que la toba desaluminada es más eficiente que la toba natural (tabla 5.11, figura 5.26).

Tabla 5.11. Parámetros fisicoquímicos para muestras de agua de cenotes de Yucatán y pozos de Hidalgo tratados con la toba desaluminada a 25°C.

PARÁMETROS FÍSICOS	Cenotes			Pozos		
	Za1	Za2	Za3	ZaA	ZaB	ZaC
pH	7.16	7.05	7.26	6.75	6.79	7.05
CE (µS/cm)	382	1229	731	89.3	165.1	64.1
Dureza (mg/L)	270.72	747.92	445.08	45.88	64.23	27.53
COMPONENTES MAYORES (mg/L)						
Na ⁺	14.25	254.70	98.72	6.56	22.50	6.60
K ⁺	2.15	17.50	7.63	2.23	6.97	2.85
Mg ²⁺	22.39	72.21	38.76	4.74	3.55	0.66
Ca ²⁺	52.45	147.50	87.18	4.56	9.26	1.21
SiO ₂ (ac)	5.47	8.85	8.57	67.02	91.75	56.86
HCO ₃ ⁻	320.09	320.09	295.08	70.02	140.04	30.00
Cl ⁻	31.65	455.79	186.74	12.66	9.49	9.49
SO ₄ ²⁻	3.95	534.78	158.39	1.97	5.15	0.5
COMPONENTES TRAZA (mg/L)						
Al ³⁺	0.08	0.07	0.09	5.14	0.10	4.37
NH ₄ ⁺	0.40	0.36	0.24	0.28	0.42	0.13
PO ₄ ³⁻	ND	ND	ND	ND	0.17	ND



En el tratamiento de las muestras de agua a 35 °C, se aprecia que el pH (figura 5.23), la conductividad (figuras 5.24 y 5.25) y la dureza disminuyen, aumentando en pequeñas cantidades la concentración de sulfatos (SO_4^{2-}), de silicio (SiO_2), los metales alcalinos y los alcalinotérreos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y no se aprecian cambios importantes en cuanto a los bicarbonatos (HCO_3^-), cloruros (Cl^-) y aluminio (Al^{3+}). Se eliminan los fosfatos (PO_4^{3-}) y se retiene el amonio (NH_4^+) en cantidades que van del 55 hasta el 100 % para la mitad de las muestras. De esta manera se ha observado que la toba desaluminada es capaz de remover el ión amonio en bajas concentraciones presentes en aguas naturales (tabla 5.12, figura 5.26).

Tabla 5.12. Parámetros fisicoquímicos para muestras de agua de cenotes de Yucatán y pozos de Hidalgo tratados con la toba desaluminada a 35°C.

PARÁMETROS FISICOS	Cenotes			Pozos		
	Za1	Za2	Za3	ZaA	ZaB	ZaC
pH	7.05	7.08	7.16	6.51	6.78	6.38
CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	423	1263	749	59.80	164	52.10
Dureza (mg/L)	298.25	757.10	445.08	59.65	55.06	13.76
COMPONENTES MAYORES (mg/L)						
Na^+	28.36	273.90	103.0	7.04	23.80	7.29
K^+	5.84	22.35	9.57	20.96	6.92	2.69
Mg^{2+}	22.76	70.60	39.12	4.40	3.42	0.60
Ca^{2+}	48.61	129.60	87.08	4.05	9.20	1.02
SiO_2 (ac)	7.72	18.61	8.70	64.45	95.45	63.17
HCO_3^-	320.09	365.10	295.08	55.01	110.03	40.01
Cl^-	31.65	455.79	183.58	9.49	12.66	12.66
SO_4^{2-}	3.50	513.51	155.10	2.03	6.08	2.18
COMPONENTES TRAZA (mg/L)						
Al^{3+}	0.08	0.08	0.08	1.59	0.11	4.60
NH_4^+	0.00	0.13	0.00	0.13	0.28	0.00
PO_4^{3-}	ND	ND	ND	ND	ND	ND

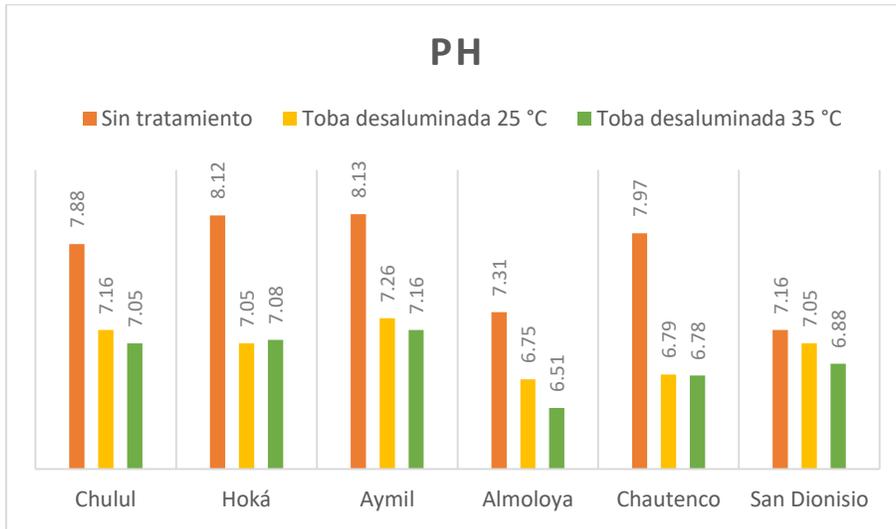


Figura 5.23. Variación del pH en las muestras de agua sin tratamiento y tratadas con la toba desaluminada a diferentes temperaturas.

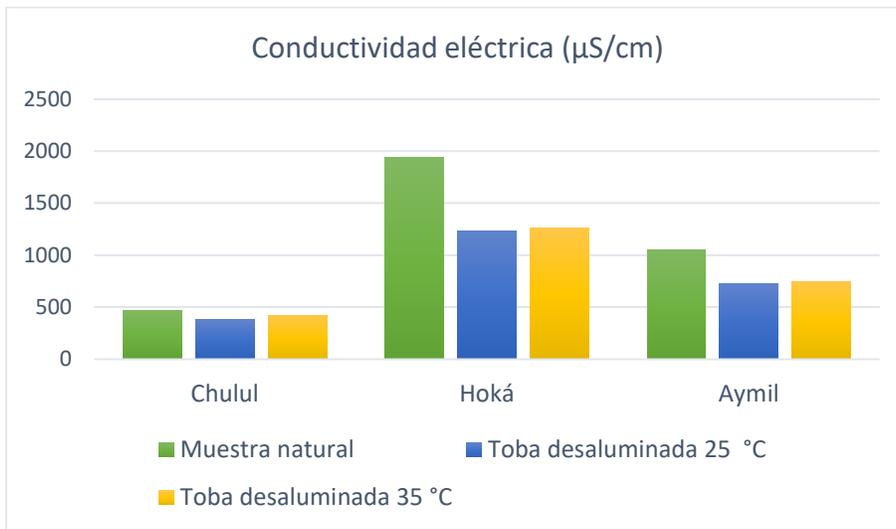


Figura 5.24. Variación de la conductividad eléctrica del agua de los cenotes sin tratamiento y tratada con la toba desaluminada a diferentes temperaturas.

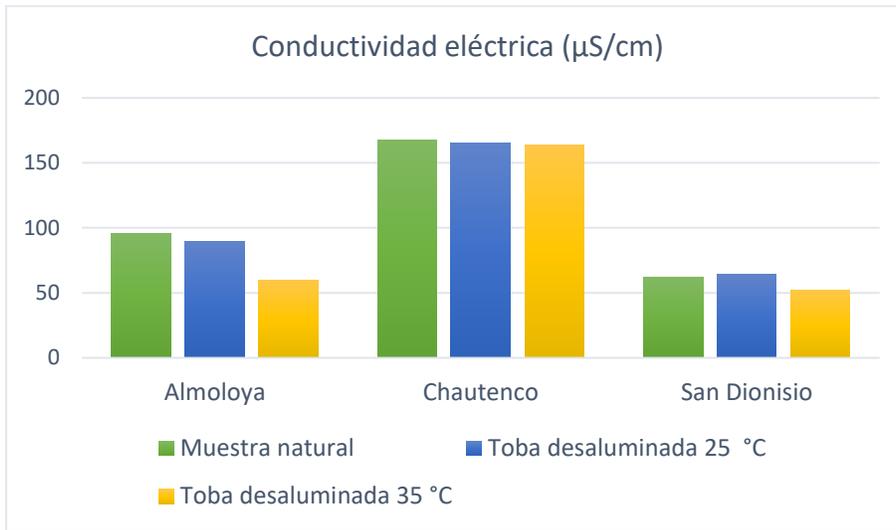


Figura 5.25. Conductividad eléctrica del agua de los pozos sin tratamiento y tratada con la toba desaluminada a diferentes temperaturas.

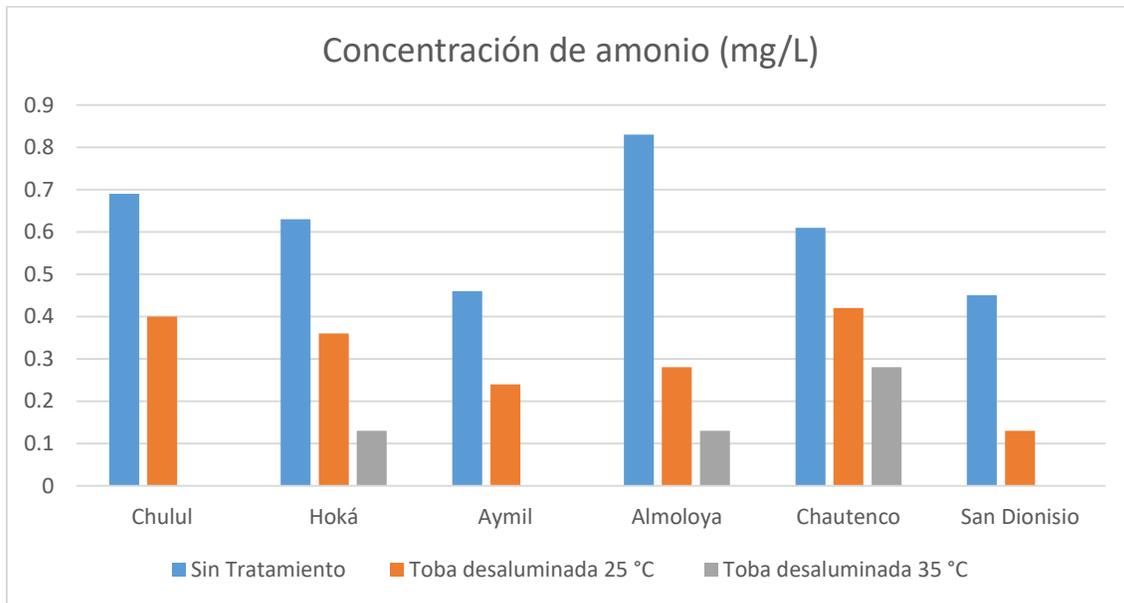


Figura 5.26. Concentración de amonio del agua sin tratamiento y tratada con la toba desaluminada a diferentes temperaturas.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental

Conclusiones





CONCLUSIONES

Las principales fases cristalinas presentes en la toba zeolitizada colectada en el Estado de Puebla corresponden a clinoptilolita con 90 % de abundancia relativa, la cual coexiste ocasionalmente con heulandita, erionita y mordenita en cantidades no cuantificables, así como anortita con 7 % y cuarzo con 3 %. En cuanto a la composición química de la toba, destaca el elevado contenido de SiO_2 (71.780 %) y Al_2O_3 (15.423 %). Los cristales de clinoptilolita observados con microscopio electrónico de barrido tienen hábito laminar y prismático y son del orden de 4 μm .

La modificación de la toba con HCl, permitió eliminar los cationes intercambiables de su estructura, disminuyendo su densidad y modificando la relación Si/Al desde 4.42 hasta 5.16. Adicionalmente, se observó un aumento del área superficial en un 300%, así como un incremento del volumen total de poros y del volumen de microporos con respecto del de macroporos. El tratamiento ácido optimizó las propiedades de la toba como sorbente, sin cambios significativos en su composición química ni en su hábito cristalino.

La sorción de amonio en la toba natural, empleando soluciones acuosas ideales de cloruro de amonio a concentraciones de 0.005 N, 0.015 N y 0.020 N con valores de pH correspondientes de 5.67, 5.46 y 5.43 a temperatura de 25 °C, permitió capturar el ion en concentraciones que van desde 0.0699 meq/g hasta 0.1123 meq/g. Por otra parte, la sorción de amonio a 35 °C fue desde 0.0949 meq/g hasta 0.2396 meq/g, siendo la temperatura y la concentración factores que influyen notablemente en la sorción. Esto demuestra que la toba en su estado natural puede ser utilizada para la sorción de amonio en pequeñas concentraciones a temperatura ambiente.

Después del tratamiento con HCl, la toba fue capaz de retener a 25 °C concentraciones de amonio que van desde los 0.16005 meq/g hasta los 0.23505 meq/g, mientras que a 35 °C desde 0.1597 meq/g hasta 0.294 meq/g. Cuando se emplea la toba desaluminada para la sorción de amonio, se ha observado que a medida que transcurre el tratamiento las



Conclusiones

soluciones disminuyen su pH incrementándose ligeramente su acidez. De manera general se aprecia que la toba desaluminada es más eficiente en la sorción de amonio.

El modelo cinético que presentó un mejor ajuste a los datos experimentales de sorción de amonio en soluciones ideales, tanto en la toba natural como en la tratada con HCl, fue el de pseudo segundo orden. Aplicándose también de manera apropiada el modelo de difusión intrapartícula. A partir de las respectivas constantes de velocidad y las temperaturas experimentales se estimó la energía de activación para ambos modelos, observándose una tendencia a incrementarse a medida que aumenta la concentración de NH_4^+ en solución, este comportamiento se ha asociado a las limitaciones difusionales de amonio en la estructura microporosa de la zeolita.

Los experimentos de sorción de amonio a partir de aguas naturales empleando la toba natural y modificada por desaluminación permitieron establecer la factibilidad de remover amonio en bajas concentraciones tanto a temperatura de 25 °C como de 35 °C, siendo más efectiva la toba desaluminada. Adicionalmente se observó que ante el tratamiento la conductividad eléctrica y la concentración de fosfatos disminuyen ligeramente como consecuencia de una reducción de la salinidad de las muestras de agua.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental

Referencias bibliográficas



2019



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adam, M. R., Salleh, N. M., Othman, M. H. D., Matsuura, T., Ali, M. H., Puteh, M. H., ... & Jaafar, J. (2018). The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fiber ceramic membrane. *Journal of environmental management*, 224, 252-262.
- Agarwal, A. K., Kadu, M. S., Pandhurnekar, C. P., & Muthreja, I. L. (2015). Kinetics Study on the adsorption of Ni²⁺ ion onto fly ash. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 50(5), 601-605.
- Alshameri, A., Yan, C., Al-Ani, Y., Dawood, A. S., Ibrahim, A., Zhou, C., & Wang, H. (2014). An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 554-564.
- Bektaş, N., & Kara, S. (2004). Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: equilibrium and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, 39, 189–200.
- Brantley, S. L., & Conrad, C. F. (2008). Analysis of rates of geochemical reactions. En S. L. Brantley, J. D. Kubicki, & A. F. White. (Eds.), *Kinetics of water-rock interaction* (1-37). New York, NY: Springer.
- Brito, R. A. D., & Coutín, C. D. P. (2017). *Las zeolitas naturales de Cuba*. La Habana, Cuba: Centro Nacional de Información Geológica.
- Cabildo, M. M. P., Claramunt, V. R. M., & Corongo, R. P. (2008). *Reciclado y tratamiento de residuos*. España: UNED.
- Cakicioglu, O. F., & Ulku, S. (2005). The effect of HCl tretment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77, 47-53.
- Calderón, G. A. (1956). Bosquejo geológico de la región de San Juan Raya, Pue. En H. K. Erben, *Excursión A-11: México*. Simposio llevado a cabo en el XX Congreso Geológico Internacional, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, México.



- Camargo, J. A., & Alonso, A. (2007). Contaminación por nitrógeno inorgánico en los ecosistemas acuáticos: problemas medioambientales, criterios de calidad del agua, e implicaciones del cambio climático. *Revista científica y técnica de ecología y medio ambiente*, 16(2), 98-110.
- Campbell, N. A., & Reece, J. B. (2002). *Biology*. California, USA: Pearson Education.
- Cárdenas, C. G. L., & Sánchez, O. I. A. (2013). Nitrógeno en aguas residuales: orígenes, efectos y mecanismos de remoción para preservar el ambiente y la salud pública. *Universidad y Salud*, 15(1), 72-88.
- Carr, G. M., & Neary, J. P. (2008). *Water Quality for Ecosystem and Human Health (2nd Ed.)* Ontario, Canada: UNEP Earthprint.
- Castellan, G. W. (1987). *Fisicoquímica (2a Ed.)*. México: Pearson Education.
- Chang, R. (2002). *Química (7a Ed.)*. México: McGraw-Hill.
- Coma, J., Bonet, J., & Companys, G. V. (2004). Producción ganadera y contaminación ambiental. *XX Curso de Especialización FEDNA: Avances en nutrición y alimentación animal. Fira de Barcelona, España*, 237-272.
- Connors, K. A. (1990). *Chemical kinetics: the study of reaction rates in solution*. John Wiley & Sons.
- Costafreda, M. J. L. (2014). *Tectosilicatos con características especiales: Las zeolitas naturales*. Madrid, España: Fundación Gómez-Pardo.
- Cruz, S. M., Acevedo, S. O., Girón, G. P., & Salcedo, L. C. (2015). Intercambio iónico de Cd^{2+} y Pb^{2+} en una toba zeolitizada: Evaluación cinética. En J. Ruiz Careaga, R. Castelán Vega, V. Tamariz Flores, & M. A. Hernández. (Eds.), *Ciencias Ambientales Temáticas para el Desarrollo* (117-130). Puebla, México: BUAP
- Dávalos, A. O. G., Nieto, S A. F., Alaniz, A. S. A., Martínez, H. E., & Ramírez, A. E. (2007). Estratigrafía cenozoica de la región de Tehuacán y su relación con el sector norte de la falla de Oaxaca. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24(2), 197-2015



- De Campos, B. A. C., Oliviera, P. P. A., De Melo, M. M. B., & Souza, B. F. (2013). Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 167, 16-21.
- DOF, Diario Oficial de la Federación. (2018). *Acuerdo por el que se dan a conocer los resultados del estudio técnico de las aguas nacionales superficiales en las cuencas hidrológicas Río Salado, Río Grande, Río Trinidad, Río Valle Nacional, Río Playa Vicente, Río Santo Domingo, Río Tonto, Río Blanco, Río San Juan, Río Tesechoacán, Río Papaloapan, Llanuras de Papaloapan, Río Jamapa, Río Cotaxtla, Jamapa-Cotaxtla y Llanuras de Actopan, de la Región Hidrológica número 28 Papaloapan*. Recuperado de: http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5512819&fecha=12/02/2018
- Erdoğan, B. C., & Ülkü, S. (2011). Ammonium sorption by Gördes clinoptilolite rich mineral specimen. *Applied Clay Science*, 54, 217-225.
- Esenli, F., & Kumbasar, I. (1998). X-ray diffraction intensity ratios I(111)/I(-311) of natural heulandites and clinoptilolites. *Clays and Clay Minerals*, 46(6), 679-686.
- Eyde, T. H., & Holmes, D. A. (2001). Zeolites. En J. E. Kogel, N. C. Trivedy, J. M. Barker, & S. T. Krukowski. (Eds.), *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses* (1039-1064) Littleton, USA: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.
- Faccini, B., Di Giuseppe, D., Ferretti, G., Coltorti, M., Colombani, N., & Mastrocicco, M. (2018). Natural and NH₄⁺-enriched zeolite amendment effects on nitrate leaching from a reclaimed agricultural soil (Ferrara Province, Italy). *Nutrient cycling in agroecosystems*, 110(2), 327-341.
- Fewtrell, L. (2004). Drinking-Water Nitrate, Methemoglobinemia, and Global Burden of Disease: A Discussion. *Environmental Health Perspectives*, 112(14), 1371–1374.
- Figueroa, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 14(26), 105-120.
- Flower, S., Roush, R., & Wise, J. (2016). *Concepts of Biology*. Texas, USA: OpenStax.



- García, F. O. (1996). *El ciclo del nitrógeno en ecosistemas agrícolas*. Secretaria de Agricultura, Ganadería y Pesca, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Centro Regional Buenos Aires Sur, Estación Experimental Agropecuaria Balcarce.
- Gómez, M. J. M. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas* (Tesis doctoral). Universidad Complutense de Madrid, España.
- González, T. J., & La Iglesia, A. (1998). Zeolitas y minerales cálcicos de baja temperatura en las pegmatitas graníticas del Plutón de La Cabrera (Sistema Central Español). *Estudios Geol.*, 54, 181-190.
- Hay, R. L. (1986). Geologic occurrence of zeolites and some associated minerals. *Pure and applied chemistry*, 58(10), 1339-1342.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Ho, Y. S., & Ofomaja, A. E. (2006). Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of hazardous materials*, 129, 137-142.
- Iijima, A. (1980). Geology of natural zeolites and zeolitic rocks. *Pure and applied chemistry*, 52, 2115- 2130.
- INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2009). *Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos. San Gabriel Chilac, Puebla*. Recuperado de: http://www3.inegi.org.mx/contenidos/app/mexicocifras/datos_geograficos/21/21124.pdf
- Issley, S. (2015, Dic. 29). Ammonia Toxicity. Medscape. Recuperado de: <https://emedicine.medscape.com/article/820298-overview>
- Jha, B., & Singh, D.N. (2016). *Fly ash zeolites*. Berlín, Alemania: Springer
- Jovanovic, M., Rajic, N., & Obradovic, B. (2012). Novel Kinetic model of the removal of divalent heavy metal ions from aqueous solution by natural clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 233-234, 57-64.



- Kanyılmaz, M., Tekelioğlu, N., Sevgili, H., Uysal, R., & Aksoy, A. (2015). Effects of dietary zeolite (clinoptilolite) levels on growth performance, feed utilization and waste excretions by gilthead sea bream juveniles (*Sparus aurata*). *Animal Feed Science and Technology*, 200, 66-75.
- Kovalevsky, V. S., Kruseman, G. P. & Rushton, K. R. (2004). *Groundwater studies. An international guide for hydrogeological investigations*. IHP-VI, Series on Groundwater No.3. Paris, France: UNESCO.
- Laidler, K. J. (1996). A Glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics. *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, 68, 149-192.
- Langford, J.I., & Louer, D. (1996). Powder Diffraction. *Reports on Progress in Physics*, 59, 131-234.
- Levine, I.N. (2014). *Principios de fisicoquímica (6a Ed.)*. Ciudad de México, México: McGraw-Hill.
- Leyva, R. R., Aguilar, A. G., González, G. L. V., Guerrero, C. R. M., & Mendoza, B. J. (2004). Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in México. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 651-657 DOI:10.1002/jctb.1035
- López, C. M., Quijada, B., Machado, F., Martínez, N., Lujano, J. (1989). Síntesis, desaluminación y caracterización de zeolitas tipo mordenita. *Revista de la Sociedad Venezolana de Catálisis*, 3(2), 123-132.
- Madrini, B., Shibusawa, S., Kojima, Y., & Hosaka, S. (2016). Effect of natural zeolite (clinoptilolite) on ammonia emissions of leftover food-rice hulls composting at the initial stage of the thermophilic process. *Journal of Agricultural Meteorology*, 72(1), 12-19.
- Margeta, K., Zabukovec, L. N., Šiljeg, M., & Farkas, A. (2013). Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. En W. Elshorbagy, & R. Kabir Chowdhury. *IntechOpen*, 81-112. DOI: 10.5772/50738
- Marín, G. R. (2014). *Tratamiento y depuración industrial de aguas*. España: Díaz de Santos.



- Markiv, T., Sobol, K., Franus, M., & Franus, W. (2016). Mechanical and durability properties of concretes incorporating natural zeolite. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 16(4), 554-562.
- Maron, S. H., & Prutton, C. F. (1993). *Fundamentos de fisicoquímica (20 Ed.)*. México: Limusa.
- Martín, M. J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante, España: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante
- Match! Phase Identification from Powder Diffraction (V 1.11e. Crystal Impact) [software]. (2011).
- Matthews, E. (1994). *Global Biogeochemistry, Cycles*, 8, p.411.
- Mola, A. H., & Shooshpasha, I. (2016). Influence of zeolite and cement additions on mechanical behavior of sandy soil. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 8, 746-752.
- Moss, B. (2008). Water pollution by agriculture. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 363, 659-666.
- Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & Maghat, H. (2018). Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetics models. *Karbala International Journal of Modern Science*, 4, 244-254.
- Mumpton, F. A., & Fishman, P. H. (1977). The application of natural zeolites in animal science and aquaculture. *Journal of animal science*, 45(5), 1188–1203.
- Mumpton, F. A. (1999). La roca mágica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, 3463-3470.
- Munsell. (2009). *Geological Rock-color Chart: With Genuine Munsell Color Chips*. Munsell Color.



- Najimi, M., Sobhani, J., Ahmadi, B., & Shekarchi, M. (2012). An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. *Construction and Building Materials*, 35, 1023-1033.
- Niwa, M., Katada, N., & Okumura, K. (2010). *Characterization and Design of Zeolite Catalysts Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties*. Alemania: Springer.
- Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., & Naderpour, H. (2014). Modified nanocrystalline natural zeolite for adsorption of arsenate from wastewater: Isotherm and kinetic studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 101-108.
- Novo, F. R., & Costafreda, M. J. L. (2018). Las zeolitas naturales de Mexico 280-321. En: J. L. Costafreda Mustelier, D. A. Martín Sánchez, & J. L. Costafreda Velázquez. (Eds), *Las zeolitas naturales de Iberoamérica (280-321)*. Madrid, España: Fundación Gómez Pardo.
- Obregón, G. R. (2005). *Investigación de la actividad y selectividad de la Zeolita natural Clinoptilolita como catalizador para la obtención de compuestos Alquilaromáticos* (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Nuevo León, México.
- Ostrooumov, M. (2003). *Zeolitas de México: Diversidad mineralógica y aplicaciones*. Morelia, México: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Pacheco, A. J., Pat C. R., & Cabrera Sansores, A. (2002). Análisis del ciclo del nitrógeno en el medio ambiente con relación al agua subterránea y su efecto en los seres vivos. *Ingeniería*, 6(3), 73-81.
- Penn, C. J., Warren, J. G., & Smith, S. (2010). Maximizing ammonium nitrogen removal from solution using different zeolites. *Journal of environmental quality*, 39(4), 1478-1485.
- Perdomo, C., Barbazán, M., & Durán, M. J.M. (1999). Nitrógeno. Área de Suelos y Aguas. Facultad de Agronomía. Universidad de la República. Montevideo, Uruguay. 74.
- Pinos, R. J. M., García, L. J. C., Peña, A. L. Y., Rendón, H. J. A., González, G. C., & Tristán, P. F. (2012). Impactos y regulaciones ambientales del estiércol generado por los sistemas ganaderos de algunos países de América. *Agrociencia*, 46(4), 359-370.



- Polat, E., Karaca, M., Demir, H., & Onus, N. (2004). Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 12, 183-189.
- Prasai, T. P., Walsh, K. B., Bhattarai, S. P., Midmore, D. J., Van, T. T., Moore, R. J., & Stanley, D. (2017). Zeolite food supplementation reduces abundance of enterobacteria. *Microbiological research*, 195, 24-30.
- Prieto, G. J. O., Rodríguez, S. E., & Mollineda, T. A. (2016). Estudio de los mecanismos cinéticos y difusivos en la adsorción de Cu (ii) en ceniza de bagazo de caña de azúcar. *Rev. Cen. Az*, 43(4).
- Queralt, I., Martí, J., Solé, A., & Plana, F. (1989). Zeolitización de rocas andesíticas. *Estudios geológicos*, 45, 293-298.
- Ralph, H., Petrucci, H., & Geoffrey, F. (2011). QUIMICA GENERAL: principios y aplicaciones modernas. Madrid, España: Pearson Educacion.
- Ramesh, K., & Reddy, D. D. (2011). Zeolites and their potential uses in agriculture. In *Advances in agronomy* (Vol. 113, pp. 219-241). Academic Press.
- Rhodes, C. J. (2010). Properties and applications of zeolites. *Science Progress*, 93(3), 1-63.
- Ríos, C. A., Williams, C. D., Castellanos, O. M. (2011). Tratamiento hidrotermal a baja temperatura de una toba rica en clinoptilolita en soluciones de NaOH, KOH y Ca (OH)₂. *Ingeniería y Competitividad*, 12(1), 131-139.
- Rodríguez, R. O., Sánchez, G. A. A., Mendoza, E. B. J., Rodríguez, G. Z. F., Henríquez, R. M., Rodríguez, P. V., & Guerra, D. E. (2011). Capacidad de extracción de cationes mediante acetato de amonio, acetato de sodio y cloruro de amonio. *Interciencia*, 36(3), 219-223.
- Roberge, D. M., Hausmann, H., & Hölderich, W. F. (2002). Dealumination of zeolite beta by acid leaching: a new insight with two-dimensional multi-quantum and cross polarization ²⁷Al MAS NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(13), 3128-3135.
- Rubio, A. F. A., Echavarría, C. F. G., & Castañeda, O. V. A. (2012). Uso de zeolita para captura de nitrógeno en estiércol bovino. Instituto Nacional de Investigaciones



- Forestales, Agrícolas y Pecuarias (inifap). Recuperado de: <http://www.zacatecas.inifap.gob.mx/publicaciones/usoZeolita.pdf>
- Sadzawka, A. (2006). Métodos de análisis de aguas para riego. *Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Santiago, Chile*.
- Sasamoto, H., Satoh, H. & Arthur, R. C. (2018). Characterization of mineralogical controls on ammonium concentrations in deep groundwaters of the Horonabe area, Hokkaido. *Journal of geochemical Exploration*, 188, 318-325.
- Schneider, A. F., Zimmermann, O. F., & Gewehr, C. E. (2017). Zeolites in poultry and swine production. *Ciência Rural*, 47(8).
- SGM. (2001). Carta geológico-minera Orizaba E14-6 Veracruz, Puebla, Oaxaca. Servicio Geológico Mexicano. Recuperado de: http://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas_Online/geologia/98_E14-6_GM.pdf
- Shaban, M., AbuKhadra, M. R., Nasief, F. M., El-Salam, H. M. A. (2017). Removal of Ammonia from Aqueous Solutions, Ground Water, and Wastewater Using Mechanically Activated Clinoptilolite and Synthetic Zeolite-A: Kinetic and Equilibrium Studies. *Water Air Soil Pollut*, 228(11), 450.
- Tiza, C., & Zorpas, A. A. (2012). Zeolites in Food Processing Industries. En V. Imglezakis, & A. Zorpas (Ed.), *Handbook of Natural Zeolites*. (601-651). DOI: 10.2174/97816080526151120101
- Tsitsishvilí, L.D., Andronikashvili, G.V., Kirov, T.G., & Filizova, L.D. (1992). *Natural Zeolites*. Londres, Inglaterra: Ellis-Horwood.
- Upadhyay, S. K. (2007). *Chemical kinetics and reaction dynamics*. New York, USA: Springer Science & Business Media.
- USGS, United States Geological Survey (USA). (2013). Zeolites (natural). U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries.
- Vasco, A. P., & Betancur, M. V. (2014). Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. *Revista Investigaciones Aplicadas*, 8(2), 131-139.



- Vejmelková, E., Koňáková, D., Kulovaná, T., Keppert, M., Žumár, J., Rovnaníková, P., & Černý, R. (2015). Engineering properties of concrete containing natural zeolite as supplementary cementitious material: strength, toughness, durability, and hygrothermal performance. *Cement and Concrete Composites*, 55, 259-267.
- Vera-Barrios, B. S., & Ledezma-Elizondo, M. T. (2018). Pasta cementicia mejorada con adición de zeolita y hierro en polvo para morteros de pega o junteo. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 19(2), 223-238.
- Vizcaíno, R. B. E. (1998). *Identificación y caracterización de la zeolita natural tipo Clinoptilolita* (Tesis de maestría). Universidad Autónoma De Nuevo León, México.
- Wang, S., & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbent in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 11-24.
- Welcher, F. J. (1995). Standard methods of chemical analysis (6th Ed.), Vol. 2, Part B. Krieger Publishing Company, New York, USA: D. Van Nostrand. 161-170.
- Wen, J., Dong, H., & Zeng, G. (2018). Application of zeolite in removing salinity/sodicity from wastewater: A review of mechanisms, challenges and opportunities. *Journal of cleaner production*, 197, 1435-1446.
- WHO, World Health Organization. (2003). Ammonia in Drinking-water. World Health Organization. Recuperado de: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/ammonia.pdf
- WHO, World Health Organization. (2011). Guidelines for Drinking-water Quality (4th Ed). World Health Organization Press, 307-442.
- Widiastuti, N., Wu, H., Ming, A. H., & Zheng, D. (2011). Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination*, 15-23.
- Yun, Z., Bai, L., & Chun, P. S. (2015). Ammonium homeostasis and signaling in plant cells. *Sci. Bull.*, 60 (8), 741-747.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental

Anexos



2019



ANEXOS

1. Tarjeta de datos JCPDS-ICDD 24-0319 para clinoptilolita.

24-0319		Wavelength= 1.54056				i						
(Na,K)4CaAl6Si30O72A24H2O		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	
Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate		11.90	40	0	1	1	2.35	30	2	2	5	
		8.94	90	0	2	0	2.27	30	1	5	5	
		7.92	80	0	0	2	2.07	3	2	7	1	
Clinoptilolite		6.82	70	1	1	0	2.01	4	1	3	7	
Rad.:	λ :	Filter:	d-sp:									
			5.93	50	0	2	2	1.95	4b	2	4	6
Cut off:	Int.: Estimation	I/lor.:	5.57	10	0	3	1	1.82	1	0	8	5
Ref: Brown et al., Mineral. Mag., 37, 480 (1969)			5.25	20	1	1	2	1.76	4b	4	0	3
			5.11	70	1	1	2	1.69	3	3	4	6
			4.63	60	1	3	0	1.58	3	4	4	4
			4.34	60	1	0	3	1.48	3b	2	11	1
			4.11	30	1	1	3	1.45	3	4	0	7
Sys.: Monoclinic	S.G.:		3.93	100	0	3	3	1.43	3	0	1	11
a: 7.392	b: 17.883	c: 15.811	3.71	40	1	4	1	1.41	3	2	6	9
		A: 0.4134	3.55	50	2	1	1	1.35	3	3	10	4
		C: 0.8841	3.42	70	1	4	2					
α :	β : 91.70	γ :	3.33	50	2	1	2					
Ref: Ibid.		Z: 1	3.17	50	2	2	2					
		mp:	3.08	40	1	4	3					
Dx:	Dm:	SS/FOM: F ₃₀ = 3(0.026, 391)	2.96	70	0	4	4					
			2.78	60	0	6	2					
			2.71	40	1	6	1					
Sample from Patagonia. C.D. Cell: a=15.811, b=17.883,			2.66	30	2	3	3					
c=7.392, β =91.70, a/b=0.8841, c/b=0.4134, S.G.=, Deleted by			2.52	40	0	7	1					
minerals 1980 and 39-1383. Volume[CD]: 2089.15.			2.42	50	2	3	4					



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2



2. Tarjeta de datos JCPDS-ICDD 53-1176 para heulandita.

00-053-1176		May 8, 2019 4:02 PM (5HB8C5J)											
Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)													
Chemical Formula: Ca _{3.6} K _{0.8} Al _{8.8} Si _{27.4} O ₇₂ · 26.1 H ₂ O Empirical Formula: Al _{8.8} Ca _{3.6} H _{52.2} K _{0.8} O _{98.1} Si _{27.4}													
Weight %: Al _{8.47} Ca _{5.14} H _{1.88} K _{1.12} O _{55.96} Si _{27.44} Atomic %: Al _{4.61} Ca _{1.89} H _{27.34} K _{0.42} O _{51.39} Si _{14.35}													
Compound Name: Potassium Calcium Aluminum Silicate Hydrate Mineral Name: Heulandite-Ca													
Alternate Name: Clinoptilolite, (Ca) Entry Date: 09/01/2003													
Radiation: CuKα (1.5418 Å) d-Spacing: Diffractometer Cutoff: 17.70 Å Intensity: Diffractometer - Peak													
Crystal System: Monoclinic SPGR: C2/m (12)													
Author's Cell [a: 17.671 Å b: 17.875 Å c: 7.412 Å β: 116.39° Volume: 2097.24 Å³ Z: 1.00													
MolVol: 2097.24 c/a: 0.419 a/b: 0.989 c/b: 0.415 Calculated Density: 2.221 g/cm ³													
SS/FOM: F(30) = 202.0(0.0027, 55)													
Space Group: I2/m (12) Molecular Weight: 2804.70 g/mol													
Crystal Data [XtlCell a: 15.836 Å XtlCell b: 17.875 Å XtlCell c: 7.412 Å XtlCell α: 90.00° XtlCell β: 91.60°													
XtlCell γ: 90.00° XtlCell Vol: 2097.24 Å³ XtlCell Z: 1.00 c/a: 0.468 a/b: 0.886 c/b: 0.415]													
Reduced Cell [RedCell a: 7.412 Å RedCell b: 12.436 Å RedCell c: 12.436 Å RedCell α: 91.89°													
RedCell β: 106.27° RedCell γ: 106.27° RedCell Vol: 1048.62 Å³]													
Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric													
Subfiles: Cement and Hydration Product, Common Phase, Inorganic, Micro & Mesoporous (Zeolite), Mineral Related (Mineral, Natural)													
Mineral Classification: Zeolite (Family), heulandite (Supergroup) Zeolite Classification: HEU (Heulandite)													
Pearson Symbol: mC190.90 Pearson Symbol w/o H: mC138.7													
Cross-Ref PDF #'s: 00-041-1357 (Alternate)													
References:													
Type	DOI	Reference											
Primary Reference		Fejdi, P., Holocsy, A., Samajova, E. Miner. Slovaca 33, 135 (2001).											
Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-041-1357. Sample Source or Locality: Specimen from Slovakia.													
d-Spacings (40) - Ca_{3.6} K_{0.8} Al_{8.8} Si_{27.4} O₇₂ · 26.1 H₂O - 00-053-1176 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å													
2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
8.89202	8.894288	100	0	2	0		26.24846	3.392380	18	-4	0	2	
11.17098	7.914048	41	2	0	0		26.02789	3.320380	13	0	0	2	
13.03846	6.783900	25	-2	0	1		26.11690	3.171030	33	-4	2	2	
13.32922	6.637070	12	0	0	1		28.59649	3.118930	25	-4	4	1	
16.61652	5.330700	7	0	2	1		29.04606	3.071670	17	-1	3	2	
16.89628	5.243080	24	-3	1	1		29.80550	2.995110	17	-3	5	1	
17.33594	5.111070	27	1	1	1		30.06528	2.969820	37	1	5	1	
17.50579	5.061860	14	3	1	0		30.17511	2.959260	32	3	5	0	
19.09447	4.644140	28	-1	3	1		30.25508	2.951620	16	1	1	2	
20.37340	4.355400	9	-4	0	1		31.00442	2.881970	5	4	0	1	
22.35179	3.974170	64	1	3	1		31.98356	2.796940	33	5	3	0	
22.45170	3.956710	19	4	0	0		32.01354	2.793390	15	-6	2	1	
22.49166	3.949770	33	3	3	0		32.80279	2.727960	7	-2	6	1	
22.69147	3.915440	19	-4	2	1		32.92280	2.718290	6	0	6	1	
22.83139	3.891760	32	2	4	0		36.83933	2.437790	8	2	6	1	
23.19106	3.832210	9	2	2	1		37.08902	2.421950	7	4	4	1	
24.00041	3.704780	9	-2	0	2		37.14895	2.418180	7	-7	1	2	
25.00955	3.557530	14	-3	1	2		38.03817	2.363670	6	-4	2	3	
25.68898	3.464960	6	-5	1	1		43.32339	2.086770	5	6	2	1	
26.01872	3.421790	33	-2	2	2		46.35041	1.957290	10	-1	5	3	



3. Tarjeta de datos JCPDS-ICDD 46-1045 para cuarzo.

46-1045		Wavelength= 1.5405981 *									
SiO2		d(Å)	Int	h	k	l	d(Å)	Int	h	k	l
Silicon Oxide		4.2549	16	1	0	0	1.0149	1	2	2	3
		3.3434	100	1	0	1	.9896	<1	1	1	5
		2.4568	9	1	1	0	.9872	<1	3	1	3
Quartz, syn		2.2814	8	1	0	2	.9783	<1	3	0	4
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Ge Mono d sp: Diff.		2.2361	4	1	1	1	.9762	<1	3	2	0
Cut off: Int.: Diffract. I/leor.: 3.41		2.1277	6	2	0	0	.9608	<1	3	2	1
		1.9798	4	2	0	1	.9285	<1	4	1	0
Ref: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1993)		1.8179	13	1	1	2	.9181	<1	3	2	2
		1.8017	<1	0	0	3	.9161	2	4	0	3
		1.6717	4	2	0	2	.9152	2	4	1	1
		1.6591	2	1	0	3	.9089	<1	2	2	4
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 ₂ 21 (154)		1.6082	<1	2	1	0	.9008	<1	0	0	6
a: 4.91344(4) b: c: 5.40524(8) A: C: 1.1001		1.5415	9	2	1	1	.8972	<1	2	1	5
α: β: γ: Z: 3 mp:		1.4528	2	1	1	3	.8889	1	3	1	4
Ref: Ibid.		1.4184	<1	3	0	0	.8813	<1	1	0	6
		1.3821	6	2	1	2	.8782	<1	4	1	2
		1.3749	7	2	0	3	.8598	<1	3	0	5
		1.3718	5	3	0	1	.8458	<1	1	1	6
Dx: 2.649 Dm: 2.660 SS/FOM: F ₃₀ = 539(.0018, 31)		1.2879	2	1	0	4	.8407	<1	5	0	1
		1.2559	3	3	0	2	.8359	<1	4	0	4
εα: ηβ: 1.544 εγ: 1.553 Sign: +2V:		1.2283	1	2	2	0	.8296	1	2	0	6
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954)		1.1998	2	2	1	3	.8254	2	4	1	3
		1.1977	<1	2	2	1	.8189	<1	3	3	0
		1.1839	2	1	1	4	.8117	3	5	0	2
		1.1801	2	3	1	0	.8097	<1	3	3	1
Color: White		1.1529	1	3	1	1					
Integrated intensities. Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz. 2θ determination based on profile fit method.		1.1406	<1	2	0	4					
02 Si type. Quartz SuperGroup. Class Member: Silicon used as an internal stand. PSC: hP9. To replace 33-1161. Optical data reference: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954). Structural reference: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954). Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.01.		1.1145	<1	3	0	3					
		1.0815	2	3	1	2					
		1.0638	<1	4	0	0					
		1.0477	1	1	0	5					
		1.0438	<1	4	0	1					
		1.0346	1	2	1	4					



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2



4. Tarjeta de datos JCPDS-ICDD 9-0465 para anortita.

09-0465		Wavelength= 1.7902				
(Ca,Na)(Al,Si)2Si2O8		d(A)	Int	h	k	l
Sodium Calcium Aluminum Silicate		6.48	40	1	1	0
		4.68	40	0	2	1
		4.04	80	2	0	1
Anorthite, Na-rich, ordered		3.89	50	1	1	1
		3.75	80	1	3	0
Rad.: CoK α λ : 1.7902 Filter: Fe Beta d-sp: 20.0		3.64	70	1	3	1
Cut off: Int.: Estimation I/Icor.:		3.47	50	1	1	2
Ref: Goodyear, Duffin, Mineral. Mag., 30, 306 (1954)		3.43	30	2	2	1
		3.37	60	1	1	2
		3.26	50	2	2	0
		3.23	80	0	4	0
Sys.: Triclinic S.G.: C1		3.20	100	2	0	2
a: 8.1648 b: 12.859 c: 7.0973 A: 0.6349 C: 0.5519		3.18	90	0	0	2
		3.14	70	2	2	0
α : 93.57 β : 116.1 γ : 89.78 Z : 4 mp:		3.02	50	1	3	1
Ref: Cole et al., Acta Crystallogr., 4, 20 (1951)		2.95	70b	0	4	1
		2.66	60	3	1	1
		2.53	70	2	4	1
		2.51	60	1	1	2
Dx: 2.685 Dm: 2.705 SS/FOM: F ₁₉ = 5(0.086, 42)						
ω : 1.5606 η : 1.5639 ϵ : 1.5683 Sign: + 2V: 66-86						
Ref: Emmons, Mem. Geol. Soc. Am., 52, 26 (1953)						

Specimen occurs in anorthosite from Grand Marais, Minnesota, USA. Chemical composition (wt.%): albite 32.7; anorthite 64.5; orthoclase 2.8. Photograph calibrated with NaCl. Probably of low-temperature origin. Indexed by analogy with labradorite with 55% anorthite with dimensions by Cole, Sorum, Taylor, Acta Crystallogr., 4, 20-29 (1951). Feldspar Family, plagioclase SuperGroup. C.D. Cell: a=7.603, b=7.629, c=7.097, α =106.73, β =100.58, γ =115.17, a/b=0.9965, c/b=0.9303, S.G.=P-1(2), PSC: aP26. See ICSD 30124 (PDF 85-878); See ICSD 61327 (PDF 78-432); See ICSD 61328 (PDF 78-433); See ICSD 61329 (PDF 78-434); See ICSD 61330 (PDF 78-435). Optical data reference: Emmons, Mem. Geol. Soc. Am., 52, 26 (1953). Unit cell reference: Cole et al., Acta Crystallogr., 4, 20 (1951). Structural reference: Emmons, Mem. Geol. Soc. Am., 52, 26 (1953). Volume[CD]: 333.82.



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2