



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**ESTUDIO DE TRES MINERALES DEL ESTADO
DE HIDALGO PARA EL TRATAMIENTO DE
AGUAS CONTAMINADAS CON METALES**

TESIS

Para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta:

I. B. I. Araceli Ortíz Polo

Director:

Dra. Elena María Otazo Sánchez

Pachuca de Soto, Hidalgo Mayo 2010.

DEDICATORIA

Especialmente dedico este trabajo a:

AL DIOS DEL AMOR....POR TENERME ENTRE SUS MANOS

MAMÁ **ERES ÚNICA.... ERES GRANDE....TE ADMIRO.....TE AMO**

PAPÁ **ESTOY PARA TI**

HERMANOS Y SOBRINOS **SIN USTEDES NO SERIA YO**

FAMILIA TODA **LOS ADORO**

TODO MI AMOR, CARIÑO Y AGRADECIMIENTO.

AGRADECIMIENTOS

DRA. ELENA OTAZO

MAESTRA Y AMIGA

A los Doctores: Francisco Prieto, Otilio Acevedo y Alberto Gordillo, por sus enseñanzas, observaciones y correcciones durante el desarrollo del presente trabajo.

A mis amigos y compañeros del doctorado: Rosa María y Kike, En estos años fueron diferentes amigos, gracias a ustedes, los quiero mucho.

GRACIAS

El presente Trabajo de Investigación se realizó en el laboratorio de Ciencias Ambientales del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Como parte del proyecto de investigación: **“OBTENCIÓN DE MATERIALES FUNCIONALIZADOS PARA LA REMEDIACIÓN DE CUERPOS DE AGUA CONTAMINADOS CON METALES Y ESTUDIO DE SUSTANCIAS RECONOCEDORAS CON PROPIEDADES SELECTIVAS”**.

Financiado por el Programa de Mejoramiento al Profesorado PROMEP de la SEP.
Proyecto 103.5/06/0776

CONACYT México apoyó otorgado beca para obtener el grado de Doctor en Ciencias Ambientales.

Este Trabajo de Investigación se ha presentado en los siguientes congresos:

1. V Congreso Internacional de Ciencias Ambientales y XI Congreso Nacional de Ciencias Ambientales. 7 al 9 de Junio de 2006 Oaxtepec, Morelos México
“ESTUDIO DE UN MATERIAL FUNCIONALIZADO PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUA CONTAMINADA CON MANGANESO”. Richards R.M.; Ortiz P. A.; Otazo S. E.M.1, Prieto F 1, Hernández J. 2 1) Centro de Investigaciones Químicas, 2) Centro de Investigaciones Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo.
2. XIII Escuela Internacional de Ciencia y Tecnología de Materiales. 12 AL 16 DE Julio 2006 Ciudad de la Habana Cuba. **“ION SELECTIVE NEW MATERIAL BASED ON A CHEMICALLY MODIFIED POLYMER FOR WATER REMEDIATION”**. Ortiz P. A.; Richards R.M.; Otazo S. E.M.1; Prieto F 1; Hernández J. 2 1) Centro de Investigaciones Químicas, 2) Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, CP 42076 Pachuca; Hidalgo, México.
3. XXII Congreso Latinamericano de Química VI Congreso Internacional de Química e Ingeniería Química. 16 al 20 de Octubre de 2006. Ciudad de la Habana, Cuba. **“OBTENCIÓN DE MATERIALES SOPORTADOS CON POTENCIAL UTILIDAD PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUA CONTAMINADA.”** Araceli Ortiz Polo¹, Rosa María Richards Uribe¹, Elena María Otazo Sánchez^{*1}, Francisco Prieto García¹, Juan Hernández Ávila², Alberto Gordillo Martínez. 1) Centro de Investigaciones Químicas, 2) Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca; Hidalgo México.
4. Materials Research Society. MRS SPRING MEETING, April 9-13 2007, Moscone West San Francisco CA. USA. Cartel S4 38 **“NEW ORGANO-INORGANIC MATERIALS FOR WATER CONTAMIANTS REMEDATION”**. Araceli Ortíz, Rosa Ma. Richards, Elena M. Otazo, Otilio A Acevedo, Francisco Prieto, Juan Hernández, Alberto Gordillo. Centro de Investigaciones Químicas, Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca; Hidalgo México

-
5. VII Congreso Internacional de Ciencias Ambientales y XIII Congreso Nacional de Ciencias Ambientales. 7 al 9 de Junio de 2008 Santa Cruz, Centro Vacacional La Trinidad IMSS, Tlaxcala México **“EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE TEZONTLES EN LA REMEDIACIÓN DE AGUA CONTAMINADA CON IONES METÁLICOS”**. Ortiz P. A.; Richards R.M.; Otazo S. E.M, Prieto F Otilio A Acevedo Alberto Gordillo. Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo.
 6. Primer Foro Estudiantil Universitario de Investigación Junio 2009, UAEH, ICBI. Ortiz P. A.; Otazo S. E.M. Prieto F. Otilio A Acevedo Alberto Gordillo Centro de Investigaciones Químicas, 2) Centro de Investigaciones Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo
 7. Primer Congreso Internacional de Investigación en Ciencias Ambientales Noviembre de 2009. CEVIDE UAEH **“PERSPECTIVAS AMBIENTALES DEL USO DEL TEZONTLE NEGRO EN LA REMEDIACIÓN DE AGUA CONTAMINADA CON IONES METÁLICOS”** Ortiz P. A.; Otazo S. E.M. Prieto F. Otilio A Acevedo Alberto Gordillo Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo.

PUBLICACIONES:

**NEW ORGANO-INORGANIC MATERIALS FOR WATER CONTAMINANTS
REMEDICATION**

Araceli Ortíz, Rosa Ma. Richards, Elena M Otazo, Otilio A Acevedo, Francisco Prieto, Juan Hernández and Alberto Gordillo.

Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, CP 42076 Pachuca, Hidalgo, México. Phone: 52-7717172000 ext. 2219 Fax: 52-7717172000 ext. 6502. E-mail: elenaotazo@yahoo.com

**WATER CONTAMINANTS ABSORPTION CHARACTERISTICS OF A NEW MATERIAL
BASED ON A CHEMICALLY MODIFIED POLYMER**

Richards U RM; Ortiz P A; Otazo S EM*, Prieto F.

Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, CP 42076 Pachuca, Hidalgo, México. Phone: 52-7717172000 ext. 2219 Fax: 52-7717172000 ext. 6502. E-mail: elenaotazo@yahoo.com

CAPÍTULO DE LIBRO:

***“PERSPECTIVAS AMBIENTALES DEL USO DEL TEZONTLE NEGRO EN LA
REMEDIACIÓN DE AGUA CONTAMINADA CON IONES METÁLICOS”***

Ortiz P. A; Otazo S. E.M. Prieto F. Otilio A Acevedo Alberto Gordillo Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo. km 4.5, CP 42076 Pachuca, Hidalgo, México. 7717172000 ext. 2219 Fax: 52-7717172000 ext. 6502. E-mail: araopolo@hotmail.com.

Libro: ESTUDIOS AMBIENTALES, realizados en la Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, 2004 – 2009. ISBN 978-607-482-079-9.

ÍNDICE

		Pág.
	Índice	1
	Índice de figuras	4
	Índice de tablas	6
	Abreviaturas	8
	Introducción	10
1.	Antecedentes	12
1.1	Descontaminación de iones metálicos en agua con nuevos materiales	13
1.2	Materiales utilizados como extrayentes	15
1.2.1	Cerámicos	15
1.2.2	Polímeros	17
1.2.3	Composites e Híbridos	22
1.2.4	Características de los minerales estudiados en estetrabajo	24
1.3	Reglamentación de la prevención y control de la contaminación	28
1.4	Contaminación por metales pesados	30
2.	Justificación	33
3.	Objetivos	35
4	Metodología	36
4.1	Reactivos	36
4.1.2	Equipos	38
4.2	Métodos experimentales	39
4.2.1	Preparación de los minerales	39
4.3	Caracterización de los minerales, materiales híbridos y sus aductos.	39
4.3.1	Caracterización Física	39
4.4	Impregnación de minerales con Difeniltiourea	43

	4.4.1	Determinación del grado de impregnación	43
	4.5	Caracterización Química	44
	4.6	Determinación del % de eficiencia de sorción y de las concentraciones finales en el equilibrio de los minerales y materiales híbridos.	47
	4.7	Obtención de aductos de los minerales y materiales híbridos con las sales de diferentes iones metálicos	49
	4.8	Determinación del % de desorción de iones por los aductos de los minerales y materiales híbridos.	49
	4.9	Determinación gravimétrica de la composición elemental de los minerales, materiales híbridos y sus aductos.	50
	4.10	Determinación de las isothermas de Langmuir	50
	4.11	Comprobación estadística y procesamiento de datos de todos los experimentos	51
5		Resultados y discusión	52
	5A	Caracterización	52
	5A.1	Caracterización física de los minerales.	52
	5A.2	Caracterización química de los minerales	60
	5A.3	Impregnación de minerales con 1,3-difeniltiourea (DFT)	62
	5A.4	Remoción de iones metálicos: Estudio preliminar.	69
	5B.	Estudio de los Aductos formados.	72
	5B.1	Caracterización física	72
	5B.2	Caracterización química de los aductos	
	5B.3	Efecto de la concentración y tp en el % de eficiencia de remoción de los iones por los minerales naturales.	81

5B.4	Isotermas de adsorción.	85
5B.5	Capacidad de intercambio catiónico con respecto a los cada catión metálico adsorbido (CIC _m)	92
6	Conclusiones	98
7	Recomendaciones	99
8	Bibliografía	100

ÍNDICE FIGURAS

		Pág.
1.1	Ionóforos selectivos para iones metálicos: a) Pb(II), b) Pt(II), c) Hg(II)	13
1.2	Conformación estructural de una Zeolita.	16
1.3	a) Alúmina activada, b) Estructura del Al ₂ O ₃ .	16
1.4	Estructura química de la sílica	17
1.5	Estructuras química de: a) tanino y b) lignina, presentes en las fibras vegetales. Los grupos -OH son sitios activos para la remoción de contaminantes.	18
1.6	Estructura química de una hemicelulosa del maíz.	19
1.7	Estructura química de la quitosana y su imagen microscópica en forma de perlas	20
1.8	Estructura química base de la resina Amberlita® poli(estireno/divinilbenceno), comúnmente utilizada para la fabricación de resinas intercambiadoras mediante la introducción de grupos ácidos y básicos para la desionización del agua.	20
1.9	Representación esquemática de la estructura de un polímero funcionalizado con brazo espaciador.	21
1.10	Estructura química de polímeros modificados con funciones de azufre y diferentes brazos espaciadores.	21
1.11	Microfotografías de un composite	22
1.12	Inclusión e impregnación de sustancias en arcillas	22
1.13	a) Imágenes de tezontles. b) Estructura básica de la anordita, presente en los Tezontles negro y rojo.	24
1.14	a) Estructura tridimensional de la Caolinita. b) Microfotografía del caolín.	27
4.1	Fórmula química de la 1,3 difeniltiourea.	36
5 A1. 1.	Espectros FTIR del Caolín y Tezontle, se observan las bandas del los óxidos de Al y Si.	52
5 A1. 2.	Espectros RAMAN del Caolín y Tezontle, se observan las	53

	bandas del los óxidos de Al y Si.	
5 A1 .3.	Microfotografías de los tres materiales a 3 500X de magnificación	54
5 A1. 4.	Distribución de TP para el C	57
5. A1. 5.	Distribución de TP para a) TN y b) TR.	57
5. A1. 7.	Graficas de SE. a) TN, b) TR de la fracción 297 µm	59
5 A3. 1.	Espectros de la 1.3-difeniltiourea. a) IFTR y b) Raman	63
5. A3. 2.	Presencia de la DFT a 1, 6 y 24 h de impregnación sobre los materiales.	64
5 A3. 3.	Espectros FTIR y RAMAN deTezontle. Identificación de intensidad de bandas de CaO y SiO.	65
5 A3. 4.	Microfotografías del Caolín a) impregnado, b) forma de cristal y c) EDS.	66
5 A3. 5.	Microfotografías del TN a) impregnado, b) forma de cristal y c) EDS.	67
5. A3. 6.	Microfotografías del TR a) impregnado, b) forma de cristal y c) EDS.	68
5 B1.1.	Microfotografías de aductos de iones metálicos con el Caolín impregnado con DFT.	73
5.B1.2	Microfotografías de los aductos de iones metálicos con el TN y del material híbrido correspondiente.	76
5.B1.3.	Microfotografías de los aductos de iones metálicos con el TR y del material híbrido correspondiente.	79
5 5B 4.1	Isotermas de adsorción de los tres minerales.	92
5 B5.1.	CIC de los iones intercambiables. a) C iones por separado, b) C todos los iones juntos.	93

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.	
1.1	Materiales usados para la extracción de los contaminantes	23
1.2	Características físicas del tezontle	25
1.3	Características físicas del caolín.	27
1.4	Parámetros máximos de metales tóxicos en aguas NOM-001-ECOL-1996.	29
1.5	Valores máximos permisibles de los parámetros de calidad del agua residual descargada a los sistemas de alcantarillado. NOM-002-ECOL-1996.	29
4.1	Sustancias utilizadas para la comprobación extractiva de iones metálicos.	37
4.2	Clasificación del tamaño de poro y su diámetro.	43
4.3	Dosis y tipo de material	45
5 A1.1	Valor de las densidades obtenidas para los minerales estudiados	54
5 A 1.2	% de Espacio Poroso de los materiales estudiados.	55
5 A1. 3.	Rangos de TP de los materiales estudiados.	56
5 A1.4.	Determinación del TP por vía húmeda de los sólidos estudiados	56
5 A1. 5	Potencial Z a dos valores de pH.	58
5. A1.6.	Determinaciones de Superficie Específica, Volumen de Poro y Tamaño de Poro de los tezontles por el método BET.	59
5 A2.1.	Capacidad de intercambio catiónico, determinada con NH ₄ por la NOM-021-SEMARNAT-2000 Para suelos	60
5 A2.2.	Residuos de los materiales después del tratamiento con ácido nítrico a ebullición.	62
5A3.1.	Grado de impregnación de los minerales sólidos con la DFT	69
5 A4.1.	% .de Eficiencia de iones por los minerales A: No impregnado. B: Impregnado	70
5 A4.2.	Concentraciones finales de los iones remanentes después de la remoción por los sólidos. A: No impregnados. B:	71

	Impregnados con DFT.	
5. B2.1	% de Desorción de los iones metálicos mediante agitación en agua destilada. A: No Impregnado. B: Impregnado.	81
5B3.2	Valores de los parámetros del diseño 2^2 para estimar la Influencia de la concentración y TP sobre el % de eficiencia de remoción.	83
5B4.1.	Parámetros de Langmuir: Q y K	87
5.B5.1.	Balance de equivalentes de los iones intercambiables en los minerales TN y TR a TP de 297 μm y C a 34 μm	95

ABREVIATURAS

DFT	1,3 difeniltiourea
2θ	Ángulo 2 teta
Asup	Área Superficial
Cd	Cadmio
C	Caolín
Co	Cobalto
Cu	Cobre
R^2	Coefficiente de correlación lineal
Conc.	Concentración
D	Densidad
Dap	Densidad Aparente
Dr	Densidad Real
Raman	Dispersión Inelástica de un fotón, Dispersión Raman
Dz	Dureza
A.A.S.	Espectroscopia de Absorción Atómica
Imp	Impregnado
IR	Infrarrojo
K	Kaolín
L	Líquido
Mn	Manganeso
\bar{x}	Media aritmética
Hg	Mercurio
I	Metal de forma individual
Met	Metales
Tmet	Mezcla de todos los metales
μm	Micrómetro: 10^{-3} m
M.E.B./E.D.S.	Microscopia Electrónica de Barrido acoplado con Energía Dispersiva de Rayos X
Ni	Níquel

No imp	No impregnado
Ppm	Partes por millón: mg.L ⁻¹
Pb	Plomo
% E	% de Eficiencia
%R	Porcentaje de retención
RX	Rayos X
SiO ₂	Sílica
S	Sólido
TP	Tamaño de Partícula
P	Tamaño de Partícula fracción 105 µm
M	Tamaño de Partícula fracción 149 µm
G	Tamaño de Partícula fracción 297 µm
F	Tamaño de Partícula fracción 4 µm
Tpo	Tamaño de Poro
T	Temperatura
TN	Tezontle Negro
TR	Tezontle Rojo
CIC	Capacidad de Intercambio Iónico
T	Tiempo
Tto	Tratamiento
Zn	Zinc
Al ₂ O ₃	Alúmina
10 ⁻¹	1x10 ⁻¹ Mol/L
10 ⁻²	1x10 ⁻² Mol/L
1M	1 Molar
10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁴ Mol/L
10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵ Mol/L
s ²	Varianza

INTRODUCCIÓN

La obtención y el estudio de nuevos materiales para la remoción de iones de alta toxicidad tienen gran importancia ya que frecuentemente aparecen en aguas y suelos de zonas mineras. En el Estado de Hidalgo es una entidad de historia minera y por ello se estudia la calidad del agua y los suelos agrícolas, debido a la explotación durante siglos de grandes importantes yacimientos de plata, oro y manganeso que existen en la entidad. Las tecnologías de extracción y mejoramiento de estos metales han contaminado el ambiente de Hidalgo durante varios cientos de años, emitiendo al suelo y al agua elementos tan tóxicos como As, Cd, Pb y Hg, por citar algunos. Esta situación ha acrecentado el interés de muchos investigadores mexicanos hacia el estudio de nuevas tecnologías basadas en materiales locales para la remediación de aguas contaminadas. También existe una gran contaminación en el Valle del Mezquital, que se riega desde hace casi 100 años con aguas negras provenientes del norte de la mancha urbana del Distrito Federal y que traen las descargas municipales y de industrias de todo tipo de esa región altamente poblada e industrializada.

Por tanto, es necesario estudiar tecnologías basadas en nuevos materiales, de preferencia con materia prima de la región, que permitan la extracción de iones del agua contaminada y lograr niveles menos peligrosos para la salud de la población.

Los procesos primarios y secundarios de las plantas de tratamiento de aguas residuales basadas en procedimientos físico-químicos y microbiológicos no logran la remoción de los iones contaminantes. Éstos requieren de procesos específicos posteriores a los primarios y secundarios. Por otra parte, las tecnologías de potabilización tampoco garantizan los límites máximos permisibles para el agua de consumo humano que plantea la EPA, con excepción de la ósmosis inversa, que tiene un alto costo y grandes dificultades de mantenimiento y funcionamiento. Para los procedimientos terciarios se desarrollan tecnologías sofisticadas basadas en materiales más específicos, diseñados para cada contaminante y esto ha promovido la constante investigación en ese tema, que enfrenta el reto de la masividad característica de las tecnologías ambientales y por ello, la necesidad de un bajo costo.

La investigación en el diseño y preparación de nuevos materiales con eficiencias prometedoras en la eliminación de los iones metálicos contaminantes sin encarecer el proceso tecnológico está en el estado del arte de la ciencia de materiales y las ciencias ambientales.

Se requiere de estructuras supramoleculares y secuencias de funciones químicas que existan en un material natural, o que en su defecto, puedan anclarse en la superficie de un sólido de bajo costo que se utilice como matriz. Esta unión por lo general es covalente y se lleva a cabo mediante la funcionalización de polímeros, materiales vegetales de base celulósica y materiales inorgánicos de alta superficie específica como son varios minerales cerámicos: las arcillas, las zeolitas y otros de origen volcánico. Muchos trabajos han sido llevados a cabo con este objetivo.

Este trabajo estudia las características adsorbentes de tres minerales del Estado de Hidalgo que puedan extraer iones metálicos con buena eficiencia: Caolín de una mina del Municipio de Acaxochitán, Tezontle Negro y Tezontle Rojo del yacimiento del Municipio San Agustín Tlaxiaca. Se llevó a cabo la modificación de la superficie de los sólidos naturales, impregnándolos con difeniltiourea (DFT) para observar la influencia en la capacidad sorbente del material ante la presencia del átomo de azufre de estos grupos funcionales y se estudian los aductos formados con los iones metálicos. Se analizó la capacidad extractiva de los tres materiales naturales y tres impregnados ante los siguientes iones en medio acuoso: Cd(II), Co(II), Cu(II), Hg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) y Zn(II). El estudio consistió en la determinación de la influencia del tamaño de partícula y la concentración sobre la eficiencia de remoción de cada ion metálico en cada mineral natural mediante un diseño factorial 2^2 , la caracterización de los tres materiales naturales, los tres impregnados y sus 48 aductos metálicos, la determinación de los parámetros de las 48 isothermas de Langmuir para la adsorción de cada ion en cada material a un solo tamaño de partícula ($297\mu\text{m}$), el estudio y la determinación de la capacidad de intercambio catiónico de los tres minerales naturales ante cada ion por separado mediante la determinación de los iones desorbidos por el sólido para analizar la contribución del intercambio iónico en los posibles procesos de quimisorción y fisorción presentes en la remoción de los iones.

1. ANTECEDENTES

Uno de los recursos más importantes a preservar, conservar, racionalizar y regenerar es el agua. De esta fuente de vida dependen estrechamente las áreas de salud y desarrollo económico-social, por su alta demanda en los sectores agropecuarios, industriales y urbanos.

Un objetivo primordial del planeta es el mantenimiento y la recuperación de la calidad del agua y por ello, muchos grupos de investigación trabajan en la creación de nuevas tecnologías sustentables. Las nuevas tecnologías conllevan a nuevos materiales, y viceversa. La novedad de los trabajos varía desde el uso novedoso de desechos hasta la preparación de materiales nuevos o modificados para generar nuevos sorbentes. Para diseñar materiales selectivos se programan estrategias basadas en los conocimientos del reconocimiento iónico y molecular. Estos materiales requieren de procesos sintéticos y de modelación y suelen ser altamente costosos y por ello no serían convenientes para tecnologías ambientales.

Entre las técnicas más utilizadas para la remoción de iones de metales pesados están: la precipitación, el intercambio iónico, la extracción líquido-líquido, la adsorción, etc. Los sistemas de tratamiento de agua son tecnologías que consisten en diversas técnicas empleadas de conjunto y se aplican principalmente al agua contaminada ya sea en forma natural o industrial.

En trabajos anteriores de nuestro grupo, se han logrado desarrollar sensores de Pb(II), Hg(II) y Cd(II) de alta selectividad basado en sustancias orgánicas de la familia de tioureas furánicas, que presenta grupos funcionales no utilizados previamente en la literatura para estos fines /1-8/. Por otra parte, la tiourea y sus derivados han jugado un importante papel en la química de coordinación de metales de transición.

Para el grupo del platino, las tioureas se han empleado en la hidrometalurgia de esos metales y en su separación selectiva /9,10/, así como el enriquecimiento de iones traza y en la separación cromatográfica de los mismos /11/. Se han realizado estudios analíticos

acerca de la sorción de paladio, platino y oro sobre sílica gel modificada con benzoil y furoiltiureas /12/.

También se han obtenido y caracterizado los complejos de Hg(II), Cd(II), Ni(II) y Cu(II) de numerosas furoiltiureas con el objetivo de estudiar su estabilidad y obtener parámetros que relacionen su comportamiento químico-físico con la conveniencia de utilización de las mismas para la detección y extracción de iones de metales pesados y de otras moléculas tóxicas./13-20/. Por lo general, la selectividad disminuye según aumenta la estabilidad de los complejos formados con todos los iones presentes y por ello es recomendada para su aplicación analítica en aquellos ligantes sólidos que presenten diferencias en sus propiedades.

La función tiureido anclada a una matriz estructural también puede ser efectiva para la remoción de metales pesados, ya que forma complejos de variada estabilidad por el tipo de interacciones moleculares que presentan y generalmente son selectivos /18-24/. También se reportan polímeros con la función tiurea anclada a la superficie, que han resultado convenientes para la extracción de Au(III) y Ag(I) /21-24/

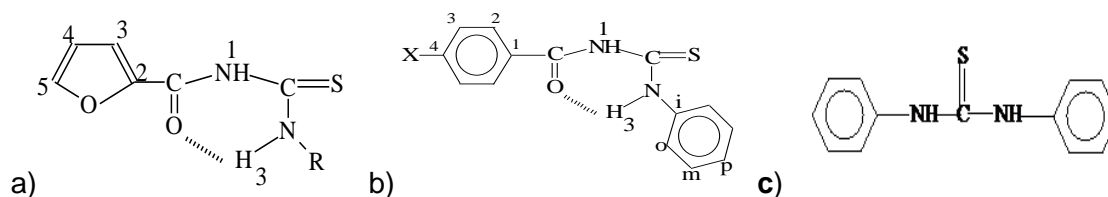


Figura 1.1 Ionóforos selectivos para iones metálicos: a) Pb(II), b) Pt(II), c) Hg(II)

1.1 DESCONTAMINACIÓN DE IONES METÁLICOS EN AGUA CON NUEVOS MATERIALES

En los últimos años se ha observado un auge en el estudio de los procesos de adsorción de iones de metales pesados de las aguas contaminadas /25/. En particular, se dirige la atención hacia los desechos de origen biológico y de polímeros naturales /26-39/ así como minerales de bajo costo, que pudieran ser utilizados como adsorbentes muy económicos. También pueden ser utilizados como soportes de sustancias químicas que

protagonizan la interacción con el ion. Se reportan materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, y muchos sirven de soporte después de haber realizado en su superficie las modificaciones físicas y químicas diseñadas para mejorar su calidad, capacidad y selectividad adsorbente, de modo que aumente o mantenga una buena área superficial que asegure la disponibilidad de más sitios de adsorción /40/.

La adsorción física es la forma más simple de sorción en la superficie de un sólido y se presenta en muchos materiales para la descontaminación de aguas /40/. El fenómeno de la adsorción de cualquier sustancia sobre la superficie de un sólido se presenta como una retención física que implica una baja fortaleza de la interacción y por ello, puede ser desorbido de modo relativamente fácil, por calor o vacío. Por el contrario, el fenómeno de quimisorción implica una interacción química entre la sustancia que está siendo retenida y el sólido, ya sea en su superficie o dentro de su estructura de volumen (bulk). De esta manera, la atracción es mucho más fuerte y se requiere más energía para romperla.

Los materiales de intercambio iónico son los más utilizados en tecnologías tradicionales para la remoción de iones en agua /41-43/. En las plantas de potabilización y de tratamiento de aguas residuales se utilizan materiales de bajo costo en su estado natural como son las arenas, el carbón activado, las zeolitas y las arcillas entre otros /25/. Todos ellos son materiales cerámicos.

Los materiales funcionales -también conocidos como materiales moleculares- se diseñan con estructuras supramoleculares y grupos funcionales convenientes para alcanzar una selectividad ante una sustancia en específico /43-44/. La mayoría de éstos son materiales poliméricos, híbridos órgano-inorgánicos y composites.

Para la remoción de metales pesados en efluentes industriales se estudian muchos materiales adsorbentes de este tipo. En particular, se reporta el uso de arcillas como soportes sólidos en materiales híbridos /42 – 58/.

Los materiales híbridos y los composites están formados por la interacción de por lo menos dos grupos de materiales, siendo uno la matriz o soporte estructural y el otro aporta las propiedades adsorbentes. En esta nueva vertiente de investigaciones se

encuentran también los materiales lignocelulósicos provenientes de la biomasa /29, 35, 36, 38, 39/.

Los materiales sólidos como: Arcillas /42-58/, zeolitas naturales /59-67/, óxidos /68,69/, polímeros /70-74/, celulosa modificada (75-79/, polielectrolitos /80,81/, resinas /24, 41/, sílica modificada /82/, carbón activado /25, 83-86/ y desechos agroindustriales /26-39/ - entre otros- han sido investigados y ampliamente utilizados en tecnologías de remediación de aguas. La búsqueda de materiales económicos es una necesidad dado los grandes volúmenes de agua a tratar en cualquier tecnología ambiental /87, 88/. En México y Chile se desarrollan investigaciones con minerales volcánicos diversos y zeolitas de yacimientos locales para usarlos como adsorbentes e intercambiadores iónicos en tratamientos de aguas /64-69, 89-93/.

1.2 MATERIALES UTILIZADOS COMO EXTRAYENTES

1.2.1 Cerámicos.

El empleo de las **zeolitas naturales** como adsorbentes es frecuente por su eficiencia, pero no por su costo, que cada vez va en aumento. Algunos de estos tamices moleculares, tienen afinidad por los iones metálicos pesados y su mecanismo de sorción dominante se basa en el intercambio de iones en la superficie del sorbente. La estructura de las zeolitas comprende arreglos tridimensionales de tetraedros de (SiO_4^-) y (AlO_4^-) , formando estructuras con canales en donde se encuentran los iones metálicos intercambiables (Fig. 1.2). El aluminio y el silicio ocupan la posición del centro de los tetraedros con cuatro átomos de oxígeno en los vértices que soportan las cargas negativas y que promueven el intercambio con los cationes /63/.

La **Clinoptilolita** es una zeolita muy abundante en la corteza terrestre. Con ella se estudió la remoción de Co(II), Cu(II), Zn(II) y Mn(II) mediante el tratamiento de 10 g del material con 500 mL de soluciones de iones metálicos a concentraciones de 100 a 400 ppm. Mostró eficiencias de remoción moderadas para el Co(II) del 77.96%, para el Cu(II) de 66.10%, para el Zn(II) de 45.96% y finalmente, el Mn(II) de 19.84% /94/.

La ***clinoptilolita*** presenta buena remoción del Hg(II) a concentraciones de 0.2 - 8.0 g.L⁻¹. Se reporta que la variación del pH es importante ya que regula la desprotonación de la superficie (grupos SiOH a SiO⁻) o la protonación (Al(OH)₃ a Al(OH)²⁺). La absorción del ion es rápida y reversible, con una capacidad máxima de de 121 mg.g⁻¹ en estas condiciones. El equilibrio se alcanza en un lapso de tiempo de 15 minutos /62/.

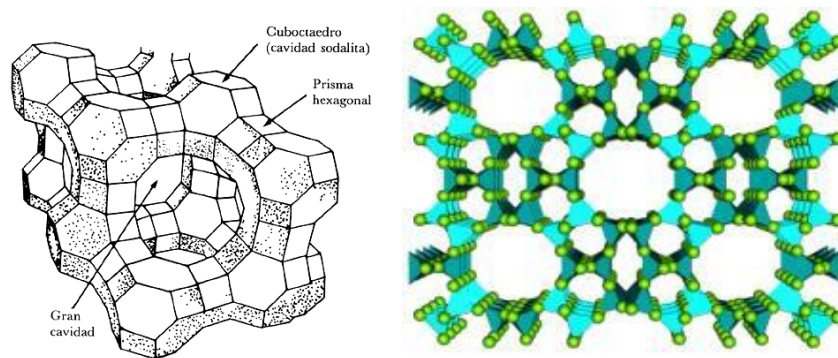


Figura 1.2 Conformación estructural de una Zeolita.

El empleo de **Alúmina activada** para la sorción de iones, se debe a su gran área superficial desde 50 a 300 m².g⁻¹. La alúmina activada es una mezcla de óxidos de aluminio amorfo y gamma (γ Al₂O₃) que se prepara por deshidratación del Al(OH)₃ a temperaturas altas. Este material adsorbe As(III) y Fe(III) presentes en agua por interacción con los aniones hidroxilo que se encuentran en la superficie de la alúmina (Fig.1.3), en donde ocurre la oxidación del arsénico As(III) a As(V) y logra la remoción en un 90 - 100 %. Este material fue comprobado en Zimapán, Hidalgo y se logran concentraciones finales de estos contaminantes por debajo de los límites de máximos permisibles en agua /95/.



Figura 1.3 a) Alúmina activada, b) Estructura del Al₂O₃.

La **sílica impregnada con funciones con azufre** ha sido reportada como descontaminante ambiental y mostró selectividad ante los iones de Hg(II). Se realizó la funcionalización de la superficie con 3-aminopropil-trimetoxisilano como agente de acoplamiento y de esta manera se introducen las funciones tioureido mediante síntesis en fase sólida. De esta manera se ha funcionalizado la superficie de la sílica mesoporosa con grupos tioles y tioureas. Debido a la microestructura tetraédrica y los mesoporos de la sílica (Fig. 1.4), se utiliza como matriz de soporte de sustancias reactivas. Uno de los materiales reportados contiene la 1-benzoil-3-propiltiourea en sílica mesoporosa (MCM-41NH₂) que ante disoluciones de nitrato de mercurio 1.145 mol.L⁻¹, demostró una adsorción máxima para el Hg(II).de 5.0 mmol g⁻¹ /96-98/.

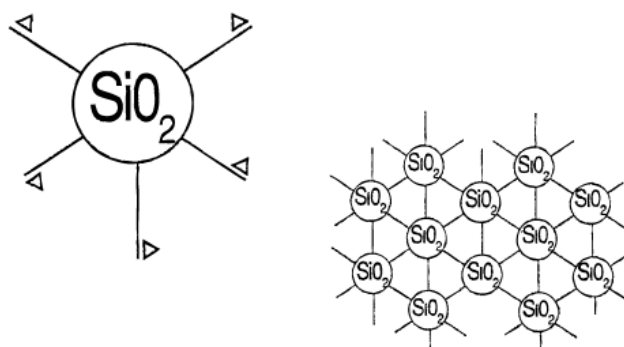


Figura 1.4. Estructura química de la sílica.

1.2.2 Polímeros.

Su aplicación como extrayentes de contaminantes es un tema de actualidad científica. Las características que deben cumplir el material polimérico son: a) alta afinidad hacia el ion metálico; b) alto peso molecular; c) gran superficie específica; d) tener estabilidad química y mecánica; e) mostrar la posibilidad de regeneración; f) tener baja o casi nula toxicidad y g) bajo costo de adquisición /70-74/.

Algunos de los polímeros que reúnen estas características son la polietilamina, el poliuretano, el alcohol polivinílico, el ácido poliacrílico, el ácido polivinil sulfónico, etc. Su aplicación va, desde las membranas de filtración hasta soportes de matrices sólidas para el anclaje de grupos funcionales, y son capaces de realizar la remoción selectiva de algún contaminante. Por lo general, son de alto costo.

Desechos de la Agricultura y Polímeros Naturales.

Los biosorbentes son actualmente una nueva alternativa para la descontaminación, cuyos reportes datan desde antes de 1990. Este tipo de tratamiento se basa en la utilización de biomasa como algas marinas, mohos, levaduras, bacterias, caparazón de crustáceos, desechos agrícolas, etc. Una de las ventajas más importantes de estos materiales es su bajo costo, pero su eficiencia está condicionada por los grupos funcionales que contiene o hayan sido modificados, la concentración de los iones y la apropiada molienda del material natural /26-39, 87, 88/.

Fibras de lignocelulosa. Las fibras de vegetales presentan capacidad de intercambio iónico debido a los sitios activos de la lignina y a los taninos presentes en sus estructuras porosas, (Fig. 1.5) lo que les confiere las características generales de sorción hacia cationes. Su contacto con solventes orgánicos genera pérdida de masa en las fibras y disminuye la eficiencia de la extracción de Cu(II), Ni(II) y Zn(II) y no se recomienda ese proceso. El contenido de lignina presente en las fibras es un aspecto importante para la desorción y recuperación de los iones metálicos /99/. También se reportan derivados de lignina con propiedades adsorbentes de iones /100/.

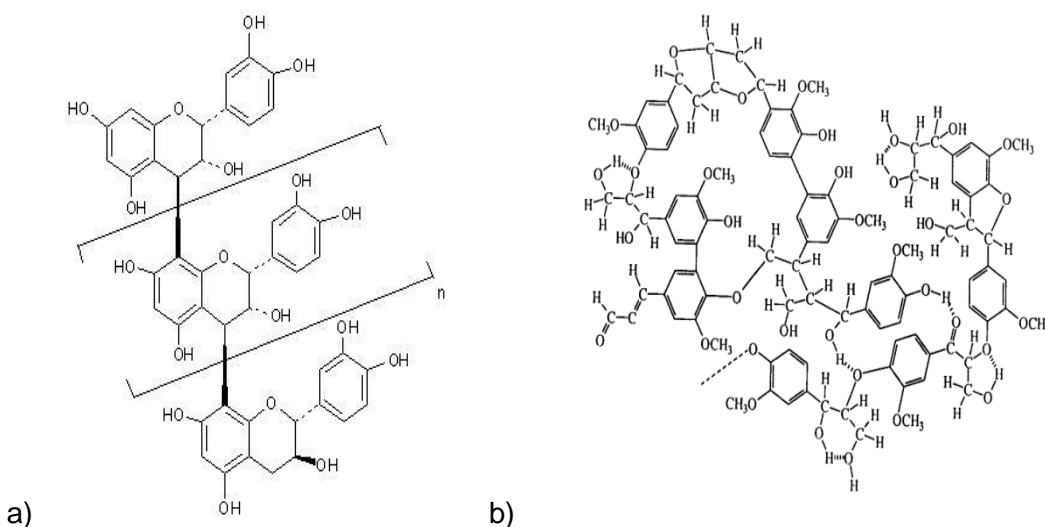


Figura 1.5. Estructuras química de: a) tanino y b) lignina, presentes en las fibras vegetales. Los grupos -OH son sitios activos para la remoción de contaminantes.

Hemicelulosa. La remoción de iones metálicos por medio de **polisacáridos**, es determinado por la presencia de los grupos carboxilo que atraen los iones de metales en medio acuoso. Los grupos carboxilo se encuentran en las unidades del ácido galacturónico y glucourónico presentes en las hemicelulosas (Fig. 1.6). Se reportan buenos resultados para la remoción de iones con tamaños de fibras de 0.25 – 55 mm del material, puesto en contacto con concentraciones de 10^{-4} mol.L⁻¹ de iones divalentes. La remoción de los iones es rápida (<15 min) con velocidades iniciales que van desde 0.275 para Ni(II) mmol .g⁻¹ min⁻¹ hasta 0.063 mmol.g⁻¹ min⁻¹ para el Pb(II). El orden de capacidad de sorción fue: Ni(II) > Cd(II) > Zn(II) > Cu(II) > Pb(II) /101 -103/.

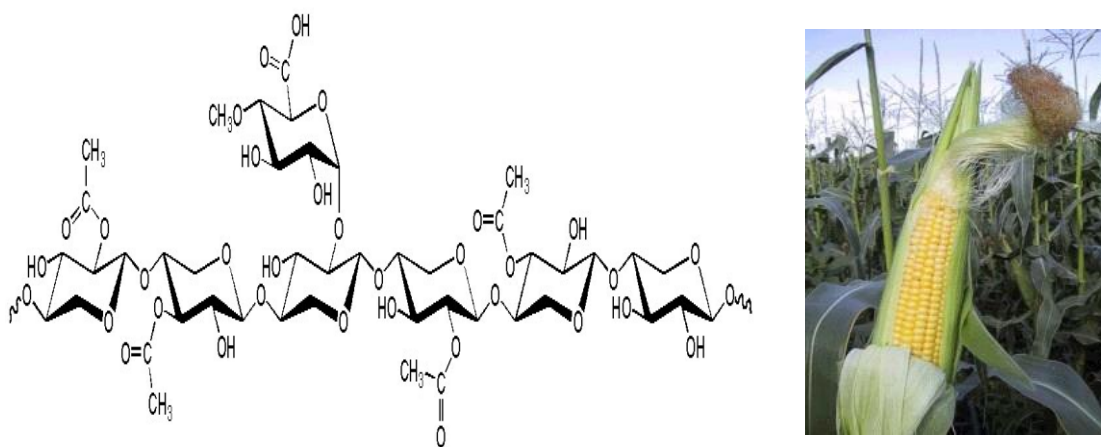


Figura 1.6. Estructura química de una hemicelulosa del maíz.

Otro empleo de la biomasa es la utilización de **hojas de maíz y olote molido**. Esta biomasa se probó modificada y sin modificar, como adsorbentes de iones metálicos pesados. Se demostró que la adsorción ante los iones de Cd(II), Pb(II), Zn(II) puede ser aumentada con la carboximetilación de la celulosa /32-35/.

Quitosana. Este biopolímero se muestra en la figura 1.7 y es extraído de la quitina presente en artrópodos y crustáceos. Se conocen sus capacidades de remoción y su selectividad en los metales y por ello sus aplicaciones son muy diversas. Por ejemplo, la aplicación quitosana en forma de perlas de gel de 50 pm absorbe Cu(II) en un 100 % /71-74/.

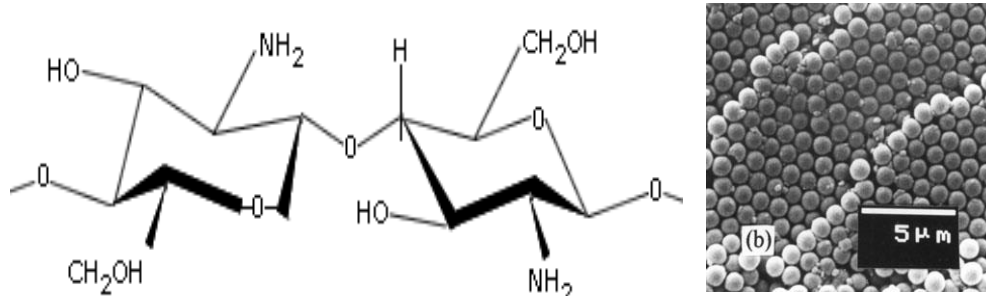


Figura 1.7. Estructura química de la quitosana y su imagen microscópica en forma de perlas.

Polímeros Sintéticos.

El uso de los polímeros como soportes físicos de intercambiadores iónicos, sensores o catalizadores, es una práctica conocida. El buen desempeño como material adsorbente depende de la accesibilidad de sus sitios activos y el grado de difusión de la disolución en su volumen /104/.

Los materiales comerciales como la **Amberlita**[®] del tipo IRC50 y IRC86 (Fig. 1.8), fueron probadas con iones metálicos de Pb(II), Cd(II) y Cu(II), todos juntos en una columna, sin buenos resultados en su selectividad /105/.

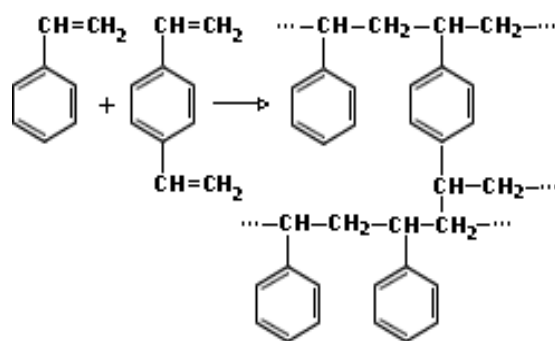


Figura 1.8. Estructura química base de la resina Amberlita[®] poli(estireno/divinilbenceno), comúnmente utilizada para la fabricación de resinas intercambiadoras mediante la introducción de grupos ácidos y básicos para la desionización del agua.

Polímeros Funcionalizados.

Son aquéllos que se les introduce grupo funcional /106/. Por lo general, el soporte sólido es la matriz polimérica insoluble. Los soportes más utilizados son: el copolímero de

poliestireno y divinilbenceno (Fig. 1.8), el polietilenglicol, ácido poliacrílico, alcohol polivinílico, etc.

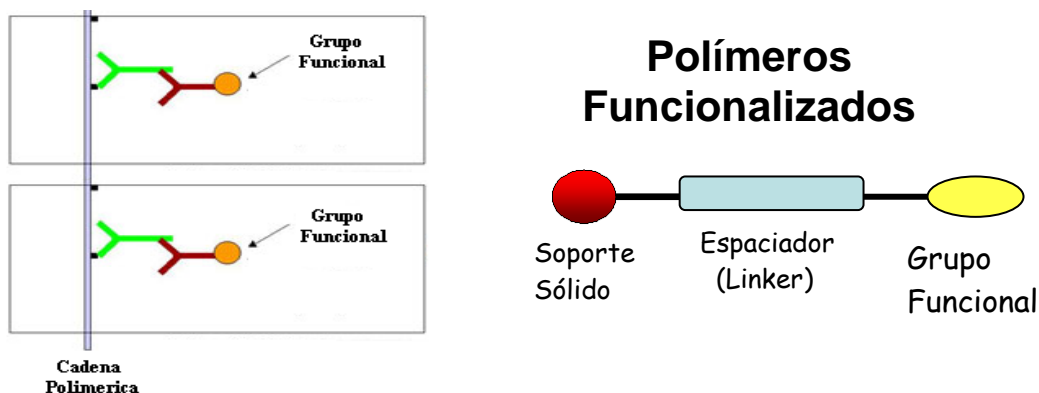


Figura 1.9. Representación esquemática de la estructura de un polímero funcionalizado con brazo espaciador.

Comúnmente se introduce un brazo espaciador (Fig. 1.9) para facilitar el acceso del analito. Se trata de una cadena carbonada que une covalentemente el soporte sólido y la función ligante que interacciona con el ion. El nuevo producto debe ser estable e insoluble en agua /107/.

Polímeros con funciones de azufre: Se han reportado resinas con alta capacidad extractiva para Au(III) y Pd(II) que presentan la función benciltion-fosfina unida a la matriz polimérica mediante 5 brazos espaciadores de diferente número de átomos de C. Ver figura 1.10. La formación del complejo se lleva a cabo por los átomos de S /108/.

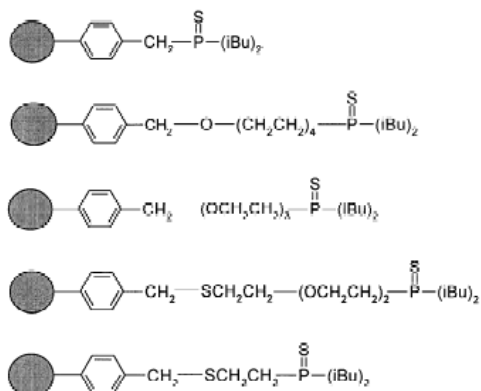


Figura 1.10. Estructura química de polímeros modificados con funciones de azufre y diferentes brazos espaciadores.

1.2.3. Composites e híbridos.

La importancia de estos materiales reside en el avance de crear nuevos materiales más selectivos. Estos presentan las propiedades estructurales de uno de ellos, generalmente un material cerámico y del otro su efectividad en la remoción del analito, de modo que se tiene acceso a una amplia variedad de posibilidades estructurales para las diversas aplicaciones industriales /80-82/.

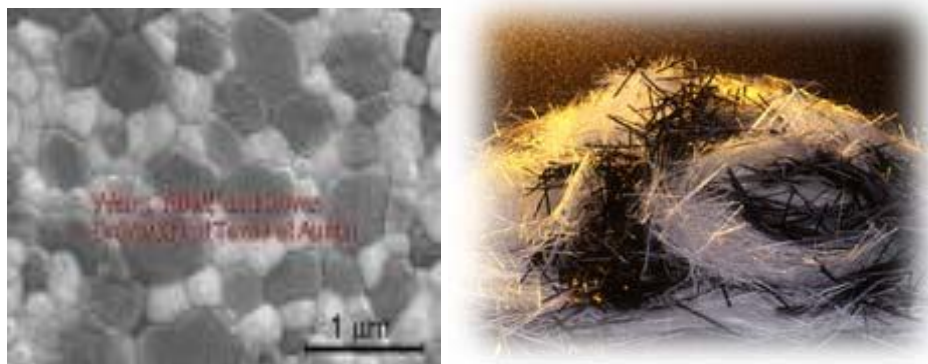


Figura 1.11. Microfotografías de un composite

Órgano-arcillas: Los fenómenos de quimisorción son los más observados en estos sorbentes y en ocasiones prevalece el intercambio iónico que presenta la arcilla sin modificar. La preparación de estos materiales varía según la modificación que se desee realizar en la superficie de la arcilla por la impregnación superficial de polímeros: adsorción física, unión covalente, polimerización in situ, mediante reactivos de unión, atracción iónica irreversible, etc. /109/. Ver figura 1.12.

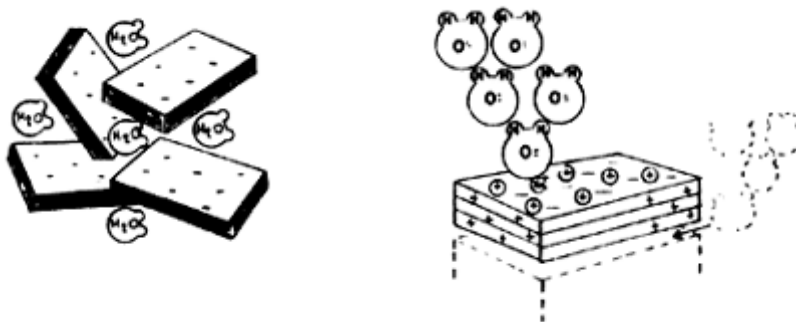


Figura 1.12. Inclusión e impregnación de sustancias en arcillas

Existen numerosos reportes en la literatura acerca de nuevos materiales sintetizados y empleados para la remoción de iones metálicos en agua. Entre estos reportes, existen patentes que se comercializan con excelentes resultados /66/. En la revisión de reportes acerca de los materiales utilizados para la remoción de iones metálicos y otras especies, los iones metálicos más estudiados y con mejores resultados de remoción se encuentran los siguientes: Cu(II), Co(II), Cr(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), AsO₄³⁻ y existen menos reportes con buenas eficiencias para Hg(II) y Mn(II) y otras formas de asociaciones metálicas.

De manera general, en la tabla 1.1 se muestran algunos ejemplos de materiales utilizados para los contaminantes más importantes. Se menciona el tipo de material utilizado, incluso sorbentes convencionales. La modificación química de materiales con fines de remoción de contaminantes es un tema que se encuentra en el estado del arte dentro de la ciencia de los materiales y de las ciencias ambientales. Esto es debido a las diversas posibilidades de diseño de sus propiedades: selectividad, capacidad de adsorción y desorción, estabilidad, reversibilidad, sustentabilidad, formas tecnológicas del producto que van desde las nanopartículas hasta membranas y que predicen usos inmediatos o futuros.

Tabla 1.1. Materiales usados para la extracción de contaminantes.

Contaminante(s)	Material (Autores)
Compuestos Orgánicos Volátiles	Carbón activado /78/
Bifenoles y compuestos aromáticos	Arcillas /43/
Pb(II)	Sílica natural modificada /26/
Cu(II), Cr(III), Pb(II), Zn(II), Cd(II)	Alfalfa/Medicago Sativa /28/
Cu(II), Co(II), Cd(II), Pb(II)	Carbón activado /83/
As(V)	Médula de coco /110/
Pb(II)	Poliacrilato /111/
Hg(II)	Resinas coordinadas con tioureas /25/
Clorofenoles, colorantes básicos, iones metálicos	Ácidos húmicos /24/
Cloruros libre totales (TCF)	Ultrafiltración y complejación /112/
Biomasa	Cáscara de coco y carbón activado /23/

1.2.4 CARACTERÍSTICAS DE LOS MINERALES ESTUDIADOS EN ESTE TRABAJO

Se presentan algunos estudios previos acerca de los tres minerales originarios del Estado de Hidalgo seleccionados para este estudio por su bajo costo, abundancia y posibilidades, ya que existen en todo el país y su explotación es importante para la entidad federativa.

Tezontle.

El tezontle es un material pétreo originario de las rocas ígneas, formado por la solidificación de materiales fundidos que provienen de magma y erupciones. Son de tipo extrusivo, o sea, que solidificaron en la superficie de forma rápida. Están compuestos principalmente por anordita y su composición es $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2$ /113/. Presentan óxidos de Fe que le confieren el color característico.

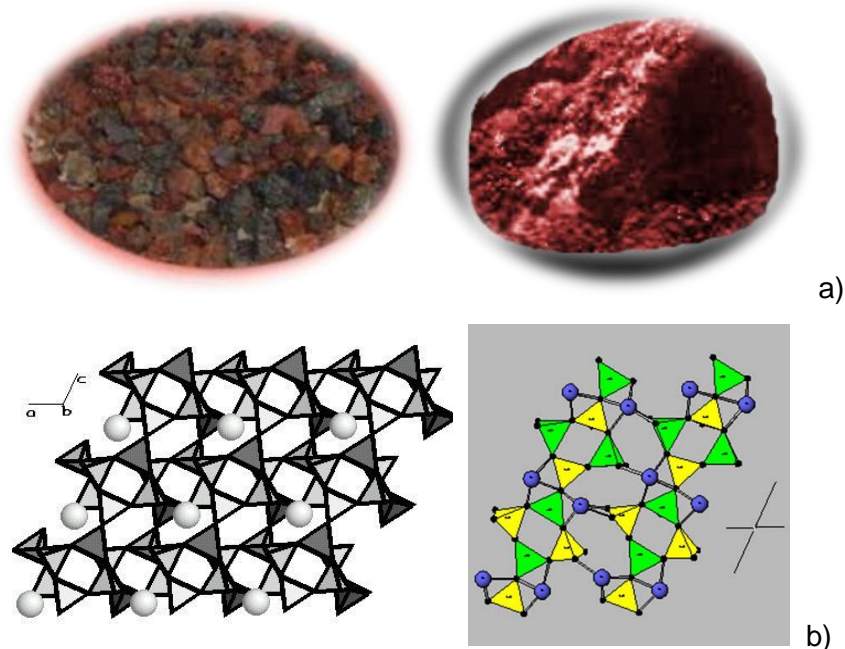


Figura 1.13. a) Imágenes de tezontles. b) Estructura básica de la anordita, presente en los Tezontles negro y rojo.

El tezontle es el material triturado que proviene de las rocas volcánicas ígneas que se forman del magma expulsado por las erupciones volcánicas y son de color rojo o negro, según la presencia de hematita o magnetita respectivamente. Son de estructura vesicular

con existencia de muchos poros abiertos y cerrados (Fig. 1.13) y mayormente se localizan en la zona del eje neovolcánico del país /114/.

Algunos de los usos que se le da a esta roca son: arreglos florales e hidropónicos debido a su alta retención de agua; por su baja conducción del calor se usa en la construcción de baños de temascal y hornos de barbacoa y de pan, y por su baja densidad para la elaboración del tabicón ligero. También se utiliza molido para relleno de calles de terracería y como fachada de algunas casas.

El material es adecuado para la filtración por su elevada porosidad y relativa resistencia. En la tabla 1.2 se muestran algunas de las características más importantes que presenta el tezontle y que le dan diferentes usos /115/.

Tabla 1.2. Características físicas del tezontle.

Tipo básico	Ígnea; roca volcánica. Extrusiva
Grupo	Óxidos
Formula química	CaO AlO ₃ (SiO ₂) ₂
Sistema Cristalino / Estructura	Sustratos, granular
Composición química	Bióxido de hierro
Formación u origen	Volcánico
Dureza	5 Mohs
Textura	Vesicular, burbujeado; porosa
Densidad	De 1. 2 a 1.6 g/cm ³
Color	De rojos anaranjado a tonos amarillentos
Brillo	Mate
Propiedades	Guarda calor, pero no es permeable ni aislante; de rápida erosión
Peso específico	2.41 g/ml
Porosidad	75.9 %
Pérdida por Ignición	0.49 %
Solubilidad en HCl 30%	0.74 %
Solubilidad en NaOH 30%	0.55 %
Pérdida por abrasión	0.60 %

En general, se pueden emplear filtros con tezontle como medio filtrante. El precio del tezontle para ornato, ya molido con tamaños de 1 – 3 cm es de \$177.14 el m³ /116/.

Debido a su porosidad y rugosidad, el tezontle se ha probado como material filtrante para la remoción de sólidos suspendidos en agua /117-119/ de aguas contaminadas. En un filtro piloto de tipo domestico /117/ disminuyó la demanda química de oxígeno, sólidos suspendidos totales, concentración de nitrógeno amoniacal y nitratos. Se reportan eficiencias de separación de materia orgánica suspendida hasta del 74% y una reducción de la turbiedad, con eliminación total de las bacterias coliformes /118/. También se reportan remociones de SST hasta de un 95% y DQO del 80 % /119/.

Recientemente se ha probado la remoción de especies de uranio por este material a muy bajas concentraciones y se han reportado los coeficientes de Langmuir para dos especies estables en diferentes pH, sin recomendar aún su aplicación apropiada ni reportar los % de remoción obtenidos /90/.

Caolín

El caolín es un silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas por los efectos prolongados de la erosión producida por la acción del agua y del dióxido de carbono. Son arcillas de color blanco en las que predomina el mineral caolinita $Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_2 \cdot 2H_2O$. También pueden tener otros colores debido a las impurezas. Posee brillo, es higroscópico y su plasticidad es de baja a moderada /115/.

Está formado por pequeñas capas hexagonales de superficie plana, como se observa en la figura 1.14. En su estructura cristalina se distinguen dos estratos, uno formado por tetraedros, en cuyos vértices se situarían los átomos de oxígeno en donde el centro esta ocupado por el átomo de silicio, y otra formado por octaedros, en cuyos vértices se sitúan los átomos del grupo hidróxido y el oxígeno, por lo cual en el centro el átomo de aluminio.

Una de sus propiedades más importantes del caolín es su inercia ante agentes químicos. Es inodoro, aislante eléctrico, moldeable, de fácil extrusión; resiste altas temperaturas, no es tóxico ni abrasivo, tiene elevada refractariedad, facilidad de dispersión, es compacto, suave al tacto y difícilmente fusible. Tiene gran poder cubriente, absorbente y baja viscosidad en altos porcentajes de sólidos. En la tabla 1.3 se muestran algunas de las características físicas más importantes con las que cuenta el caolín /115/.

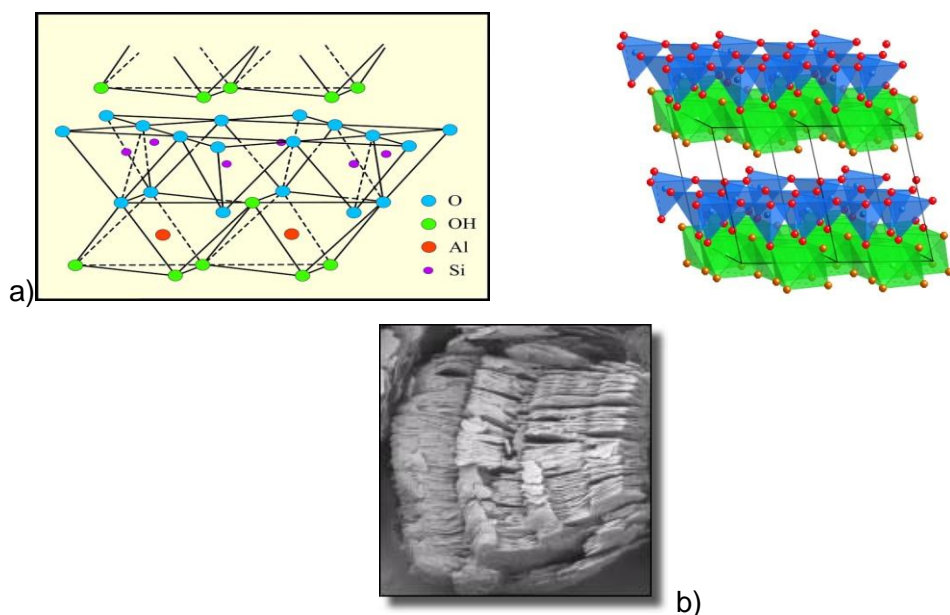


Figura. 1.14. a) Estructura tridimensional de la Caolinita, b) Microfotografía del caolín.

Tabla 1.3. Características físicas del caolín.

Categoría	Silicatos
Formula química	$\text{Al}_2 \text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Color	Blanco
Raya	Blanca
Lustre	Mate
Sistema cristalino	Triclínico
Exfoliación	Perfecta
Densidad	2.6 g/cm^3

Se utiliza en la industria como relleno para dar cuerpo al papel y como revestimiento exterior, en la elaboración de cemento, porcelana, azulejos, refractarios, adhesivos, cerámica, pinturas, insecticidas, ladrillos, refractarios, filtros y objetos de barro.

El precio del caolín varía de acuerdo a su calidad; procesado tiene un valor en el mercado de \$1.10 a \$1.20 pesos por kilo y el precio de la tonelada en bruto oscila alrededor de \$600.00 a \$800.00 pesos.

Un material es recomendado para una tecnología de descontaminación si cumple con la doble finalidad: a) de ser eficiente ante la de remoción de los contaminantes y b) de llevar las concentraciones finales a los niveles establecidos en la normativa y legislación de la calidad del agua potable y/o descarga de aguas residuales a cuerpos de agua.

1.3 REGLAMENTACIÓN DE LA PREVENCIÓN Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN

El deterioro del medio ambiente y la degradación progresiva de los recursos naturales, ha propiciado la aplicación de normas gubernamentales de índole ambiental, con el objetivo de restablecer el balance ambiental, afectado principalmente por el ser humano.

Para hacer posible la aplicación de las disposiciones y controles sobre la contaminación del agua, se requiere de la existencia de normas reglamentarias y técnicas. Las primeras están contenidas en el Reglamento de la Ley de Aguas Nacionales /120/. Estas normas están ubicadas dentro del Título Séptimo del Reglamento que se denomina, Prevención y Control de la Contaminación de las Aguas (artículos 133 a 156).

Las normas técnicas que hacen posible la aplicación de las disposiciones legales sobre esta materia están contenidas en un conjunto de normas oficiales mexicanas (NOM). Las principales normas oficiales mexicanas sobre el tema del agua son: NOM-001-SEMARNAT-1996 /121/ establece los límites máximos permisibles de contaminantes (Tablas 1.4 y 1.5) en las descargas de aguas residuales: en aguas y bienes nacionales en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, NOM-002-SEMARNAT-1996 /122/ y NOM-003-SEMARNAT-1997 /123/. Estas últimas indican lo referente a las aguas residuales tratadas que se rehúsen en servicios al público. Su finalidad es prevenir y controlar la contaminación de las aguas y son de observancia obligatoria para los responsables de descargas.

La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 establece los límites permisibles para agua potable en cuanto a las características bacteriológicas, físicas, organolépticas, químicas y radiactivas para consumo humano /124/.

Tabla 1.4 Parámetros máximos de metales tóxicos en aguas NOM-001-ECOL-1996 /121/.

Parámetro	RIOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO Uso en riego agrícola		HUMEDALES NATURALES	
	Uso público		Uso en riego agrícola		Protección de vida acuática		Uso público urbano		Uso en riego agrícola		Recreación		Explotación pesquera, navegación y otros usos		Estuarios		PM	PD	PM	PD
	P M	PD	PM	PD	P M	P D	P M	P D	P M	PD	P M	PD	PM	PD	P M	PD				
Arsénico	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.005	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1	2	2	3	1	2	1	2	2	3	2	3	1	2	1.0	2.0	2	3	1	2
Cobre	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6
Cromo	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	1	1.5	0.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5	1
Mercurio	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

PD = promedio diario; PM = promedio mensual; a= ausente; NA = no es aplicable. Unidades en mg/l excepto en donde se indica. Este cuadro corresponde a la Tabla 3 de la NOM. Los límites de los contaminantes tóxicos son para mediciones totales.

Tabla 1.5. Valores máximos permisibles de los parámetros de calidad del agua residual descargada a los sistemas de alcantarillado. (NOM-002-ECOL-1996) /122/.

Parámetros (En mg/l excepto cuando se especifique otra)	Concentraciones		
	Promedio mensual	Promedio diario	Instantáneo
Grasas y aceites	50	75	100
Sólidos sedimentables ml/l	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro tota	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc Total	6	9	12

Entre las Normas Internacionales se consulta mayormente la de la Environmental Protection Agency (EPA) para el agua de consumo humano que establece los límites permisibles para agua potable en cuanto a las características bacteriológicas, físicas, organolépticas, químicas y radiactivas /125/.

1.4 CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

El aumento de la contaminación hídrica se debe principalmente a la incorporación directa o sin un tratamiento efectivo de las aguas residuales provenientes de las actividades municipales e industriales. Estas últimas contienen frecuentemente altas concentraciones de iones metálicos tóxicos, además de otros cientos de contaminantes.

Los “metales pesados” son aquellos elementos cuya densidad es mayor a 5 g.mL⁻¹ Dentro de la cadena alimenticia, los organismos fotosintéticos son las principales vías de acceso de los metales pesados hacia los animales y el ser humano /126/. El incremento en los valores de los metales pesados en la biosfera, es el resultado de perturbaciones originadas por el hombre en el medio ambiente o por fenómenos geológicos. En las últimas décadas se ha incrementado la contaminación por metales en la atmósfera, en los recursos hídricos y en los suelos, como consecuencia de la actividad industrial y de la explotación minera /42, 127/.

Se calcula que la contaminación mundial anual por metales pesados excede a la contaminación combinada por desechos radiactivos y orgánicos. Se detectan valores tóxicos en las cercanías de los sitios de desperdicio municipal e industrial y en diversos tipos de suelo, incluyendo los agrícolas /127/. Las minas generan todo tipo de metales y originan contaminación significativa de los suelos y aguas adyacentes.

A continuación se resumen brevemente las industrias que presentan mayores emisiones de metales y sus efectos en la salud /128/:

Cu: Contamina el agua potable por la red de tuberías de cobre. También proviene de sustancias añadidas para controlar el crecimiento de algas. Es un microelemento necesario para el metabolismo humano, pero en concentraciones muy altas es tóxico.

Cd: Proviene de industrias y talleres procesadoras de baterías y acumuladores, cables eléctricos, celdas fotoeléctricas, cloruro de polivinilo, colorantes, equipos para ruedas, fusibles, joyería, laminados a vapor y soldadura, procesamiento de metales, combustión de diesel y petróleo, los fertilizantes fosfatados y los pesticidas.

Cr: Se origina de industrias procesadoras de cemento, colorantes, tenerías e industrias del curtido, fotografía, materiales refractarios, metalurgia y pinturas. La exposición puede irritar la piel y causar ulceración. La exposición a largo plazo puede causar daño del riñón y en el hígado, la exposición prolongada causa problemas en el sistema circulatorio y el tejido fino nervioso. El cromo se acumula en la vida acuática, agregando el peligro de comer los pescados que pudieron haber sido expuestos al cromo, aún en trazas. Los cromatos son mutágenos y carcinogénicos.

Hg: Minería (extracción de oro), plantas electroquímicas Cloro/Sosa con cátodos de Hg, fabricación de equipos eléctricos y electrónicos, industria del papel y celulosa, fungicidas mercuriales, fabricación de baterías, lámparas y termómetros. Este elemento se encuentra en tres formas generales: mercurio metálico, sales inorgánicas y compuestos orgánicos, los cuales son extremadamente tóxicos para el ser humano. Las sales inorgánicas llegan al cerebro, pero mucho más lo afectan los mercuriales orgánicos, que son liposolubles. El derivado orgánico más tóxico es el metilmercurio; que es sintetizado por las bacterias, se acumula en peces de agua dulce y se retiene fuertemente, con una vida media de varios años. Provoca aberraciones cromosómicas en muy bajas dosis. El Hg se excreta por el hígado y en la bilis se encuentra por lo común como metilmercurio-cisteína.

El daño del Hg inorgánico provoca principalmente daños irreversibles en el riñón. El uso de amalgamas dentales favorece la exposición continua a vapores de Hg y son la principal fuente de exposición al Hg en seres humanos. El envenenamiento por mercurio se asocia a los temblores, gingivitis y/o cambios psicológicos de menor importancia, junto con el aborto espontáneo y malformación congénita.

Ni: Termoeléctricas, utensilios domésticos, pinturas, cerámica, aceros, metalurgia y talleres de galvanotecnia, joyería, prótesis dentales y quirúrgicas. En cantidades excesivas, el níquel puede llegar a ser poco tóxico. La exposición a largo plazo puede

causar el aumento de peso corporal, daño al corazón y el hígado e irritar la piel. La NOM-027-SSA-1994, no regula actualmente los niveles de níquel en el agua potable.

Pb: Proviene de la combustión de gasolina con plomo, imprentas, plantas de fundición de metales, fertilizantes fosfatados y pinturas con plomo, el empleo de barro vidriado para cocinar o guardar alimentos. La exposición de los seres humanos al plomo da lugar a una amplia gama de efectos biológicos dependiendo el nivel y duración de la exposición. Inhibe la síntesis de hemoglobina causando anemia en mamíferos, produce defectos en los riñones, aparato gastrointestinal, sistema reproductivo y daños agudos o crónicos al sistema nervioso. Las altas concentraciones de Pb se han relacionado con bajo peso al nacimiento y desarrollo neurológico anormal.

La intoxicación aguda se presenta acompañada de alteraciones digestivas, dolores epigástricos y abdominales, vómitos, alteraciones renales y hepáticas, convulsión y coma. La intoxicación crónica produce neuropatías, debilidad y dolor muscular, fatiga, cefalea, alteraciones del comportamiento, parestesias, alteraciones renales, aminoaciduria, hiperfosfaturia, glucosuria, nefritis crónica, encefalopatía, irritabilidad, temblor, alucinaciones con pérdida de memoria, cólicos, alteraciones hepáticas, entre otros.

Para la biota, incluido el ser humano, el plomo es un elemento no esencial y muy nocivo. Cuando este metal alcanza niveles tóxicos en las plantas provoca la disminución de la fotosíntesis, inhibe el crecimiento y la división celular, produce lesiones cromosómicas, interfiere con enzimas ligadas al metabolismo del nitrógeno.

El tema de tesis comprende el estudio minerales naturales y modificados con impregnación de 1,3 difeniltiourea (DFT) logrando un material híbrido, para ser caracterizados y estudiadas sus propiedades de remoción de iones metálicos contaminantes del agua.

2. JUSTIFICACIÓN

La presencia de contaminantes en el ambiente requiere de acciones para su remediación. Los iones metálicos no se eliminan por las tecnologías tradicionales en las plantas convencionales de tratamiento de aguas. Éstos requieren de procesos específicos posteriores a los primarios y secundarios. Por otra parte, las tecnologías de potabilización tampoco garantizan los límites máximos permisibles para el agua de consumo humano que plantea la EPA.

El Estado de Hidalgo tiene altos niveles de contaminantes en agua, aire y suelo, debido a varias causas: 1) La contaminación natural, principalmente de As(V), Pb(II) y Mn(II), debida a los yacimientos de minerales presentes en el estado, especialmente en la zona de la Comarca Minera y la Sierra Occidental. 2) La contaminación debida a la industria minera, tanto extractiva como la de mejoramiento de los minerales en las haciendas que han procesado éstos durante cientos de años, contaminando de Hg(II), Pb(II) y Cd(II) el suelo y consecuentemente, el agua debido al lixiviado y escurrimientos pluviales. 3) La contaminación del suelo y el agua superficial de los ríos del Valle del Río Tula, debida a las aguas negras provenientes de la Ciudad de México que se vierten en esa cuenca y que se utilizan para el riego de esa zona desde hace mas de 100 años.

El Estado trata solamente el 0.5% del total de sus aguas residuales. La planta de ósmosis inversa que existe en Pachuca para la potabilización del agua de las minas está descompuesta hace varios años y esta agua se suministra a la zona centro de la ciudad de Pachuca con altas concentraciones de metales. Por lo general, estas plantas tienen un alto costo inicial y además, de mantenimiento y funcionamiento. Los procedimientos terciarios requeridos para la eliminación de los metales presentes en el agua requieren de tecnologías más sofisticadas basadas en materiales más específicos, diseñados para cada contaminante. Éstas son caras. Para disminuir su costo, es necesario encontrar materiales baratos, que puedan ser regenerados, que sean de acceso local para disminuir el costo de transportación y que tengan % remoción altos. La estrategia se perfecciona logrando concentraciones finales de los metales que cumplan con los límites máximos permisibles que establece la norma. Muchas veces se requiere de dos procesos seriados,

ya que es frecuente que no se cumpla lo establecido en el primer paso del tratamiento terciario.

Por este motivo se han aprobado proyectos encaminados a la búsqueda y diseño de nuevos materiales de bajo costo con buenas propiedades sorbentes de iones metálicos.

Relacionados con este objetivo se concluyó en el año 2003 el proyecto nacional CONACYT (Ref: 32718-E) "Síntesis de sustancias orgánicas como reconocedores de iones para elementos contaminantes del medio ambiente. Aplicación en sensores". Las investigaciones obtenidas en este proyecto concluido dieron lugar a nuevas posibilidades de aplicación de nuevos materiales para la fijación de iones metálicos que constituyen un antecedente importante para los objetivos y metas de este estudio.

Este trabajo forma parte del proyecto PROMEP 103.5/06/0776 "OBTENCIÓN DE MATERIALES FUNCIONALIZADOS PARA LA REMEDIACIÓN DE CUERPOS DE AGUA CONTAMINADOS CON METALES Y ESTUDIO DE SUSTANCIAS RECONOCEDORAS CON PROPIEDADES SELECTIVAS" culminado en el año 2007 y del Proyecto CONACYT "NUEVOS MATERIALES POLIMÉRICOS E HÍBRIDOS PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUAS RESIDUALES" (Ref: CB- 62149) culminado en el año 2009.

La función química utilizada en los materiales de los proyectos anteriores está basadas principalmente en grupos con presencia de átomos de azufre, en particular, tioureas. Otras funciones como los mercaptanos y tioéteres no son recomendadas debido a su alta reactividad con los metales pesados y tóxicos, que, generalmente llevan a la desulfurización del grupo, descomponiendo el material. En todos los casos se utilizaron minerales del Estado de Hidalgo como precursores de los materiales híbridos preparados.

Los profesionales y académicos de la entidad nos sentimos comprometidos a emplear los recursos de proyectos de investigaciones ambientales para diagnosticar y cuantificar el impacto de esta situación, para poder tomar medidas, aplicar tecnologías y recomendar justificadamente las políticas ambientales que puedan resolver o al menos, mitigar las consecuencias de esta situación que van en contra de la salud de la población.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General.

Diseñar y preparar nuevos materiales, basados en tres minerales del estado de Hidalgo (caolín, tezontle negro y tezontle rojo), para el estudio de sus características sorbentes ante iones metálicos presentes en el agua [Cd(II), Co(II), Cu(II), Hg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) y Zn(II)] que puedan ser valorados para su posterior aplicación tecnológica.

3.2. Objetivos Específicos.

1. Caracterizar por FTIR, RAMAN, MEB y distribución de tamaño de partículas, el caolín de Acaxochitlán, el tezontle rojo y el tezontle negro de San Agustín Tlaxiaca, así como los nuevos materiales híbridos preparados por impregnación con difeniltiourea para estudiar su capacidad extractiva ante iones metálicos contaminantes.
2. Determinar el % de eficiencia de remoción de los iones metálicos Cd(II), Co(II), Cu(II), Hg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) y Zn(II) para los minerales naturales y los impregnados a diferentes concentraciones y tamaños de partículas mediante agitación con sus disoluciones acuosas.
3. Realizar un diseño experimental factorial 2^2 para evaluar la influencia del tamaño de partícula y la concentración en el % de eficiencia de remoción de cada ion estudiado para cada material.
4. Caracterizar por FTIR, RAMAN, MEB y distribución de tamaño de partículas, los aductos obtenidos con los materiales naturales e híbridos, para observar las diferencias provocadas por la presencia de los iones en los sólidos estudiados.
5. Obtener las isotermas de Langmuir para los materiales naturales e impregnados al tamaño de partícula de $297 \mu\text{m}$, con cada ion metálico y obtener una evaluación preliminar de los parámetros de la ecuación para su análisis.
6. Calcular la capacidad de intercambio catiónico de cada mineral natural con cada ion metálico, mediante la determinación del número de equivalentes de los iones presentes originalmente en el sólido, los cuales pueden ser desorbidos en la disolución final por causa de la absorción del cada metal y mediante estos datos analizar la contribución del intercambio catiónico en los posibles fenómenos presentes en la interacción sólido-ion.

4. METODOLOGÍA

4.1. Reactivos.

1,3 DIFENILTIOUREA

La figura 4.1 muestra la fórmula química de la difeniltiourea comercial utilizada para impregnación superficial de los materiales.

1,3 difeniltiourea (tiocarbanilida) Marca Aldrich. M= 228.32 g/mol.

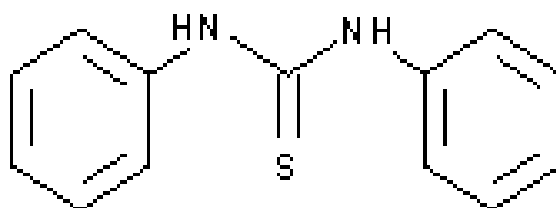


Figura. 4.1 Fórmula química de la 1,3 difeniltiourea.

Para la preparación de las soluciones de los iones metálicos y soluciones patrones de las diferentes concentraciones de estudio se utilizaron sales de cloruros, nitratos y sulfatos de los 8 iones metálicos estudiados. Las especificaciones de dichas sales se muestran en la tabla 4.1. Estas soluciones se emplearon en los experimentos de determinación de la capacidad extractiva de los minerales impregnados y no impregnados.

Tabla 4.1. Sustancias utilizadas para la comprobación extractiva de iones metálicos.

Reactivo	Formula Química	Marca comercial	Características. (% pureza, TP, pH)
1,3 difeniltiourea	$(C_6H_5NH)_2CS$	Sigma	100%
Etanol	CH_3CH_2OH	Fluka	96.0%
Nitrato de Cadmio	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Fluka	99.0%
Cloruro de Cobalto	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Productos Químicos Monterrey	99.2%
Cloruro de Cobre	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	J. T. Baker	100%
Nitrato de Mercurio	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	Fluka	99.0%
Cloruro de Manganeseo	$MnCl_2 \cdot (2H_2O)_2$	Fluka	99.0%
Sulfato de Manganeseo	$Mn(SO_4)_2$	J. T. Baker	100%
Sulfato de Níquel	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Productos Químicos Monterrey	98.0%
Nitrato de Plomo	$Pb(NO_3)_2$	Fluka	99.5%
Sulfato de Zinc	$Zn(SO_4) \cdot 7H_2O$	Productos Químicos Monterrey	99.0%
Acido Nítrico PPA	HNO_3	Productos Químicos Monterrey	48%
Sílica Gel G.	SiO_2	Fluka	
Alúmina p/ columna	Al_2O_3	Sigma	
Kaolín		Fluka	400 mesh
Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn	Solución patrón	Hycel	1000 ppm
Verde de bromocresol		Técnica Química	pH 3.8 --- (amarillo) pH 5.4 --- (Azul)
Rojo de metilo		Sigma	pH 4.2 --- (Rojo) pH 6.3 --- (Amarillo)
Agua destilada		Libre de metales pesados	
Agua desionizada		Libre de metales pesados	

4.1.2 Equipos.

Se contó con siguiente infraestructura para realizar las determinaciones estructurales, químicas y morfológicas:

1. **Espectroscopia de Infrarrojo (IR)** Los espectros se registraron con un equipo Perkin-Elmer System 2000 FT-IR con pastilla de KBr, se trabajo en un intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.
2. **Espectroscopía Raman** se realizó con un equipo Perkin-Elmer Spectrum GX NIR FT-RAMAN, con una potencia de 1500 mW y un láser Nd: YAG a 1064 nm, con un intervalo de espectro de $3600 - 100 \text{ cm}^{-1}$. La muestra se colocó en un capilar.
3. **Tamizado en seco del mineral molido.** Se utilizaron tamices metálicos marca Alcon de México. Los tamaños utilizados para el fraccionamiento fueron de 40 mallas ($420 \mu\text{m}$), 50 mallas ($297 \mu\text{m}$), 100 mallas ($149 \mu\text{m}$), 150 ($<105 \mu\text{m}$) y 200 mallas ($74 \mu\text{m}$).
4. **Distribución de Tamaño de Partícula y Potencial Zeta.** Para determinar la distribución de tamaño de partícula de cada una de las fracciones en dispersión acuosa, se utilizó el equipo Beckman Coulter LS 13320 con dispersión láser. Se empleó el equipo Zeta sizer 3000 HSA de Malvern Instruments para medir el potencial Z a los minerales naturales.
5. **Microscopia Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de rayos X (SEM/EDS).** Se empleó el equipo JEOL LTP JJM-6300 SCANNING MICROSCOPE acoplado con la sonda NORAN para la determinación elemental mediante Energía Dispersiva de rayos X (EDS). También se utilizó el equipo PHILLIPS XL30 con EDAX Zafiro, modelo New XL-30 y el software EDAM versión 2.91 para el método de cuantificación de la matriz (ZAF).
6. **Espectroscopia de Absorción Atómica con llama (A.A.S.).** Se utilizó el equipo VARIAN modelo SPECTRAA.880 con un software de versión 2.10. El equipo trabaja con lámparas de diferentes elementos. La detección se realizó mediante flama utilizando acetileno soportado con aire.
7. **Área Superficial Específica (A.S.A.P).** Se utilizó el equipo MICROMERITICS ASAP 2020, para la determinación del área específica y porosidad media mediante adsorción con N_2 .

4.2. Métodos Experimentales.

4.2.1. Preparación de los minerales.

1. Se redujo el tamaño de partícula de los dos tezontles por medio de un molino de 12 bolas de porcelana de 2 cm de diámetro. Se colocaron 100 g del mineral en el molino y este se situó en un tambor rotatorio durante 25 min.
2. Se tamizaron con mallas No. 50, 100, 150 y 200 para obtener fracciones de tamaños de partícula de 297, 149, 105 y 74 μm respectivamente. Las cribas se colocaron en una tamizadora electromagnética. Estas fracciones se utilizaron para todos los experimentos posteriores y como material de soporte para la 1,3-difeniltiourea (DFT). El tamaño de partícula para el caolín fue únicamente de 400 mallas (37 μm).

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES, MATERIALES HÍBRIDOS Y SUS ADUCTOS.

4.3.1. Caracterización física.

La caracterización de los minerales naturales y los impregnados con DFT se realizó por métodos espectroscópicos FTIR, Raman. Se estudio la micromorfología por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido. A los minerales naturales se les determinó el Tamaño de partícula, % de porosidad, Superficie específica, Densidades aparente y real, según las metodologías descritas a continuación.

Densidad y espacio poroso.

a) Densidad de la partícula (DP).

Esta propiedad se determinó mediante la técnica de: Determinación de la densidad de las partículas del suelo por medio del picnómetro descrita en /128/.

Procedimiento.

1. Los picnómetros deben de estar limpios y secos, poner en estufa durante una hora a 105°C, colocar en desecador hasta que enfríen y pesar (incluido el tapón).
2. Mantener en por lo menos un mes las muestras en desecador.
3. Colocar en el interior una muestra de suelo de 5g y pesar de nuevo.
4. Reste el peso del picnómetro para obtener el peso de la muestra de suelo (S).
5. Llene con agua destilada hasta un tercio del picnómetro.
6. Desaloje con suaves movimientos de rotación el aire de la suspensión suelo-agua.
7. Deje reposar 5 minutos.
8. Repetir lo anterior hasta que no se formen burbujas. Aunque no se siguiere por la referencia, los picnómetros se colocaron en baño de ultrasonido hasta que desaparezcan las burbujas de aire.
9. Llene de agua el picnómetro incluyendo el capilar del tapón (sin derramar nada de líquido).
10. Limpie el picnómetro y péselo nuevamente. Obtendrá el peso del suelo mas el peso del agua incluyendo el peso del picnómetro (S+a).
11. Deseche el contenido del picnómetro y enjuáguelo.
12. Llene el picnómetro con agua, hasta el capilar. Pese nuevamente. (A)

Cálculos:

$$DP = \frac{S}{S + A - (S + a)} = \dots \text{g/cm}^3. \quad \text{Ec. (4.1)}$$

Donde:

S= Peso de la muestra de suelo.

A= Peso del agua sin el picnómetro

(S+a)=Peso del suelo + peso del agua (sin picnómetro)

b) Densidad aparente (DA). Método de la probeta.

Determina el porcentaje de espacios vacíos de aire en una muestra de suelo.

1. Pesar una probeta de polietileno vacía de 10 mL
2. Llenar la probeta con la muestra hasta la línea de afore

-
-
3. Sobre un lienzo, con extremo cuidado dejar caer la probeta con la muestra (a manera de golpeteo) unas diez veces. Observar el espacio que queda antes de la línea de afore.
 4. Llenar con la muestra hasta la línea de afore cuidando de no rebasar esta.
 5. Pesar la probeta, registrar el peso.
 6. Repetir no menos de 10 veces todo lo anterior, y registrar los pesos.
 7. Restar el peso de la probeta del paso anterior, para obtener el peso de la muestra
 8. Sumar los pesos de las muestras y sacar promedio o media estadística.

Cálculos.

$$DA = \text{Media o promedio} / \text{No.de repeticiones} \quad \text{Ec. (4.2)}$$

c) Espacio poroso (EP).

Para obtener el porcentaje de espacio poroso se requieren los valores de la densidad aparente (DA) y la densidad real o de las partículas (DP) aplicando la siguiente fórmula.

$$\%EP = 100 - \frac{DA}{DP} \times 100 \quad \text{Ec. (4.3)}$$

Donde:

EP= Espacio poroso.

DA= Densidad aparente

DP= Densidad de la partícula

Tamaño de partícula (TP).

a) Vía seca.

1. Colocar en un molino de bolas de porcelana 100 g de muestra.
2. Realizar la molienda entre 10 y 20 minutos en el tambor rotatorio.
3. Tamizar el resultado de la molienda en la serie de cribas vibratorias seleccionadas en la tamizadora electromagnética.
4. Recoger cada una de las fracciones.

b) Vía húmeda.

1. Pesar de 5 a 10 g de muestra y se agita en un frasco con agua destilada por 72 horas. La suspensión se colocarla en el equipo Beckman Coulter LS 13320 con dispersión láser.

Potencial Z.

1. Pesar de 5 a 10 g de muestra y colocarla en el equipo Zeta sizer 3000 HSA de Malvern Instruments.

Superficie específica (SE) y tamaño de poro promedio.

- a) Secar las celdas en estufa a 105° C por 45 min, sacar, enfriar en desecador y pesar. Repetir lo anterior hasta tener peso constante. Mantener las muestras en desecador hasta el momento del análisis.
- b) Lavar con agua destilada o desionizada las celdas del ASAP 2020 en un baño de ultrasonido por intervalos de 15 minutos. Se calienta hasta 60 °C sí se observan residuos en el interior de la celda.
- c) Tocar las celdas siempre con guantes de látex. Secar las celdas en estufa hasta lograr peso constante. Mantener las celdas en desecador hasta hacer el análisis.
- d) Pesar en balanza analítica de 0.10 a 0.5 g de muestra, colocarla en el fondo de la celda y pesar (no olvidar colocar el filtro de la celda para incluir su peso). Realizar lo anterior de manera rápida a fin de evitar que las celdas y las muestras se hidraten.
- e) Colocar en el puerto de desgasificación del equipo e iniciar el procedimiento.
- f) Pasar la celda al puerto de análisis y realizar la corrida.
- g) La salida de datos consiste en una lista de pares de valores que se grafican mediante un software y se grafica la curva BET.
- h) Los datos e interpretar resultados según la forma de la gráfica BET.

La clasificación del tamaño de poro se realiza mediante los siguientes criterios /129/.

Tabla 4.2. Clasificación del tamaño de poro y su diámetro.

CLASIFICACIÓN	TAMAÑO (Å)
microporos	Diámetro < 20
mesoporos	20 < 500
macroporos	500 < 1000

4.4. IMPREGNACIÓN DE MINERALES CON DIFENILTIOUREA

Procedimiento:

1. Preparar una solución alcohólica saturada de DFT en etanol de concentración $2.19 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (solubilidad de la tiourea en etanol a 20°C).
2. Pesar 5 g. de cada material en un frasco de PVC de 50 mL con tapa.
3. Adicionar 30 mL de la solución alcohólica de DFT.
4. Dejar en agitador orbital por 1h, 6h y 24 h.
5. Filtrar a vacío y secar al aire.
6. Añadir 15 mL de etanol al sólido y mantener con agitación en el frasco tapado por 5 min. Filtrar y secar al aire.
7. Caracterizar los materiales impregnados mediante FTIR, RAMAN y MEB/EDS.

4.4.1 Determinación del grado de impregnación.

Se determinó grado de impregnación de la DFT por gravimetría.

Procedimiento del grado de impregnación.

1. Pesar 5 g de mineral natural en balanza analítica (PS)
2. Impregnar con DFT
3. Pesar el material impregnado seco en balanza analítica (PSDFT)

-
-
4. Determinar Grado de impregnación por medio de la siguiente fórmula:

Cálculos.

$$\%GRADO DE IMPREGNACIÓN = (PSDFT - PS) * 100/m \quad \text{Ec. (4.4)}$$

4.5. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.

Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (según la norma).

El procedimiento para la determinación de capacidad de intercambio catiónico de los sólidos inorgánicos (tezontle negro, tezontle rojo, caolín y reactivos de referencia) se realizó según establece la NOM-021-SEMARNAT-2000, para su determinación en suelos /130/.

Reactivos

1. Agua desionizada o destilada.
2. Solución de acetato de amonio 1.0N, pH 7.0. pesar y disolver 38.5 g de acetato de amonio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) en 500 mL de agua y de ser necesario ajustar a pH 7.0.
3. Alcohol etílico, usar $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ grado industrial.
4. Solución de cloruro de sodio al 10%. Pesar 100 g de cloruro de sodio grado analítico y disolver en 1L de agua empleando un matraz aforado.
5. Solución de cloruro de amonio 1N. Pesar 26.75 g de NH_4Cl y disolver en agua. Ajustar a pH 7.0 con hidróxido de amonio y diluir a 500 mL empleando un matraz aforado.
6. Solución de cloruro de amonio 0.25N. Pesar 6.69 g de NH_4Cl y disolver en agua. Justar a pH 7.0 con hidróxido de amonio y diluir a 500 ml empleando un matraz aforado.
7. Indicador mixto. Mezclar volúmenes iguales de rojo de metilo al 0.66% y de verde de bromocresol al 0.99%. Ambos disueltos en etanol al 95%. (Se pesan 0.019 g de cada indicador y se disuelven en alcohol aforados en 50 mL).

8. Solución de ácido bórico. Pesar 10 g de H_3BO_3 y disolver en agua. Diluir en 500 mL de agua destilada, este debe contener 5 mL de indicador.
9. Ácido clorhídrico 0.01N. Tomar una alícuota de 0.75 mL de HCl concentrado y diluir a 1L empleando un matraz aforado.
10. Hidróxido de sodio al 40%. Disolver 200 g de NaOH en agua destilada y llevar a 500 mL.
11. Nitrato de plata 0.1N. Disolver 8.49 g de $AgNO_3$ en agua destilada y llevar a 500 mL.

Procedimiento

1. Preparación de la muestra: Pesar 5g del material. Las masas exactas utilizadas para cada uno fueron:

Tabla 4.3. Dosis y tipo de material.

MATERIAL	PESO MUESTRA(g)
C (caolín)	5.0001
TN (tezontle negro)	5.0000
TR (tezontle rojo)	5.0001

Hidratar las muestras con 50 mL de agua destilada y mantener hidratadas durante 72 hrs. Se filtra al vacío y el sólido se seca al aire a temperatura ambiente.

Agregar 33 mL de solución 0.1N de acetato de amonio a la muestra seca. Tapar y agitar mecánicamente durante 72 h. Filtrar por gravedad y secar los sólidos a temperatura ambiente.

2. Adicionar 30 mL de la solución de cloruro de amonio 1N a los sólidos secos; se agitó por 10 minutos, se centrifugó hasta que el líquido sobrenadante fue claro y se desechó. Adicionar 30 mL de la solución de cloruro de amonio 0.25N y se repite el procedimiento anterior. Lavar la muestra con porciones de alcohol de 30 mL agitando durante 10 minutos en la centrifugadora 2500 rpm y eliminar el sobrenadante cada vez. Terminar lavados cuando la prueba de cloruros en el decantado es negativa.

-
-
3. Prueba de cloruros. Pipetear 10 mL del sobrenadante alcohólico en un tubo de ensaye y agregar 4 o 5 gotas de nitrato de plata, si se observa un ligero precipitado blanco, la reacción es positiva y se debe continuar el lavado hasta que la prueba de cloruros sea negativa.
 4. Tratar las muestras anteriores con tres porciones de 33 mL de cloruro de sodio al 10%, agitando durante 10 minutos y centrifugando cada vez. Decantar cada reemplazo en un matraz volumétrico de 100 mL y completar el volumen. determinar el amonio a partir de una alícuota de 10 mL más 40 mL de agua destilada. La cual se transfiere a un matraz kjeldahl de 30 mL, se le agregan aproximadamente 8 mL de NaOH al 40% y se conectó al aparato de destilación microkjeldahl. Recoger el producto de la destilación en un matraz Erlenmeyer que contenga 10 mL de mezcla de indicador y ácido bórico. Se preparan dos blancos del agua empleada.
 5. Titulación con HCl 0.01N. hasta que el vire sea violeta.
 6. Realizar todo lo anterior por triplicado.

Cálculos.

La capacidad de intercambio catiónico en Cmol (+) Kg^{-1} de material sólido (CIC) se calcula mediante la ecuación siguiente:

$$\text{CIC} = 200 (V) (N) \quad \text{Ec. (4.5)}$$

Donde:

V = volumen (mL) de HCl empleado al titular lo destilado en la solución borada.

N = normalidad del HCl.

Determinación de la capacidad de intercambio con cationes metálicos, según el ion adsorbido (CIC_M).

Estos experimentos se realizaron solamente a concentraciones de iones metálicos de 10^{-2} mol L^{-1} . Se calculó midiendo la concentración de los iones que contiene el mineral natural y que pasan a la disolución por efecto de la entrada del analito (ion metálico en estudio) a

la fase sólida. Los cationes metálicos determinados en la disolución final en equilibrio fueron: K(I), Na(I), Ca(II), Mg(II) y Al(III).

Cálculo.

Se utilizó la ecuación siguiente:

$$CIC_M = \frac{\sum (\#meqK + \#meqNa + \#meqCa + \#meqMg + \#meqAl)}{m} * 100 \quad \text{Ec (4.6)}$$

Donde:

CIC_M = Capacidad de intercambio catiónico del mineral ante el ion adsorbido M, expresado en mmol de equivalentes o mmol (+) por 100 g del sólido.

m = masa de sólido expresada en gramos.

$\#meqK, \#meqNa, \#meqCa, meqMg, \#meqAl$ = Número de mmol de equivalentes de los iones K(I), Na(I), Ca(II), Mg(II), Al(III) emitidos por el material a la disolución en equilibrio.

$$AEI_{ionads} T = CIC_M + X \quad \text{Ec (4.7)}$$

AEI_{ionads} = meq totales de M adsorbidos en el sólido

CIC_M = cationes adsorbidos de M por el fenómeno por intercambio iónico.

X = fenómenos de adsorción química y física del sólido.

4.6 DETERMINACIÓN DEL % DE EFICIENCIA DE SORCIÓN Y DE LAS CONCENTRACIONES FINALES EN EL EQUILIBRIO DE LOS MINERALES Y MATERIALES HÍBRIDOS.

Estos experimentos se realizaron para cada ion metálico de forma individual y para las mezclas de todos los metales, a diferentes concentraciones y tamaños de partícula.

Procedimiento.

-
-
1. Preparar 500 mL de solución acuosa de cada uno de los iones metálicos así como las mezclas correspondientes de los mismos, a concentraciones 1M, 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-5} mol.L⁻¹ utilizando las siguientes sales: CoCl₂.6H₂O, CuCl₂.(2H₂O)₂, Pb(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Hg(NO₃)₂, ZnSO₄.7H₂O, MnSO₄.H₂O, NiSO₄.
 2. Pesar 5 g de cada material, impregnado (Imp) y sin impregnar (No Imp), en un frasco de PVC de 50 mL con tapa.
 3. Adicionar 20 mL de cada solución metálica en las diferentes concentraciones y tamaños de partícula. Realizar los experimentos para cada solución de sal sola y para mezclas de todos los metales.
 4. Agitar constantemente por 72 h.
 5. Filtrar, lavar con agua y secar al aire.
 6. Recolectar el filtrado y llevar a un volumétrico.
 7. Medir concentraciones de las soluciones de filtrado con el equipo de AAS, (Impregnados y sin impregnar).
 8. Todo lo anterior se realiza por triplicado.

Cálculo.

1. Cuantificar por AAS las concentraciones iniciales y finales de cada serie de experimentos. El % de eficiencia de extracción se calcula con la siguiente fórmula:

$$\% E = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad \text{Ec. (4.8)}$$

Donde:

C_i= concentración inicial de las disoluciones

C_e = concentración final (en el equilibrio).

4.7 OBTENCIÓN DE ADUCTOS DE LOS MINERALES Y MATERIALES HÍBRIDOS CON LAS SALES DE DIFERENTES IONES METÁLICOS.

Los sólidos obtenidos por filtración en el epígrafe anterior se lavan y se secan al aire y se pesan. De esta manera se obtienen los aductos metálicos de los minerales y materiales híbridos, a diferentes concentraciones y tamaños de partícula para su caracterización y estudios posteriores.

4.8 DETERMINACIÓN DEL % DE DESORCIÓN DE IONES POR LOS ADUCTOS DE LOS MINERALES Y MATERIALES HÍBRIDOS.

Estos experimentos se realizaron para los aductos de cada ion metálico obtenido en forma individual y para los aductos obtenidos con mezclas de todos los metales. Todos los aductos analizados fueron obtenidos previamente en los experimentos descritos en el epígrafe 4.3 para diferentes concentraciones y tamaños de partícula.

Procedimiento con agua destilada:

1. Pesar en balanza analítica 0.5 g de los aductos metálicos de los materiales.
2. Adicionar 20 mL de agua destilada.
3. Agitar por 72 h.
4. Filtrar por gravedad, secar y recuperar el filtrado.
5. Pesar los sólidos.
6. Leer en AAS la concentración en el equilibrio de todos los iones presentes en el filtrado.
7. Determinar el % de desorción del ion presente en el aducto por medio de la ecuación 4.6.

4.9 DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LOS MINERALES, MATERIALES HÍBRIDOS Y SUS ADUCTOS.

Procedimiento con digestión ácida.

1. Pesar 0.2 g de sólido lavado y seco en balanza analítica y colocar en un erlenmeyer de 50 mL.
2. Llevar a la campana de extracción y adicionar 5 mL de HNO₃ al 68.9%.
3. Llevar a ebullición por 40 min, hasta que se reduzca el volumen a la mitad.
4. Adicionar 5 mL más del ácido y ebullición por 5 min más.
5. Dejar enfriar, filtrar por gravedad sobre papel filtro Wattman No.42.
6. Recuperar el filtrado, lavar y aforar a 50 mL.
7. Leer todos los metales presentes por AAS. Calcular los mg de cada metal y determinar la composición elemental por la forma habitual.
8. Secar el sólido al aire, llevar a desecadora hasta peso constante y pesar en balanza analítica.

4.10 DETERMINACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE LANGMUIR

Los parámetros Q_a° y K fueron calculados mediante la forma lineal de la isoterma de Langmuir mostrada en la ecuación 4.9 /129/.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K \times Q_a^\circ} + \frac{C_e}{Q_a^\circ} \quad \text{Ec (4.9)}$$

Los valores de pendiente e intercepto necesarios para el cálculo de Q_a° y K se obtuvieron por el programa Zigma Plot 2007. Para aquellas curvas de la isoterma que dieron rectas, estos parámetros no se calcularon por separado.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} = \frac{n_{Mad}}{1g_{sólido}} \quad \text{Ec (4.10)}$$

Donde:

q_e = capacidad máxima de adsorción del material en mmol/g.

n_{Mad} = número de mmoles de M adsorbidos en el material

C_i = concentración inicial

C_f = concentración final

V = volumen de la solución

m = masa de la muestra

4.11 COMPROBACIÓN ESTADÍSTICA Y PROCESAMIENTO DE DATOS DE TODOS LOS EXPERIMENTOS.

El estudio estadístico en todas las determinaciones de % de eficiencia se realizó repitiendo tres veces cada experimento y determinando para cada serie la media, la desviación estándar, la varianza y finalmente el coeficiente de variabilidad de cada serie de experimentos de iones metálicos.

En todos los casos se obtuvieron valores de $\alpha=0.05$. Se utilizó el paquete estadístico JMP IN 4 para el procesamiento de datos del diseño experimental 2^2 para la determinación de la influencia del tamaño de partícula y concentraciones de los iones estudiados. El programa ZIGMA PLOT 2007 se utilizó para generar los gráficos y calcular los parámetros y sus desviaciones estándares en las isothermas de Langmuir. En todos los casos en donde el modelo es válido se reportan valores significativos de los parámetros Q, K y R con $P < 0.05$.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

SECCION 5A. CARACTERIZACIÓN.

5A.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS MINERALES.

a) Identificación de bandas de absorción por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y RAMAN.

FTIR. En la figura 5.A1 se presentan los espectros IR de los dos tezontles y el caolín. Las bandas que aparecen en todos los casos son las características de minerales tipo caolinita y anordita. La asignación de las bandas se realizó según /130/.

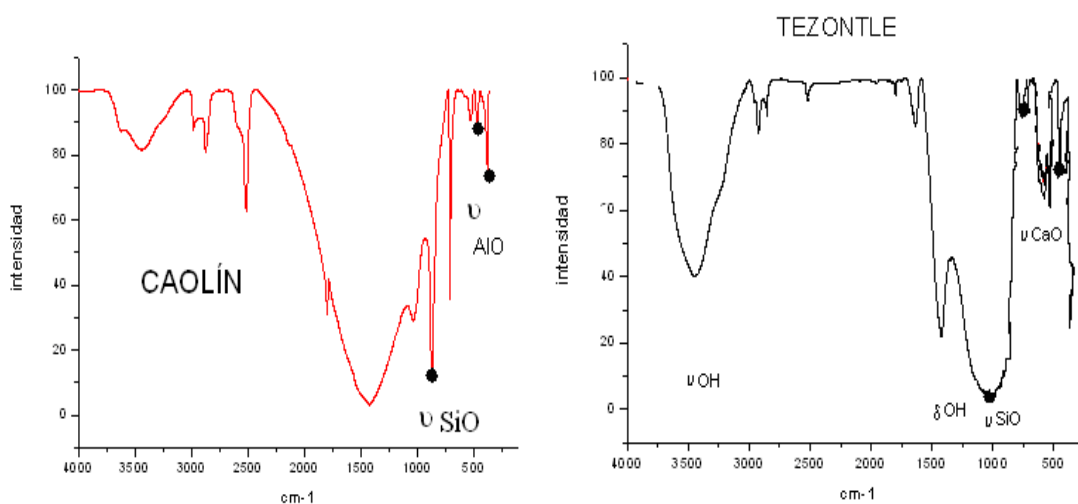


Figura 5 A1. 1. Espectros FTIR del Caolín y Tezontle, se observan las bandas del los óxidos de Al y Si.

En la Fig. 5 A1. 1 se observan las bandas características de la Caolinita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, arcilla abundante en los caolines. La banda de 1032 cm^{-1} es debida a la vibración de valencia νSiO . Las bandas más débiles a 543 y 471 cm^{-1} son causadas por la vibración νAlO . Las bandas tan intensas a 3500 y 1500 cm^{-1} aparecen por la abundante presencia de agua en su forma natural. Para el caso de los tezontles ambos espectros son iguales y la banda intensa a 997 cm^{-1} es debida a la vibración de valencia νSiO .

Las bandas con intensidades débiles a 487 y 516 cm^{-1} son debidas a las vibraciones de valencia νCaO y del νAlO . Esto coincide con la estructura de $\text{CaO AlO}_3 (\text{SiO}_2)_2$

RAMAN. En los espectros RAMAN de los minerales se aprecian las bandas de las señales para los óxidos de Si, Al y Ca, que forman la arquitectura química de los mismos. Se observa en la fig. 5 A1.2 la señal de SiO a intensidades de 1120 cm^{-1} - en ambos sólidos.

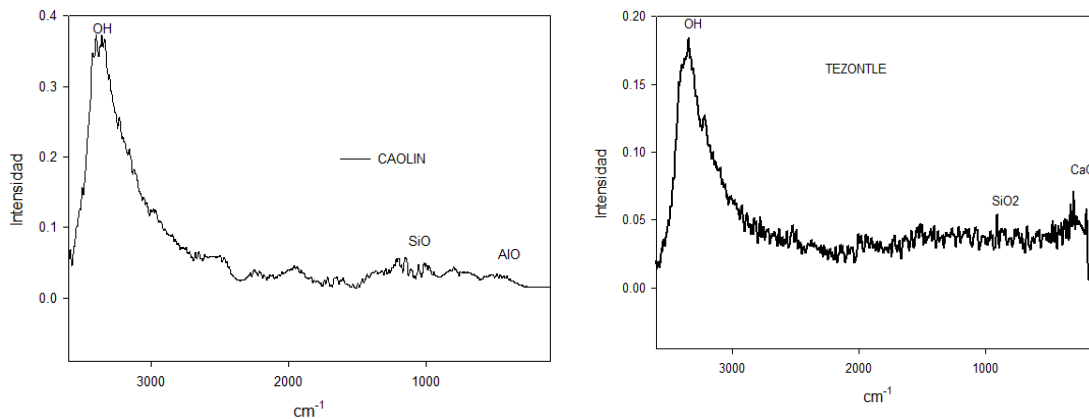


Figura 5 A1. 2. Espectros RAMAN del Caolín y Tezontle, se observan las bandas de los óxidos de Al y Si.

b) Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS):

Todos los estudios de MEB fueron realizados a la fracción de 297 μm a diferentes magnificaciones 20X, 40X, 3,500X, 7,500X, 10,000X, 15,000X y hasta 20,000X. Se muestran sólo algunas imágenes representativas más relevantes.

Las microfotografías de los tezontles y el caolín (Fig. 5 A1. 3) muestran morfologías altamente porosas y amorfas. Existen también agregados tridimensionales característicos para cada sólido. El tamaño de las partículas es grande del orden de micrómetros y no se aprecian partículas más pequeñas.

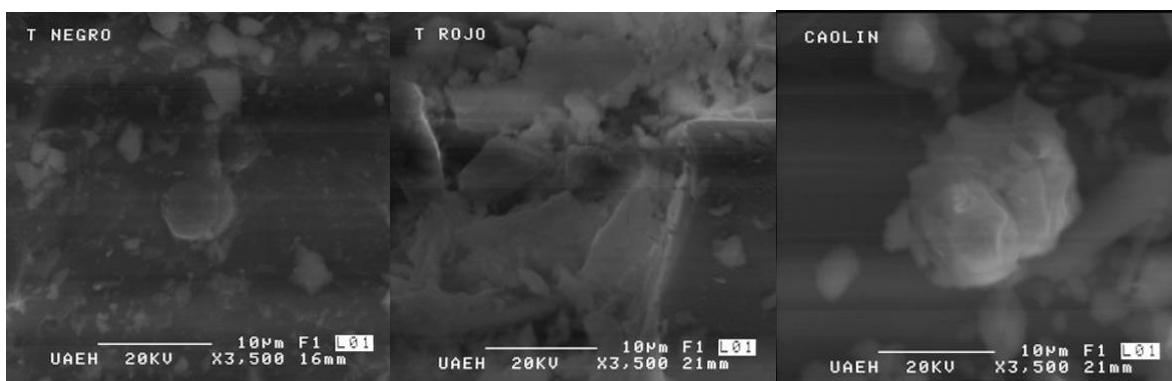


Figura 5 A1 .3. Microfotografías de los tres materiales a 3 500X de magnificación.

c) Densidad

Se realizó la determinación de las densidad real o densidad de partícula (DP) y la aparente (DA) empleando los métodos establecidos para materiales porosos como el suelo /128/. Según la literatura, la densidad real del tezontle es de 1.2 a 1.6 g/cm³, y el caolín de 2.6 g/cm³ /114/. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 5 A1. 1. Estos valores difieren ligeramente de los reportados ya que estas propiedades dependen de la compactación del sólido y no es una propiedad intrínseca del material. Estos valores están influenciados por el intemperismo y el lugar del yacimiento.

Tabla 5 A1. 1 Valor de las densidades obtenidas para los minerales estudiados.

Material	DENSIDAD DE PARTÍCULA (DP) g/cm ³	DENSIDAD APARENTE (DA) g/cm ³
C	2.99	2.12
TN	1.57	1.25
TR	1.73	1.26

Según los resultados de la tabla 5 A1.1 se observa que los valores de las densidades obtenidas para el caso del caolín son las mayores debido a que su TP (<34 µm) es mucho menor que los TP de ambos tezontles (297 -149 µm). Por otra parte, el C absorbe mucha más agua por ser altamente higroscópico.

Debido a que la DA refleja el grado de compactación y facilidad de circulación del agua en el material, los valores de densidad de los tezontles implican que éstos son mejores materiales para ser empleados en tecnologías de adsorción. Por otra parte, son de mayor TP y esto favorece la circulación de líquido entre las partículas.

d) Espacio poroso (EP) ocupado por aire o agua.

Este espacio vacío se refiere al existente entre las partículas y dentro de los poros que conforman su estructura. Este es el espacio que ocupa el agua cuando se determina la densidad aparente. La tabla 5 A1. 2 muestra los valores del EP obtenidos a partir del cociente DA /DR.

Tabla. 5 A1 .2. % de Espacio Poroso de los materiales estudiados.

	%EP
C	28.91
TN	17.96
TR	27.04

El TR y el C muestran % de EP mayores que el TN, lo que significa que presentan una mayor infiltración del agua y se facilita la conductividad hidráulica. Esto es de importancia a considerar a futuro en el diseño de una tecnología.

e) Tamaño de partícula (TP)

1. Vía seca.

El Caolín con el que se trabajó era un polvo fino al cual no se le realizó ninguna modificación y según sus especificaciones es la fracción de 400 mallas. En el caso de los tezontles se partió de un TP de 50 mallas que equivalen a 297 μm . Estas muestras de los dos tezontles se molieron y tamizaron obteniéndose fracciones los rangos de TP que se muestran en la tabla 5 A1. 3.

Tabla 5 A1. 3. Rangos de TP de los materiales estudiados.

Malla	RANGO DE PARTÍCULA µm
TEZONTLES	
50	297 - 149
100	149 - 105
150	105 - 74
200	74 - 56
CAOLÍN	
400	34 - 22

2. Vía húmeda

Por medio de la determinación de TP por vía húmeda realizada en el equipo Zeta sizer 3000 HSA (Tabla 5 A1.4) se observa que se presentan mayores tamaños de diámetro de las partículas, así como los rangos máximos y mínimos. Dichos cambios se deben a que al estar en contacto con el agua las partículas sólidas se hidratan y se forman agregados, aumentando el tamaño.

Tabla 5 A1.4. Determinación del TP por vía húmeda de los sólidos estudiados

TP µm	VOLUMEN %	DIAMETRO PROMEDIO µm	RANGO µm
CAOLÍN			
34	3.0	17.84	0.868-194.2
TN			
297	14.8	785.21	373.1-1822
149	15.0	109.7	36.24-213.2
105	14.5	154.4	63.41-309.6
74	10.8	263.0	0.721-786.9
TR			
297	11.5	529.7	0.721-1143
149	13.5	87.59	1.149-194.2
105	15.3	143.5	69.61-256.9
74	10.2	263.8	0.791-653

En la Fig. 5 A1. 4 se observa que la distribución de TP por vía húmeda no tiene una forma Gaussiana y se observan dos subfracciones mayoritarias, cuyas medias son de 10 μm y 100 aproximadamente. Llama la atención el hecho de que en estado sólido, el TP sea de 34 μm y por vía húmeda se encuentren valores más grandes. Esto sugiere que las partículas se hidratan en agua y posiblemente puedan existir agregados, lo cual es un fenómeno común.

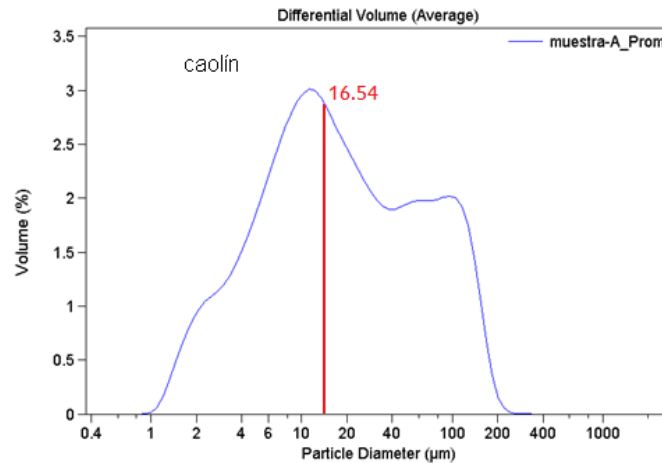


Figura 5 A1. 4. Distribución de TP para el C

La determinación vía húmeda de la DTP brinda un dato más cercano a la realidad y se debe tener en cuenta cuando se utiliza un material para descontaminar agua, ya que éstos la adsorben y tienen un tamaño real mayor.

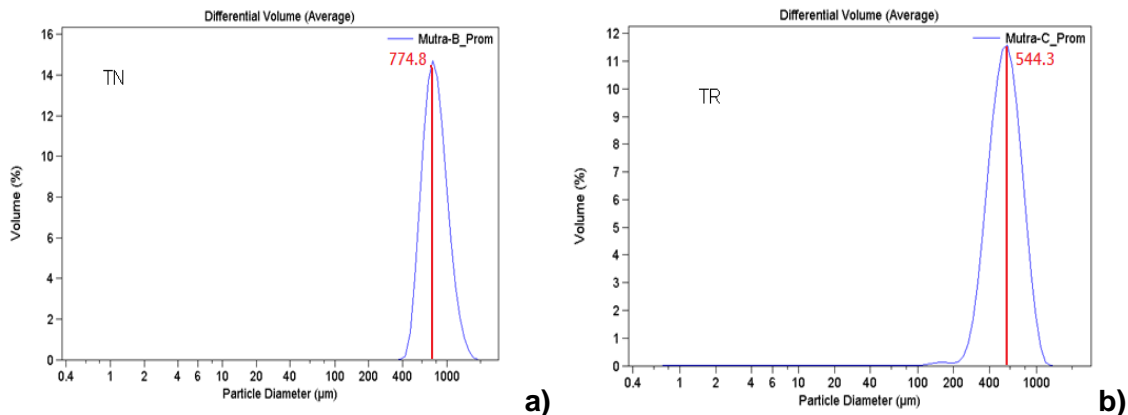


Figura 5. A1. 5. Distribución de TP para a) TN y b) TR.

La Figura 5. A1. 5 muestra que la distribución de TP en los tezontles es más homogénea o normal en ambos casos. El TP mostrado en esta figura fue la fracción correspondiente a 297 - 149 μ m y se observan diámetros promedio de partículas superiores de 774.8 y 5444.3 a éstos. Este aumento en el tamaño se entiende porque se presentan aglomeraciones de partículas. Lo anterior se corrobora por el hecho de que el valor del Potencial Z obtenido está dentro del rango correspondiente a los que se presenta aglomeración en lo que se refiere a estabilidad de un sistema. Ver tabla 5. A1.5.

f) Potencial Z

Debido a que fuerzas de unión en la superficie de las partículas y del medio dispersante son las que determinan el comportamiento de los sistemas coloidales, el valor más negativo del Potencial Z establece la estabilidad del sistema. El umbral de aglomeración para un sistema está comprendido entre -15 a -10 mV. Por lo tanto, los valores obtenidos, mostrados en la tabla 5 A1. 5, indican que los tezontles tienden a formar agregados entre las partículas individuales y con ello formar precipitados. Estos valores se mantienen muy parecidos a las condiciones cercanas a las ambientales.

Tabla 5 A1. 5 Potencial Z a dos valores de pH.

pH	TN	TR
6	-13.5 mV	-13,2 mV
7	-14.3 mV	-14.1 mV

g) Superficie específica (SE)

El área superficial o superficie específica de un sólido comprende el área superficial externa de las partículas, sumada con las áreas de los espacios internos de los poros de partículas. Materiales con SE elevadas son actualmente empleados en tecnologías medioambientales. La tabla 5 A1.6 muestra los valores de superficie específica de los minerales estudiados.

Tabla 5. A1.6. Determinaciones de Superficie Específica, Volumen de Poro y Tamaño de Poro de los tezontles por el método BET.

	TN	TR
Área superficial (SE)	8.3428 m ² /g	5.5816 m ² /g
Volumen Promedio de Poro (VP)	0.028378 cm ³ /g	0.016497 cm ³ /g
Tamaño Promedio de Poro (TP)	136.0615 Å	118.2257 Å

Las áreas superficiales obtenidas para los tezontles son muy pequeñas comparados con otros minerales como las arcillas, que presentan SE superiores a los 80 m²/g /51/. También se obtuvo el volumen y tamaño promedio de poro. Los tamaños de poro de los Tezontles corresponden a la clasificación de mesoporos.

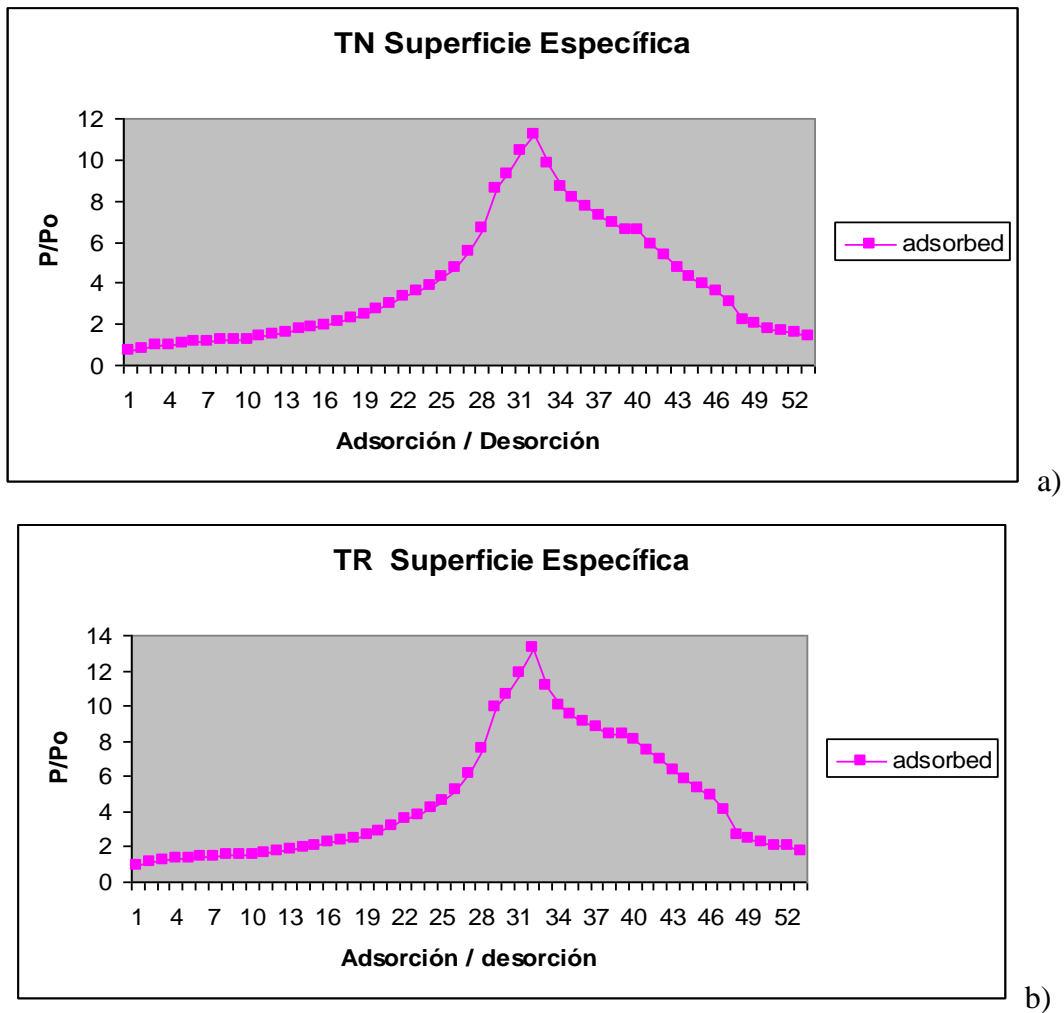


Figura 5. A1. 7. Graficas de SE. a) TN, b) TR de la fracción 297 µm

Como se observa en la figura 5. A1. 7, el área superficial de ambos tezontles presenta un comportamiento similar. Esto se puede interpretar como que los tezontles no cuentan con una superficie apropiada para promover fenómenos de superficie. La forma de la gráfica indica que la SE es dada por los espacios mesoporosos.

Llama la atención el hecho de que teniendo tan baja superficie específica presenten tan altas capacidades de sorción, como se discutirá más adelante. Esto sugiere que se presentan fenómenos químicos con alto predominio.

5 A.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS MINERALES.

Capacidad de Intercambio Catiónico -CIC-

Con el objetivo de esclarecer el mecanismo de sorción que ocurre dentro de los materiales utilizados para la remoción de iones metálicos, se determinó experimentalmente la capacidad de intercambio catiónico, según las normas de caracterización de minerales, respecto al ion NH_4^+ . El intercambio iónico de minerales porosos naturales, permite la separación de cationes metálicos en solución que se difunden a través de intersticios del material, ocupando el sitio de los iones que son fácilmente permutables, y salen hacia la solución. Este es el caso del Na^+ y el K^+ , entre otros /41, 59, 61/. Se determinó la CIC por el método AS-12 con acetato de amonio /130/.

En la tabla 5.A2.1 se muestran los valores de la CIC para los minerales estudiados. Todos presentan valores bajos de intercambio catiónico con el ion amonio.

Tabla 5 A2.1. Capacidad de intercambio catiónico, determinada con NH_4 por la NOM-021-SEMARNAT-2000 Para suelos

MATERIAL	CIC(Cmol(+) Kg ⁻¹)	meq/100g
C	3.40	0.034
TN	6.66	0.066
TR	4.04	0.040

Según la literatura las caolinitas presentan una CIC de 3-5 Cmol(+) Kg⁻¹, lo cual coincide con el obtenido y esto demuestra la confiabilidad de la determinación /61/. Es de esperar los bajos valores de CIC de los tres minerales, dado que no son altamente arcillosos. Aunque esta capacidad puede ser mayor a TP pequeños, tamaños menores producen problemas de taponamiento en las tecnologías que habitualmente se utilizan y por tanto el TP más recomendado es el de la fracción estudiada, que corresponde a 297 – 149 µm. (Ver tabla 5.A2.1).

Un valor de CIC inferior a 10 Cmol(+)Kg⁻¹ para un suelo indica baja presencia de minerales primarios intemperizables y la acumulación de minerales secundarios del grupo caolinítico y óxidos libres. Por lo tanto, los resultados de CIC para el TN, TR y C son muy bajos. No obstante, el intercambio catiónico no es nulo. Con estos resultados, se puede suponer que la CIC está dada por las sustituciones isomórficas de la estructura de los minerales estudiados y que existen cargas negativas en la superficie derivadas de la ruptura de enlaces que exponen grupos hidroxilos.

El material que mayor CIC presentó fue el TN, ya que en su composición tiene Al(III) y Na(I), que son iones fácilmente intercambiables. El TR tuvo menor CIC porque los óxidos presentes deben estar en mayor proporción. El orden de CIC de los sólidos ensayados es el siguiente: **TN>TR>C**.

Tratamiento con HNO₃ a ebullición: Cuantificación de SiO₂.

Este estudio se realizó con la finalidad de cuantificar el SiO₂ dentro de la composición de los minerales. Para esto se realiza una digestión ácida a ebullición que destruye todo el material, excepto el SiO₂. Con este experimento se cuantifica la presencia de los demás metales mediante la determinación volumétrica de su concentración en la disolución resultante, por AAS. De este modo se tiene con bastante aproximación la composición elemental de los minerales. Estos resultados permitieron los cálculos de capacidad de adsorción en el material para cada ion a cada concentración y tamaño de partícula que se discuten más adelante, en la sección complementaria C2.

Los residuos inorgánicos (en forma de SiO₂) obtenidos se muestran en la tabla 5.A2.8. Se observa que para el caolín son bajos pues se disuelve casi todo en ácido nítrico. Para los tezontles fueron mayores del 70%, que es esperable debido a la alta proporción de silicatos de estos materiales volcánicos.

Tabla 5 A2.2. Residuos de los materiales después del tratamiento con ácido nítrico a ebullición.

MATERIAL	g SiO ₂	% de SiO ₂
C	0.023	11.5
TN	0.148	74.0
TR	0.165	82.5

Se pesaron 0.2g de mineral

5 A.3. IMPREGNACIÓN DE MINERALES CON 1,3-DIFENILTIOUREA (DFT)

1.- Métodos espectroscópicos.

a) Caracterización de la (DFT)

La 1,3-Difeniltiourea ha sido reportada como ionóforo selectivo para un sensor de Hg(II) en estudios anteriores /4, 5, 7/ y por ello se utilizó para introducir este compuesto orgánico de bajo costo a la superficie de los minerales de estudio, con la finalidad de que, soportado sobre la matriz sólida de los minerales pudieran resultar con superiores capacidades de remoción de iones metálicos. Estos minerales impregnados de DFT serían además, económicos y podrían presentar propiedades selectivas a metales pesados por los antecedentes mencionados.

Se registraron los espectros FTIR y RAMAN de la DFT para tenerlos de referencia en futuras comparaciones con los materiales híbridos obtenidos por impregnación. Estos se muestran en la figura 5.A3.1.

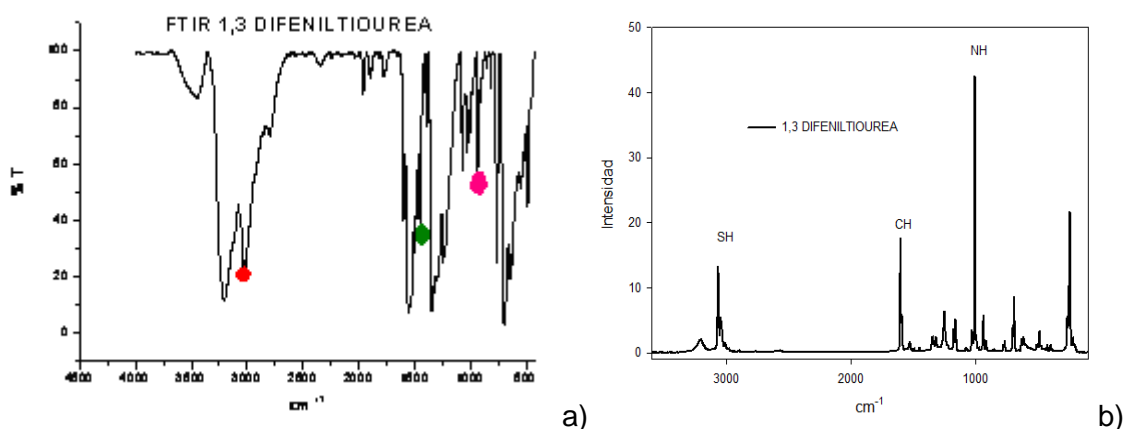


Figura 5 A3. 1. Espectros de la 1.3-difeniltiourea. a) IFTR y b) Raman

En los espectros de la figura 5 A3.1, se observan las bandas que indican la presencia de grupos CH cerca de 3000 cm^{-1} (punto rojo) y mucho más intensa la de NH a 3250 cm^{-1} , que por medio del infrarrojo se aprecian mucho mejor. Las bandas intensas 1570 , 1370 , 1280 (color verde) y más débil la de 960 cm^{-1} atribuida al C=S (en rosa) corresponden a la función tioureido. Las bandas intensas entre 800 y 900 cm^{-1} corresponden al anillo bencénico.

b) Caracterización de los materiales híbridos obtenidos por impregnación de los minerales con DFT a 1, 6 y 24 h.

Es importante el hecho de que la DFT no se desorbe de la superficie de las matrices durante los experimentos de obtención de los materiales híbridos por impregnación a diferentes tiempos, a pesar de los lavados con etanol realizados. Esto implica una muy fuerte interacción superficial de este compuesto con las matrices sólidas utilizadas.

Los espectros FTIR y RAMAN de los materiales impregnados muestran muy débilmente las bandas de la DFT y existe un predominio total de las intensas bandas de los minerales utilizados como matrices sólidas. La comparación de los espectros IR y Raman entre las matrices sin tratar y los materiales tratados con DFT en tres diferentes tiempos de contacto no ofrecen datos concluyentes (figura 5 A3. 2) aunque se observa que a las 24 h – línea azul- la DFT se deposita en mayor proporción en las matrices sólidas. Esto es

debido a que la impregnación del compuesto orgánico es sólo en la superficie y estas técnicas dan las absorciones en todo el material.

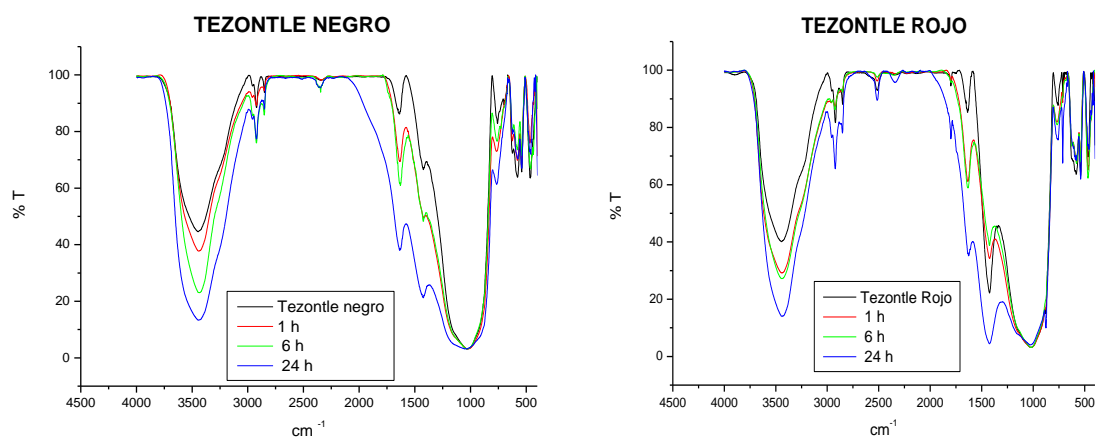


Figura 5. A3. 2. Presencia de la DFT a 1, 6 y 24 h de impregnación sobre los materiales.

Por los resultados anteriores se decide realizar los estudios posteriores impregnando los minerales con DFT por 24h.

Identificación de bandas de absorción en FTIR y RAMAN

En la figura 5.A3.3 se presentan los espectros IR y RAMAN de los Tezontles y Caolín con y sin impregnación con DFT. Las bandas que aparecen en todos los casos son las características de los minerales caolinita y anordita. Sin embargo, no son apreciables las bandas debidas a la presencia de DFT. La cantidad de este compuesto orgánico está solo a nivel superficial y no es suficiente para que aparezcan las bandas aromáticas del mismo. Una vez más se pone de manifiesto la inconveniencia de este método para seguir el estado de la funcionalización, con excepción del registro del espectro por reflexión, que es el adecuado para analizar superficies.

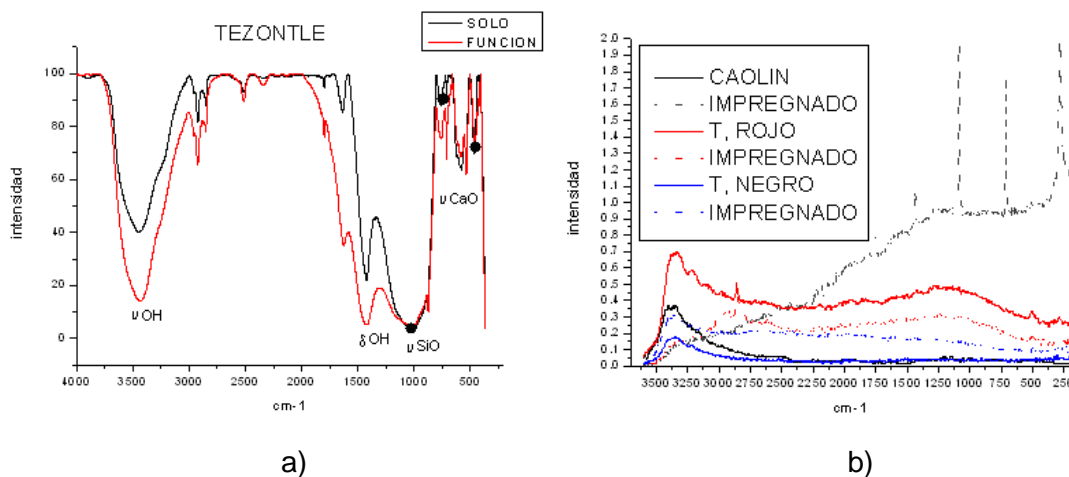


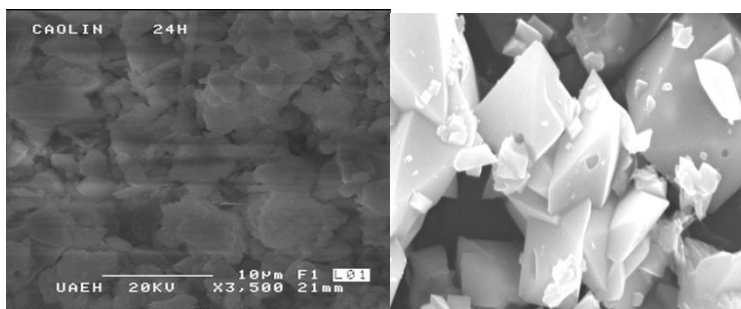
Figura 5 A3. 3. Espectros FTIR y RAMAN de Tezontle. Identificación de intensidad de bandas de CaO y SiO.

En la figura 5.A3.3a se observan nuevamente las bandas características de Anordita $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2$ que es el mineral más abundante en el Tezontle. La banda mas intensa del espectro, a 1020 cm^{-1} es debida a la vibración de valencia νSiO y las bandas más débiles a 757 y 543 cm^{-1} son causadas por las vibraciones νCaO y νAlO respectivamente. Las bandas intensas a 3500 y 1500 cm^{-1} aparecen por la alta presencia de agua en el mineral. El espectro RAMAN es difícil la asignación de bandas de estos minerales por su estructura amorfa y tampoco son apreciables las bandas debidas a la presencia de DFT. Ver figura 5.A3.3b. Una vez más se pone de manifiesto la inconveniencia de estos métodos para llevar a cabo la caracterización de estudio de los materiales utilizados.

2.- Microscopía Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de rayos X (MEB/EDS):

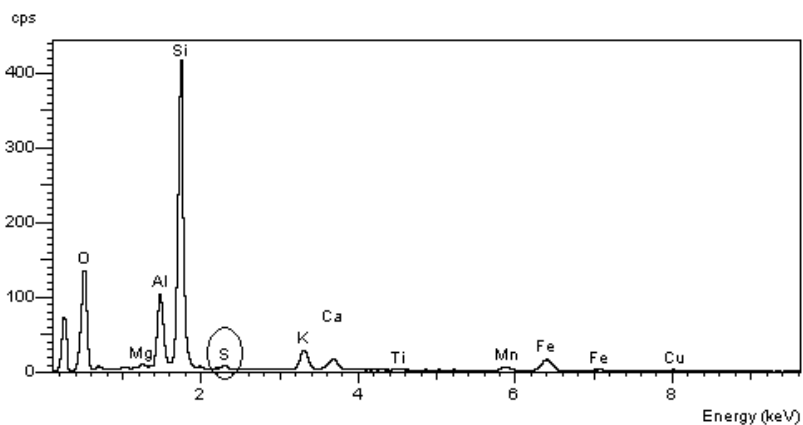
Caolin.

Las imágenes del material híbrido obtenido por 24h de contacto (Fig. 5 A3. 4) muestran cómo se deposita la DFT en capas sobre la superficie del material sólido. El C presentó una excelente deposición superficial de la 1,3 difeniltiourea, desde el primer momento.



a)

b)



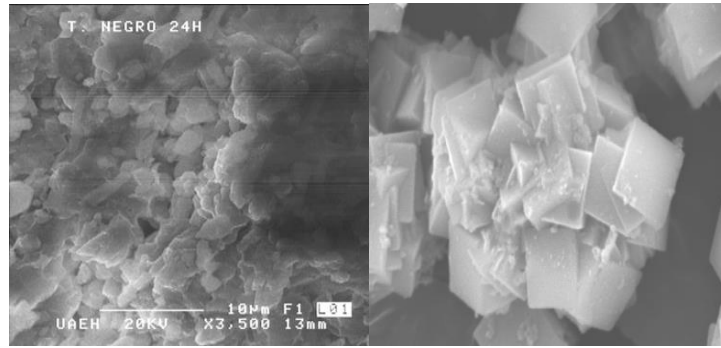
c)

Figura 5 A3. 4. Microfotografías del Caolín a) impregnado, b) forma de cristal y c) EDS.

La impregnación de la 1,3 difeniltiourea sobre el C, formó cristales de formas irregulares: hojuelas circulares, cubos, láminas rectangulares, todas con bordes definidos, saturando la superficie del caolín. Esto se observa en la Fig.5 A3.4. En menores magnificaciones, no se aprecia la cristalización, se observan sólo aglomerados. La presencia de S en estos cristales se corrobora mediante EDS. La intensidad del S se ve baja por el efecto de la disminución de la escala, ya que la presencia de Si en este mineral es muy intensa.

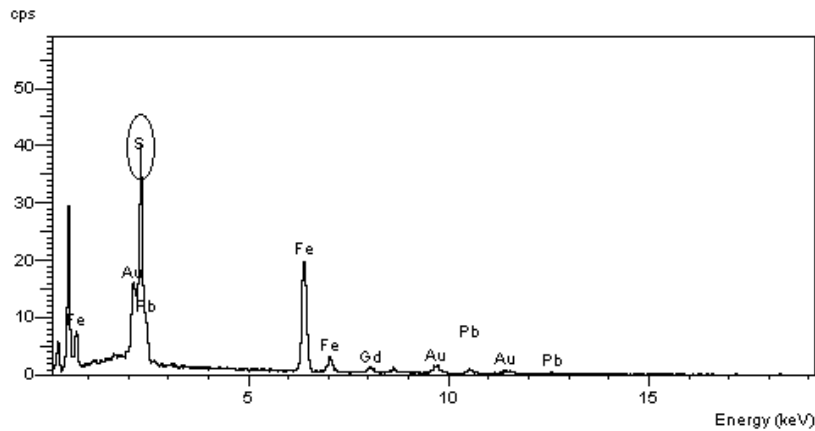
T. N.

Al igual que el TR, este material, presentó un eficiente proceso de impregnación y los depósitos de la DFT son mayores conforme aumentó el tiempo de contacto.



a)

b)



c)

Figura 5 A3. 5. Microfotografías del TN a) impregnado, b) forma de cristal y c) EDS.

Sobre el TN (Fig. 5. A3. 5), la DFT impregnada formó cristales que se observan en forma de puntos blancos en la superficie. Al aumentar la magnificación, se observan agregados de cristales cúbicos regulares como ramilletes, creciendo hacia la superficie en zonas de alta impregnación.

La presencia de S en estos cristales se observa pronunciadamente mediante EDS, aunque se traslapa con las intensidades de Al, Si y Ca. Se observan los elementos presentes en el TN como el Ca y Si (unidos con la señal de S), Al, Pb y Fe. Estos últimos son responsables del color negro del suelo por la formación de magnetitas y otros óxidos de esos metales. La presencia de éstos y otros óxidos de elementos como el Mn es debida a los componentes secundarios que son muy comunes en las rocas volcánicas y que también le confieren color negro. Aunque gravimétricamente se confirma la presencia

de Mn, no se observan sus señales por EDS debido a que se encuentran dentro de la señal ancha e intensa del Pb y Fe.

TR

Este material fue también presentó muy buena impregnación ante la deposición de la DFT. En general, a mayor tiempo de contacto se encuentra mayor acumulación de la DFT en la superficie.

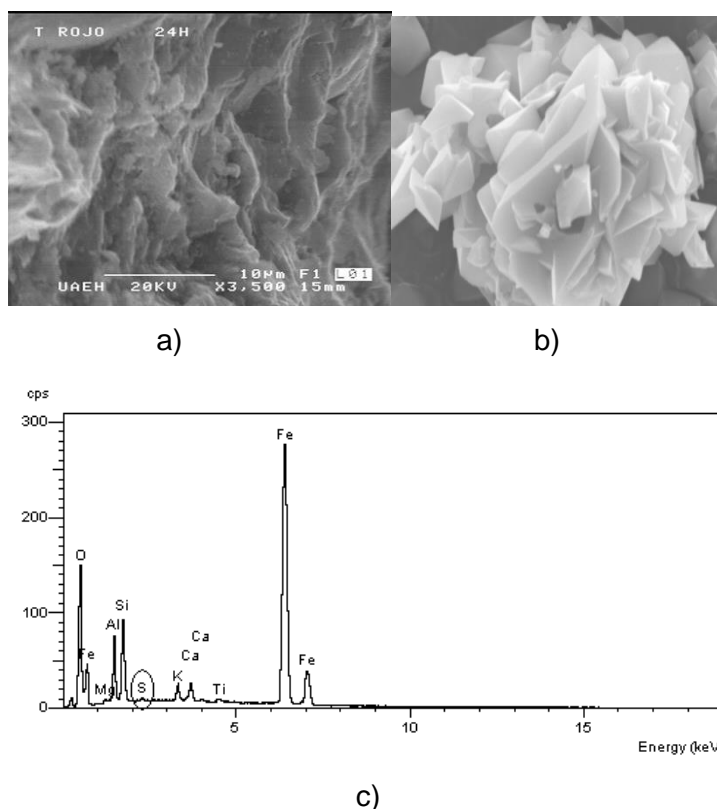


Figura 5. A3. 6. Microfotografías del TR a) impregnado, b) forma de cristal y c) EDS.

Sobre el TR (Fig. 5.A3.6) la sustancia impregnada formó cristales tetraédricos como ramilletes que se observan en forma de puntos blancos en la superficie. La presencia de S en estos cristales se muestra discretamente mediante EDS por bajas señales de S, debido a que la señal de Fe es muy predominante. La presencia de la señal del Fe hace que la escala de este espectro EDS se haya reducido y por eso no se evidencia tanto la señal de S como de los otros elementos. También aparecen las señales de los elementos presentes en el TR como el Ca, Si, Al y Fe. Éste último está presente como hematita y es responsable del color rojo característico.

4. GRADO DE IMPREGNACIÓN

Una vez realizada la impregnación de los minerales con DFT se calculó por gravimetría el grado de impregnación.

Tabla 5 A3.1. Grado de impregnación de los minerales sólidos con la DFT

MATERIAL	Grado de impregnación (mg)	%
C	12.90	0.0026
TN	29.44	0.0059
TR	18.28	0.0037

En la tabla, 6 A3.1 se muestra el grado de impregnación de las matrices sólidas con la DFT. Los tezontles presentaron mejor impregnación que los demás materiales. El caolín presentó el menor % de impregnación respecto a los tezontles, aunque tuvo un buen comportamiento de adsorción respecto a otros. Además de haber estudiado la impregnación con los minerales de la tabla 6.A3.1, se probaron otros materiales que dieron malos resultados de adsorción superficial con la DFT y se descartaron para el presente estudio.

5 A. 4 REMOCIÓN DE IONES METÁLICOS: ESTUDIO PRELIMINAR

Se llevó a cabo un estudio preliminar con todos los iones metálicos y los seis materiales (tres minerales naturales y tres materiales híbridos) para observar si los minerales a estudiar absorben iones metálicos, con y sin la presencia de DFT impregnada en su superficie. Se realizaron los estudios para iones divalentes contaminantes más comunes, ya mencionados, en concentración de disoluciones acuosas de 10^{-2} mol/L. Los resultados se muestran en la tabla 5 A4.1. No se tuvo en cuenta el tamaño de partícula.

Tabla 5 A4.1. % .de Eficiencia de iones por los minerales **A:** No impregnado. **B:** Impregnado

METAL	MATERIAL					
	CAOLÍN		TN		TR	
	A	B	A	B	A	B
% Eficiencia						
Cd (II)	96.25	97.36	94.89	99.50	96.50	98.57
Co (II)	94.27	96.24	93.14	94.94	93.79	95.03
Cu (II)	99.98	99.24	98.86	99.79	99.80	99.90
Hg (II)	98.06	99.00	99.35	99.00	99.15	99.10
Mn(II)	99.68	94.68	97.21	95.21	93.99	94.28
Ni (II)	99.98	96.90	95.17	96.13	95.31	96.26
Pb (II)	99.98	99.94	99.55	99.25	99.05	99.92
Zn (II)	98.58	99.77	94.32	99.30	93.00	99.30

Los sólidos resultaron ser excelentes materiales sorbentes de iones metálicos a la concentración del estudio (1×10^{-2} mol/L). La remoción es alta (>93%) para todos los iones y no presentan una marcada preferencia de sorción hacia ningún ion en particular. Tampoco se observan diferencias entre los sólidos impregnados y los no impregnados.

Las concentraciones finales de los iones estudiados en el equilibrio, después de concluido el experimento de remoción con los materiales se muestran en la tabla II. Incluso con las altas concentraciones iniciales de los experimentos, éstos están por debajo de los límites permitidos (LP) en las normas mexicanas (NOM) para el agua de riego /122/. Y para la EPA en Agua potable /125/.

Tabla 5 A4.2. Concentraciones finales de los iones remanentes después de la remoción por los sólidos. **A:** No impregnados. **B:** Impregnados con DFT.

METAL	LP (EPA)	LP (NOM001)	LP (NOM 002)	MATERIAL					
				C		TN		TR	
				A	B	A	B	A	B
mg/L									
Cd(II)	0.005	0.1-0.4	0.5-0.65	41.00	28.96	55.93	5.37	38.25	15.60
Co(II)	---	---		32.76	21.42	39.15	28.88	35.43	28.32
Cu(II)	1.3-2	0.4-0.6	10-15	<0.004	0.25	7.32	1.30	1.26	0.60
Hg(II)	0.002- 0,001	0.002- 0.005	0.01- 0.015	39	20	13.	20	17	18
Mn(II) (Cl₂)	<0.15	---		25.85	24.53	25.56	33.02	34.68	30.86
Mn(II) (SO₄)₂	<0.15	---		17.30	28.64	15.05	25.78	32.48	30.78
Ni(II)	-	2-4	4-6	<0.04	17.36	27.05	21.66	26.28	20.97
Pb(II)	0.015- 0.025	0.2-5	1-1.5	0.4	1.1	9.0	15.0	19.0	1.6
Zn(II)	< 5	10-20	6-9	<0.005	1.471	36.894	43.385	45.362	4.518

--- No se tiene dato. LP: Límites permisibles

A pesar de las altas concentraciones iniciales, el alto grado de extracción muestra que las concentraciones de los iones metálicos remanentes en el equilibrio final tienen valores muy bajos. El Cu(II) se encuentra dentro de los límites permisibles por normativas internacionales de la EPA para agua potable y la norma mexicana para el agua de riego con los tres materiales. El Ni(II) y Pb(II) tratados con el caolín cumplen con las NOM 001 y 002 al igual que el Pb(II). Este último, también cumple la norma con el TR impregnado. El Zn(II) y Ni(II) cumplen la normativa de agua potable y para el caolín y el TR, también cumplen la NOM 002 de descargas a cuerpos de agua y uso agrícola.

Este alto % de remoción se obtuvo para valores de concentraciones de contaminantes de iones tóxicos que superan lo encontrado en el ambiente. Las tablas de datos de éste estudio se muestran en la sección complementaria C1.

SECCIÓN 5.B. ESTUDIO DE LOS ADUCTOS FORMADOS

5.B1.-CARACTERIZACIÓN FÍSICA

a) MEB

MICROFOTOGRAFÍAS DE LOS MINERALES Y MATERIALES HÍBRIDOS DESPUÉS DE LA REMOCIÓN DE LOS IONES METÁLICOS: FORMACIÓN DE ADUCTOS METÁLICOS.

Debido a que estos materiales presentaron un alto % de eficiencia en la remoción de los iones metálicos estudiados se obtuvieron los aductos correspondientes utilizando disoluciones de concentración 0.1 mol/L de las sales, con el objetivo de compararlos con sus respectivos materiales de origen, con y sin impregnación de la DFT.

Se analizó la morfología de los aductos metálicos formados a partir de los minerales y materiales híbridos con el objetivo de observar la presencia o no de complejos de coordinación, productos de descomposición y cualquier otro cambio en la morfología que evidencie la formación de un aducto con la sal a extraer. Este puede ser un elemento más a valorar sobre la conveniencia de los materiales para la extracción de ciertos iones.

La mayor evidencia de la formación de estos aductos metálicos ha sido la facilidad con que se ha logrado llevar a cabo el estudio con altas magnificaciones, debido a la mayor conductividad eléctrica de los metales que se encuentran en su superficie. Se lograron imágenes con magnificaciones superiores a 60 000X sin distorsión. Sin embargo, los minerales inorgánicos sin iones adsorbidos no permitieron el bombardeo de electrones con tan alta energía y la imagen pierde contraste o se quema. Este fenómeno es aún más limitante en los materiales híbridos, ya que la DFT es un compuesto orgánico y al encontrarse en la superficie se quema a muy bajas energías.

<u>Metal</u>	<u>Híbrido del Caolín</u>	<u>Metal</u>	
Zn		Cd	
Ni		Mn	
Hg		Cu	


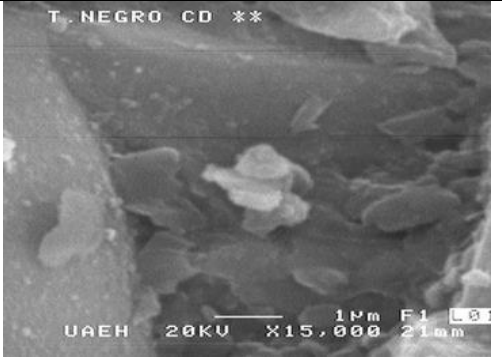
Figura 5 B1.1. Microfotografías de aductos de iones metálicos con el Caolín impregnado con DFT.

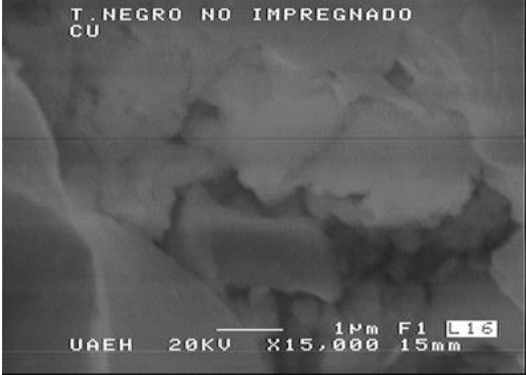
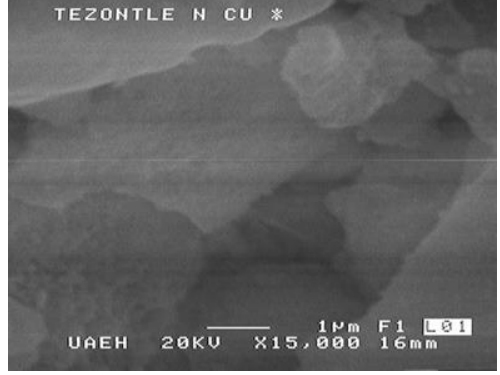

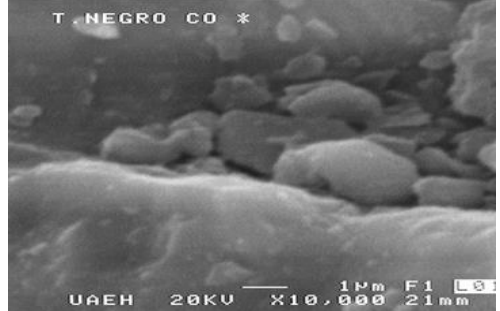


El caolín muestra oscurecimiento de su superficie en presencia de disoluciones de Hg(II), ya tiene características básicas y se deposita el óxido en la superficie del mineral. Esta sustancia se observa en las imágenes de la figura 5 B1.1, ya que le imprime un color gris más oscuro en las cavidades del sólido. Las sales de Ni(II) y Mn(II) presentan una tonalidad más oscura. El Zn(II) y Cd(II) no están presentes de manera importante.

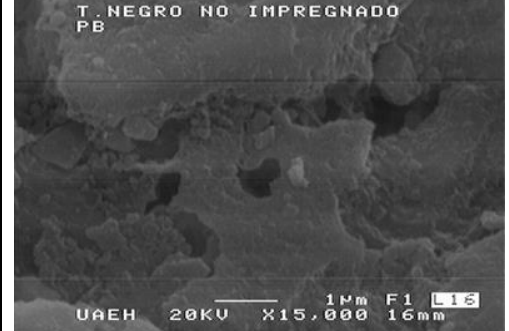
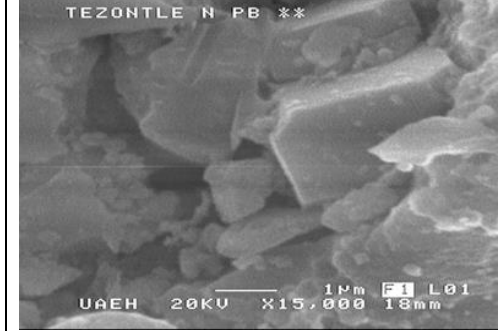
ADUCTOS DE LOS IONES METÁLICOS DE LOS TEZONTLES Y SUS MATERIALES HÍBRIDOS.

TN

En la figura. 5.B1.2 se muestran las imágenes por MEB de algunos de los aductos metálicos formados. En ellos se observa la variación de la morfología superficial con respecto a las imágenes MEB de los minerales naturales, mostradas previamente en la Figura 5 A1.2. La presencia del metal en la superficie se demuestra por las manchas oscuras que permiten en esos sitios un alto valor de energía del flujo de electrones secundarios. Los iones metálicos permiten el incremento de la magnificación en el caso de los aductos de los materiales híbridos. También se observó un cambio en la tonalidad en la escala de grises con respecto al material sin los iones adsorbidos.

Metal	Mineral TN	Híbrido del TN
Cd		

<p>Cu</p>	<p>T.NEGRO NO IMPREGNADO CU</p>  <p>1µm F1 L16 UAEH 20KV X15,000 15mm</p>	<p>TEZONTLE N CU *</p>  <p>1µm F1 L01 UAEH 20KV X15,000 16mm</p>
<p>Co</p>	<p>T.NEGRO NO IMPREGNADO CO</p>  <p>1µm F1 L16 UAEH 20KV X15,000 22mm</p>	<p>T.NEGRO CO *</p>  <p>1µm F1 L01 UAEH 20KV X10,000 21mm</p>
<p>Ni</p>	<p>T.NEGRO NO IMPREGNADO NI</p> 	<p>TEZONTLE N NI ***</p>  <p>1µm F1 UAEH 22KV X15,000 21mm</p>

<p>Pb</p>	<p>T.NEGRO NO IMPREGNADO PB</p>  <p>1µm F1 L16 UAEH 20KV X15,000 16mm</p>	<p>TEZONTLE N PB **</p>  <p>1µm F1 L01 UAEH 20KV X15,000 18mm</p>
------------------	--	---

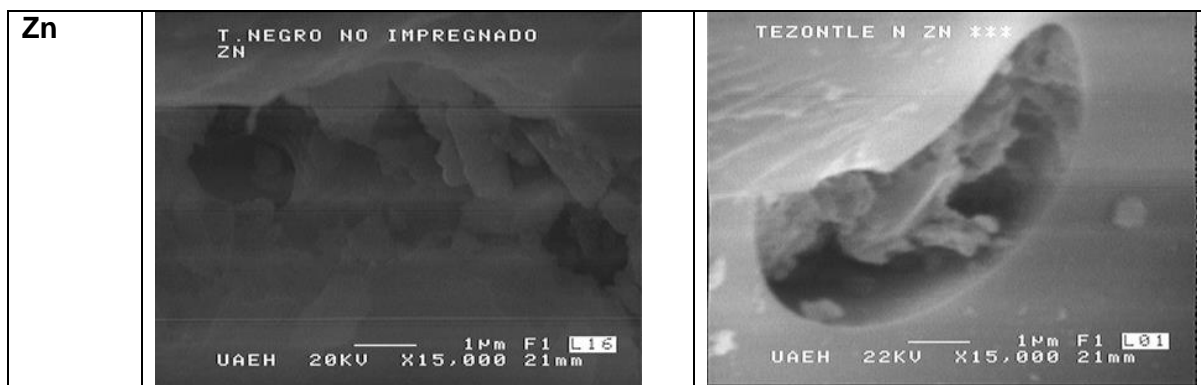


Figura 5.B1.2 Microfotografías de los aductos de iones metálicos con el TN y del material híbrido correspondiente.

La Fig. 5.B1.2 muestra los aductos metálicos en el TN y el híbrido correspondiente. La magnificación de los aductos del TN pudo ser superior a los del híbrido, lo cual puede verse en la figura 5.A1.2. Sin embargo, en el aducto se logran mayores magnificaciones que en el material híbrido sin los iones.


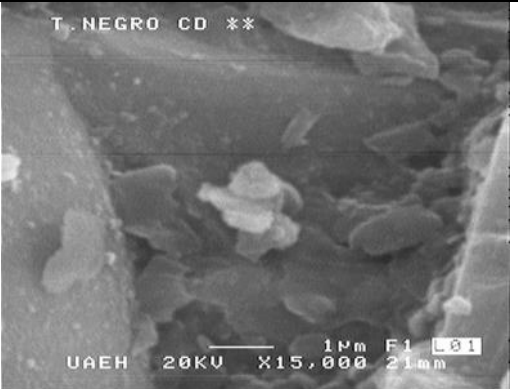

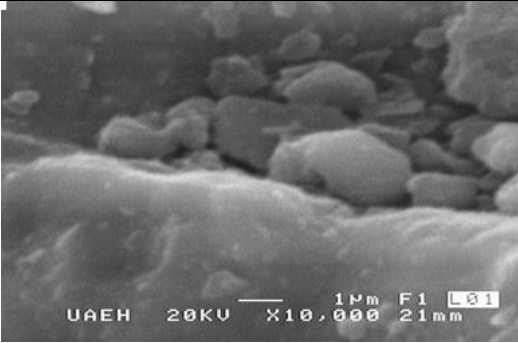

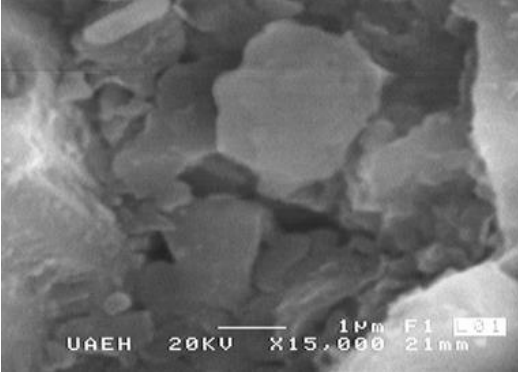
TR

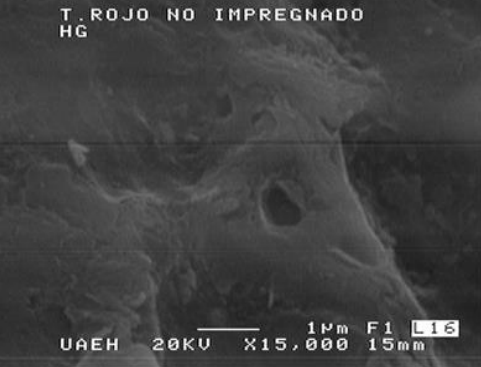
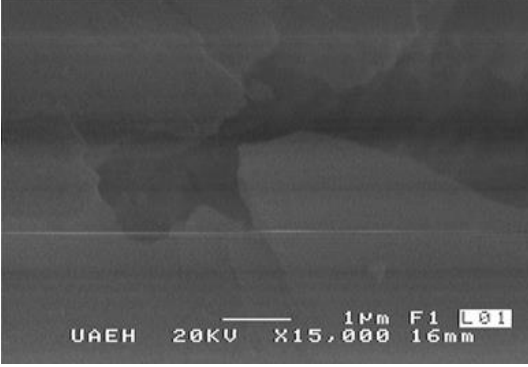
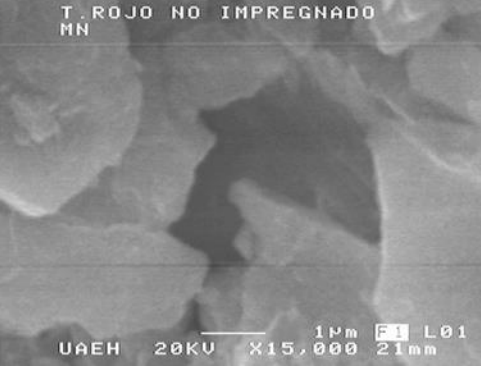
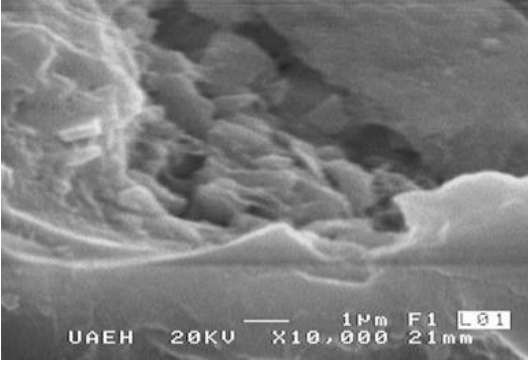
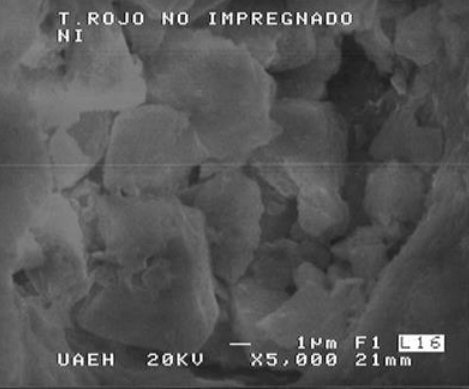
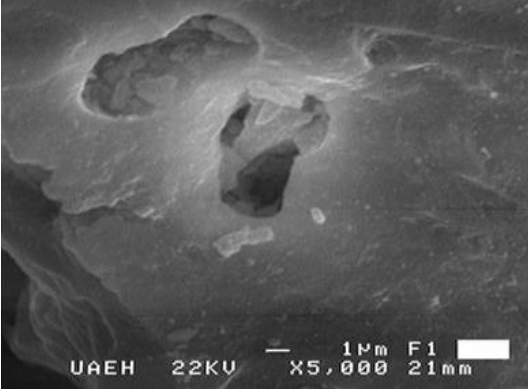

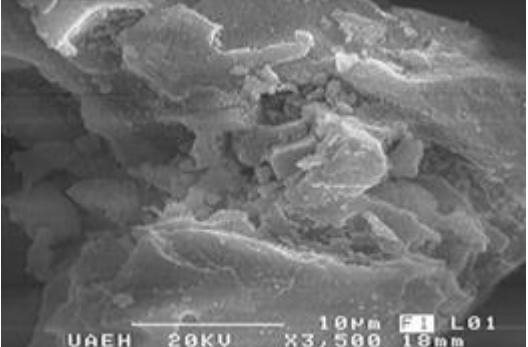
En la figura. 5.B1.3 se muestran las imágenes por MEB de algunos de los aductos metálicos formados. También se observa en ellos variaciones de la morfología superficial con respecto a las imágenes MEB de los minerales naturales, mostradas previamente en la Figura 5 A1.2.

En general los iones se encuentran en las cavidades profundas de ambos materiales. Esto es frecuente en casi todas las micrografías realizadas para los aductos de los seis materiales estudiados. En algunos casos se observa la deposición de la propia sal en forma de cristales piramidales de color negro brillante (caso del Ni). La posibilidad de magnificación debida a la presencia de los iones en los aductos fue mayor en el siguiente orden: Pb (II) > Cd(II).

Se observó que en los aductos, los cristales en donde se encuentra la DFT cambian su aspecto y tienen la forma de cúmulos redondos (caso del Mn). Los híbridos de los tezontles presentaron una considerable afinidad por las sales de Cu(II), Zn(II) y Hg(II), que se demostró su existencia en la superficie de casi todas las partículas de los respectivos

aductos. El Cu(II), por ser tan buen conductor, permitió grandes magnificaciones en muchos sitios.

Metal	Mineral TR	Híbrido del TR
Cd		
Co		
Cu		

<p>Hg</p>	<p>T. ROJO NO IMPREGNADO HG</p>  <p>1µm F1 L01 UAEH 20KV X15,000 15mm</p>	 <p>1µm F1 L01 UAEH 20KV X15,000 16mm</p>
<p>Mn</p>	<p>T. ROJO NO IMPREGNADO MN</p>  <p>1µm F1 L01 UAEH 20KV X15,000 21mm</p>	 <p>1µm F1 L01 UAEH 20KV X10,000 21mm</p>
<p>Ni</p>	<p>T. ROJO NO IMPREGNADO NI</p>  <p>1µm F1 L01 UAEH 20KV X5,000 21mm</p>	 <p>1µm F1 UAEH 22KV X5,000 21mm</p>
<p>Pb</p>	<p>T. ROJO NO IMPREGNADO PB</p>  <p>10µm F1 L01 UAEH 20KV X3,500 15mm</p>	 <p>10µm F1 L01 UAEH 20KV X3,500 18mm</p>

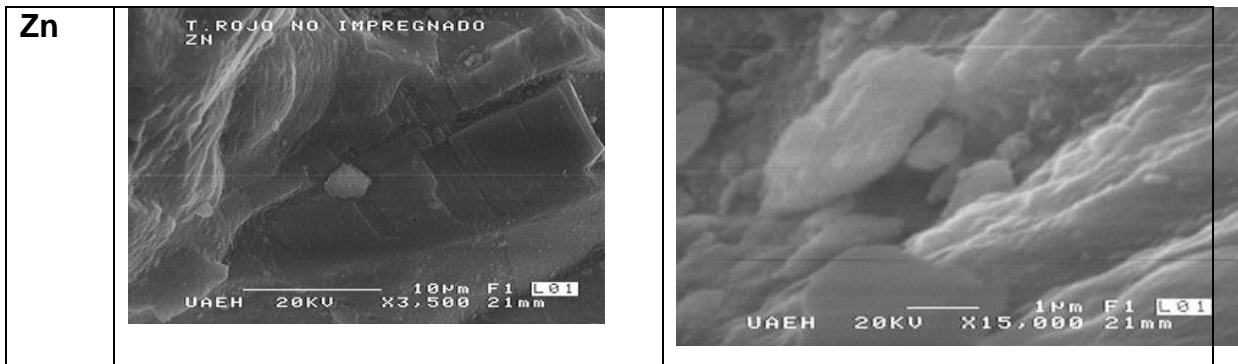


Fig. 5.B1.3. Microfotografías de los aductos de iones metálicos con el TR y del material híbrido correspondiente.

Los resultados de MEB están en concordancia con los resultados de los % de eficiencia de remoción mostrados en la tabla 5 A4.1. La mayor presencia de los iones **Cu, Cd, Pb y Hg** fue un hecho evidente en los dos tezontles y precisamente son los mismos iones para los que se encontraron mayores % E por estos materiales.

b) TP (VÍA HÚMEDA)

Los cambios en el tamaño de diámetro de las partículas se deben porque al estar en contacto los minerales con los iones en solución crece la partícula. No obstante, hubo sedimentación en muchos de los experimentos realizados, por lo que esto puede llevar a conclusiones aun no definitivas.

La sílica y la alúmina se emplean como referencias, cabe señalar que el tamaño promedio de dichas referencias varía de 37 a 74 µm. En la sección C3 se hace un comparativo de la distribución de TP de los dos tezontles y del Caolín a su único tamaño en todos los experimentos realizados: a) minerales naturales sin tratamiento con iones, b) tratamientos con todos los iones metálicos. El Hg no se estudio en las mezclas iónicas en altas concentraciones porque precipita.

5B.- CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS ADUCTOS

DIGESTIÓN ÁCIDA. (Ver título de la otra digestión y ponerlo similar)

De los resultados de digestión ácida se observa dispersión en los resultados de los aductos de texontles: las masas de los residuos (SiO_2) de los aductos y los valores obtenidos son mayores. Esto implica que en todos los casos, la masa de residuo no digerible contiene, no solo el SiO_2 correspondiente a la composición del mineral natural, sino además las sustancias provenientes de las sales metálicas que forman parte los aductos (óxidos y sales no descompuestas). Ver figuras 5 A3.4, 5 A3.5 y 5 A3.6).

En el caso del caolín, prácticamente no hay diferencias en las masas de los residuos si se comparan los resultados del aducto del híbrido con el del mineral natural. Los pesos del primero dan ligeramente inferiores como era de esperar, ya que en el peso inicial hay menos matriz sólida.

Ambos tezontles presentan mayor cantidad de residuos en los materiales impregnados, a pesar de esperarse una menor cantidad de matriz en la masa inicial debido a la presencia de DFT en el material. Esto implica que en el residuo final existen otras sustancias además del SiO_2 y esta sustancia fue absorbida en una mayor cantidad debido a la presencia de la DFT. Esta observación es especialmente notoria en el tezontle negro, que coincidentemente presenta un mayor % de impregnación. (Tabla 5 A2.2). Los resultados de esta determinación se pueden observar en la sección complementaria C4.

5B.2. ESTUDIO PRELIMINAR: DESORCIÓN DE IONES METÁLICOS

DESORCIÓN DE IONES METÁLICOS

La tabla 5.B2.1 muestra los % de desorción calculados para los aductos de los minerales y materiales híbridos, después de llegar al equilibrio con agitación con agua destilada (lavado). Los bajos valores obtenidos sugieren que la interacción de los iones con el material es muy fuerte y sería necesario un medio ácido para lograrla. Esto sugiere la posibilidad de que exista una quimisorción específica en el material, que no sea precisamente un intercambio iónico. Por ese motivo se realizó este experimento con tratamiento de ácido nítrico a ebullición. En este caso ocurrió la digestión del material y no

se utilizaron condiciones para la manifestación del intercambio iónico. Estos datos fueron utilizados para obtener la composición química de los materiales y sus aductos. Los resultados de esta determinación se pueden observar en la sección complementaria C3.

Tabla 5. B2.1 % de Desorción de los iones metálicos mediante agitación en agua destilada. **A:** No Impregnado. **B:** Impregnado.

METAL	MATERIAL					
	CAOLÍN		TEZONTLE Negro		TEZONTLE Rojo	
	A	B	A	B	A	B
% DESORCION						
Cd (II)	0.31	0.09	0.35	0.56	0.54	0.77
Co (II)	0.14	0.16	0.48	0.32	0.73	0.52
Cu (II)	0.20	0.43	0.28	0.15	0.46	0.10
Hg (II)	5.16	1.76	1.07	2.74	1.08	0.91
Mn(II)	1.02	0.41	1.00	0.74	1.42	1.80
Ni (II)	0.48	0.28	0.08	0.30	0.16	0.13
Pb (II)	0.71	0.75	0.89	0.89	1.00	1.06
Zn (II)	1.52	0.75	0.62	0.12	0.36	0.11

Con los estudios preliminares realizados para la remoción y desorción de los tres minerales y los tres materiales híbridos, se concluye que la participación de la DFT no es significativa en los % de eficiencia al comparar los datos de los minerales en su estado natural con los híbridos, con la posible excepción del Hg(II). Por otra parte, se valoró el hecho de que cualquier otro proceso encarecería el material y no es necesario. Por ello se decidió continuar el trabajo con los tres minerales naturales.

5B.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN Y TP EN EL % DE EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE LOS IONES POR LOS MINERALES NATURALES.

Para llevar a cabo este estudio se realizó previamente el análisis del tamaño de partícula de los sólidos naturales por medio de tamizado y por vía húmeda (Sección 5 A).

Para realizar el estudio del efecto de la variación del TP solo se puede trabajar con los tezontles ya que el caolín tiene un solo TP de 34 μm y esta variable no puede ser analizada.

La influencia en el % de eficiencia con los iones probados de manera individual y cuando están todos mezclados se observa en la figura 5.B3.1 (HOJAS GRANDES) que ambos tezontles presentan altos % de eficiencias en general, en los cuatro TP y en las concentraciones intermedias (10^{-2} y 10^{-4} mol/L) para los iones Cd(II), Pb(II), Zn(II). Esto se observa tanto de forma individual como cuando están todos juntos. Sin embargo, es notorio el comportamiento para Mn(II) y Ni(II), los cuales muestran bajos % de eficiencias en todos los TP y concentraciones.

Como valoración general, se puede proponer que el mejor TP es el mayor (297 - 149 μm) dado que no es tan fino y se puede emplear con seguridad en el diseño de tecnologías de remediación de aguas. Esto se puede apreciar en la figura 6.B3.1 y con mayor información en los resultados mostrados en la sección C, de la parte complementaria.

El fenómeno químico que se presenta es complejo e inespecífico dado que no se observa una marcada selectividad ante ningún ion y deberá ser objeto de estudios posteriores la explicación de este fenómeno, donde se deben de explicar estas interacciones.

b) DISEÑO EXPERIMENTAL PARA CONOCER LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS IONES Y EL TP EN EL % DE REMOCIÓN DE LOS ANALITOS.

Con los resultados de los ensayos del % de eficiencia y las condiciones utilizadas, se calcularon los parámetros de un diseño factorial 2^2 para cada ion por separado. Para crear la matriz del diseño se utilizaron las funciones independientes TP de 297 y 149 μm , y de concentraciones del ion 10^{-2} y 10^{-4} mol L⁻¹.

Este estudio se realizó solamente al TN ya que el comportamiento y estructura de ambos tezontles es muy similar. Utilizando el software JMP IN 4, se calculó el polinomio para cada matriz, utilizando como función respuesta el % eficiencia de remoción. En la tabla 5.B3.2 se muestran los coeficientes obtenidos para cada ion, en donde aparecen los coeficientes de influencia sobre las variables Concentración α y TP β y el coeficiente de interacción de ambas, γ .

Tabla 5B3.2 Valores de los parámetros del diseño 2^2 para estimar la Influencia de la concentración y TP sobre el % de eficiencia de remoción.

Ion	α	β	γ
Cd	-434	16	17
Co	28	23	31
Cu	23	-34	-34
Mn	220	-195	970
Ni	-1945	3078	3104
Pb	-33	-34	-33
Zn	-55	-105	-106
Hg	1200	-316	325

Donde: α = Concentración β = TP γ = Interacción Concentración / TP

En la tabla 5B3.2 se observan valores absolutos de α , β , γ menores y no significativos para Co(II), Cu(II) Pb(II) y Zn(II). Esto coincide con el hecho de que fueron los iones que presentaron mayores % de eficiencia en todos los experimentos. Es por ello que la influencia es poco significativa.

Para Cd(II), Ni(II) y Hg(II) los valores absolutos son altos, sobre todo en lo que respecta a la influencia de la concentración. El Hg(II) es el único que la adsorción es favorecida sólo a altas concentraciones. Es muy probable que esto sea debido a su gran tamaño y por tanto se encuentra desventaja en su acceso a la interacción presente.

En el caso del TP los valores absolutos mayores se obtienen para Ni(II) y en menor medida para el Hg(II). En general, la influencia del TP debería de ser negativa en todos los casos como era de esperarse y sin embargo, el Ni(II) presenta un valor grande y positivo. También se observan influencias pequeñas para Mn(II), Hg(II) y Ni(II).

Por tanto, el % de remoción de Hg(II) se mejora con TP bajos y concentraciones altas. Estas condiciones no son útiles para los procesos de tecnologías ambientales y a concentraciones altas, las sales de Hg(II) precipitan. Si bien puede ser un fenómeno interesante a estudiar y que pudiera dar luz sobre el mecanismo de interacción presente en los tezontles, no es práctico.

Los valores calculados para la interacción TP y Concentración (γ) son altos y significativos solamente para Mn(II), Ni(II) y Hg(II). Estos son los casos con más bajos valores de % eficiencia y mayores anomalías observadas. Este fenómeno deberá ser objeto de estudios más profundos para encontrar la explicación.

Los valores de los parámetros obtenidos para Ni(II) son muy altos, a diferencia de todos los demás. Esto, aunado a que el % de eficiencia es bajo, sugiere que existe un mecanismo de interacción muy diferente y fuerte para este ion cuya adsorción se favorece a bajas concentraciones y grandes TP. Esto podría deberse a la característica magnética del ion metálico, que puede interactuar con los óxidos de hierro que están presentes en los tezontles. Este resultado no tiene ninguna aplicación ambiental, por el contrario. Pero podría ser de interés a la ciencia básica.

5B.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

El fenómeno de adsorción se analizó por medio del modelo de isotermas de Langmuir:

$$q_e = \frac{Q_a^0 K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Ec. (5.1)}$$

Este estudio se llevó a cabo con los tres minerales naturales y los tres materiales híbridos, para cada ion. En los dos tezontles se utilizó el TP de 297 μm . Algunos ejemplos de las curvas obtenidas se muestran en la figura **5B.4.1**

Una valoración preliminar de las curvas genera los siguientes resultados:

- No se observan las mismas formas y comportamientos en las curvas (q vs C_e) para todos los iones y minerales. Esto implica que los mecanismos de adsorción no es el mismo en todos los casos. Las formas de las curvas están relacionadas con el tamaño de poro (TP) y los fenómenos químicos y físicos que dan lugar a la interacción con la superficie. Esa interacción no tiene que ser igual en todos los casos y requiere de un trabajo más detallado.
- Las curvas obtenidas en su mayoría corresponden a aquellos materiales mesoporosos, lo cual está de acuerdo con el resultado de tamaño de poro obtenido para el TN y TR.
- Se obtienen rectas en algunos materiales para los iones Co, Ni, Pb y Hg. Cuando la ecuación de Langmuir tiene una forma lineal, esta es válida a bajas concentraciones y se reporta que en el mecanismo de interacción con el sólido hay infinitos sitios en la superficie, sin que existan interferencias, ni influencias del pH en la adsorción.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Ec. (5.2)}$$

y la ecuación 5.2 se simplifica ya que $K C_e \ll 1$ quedando $q_e = \frac{Q_a^0 K C_e}{1}$

-
-
- El material impregnado con DFT no mejora la sorción de iones, por el contrario, lo cual está de acuerdo con las valoraciones previamente expuestas. El diseño del material no dio buenos resultados y disminuye la interacción con la superficie.
 - Lo anterior no se obtiene con el ion Hg(II) donde la DFT favorece la adsorción. Los estudios para el Hg(II) solo se pudieron realizar a concentraciones muy diluidas, debido a la precipitación de HgO en las condiciones de pH utilizadas y cercanas a la neutralidad, que son las condiciones más similares a los sistemas ambientales reales. Debido a que sólo se tienen pocos pares de datos de este ion, no es posible llegar a conclusiones definitivas por eso, en algunos casos no se tiene resultados.
 - Se observó un comportamiento anómalo en el ion Mn(II). Se obtuvieron valores para q muy grandes y negativas por lo que el modelo de Langmuir no describe la interacción con la superficie o la reacción no se ve favorecida. Los valores de Q, resultaron negativos debido posiblemente a la presencia del metal en la composición química del TN. Esto explica la alta concentración de Mn presente en el equilibrio y también explica los bajos % de eficiencia logrados.
 - El ion Ni(II) también presentó comportamientos anómalos y esto puede ser atribuido a las características magnéticas de mismo. Esto se ha analizado anteriormente. En el caso del caolín no se presentan estas situaciones anómalas para el Ni(II).

Mediante la forma lineal de la ecuación (4.9), en la tabla 5B.4.1 se reportan los parámetros de Capacidad Máxima de Adsorción (Q_a^0) y la Constante de Adsorción (K) según el modelo de monocapa. La tabla 5.B4.1. muestra los parámetros obtenidos a partir de los cálculos lineales para el tamaño de partícula 297 μm de los tezontles y de 34 μm del caolín. Los valores de los parámetros de Langmuir calculados para estos TP se reportan por primera vez para estos minerales.

Se observan las anomalías en donde el valor del coeficiente de correlación (R) es muy bajo lo cual significa que los comportamientos no se ajustan al modelo de monocapa propuesto por Langmuir y la ecuación no describe el fenómeno existente.

Tabla 5B4.1. Parámetros de Langmuir: Q y K

METAL	MINERAL		Q	K	R
Cd	TN	No impregnado	2000	1.6667	1
		Impregnado	5000	0.0952	0.9971
	TR	No impregnado	625	0.6154	0.9988
		Impregnado	370.37	2.700	1
	C	No impregnado	1111.11	0.1731	0.9920
		Impregnado	588.23	0.5484	0.9980
Co	TN	No impregnado	Kd=19.88		0.9979
		Impregnado	Kd=38.73		0.9999
	TR	No impregnado	NAM		
		Impregnado			
	C	No impregnado	232	0.3116	0.9996
		Impregnado	416	0.4138	0.9991
Cu	TN	No impregnado	225	0.6061	0.9995
		Impregnado	NE		
	TR	No impregnado	151	16.5	1
		Impregnado	288	0.0347	1
	C	No impregnado	NAM		
		Impregnado			
Mn	TN	No impregnado	NAM		
		Impregnado			
	TR	No	NAM		

		impregnado			
		Impregnado			
	C	No impregnado	NAM		
		Impregnado			
Ni	TN	No impregnado	Kd=46.77		0.9999
		Impregnado	Kd=45.65		0.9997
	TR	No impregnado	Kd=11.94		0.9996
		Impregnado	NAM		
	C	No impregnado	1250	0.1818	0.9840
		Impregnado	588	0.3617	1
Pb	TN	No impregnado			
		Impregnado	NAM		
	TR	No impregnado	384	26	0.9939
		Impregnado	5000	0.0333	0.9757
	C	No impregnado	Kd=20526.9		0.9999
		Impregnado	Kd=4026.49		0.9989
Zn	TN	No impregnado			
		Impregnado	NAM		
	TR	No impregnado	NAM		
		Impregnado			
	C	No impregnado			
		Impregnado	NAM		
HG	TN	No	Kd=580		0.9996

		impregnado		
		Impregnado	Kd=360	0.9999
	TR	No impregnado	NAM	
		Impregnado	1111	0.1731
	C	No impregnado		
		Impregnado	NE	

NE:No evaluado

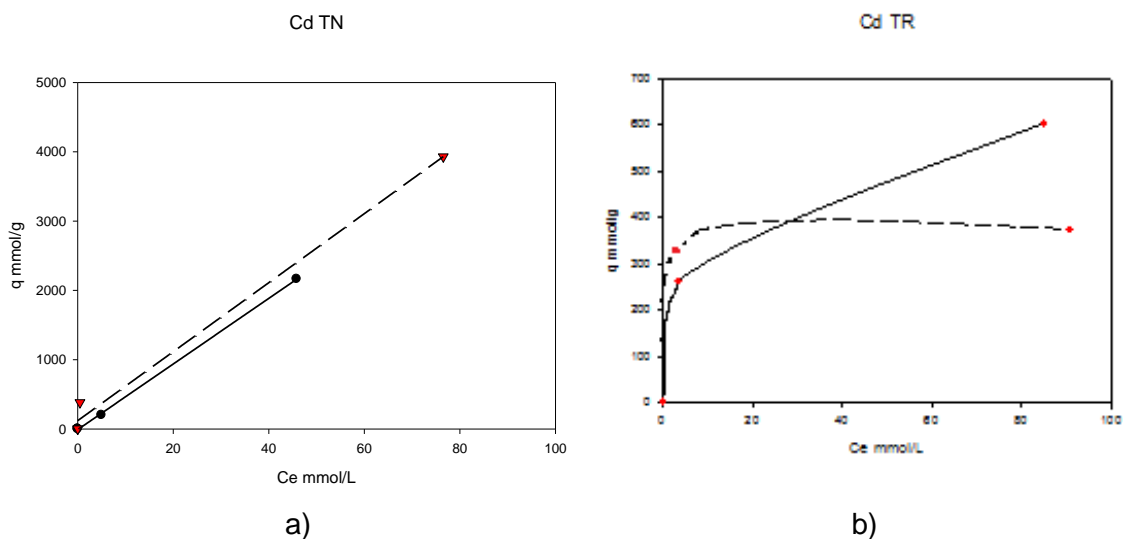
Kd: Constante de la Ecuación de Langmuir Lineal,

NAM:No se ajusta al método de Langmuir

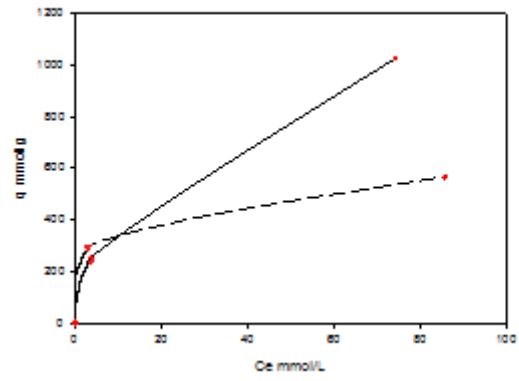
Para los iones Pb(II), Co(II), Ni(II) y Zn(II) en TN se obtuvieron rectas que pasan por el origen. Se reporta el valor de K_p . Los parámetros no se calcularon en aquellos experimentos en los que había sólo dos pares de valores, como en el Hg(II); o bien, porque no se ajustaban al modelo por la forma de la curva y el bajo valor de R. Por ejemplo, el Mn(II) en todos los casos y para el Zn(II) sólo en Caolín, el valor de q_e disminuye al aumentar la C_e , con lo cual no se concluye que la adsorción no está favorecida en la superficie del material. Estos resultados están de acuerdo con el bajo valor de %E encontrado para estos iones. Por ello se plantea que la forma de interacción con la superficie del material debe ser diferente y no se forma una monocapa.

Sin embargo, para el Cd(II), Cu(II) y Pb(II) en TR se encuentra que se ajusta y se comporta como el modelo de Langmuir, por lo que se cumple en todos los casos y se reportan los coeficientes Q y K con muy altos valores de R.

ISOTERMAS DE LANGMIUR Calculadas a 24 -25°C.

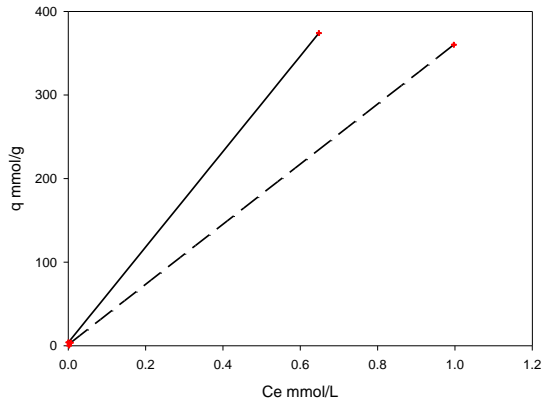


Cd C



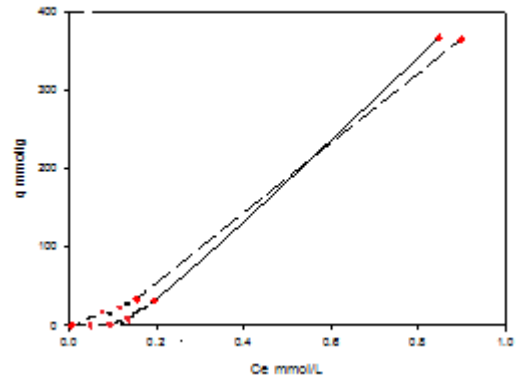
c)

Hg TN



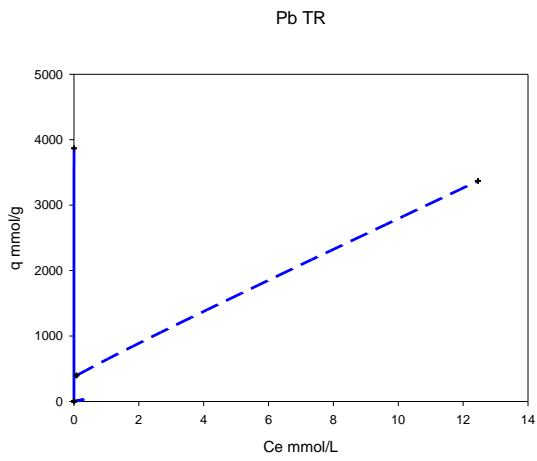
d)

Hg TR

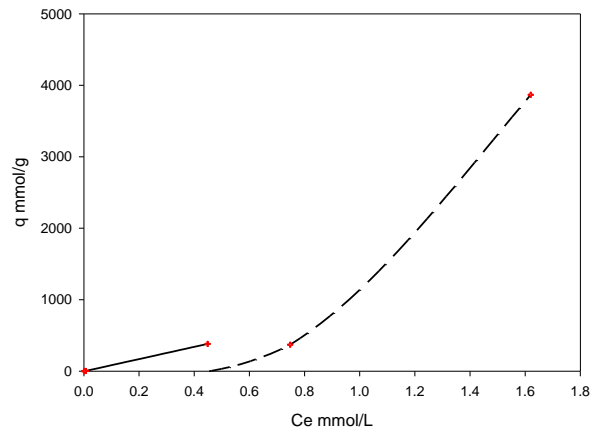


e)

Pb TN



f)



g)

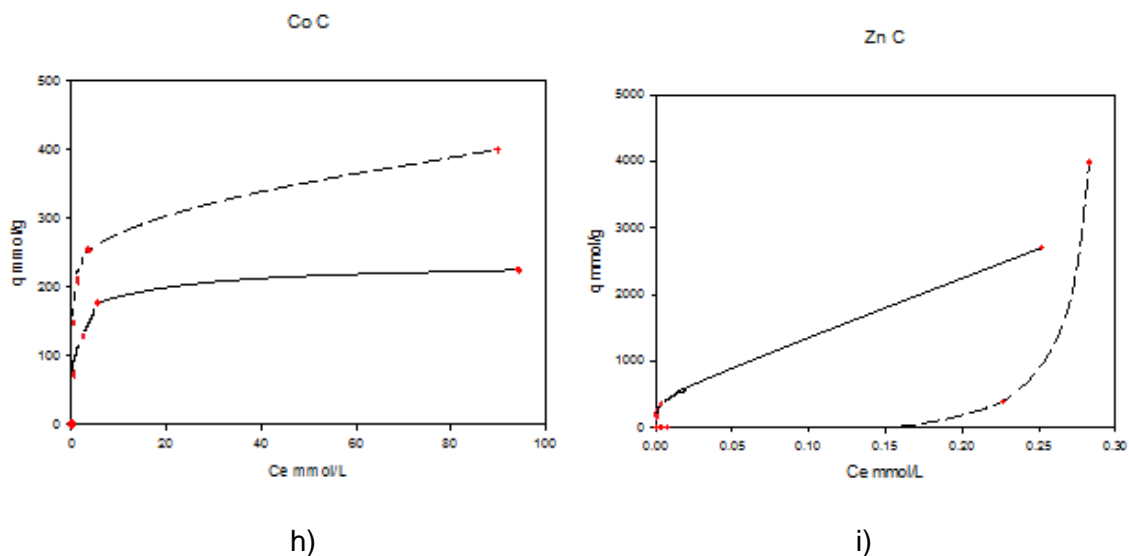


Figura 5B4.1. Isothermas de adsorción de los tres minerales. Minerales: Línea Sólida. Híbridos: Línea Discontinua.

en la mayoría de los casos los la presencia de la DFT disminuyó la capacidad de adsorción, como ya se había demostrado en los estudios de % de eficiencia: En la figura 5B4.1 se aprecia la adsorción de Cd en los tres minerales: a), b), y c) que cumplen en los tres casos el modelo Langmuir.

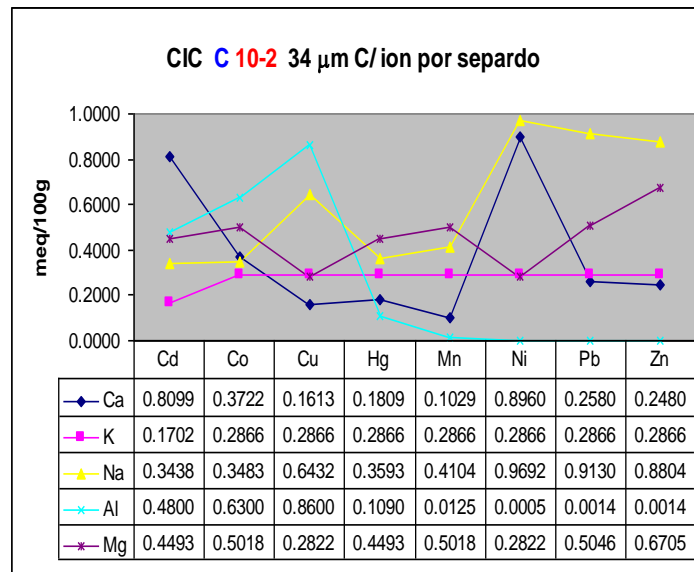
5B.5 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO CON RESPECTO A LOS CADA CATION METÁLICO ADSORBIDO (CIC_M)

El estudio de la CIC_M de los iones intercambiables K(I), Na(I),Ca(II), Mn(II) y Al(III).se realizó con la finalidad de observar e interpretar el fenómeno de adsorción. Si los iones metálicos analizados son intercambiados por cationes de la estructura química del mineral; entonces se presenta un fenómeno de quimisorción del tipo intercambio cationico.

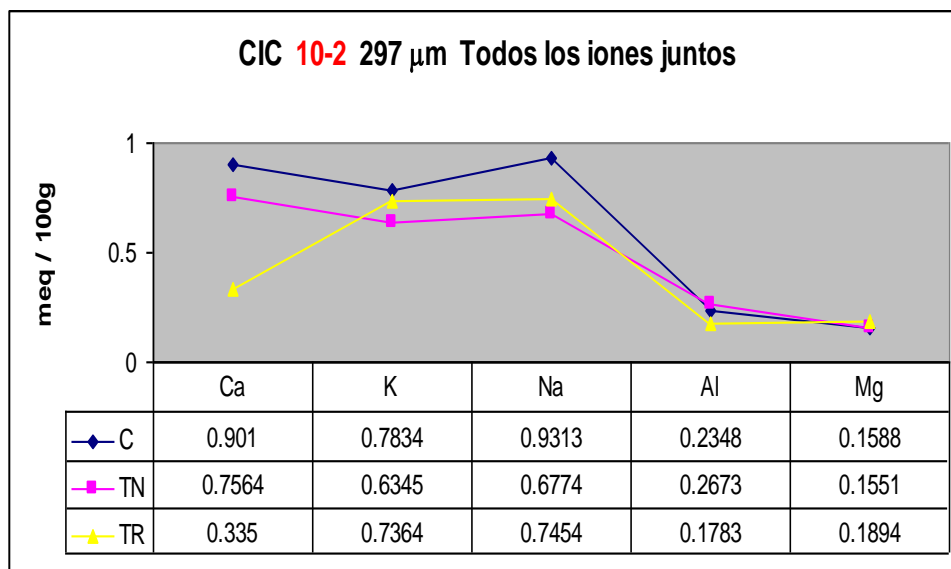
La figura 5.B5.1,a) muestra a manera de ejemplo, la CIC para el C en las diferentes concentraciones de cada analito. Es notorio que el Ca(II) es intercambiado por Mn(II). Ademas, Al(III) y Na (II) se intercambian por el Cu(II). Y para que el Ni (II) sea adsorbido se intercambia con Na (II) y Ca (II).

Sin embargo, el comportamiento es diferente en los casos en que todos los iones metálicos están juntos.

En general, el catión Na(I) es el que más intercambia en los tres minerales. En general, el Na(II) y Al(III) son los más intercambiados por los tezontles y llama la atención que el K(I) es muy poco intercambiable en los tres minerales. Más resultados se observan en la sección de complementos C5.



a)



b)

Figura 5B5.1. CIC de los iones intercambiables. a) C iones por separado, b) C todos los iones juntos.

Para estimar la Capacidad de Intercambio Catiónico respecto al Metal que se adsorbe (CIC_M) se suman los mmol (+) o sea, los equivalentes de cada catión que proviene del sólido. Los iones H(I) , Fe(III) y Mn(II) no fueron determinados y por ende, el valor real de CIC_M deberá ser ligeramente mayor. No obstante, los resultados dan una idea bastante cercana a lo que en realidad el mineral puede intercambiar.

Se determinó la CIC_M , para cada ion considerando lo siguiente: El número total de equivalentes reales de iones intercambiados con el ion M^{2+} esta dado por $\#eqMAIO$ expresado en la ecuación 5.3.

$$\#eqMAIO = \Sigma(\#eqK^+ + \#eqNa^+ * \#eqCa^{2+} + \#eqMg^{2+} * \#eqAl^{3+} + \#eqH^+ + \#eqZ^{n+}) \quad \text{Ec. (5.3)}$$

Donde:

$\#eqMAIO$ es el número de equivalentes totales de ion metálico adsorbido por el material mediante el mecanismo de intercambio iónico.

$\#eqZ^{n+}$ es el número de equivalentes de otros iones no considerados y que están presentes.

EL valor real $\#eqMAIO$ es total y no se pudo determinar exactamente. Falta $\#eqH$ y $\#eq$ de otros iones. Pero se tiene la suma de los $\#eq$ de cada ion que pasó a la disolución por la adsorción del ion metálico analizado. Se aplica la siguiente ecuación para obtener ese valor a las unidades que pueden ser comparadas.

$$CIC_M = \frac{\#eqK^* + \#eqNa^* * \#eqCa^{2*} + \#eqMg^{2*} * \#eqAl^{3*}}{m} * 100 \quad \text{Ec. 5.4}$$

Donde:

CIC_M es la Capacidad de Intercambio Catiónico experimental del mineral ante el ion adsorbido M^{2+} y está expresada en mmol de equivalentes o mmol (+) por 100 g del sólido.

m = masa de sólido expresada en gramos.

$$(\#meqK^+ + \#meqNa^+ * \#meqCa^{2+} + \#meqMg^{2+} * \#meqAl^{3+} + \#meqH^+ + \#meqZ^{n+})$$

corresponden al número de mmol (+) o # de equivalentes de los iones K(I), Na(I), Ca(II), Mg(II), Al(III) y de otros iones metálicos (Z) emitidos por el material a la disolución en equilibrio. Se expresan en meq o mmol (+). Ver tabla 5.B5.1.

Tabla 5.B5.1. Balance de equivalentes de los iones intercambiables en los minerales TN y TR a TP de 297 μm y C a 34 μm

TN			
METAL	CIC_M	#eqMAT	X
	meq/100g		
Cd	2.2532	40320.6871	40319.5001
Co	2.2333	26834.7882	26832.5522
Cu	1.3851	70490.3061	70488.0580
Hg	1.3142	74821.9213	74819.5613
Mn	2.4345	58681.2984	58679.7895
Ni	1.9636	43485.0073	43483.5276
Pb	2.0869	76419.3441	76418.7258
Zn	2.1389	34961.6754	34960.5795

TR			
METAL	CIC_M	E totales	X
	meq/100g		
Cd	2.2532	52871.3756	52870.0055
Co	2.1389	31898.8016	31896.5174
Cu	2.2333	78244.9149	78242.4065
Hg	2.0869	0	0
Mn	1.3851	33280.0423	33278.7913
Ni	1.3142	4450.92542	4449.4999
Pb	2.4345	72426.6997	72425.8304
Zn	1.9636	2461.93911	2460.3909

C			
METAL	CIC_M	E totales	X
meq/100g			
Cd	2.2532	50914.6335	50912.3803
Co	2.1389	35523.2897	35521.1509
Cu	2.2333	79832.6041	79830.3708
Hg	1.3851	0	
Mn	1.3142	5539.12782	5537.8136
Ni	2.4345	80263.2974	80260.8629
Pb	1.9636	79844.5245	79842.5609
Zn	2.0869	80121.5105	80119.4236

CIC_M: Capacidad de intercambio catiónico según el ión adsorbido.

E: Adsorción por otros fenómenos

X: E-CIC_M

La tabla 5.B5.1 muestra en la primera columna la suma de mmol (+) o #meq calculados mediante las concentraciones en el equilibrio de cada ion desorbido por el sólido por la acción del intercambio con el ion analizado. Todos estos iones se midieron en la solución remanente de los experimentos del % de eficiencia. Esta suma corresponde a la capacidad de intercambio catiónico con iones metálicos del mineral CIC_M. Para este cálculo no se incluyó el término correspondiente al intercambio con el H⁺ ya que ésta concentración no fue determinada y por tanto, CIC_M no corresponde a #eqMAIO.

Los bajos valores de la CIC_M, calculados señalan que el fenómeno de intercambio catiónico en los tres minerales no es el mecanismo que explica la alta eficiencia de adsorción, por lo que se calcula teóricamente la capacidad total.

La segunda columna corresponde a los mmol (+) de equivalentes totales del ion metálico adsorbido en el sólido, independientemente del mecanismo mediante el cual entro a formar parte de la superficie o del volumen total del material. A este valor se le llamó #eqMAT o "Numero de equivalentes del metal adsorbido total". Este valor se calculó mediante los datos de q_e Ec. 4.10

Haciendo el balance de los equivalentes, se tiene:

$$\#eqMAT = (\#eqMAdeCIC + \#eqMAquimisorción + \#eqMAfisisorción) \quad \text{Ec. (5.5)}$$

Y por tanto, la diferencia entre los valores de ambas columnas "X" corresponde a los equivalentes adsorbidos por otros mecanismos que no son el intercambio iónico. Estos valores se muestran en la última columna de la tabla.

Los resultados anteriores demuestran que, a pesar de presentar tan baja capacidad de intercambio catiónico, estos minerales pueden ser buenos materiales con grandes capacidades de sorción de iones metálicos. Existen pocos trabajos publicados dedicados al estudio de minerales de bajo costo, originarios de regiones y localidades en donde existen graves problemas de contaminación. Estos materiales se encuentran a mano y se desconocen sus posibilidades. Este trabajo abre una nueva opción.

6. CONCLUSIONES

1. Por primera vez se realiza un estudio detallado de la conveniencia de emplear como adsorbente de iones metálicos a los TN, TR y Caolín, para los cuales no existen referencias contundentes sobre esto.
2. Los tezontles presentan los mayores % de eficiencia para los iones metálicos $Pb > Zn > Cu > Cd$, cercanos al 99%. A pesar de poseer tan baja superficie específica muestran altas eficiencias de remoción.
3. Las altas eficiencias de remoción se presentan tanto los estudios de adsorción para cada ion individual como en los que están todos juntos, lo cual sugiere que no existe competitividad en los sitios activos en la estructura de los minerales.
4. No se observa una influencia significativa entre el TP y Concentración para la adsorción de los iones, excepto para el Hg(II) cuya adsorción se ve mejorada con el incremento en la concentración y la disminución de TP.
5. Se demuestra que es posible modificar con estabilidad la superficie de los minerales estudiados por medio de un método sencillo. Las imágenes de MEB/EDX corroboran la impregnación.
6. No se encontraron grandes diferencias en los % eficiencia de remoción entre los minerales naturales y los impregnados y por ello no se recomienda su utilización para los iones estudiados Con excepción de Hg (II).
7. La baja capacidad de CIC de los tezontles no explica su alta eficiencia de remoción. Esto sugiere la presencia de otros fenómenos de adsorción que deberán ser estudiados.
8. Se obtuvieron las curvas de isoterma de Langmuir para todos los iones estudiados al TP 297 μm y se reportan los valores de capacidad máxima (Q) y las constantes de adsorción (q y Ce) y se reportan por primera vez para estos minerales. Los valores mayores se observan para el Hg(II) a bajas concentraciones.
9. Las isotermas obtenidas para el Cd(II) en los tres minerales reflejan que el fenómeno existente es el que más se ajusta al modelo de monocapa. Lo mismo sucede con el Pb(II) pero solo en el tezontle rojo.
10. El modelo de Langmuir no cumple las isotermas de adsorción para Mn(II) en ambos tezontles debido a la presencia de este ion en su estructura como componente secundario. El ion provoca interacciones superficiales diferentes al modelo de monocapa.

11. Los minerales estudiados no desorben los iones adsorbidos.

7. RECOMENDACIONES.

1. Estudiar la selectividad de los minerales ante pares de iones.
2. Estudiar mecanismos de adsorción que ocurren en las superficies de estos minerales que expliquen los altos porcentajes de eficiencias obtenidos.
3. Probar con los mismos datos obtenidos otros modelos de isothermas el fenómeno de adsorción.
4. Estudiar el tamaño y distribución de poro de los minerales a los diferentes tamaños de partículas.
5. Repetir los estudios en los demás TP
6. Realizar el estudio de adsorción en condiciones de flujo mediante columnas.
7. Estudiar la desorción de los aductos de los minerales con los iones metálicos con acción de disoluciones diluidas en medio ácidos.

8. BIBLIOGRAFÍA

- 1 L. Pérez, Y. Martínez, O. Arias, O. Fonseca, E. Otazo, O. Estévez, Y. Fajardo, J. Alonso y J. Casabó. 1998. Electrodo selectivo a iones plomo basado en un portador móvil neutro. *Afinidad*, LV(474), 130-132.
- 2 L. Pérez-Marín, G. Ortiz-Macedo, P. Ávila-Pérez, E. Otazo-Sánchez, H. López-Valdivia, J. Alonso Chamarro, O. Estévez-Hernández. 1999. Electrodo de membrana líquida sensible a iones cadmio (II), usando como ionóforo la 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea. *Afinidad*, LVI (484), 397-401.
- 3 L. Pérez-Marín, G. Macedo-Miranda, P. Ávila-Pérez, E. Otazo-Sánchez, H. López-Valdivia J. Alonso, O. Estévez-Hernández. 1999. Estudio de la 1-furoil-3-(2-hidroxietil)tiourea como ionóforo para plomo (II) en electrodos de membrana líquida de portador neutro. *Afinidad*. LVI(483), 295-298.
- 4 E. Otazo-Sánchez, O. Estévez-Hernández, L. Pérez-Marín, J. Alonso-Chamarro S. Rojas Lima. 2001. Aroylthioureas: new organic ionophores for heavy-metal ion selective electrodes. *J. Royal Soc. Chem. Perkin Trans.* 2(11), 2211-2218.
- 5 L. Pérez-Marín, E. Otazo-Sánchez, G. Macedo-Miranda, P. Ávila-Pérez, J. Alonso Chamarro. H. López Valdivia. 2000. Mercury (II) ion – selective electrode, Study of 1-3 diphenylthiourea as ionophore. *The Analyst.*, 125(10), 1787–1790.
- 6 O. Arias de Fuentes, C. Domínguez, A. Lastres, L. Pérez-Marín, E. Otazo-Sánchez. 2001. Selective Chemfet Based on a New Synthetic Ionophore. *Afinidad*: 58(495), 363- 366
- 7 L. Pérez –Marín, H. López–Valdivia, P. Ávila- Pérez, E. Otazo-Sánchez, G. Macedo Miranda, O. Gutiérrez-Lozano, J. Alonso Chamarro, J. De la Torres-Orozco and L. Carapia-Morales. 2001. Response mechanism of a neutral carrier Hg(II) polymeric membrane ion-selective electrode. SEM and EDAX study, *The Analyst*, 126(5), 501 – 505.
- 8 L. Pérez-Marín, O. Gutiérrez-Lozano, E. Otazo-Sánchez, H. López-Valdivia, P. Ávila Pérez, O. Arias. 2002. The 1-furoyl-3-ciclohexylthiourea as ionophore. Mercury (II) ion-selective electrode. Twice Nernstian response. *Afinidad* 59(501), 581-585.
- 9 K. H. König, M. Schuster, B. Steinbrech, G. Schneeweiss, R. Schlodder. Benzoylthioureas: 1985. Reagents for selective extraction to separate and enrich Platinum – group metals. *Fresenius´ Z. Anal. Chem.*, 25, 457-460,

-
- 10 P. Vest, M. Schuster and K. -H. König. 1989. Solventextraktion von Platinmetallen mit N-mono- und N,N-di-substituierten Benzoylthioharnstoffen. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 335, 759.
 - 11 K. R. Koch. 2001. New chemistry with old ligands: N-alkyl- and N,N-dialkyl-N'-acyl(aryl)thioureas in coordination, analytical and process chemistry of the platinum group metals. *Coordination Chemistry Reviews*. 216-217, 473-488.
 - 12 A.N. Turanov, V.K. Karandashev, A.N. Proshin. 2006. Extraction Properties of Hexamethylene-1,6-bis[(N-benzoyl)thiourea] in Hydrochloric Acid Solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 51(12), 1968–1972.
 - 13 L. Rodríguez, 1995. Estudio de la sorción de paladio, platino y oro en sílica gel modificada con benzoiil y furoiltioureas. Tesis de doctorado. UH, Cuba.
 - 14 J. Asencio-Gutiérrez, L. Pérez-Marín, E. Otazo-Sánchez, M. Castro, D. Contreras – Pulido, G. Cisneros. 2000. Molecular and Quantum Mechanics Calculations for the 1-Furoyl-3-Phenylthiourea as a Pb²⁺ Sensor. *Afinidad*. LVII(56), 180-184.
 - 15 L. Pérez-Marín, M. Castro, E. Otazo-Sánchez, G. Cisneros. 2000. Density functional study of molecular recognition and reactivity of thiourea derivatives used in sensors for heavy metal polluting cations. *International Journal of Quantum Chemistry*. 80, 609-622.
 - 16 M. Castro, J. Cruz, E. Otazo-Sánchez, L. Perez-Marín. 2003. Theoretical Study of the Hg²⁺ Recognition by 1,3-Diphenyl-Thiourea. *J. Phys. Chem. A.*, 107 (42) 9000-9007.
 - 17 A. R. Lazo Fraga, A Collins, G. Forte, A. Rescifina, F. Punzo. 2009. Structures and properties in different media of N,N-(diethylcarbamothioyl)furan-2-carboxamide: A ionophore for sensor membranes. *Journal of Molecular Structure* Volume 929(1-3), 174-181.
 - 18 O. Estévez Hernández. 1998. Síntesis y caracterización de ionóforos para electrodos selectivos de iones. Tesis de maestría. U. H.; Cuba.
 - 19 C. Zenén Vizzuett Márquez, 2001. Estudio de los complejos de furoiltioureas con metales pesados. Tesis de Licenciatura. CIQ. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México.
 - 20 O. Estévez-Hernández, E. Otazo-Sánchez, J. L. Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, I. Naranjo-Rodríguez and E. Reguera. 2005. Novel CdCl₂ and HgCl₂ complexes with 3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas. IR and Raman spectra.

SPECTROCHIMICA ACTA. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 72, 961-971.

- 21 C. Vizzuett, E. Otazo, C. Galán, V. Salazar, S. Rojas, L. Pérez, J. Villagómez, A. Cerón. 2001. Estudio y caracterización de los complejos Ni (II) con Furoiltiureas. Proceedings de las Memorias del VIII Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica. Guanajuato.
- 22 G. Zuo, M. Muhammed. 1990. Extraction of Gold and Silver by Thiourea-Based Reagents. *Separ Sci. Technol* 25(13-15), 1785-1802.
- 23 G. Zuo, M. Muhammed. 1995. Extraction of mercury(II) by thiourea-based reagents. *Solv. Extr Ion Exch* 13(5), 855-878.
- 24 G. Zuo, M. Muhammed. 1995. Thiourea-based coordinating polymers: synthesis and binding to noble metals. *Reactive Polymers*. 24(3), 165-181.
- 25 Metcalf & Eddy. 2003. *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. 4th Ed. Mc Graw Hill. NY.
- 26 R. Gundogan; B. Acemioglu, M. Alma. 2004. Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat. *J. Colloid Interface Sci.*, 269(2), 303-309.
- 27 Volesky, B. 2001. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next Century. *Hydrometallurgy*. 59 (2-3), 203-216.
- 28 J.R. Gardea Torresdey, J.H. González, KJ Tiemann, O Rodríguez, G Gámez. 1998. Phytofiltration of hazardous cadmium, chromium, lead and zinc ions by biomass of *Medicago sativa* (Alfalfa). *J. Hazardous Materials*. 57(1-3), 29-39.
- 29 T.S. Anirudhan, L. Divya, P.S. Suchithra. 2009. Kinetic and equilibrium characterization of uranium(VI) adsorption onto carboxylate-functionalized poly(hydroxyethylmethacrylate)-grafted lignocellulosics. *Journal of Environmental Management* 90(1), 549-560
- 30 O.S. Amuda and A.O. Ibrahim. 2006. Industrial wastewater treatment using natural material as adsorbent. *African J. Biotechnol*. 5(16), 1483–1487.
- 31 P. Janos. 2005. Separation Methods in the Chemistry of. Humic Substances. *J. Chromatogr. A*. 983 (1–3), 1–18.
- 32 J.C. Igwe, D. Ogunewe, A.A. Abia. 2003. Maize Cob and Husk as Adsorbents for removal of Cd, Pb and Zn ions from wastewater. *The physical Sci*. 2:83-94.
- 33 JC Igwe, AA Abia. 2005. Sorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Cd, Pb and Zn ions on maize cob. *Afr. J. Biotech*. 4(6), 509-512.

-
- 34 J.C. Igwe, D. Ogunewe, A.A. Abia. 2005. Competitive adsorption of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous and non-aqueous solution by maize cob and husk Afr. J. Biotech. 4(10), 1113-1116.
- 35 J.C. Igwe, O.C. Okpereke, A.A. Abia. 2005. Sorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Co, Fe, and Cu, ions on EDTA modified maize cob. Intern. J. Chem. India. 15(3), 187-191.
- 36 M. Horsfall, A.I. Spiff, A.A. Abia. 2004. Studies on the influence of mercaptoacetic acid (MAA) modification of cassava (*Manihot sculenta cranz*) waste Biomass on the adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution. Bull. Korean Chem. Soc. 25 (7), 969-976.
- 37 J.C. Igwe, A.A. Abia. 2006. A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents African Journal of Biotechnology 5 (12), 1167-1179.
- 38 J.C. Igwe, A.A. Abia. 2007. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. Eclat. Quím. 32(1), http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702007000100005&script=sci_arttext.
- 39 J.C. Igwe, A.A. Abia, A.C. Ibeh. 2008. Sorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Hg(II), As(III) and Pb(II) ions detoxification from wastewater using modified coconut fiber. Int. J. Environ. Sci. Tech., 5 (1), 83-92. <http://www.ceers.org/ijest/issues/full/v5/n1/501010.pdf>
- 40 R.D. Harter. 1987. Adsorption Phenomena. Van Nostrand Reinhold.
- 41 R.J. Eldridge 2007. CHELATING ION EXCHANGE RESINS. Encyclopedia of Separation Science Pages 2271-2279.
- 42 S. SenGupta y A.K Sengupta. 2002. Trace Heavy Metal Separations by chelating Ion Exchangers. pp 45 – 67. En: A. Sengupta. Environmental Separation of Heavy Metal. Lewis Publishers and CRC Press. U. S.A.
- 43 K.W. Street, E.S. Hovanitz, S. Chi. 2002. Lead Removal from Synthetic Leachate Matrices by a Novel Ion-Exchange Material. NASA/TM—211090. <http://gltrs.grc.nasa.gov/reports/2002/TM-2002-211090.pdf>
- 44 S.H. Fogler, K.R. Srinivasan. 1990. Modified clay sorbents. United States Patent No. 4916095. 04/10/1990
- 45 R. Celis, M.C. Hermosín, J. Cornejo. 2004. J. Heavy metal adsorption by functionalized clays. Environmental Science and Technology, 34, 4593–4599.

-
- 46 J. Raloff, 1998. EPA Honors a Greening of U.S. Industry. *Science News*, 13, 22.
- 47 E. R-Hitzky, P. Aranda, M. Serratosa. 2004. Organic/Polymeric Interactions with Clays. Cap. 3 en S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Eds., *Handbook of Layered Materials*. Marcel Dekker, New York. pp. 91-154
- 48 E. R-Hitzky. 2004. Organic-Inorganic Materials: From Intercalations to Devices. Cap 2. En: P. Gómez-Romero, C. Sánchez, Eds. *Functional Hybrid Materials*; Wiley-VCH Verlag GmbH.
- 49 M. Darder M. Colilla, E. R-Hitzky. 2003. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chem. Mater.* 15, 3774-3780.
- 50 E. R-Hitzky, P. Aranda. 2000. Electroactive Polymers Intercalated in Clays and Related Solids En: T.J. Pinnavaia & G.W. Beall, Eds. *Polymer-Clay Nanocomposites*. John Willey & Sons. West Sussex. pp 19-46.
- 51 G. Silva, De Bussetti, A. Eladio. 2004. Adsorption of poly(vinyl alcohol) on montmorillonite. *Clays and clay minerals*. 52(3), 334-340.
- 52 S. Letaif, B. Casal, P. Aranda, M.A. Marti-Luengo, E. R-Hitzky. 2003. Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *Appl. Clay Sci.* 22, 263-277.
- 53 F. Figueras. 1988. Pillared Clays as Catalysis. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 30(3), 457-499.
- 54 R.H Bennette, M Hulbert. 2003. Removal of heavy metals from waste waters by natural and in-exchanged bentonites. *Clays and clay minerals*. 51(5), 475-480.
- 55 C. Cooper, J.Q. Jiang, S. Ouki. S. 2002. Preliminary evaluation of polymeric Fe- and Al-modified clays as adsorbents for heavy metal removal in water treatment Cooper. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77, (5). 546-551.
- 56 G Abate; J. Lichtig, J. Masini. 2002. Construction and evaluation of a flow-through cell adapted to a commercial static mercury drop electrode (SMDE) to study the adsorption of Cd(II) and Pb(II) on vermiculite. *Talanta*. 58(3), 433-443
- 57 T. Vengris; R. Binkiene; A. Sveikauskaite. 2001. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*. 18(3), 183-190.
- 58 S. Gier, W.D. Johns. 2000. Source Heavy metal-adsorption on micas and clay minerals studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Clay Science*, 16(5), 289- 299.
- 59 R. Petrus, K. Jolanta. 2005. Heavy metal removal by clinoptilonita. An equilibrium study in multi-component system. *Water Research*. 2. 210-215.

-
- 60 J. Peric, M. Trgo. N. Vokojevic. 2004. Removal of Zinc copper and lead by natural zeolite – a comparison of adsorption isotherms. *Water Research*. 38(7), 1893-1899.
- 61 R.M. Barrer. 1985. *Zeolites Synthesis, Structure, Technology and application*. Stud. Sci. Catal. Elsevier Amsterdam. pp 24
- 62 Chojnacki, K. Chojnacka, J. Hoffmann, H. Gorecki. 2004. The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale. *Minerals Engineering*. 17, 933–937.
- 63 G. Rodríguez Fuentes, I. Rodríguez Iznaga, 2004. *Eliminación de Metales Tóxicos Mediante Zeolitas Naturales, Cuba*.
- 64 M M. Llanes-Monter, M.T. Olgún, M.J. Solache-Ríos. 2007. Lead sorption by a Mexican, clinoptilolite-rich tuff. *Env. Sci. Pollut. Res.* 14 (6), 397–403
- 65 F.M. Ostroumov, L.E, Ortiz, C.P. Corona. 2002. *Zeolitas de México: diversidad mineralógica y aplicaciones*. Sociedad Mexicana de Mineralogía. Pp 1-6
- 66 M. Piña, Ma. de L. Rivera Huerta y L. Montellano. 1997. Patente mexicana Núm. 62392/972984/23, de abril de 1997, Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, Núm. 12392, SECOFI, Dictamen 10/6/1997, publicado en octubre de 1998, p. 23 *Gaceta del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial*.
- 67 R. Petrus and J. Warchol, 2005. Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study of multicomponent system. *Water Res.* 39, 819 -830.
- 68 B. Dempsey, W Burgos, R Royer, E Roder. 2004. Modeling the sorption kinetics of divalent metal ions to hematite. *Water Research*.38 (10). 2499-2504.
- 69 J.H. Jang, B.A. Dempsey. 2008. Coadsorption of As(III) and As(V) onto hydrous ferric oxide: Effects on abiotic oxidation of As(III) extraction efficiency and model accuracy. *Env. Sc. & Technology*. 42(8), 2893-2898.
- 70 K. Geckeler. 2001. Polymer metal complexes for environmental protection. *Chemoremediation in the aqueous homogeneous phase*. *J. Pure and Appl. Chem.* 73(1), 129-136.
- 71 B. Schlaak, M; Strasdeit. 2000. Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives *Henry Reactive and Functional Polymers*. 44 (3): 289-298.
- 72 J. Guzmán, I Saucedo, R. Navarro, J. Revilla, E. Guibal, 2002. Vanadium interaction with chitosan: Influence of polymer protonation and metal speciation. *Langmuir*, 18,1567.

-
- 73** D.J. Bartkowiak, B.N. Kolarz. 2002. Gold sorption on weak base anion exchangers with aminoguanidyl groups *European Polymer Journal* 38(11), 2239- 2246
- 74** B. Rivas, E. Pereira, I .Moreno-Villoslada. 2003. Water-soluble polymer–metal ion interactions. *Progress in Polymer Science.* 28(2), 173-208.
- 75** H. Kabay; M. Demircioglu, S Yayli, M Yuksel, M. Saglam, P. Levison. 1999. Removal of metal ions from aqueous solution by cellulose ion exchangers. *Separation Science and Technology.* 34(1). 41-51.
- 76** K. Pyrzyńska, M. Trojanowicz. 1999. Functionalized Cellulose Sorbents for Preconcentration of Trace Metals in Environmental Analysis *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* 29(4), 313-321.
- 77** H.J. Buschmann, G. Wenz, E. Cleve, E. Schollmeyer. 1996. Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine. *Water Research.* 30(10), 2488-2494.
- 78** K. Afkar, Abd El-Hadi, A. Samia. 1993. Studies on Cr III-cellulose acetate complexes *Polymer Degradation and Stability Polymer* 40(1), 121-124.
- 79** R. Catalán, A. Neira, B. L. Rivas. 2002. Study of graft copolymerization on secondary cellulosic fiber with acrylonitrile. *Biol. Soc. Chem.* 47(1). 24-29.
- 80** N. Byrne, J. Efthimiadis, D.R. MacFarlane, M. Forsyth. 2004. The enhancement of lithium ion dissociation in polyelectrolyte gels on the addition of ceramic nano-fillers *J. Mater. Chem.*, 14(1), 127 – 133.
- 81** Bigi, E. Boanini, M. Gazzano, A. Kojdecki, K. Rubini. 2004. Microstructural investigation of hydroxyapatite–polyelectrolyte composites *J. Mater. Chem.*, 14(2), 274 – 279.
- 82** J. Hwu, L. Jain, T. Fu-Yuan and A. Balakymar. 2002. Ceric ammonium nitrate impregnated on silica gel in the removal of the tert-butoxycarbonyl group *ARKIVOC.* (IX), 28-36.
- 83** A.J.M Baker, R.D. Reeves, A.S.M. Hajar. 1994 Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J. and C. Presl (Brassicaceae). *Journal of Environmental Quality.* 23, 1151-1157.
- 84** J L Mestemaker, R C. Wooten, B. R. Thakker, P E. Vargas, A N. Andrascik, , R. W. Gulley, R. F. Smith,. R O. Koehler, T. V. Johnson, D L. Hickman, 1997. Method and apparatus for continuous adsorption of adsorbable contaminates and adsorber regeneration. United States Patent 5628819, 05/13/1997.

-
- 85** Puziy, O. Poddubnaya, V. Zaitsev and O. Konoplitska, 2004. Modelling of heavy metal ion binding by phosphoric acid activated carbon. *Appl. Surf. Sci.* 221, 421–429.
- 86** Puziy, O. Poddubnaya, J.A. Ritter, A.D. Ebner, C.E. Holland. 2007. Elucidation of ion binding mechanism in heterogeneous carbon-composite adsorbents. *Carbon.* 39(15), 2313-2324.
- 87** T. Kurniawan, G. Chan, Lo W. and S. Babel. 2006. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Sci. Total Environ.* 366, 409-426.
- 88** U. Kumar. 2006. Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific Research and Essay.* 1(2), 033-037.
- 89** R. Navia, B. Fuentes, M.C. Diez, KE Lorber. 2005. The use of volcanic soil as mineral landfill liner III. Heavy metal retention capacity. *Waste Manage Res.* 23, 260-269.
- 90** B. E. López Muñoz, J.M. Durán Blanco, J.L. Iturbe García, M,T, Olguín Gutiérrez. 2009. Uranium Sorption on “Tezontle” Volcanic Rock. *J. Mex. Chem. Soc.*, 53(4), 239-242.
- 91** C. A. Valdivia Soto, O. González Barceló, S. González Martínez. 2000. Filtración combinada en lechos de piedras porosas para el tratamiento de aguas residuales. Coordinación de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México D.F.
- 92** M. Vaca Mier, L. Magdaleno Chapa, M. Sosa Carrera, M. Monroy Mendieta, B. Jiménez Cisneros. 2001. Tratamiento terciario de Aguas Residuales por Filtración e Intercambio Iónico, UAM, UNAM, México.
- 93** J. I.Dávila-Rangel, M. Solache-Ríos, V. E. Badillo-Almaraz. 2005. Comparison of three Mexican aluminosilicates for the sorption of cadmium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* 267(1), 139-145
- 94** E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science.* 280, 309–314.
- 95** M.L. Rivera Huerta, J.E. Cortés Muñoz, M. Piña Soberanis, A. Martín Domínguez. 2000. II-066 - Remoción de hierro y arsénico de agua para consumo humano mediante precipitación y adsorción en Zimapán, Hidalgo, México. XXVII Congreso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES Asociación

-
- Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS). Rios Grande do Sul. Brasil. <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsaidis/tratagua/ii-066.pdf>
- 96** V. Antochshuk, O. Olkhovyk, M. Jaroniec, I-S. Park, R. Ryoo. 2003. Benzoylthiourea-Modified Mesoporous Silica for Mercury(II) Removal. *Langmuir*, 19 (7), 3031–3034
- 97** O. Olkhovyk, V. Antochshuk, M. Jaroniec. 2004. Benzoylthiourea-modified MCM-48 mesoporous silica for mercury(II) adsorption from aqueous solutions *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 236(1-3), 69-72.
- 98** O. Olkhovyk, M. Jaroniec. 2005. Ordered Mesoporous Silicas with 2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazole Ligand: High Capacity Adsorbents for Mercury. 11(3-4), 205-214.
- 99** B.Goo Lee, R.M. Rowell. 2004. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Lignocellulosic Fibers. *Journal of Natural Fibers*, 1(1), 97 – 108.
- 100** Celik. A. Demirbas. 2005. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions via Adsorption onto Modified Lignin from Pulping Wastes. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. (27)12, 1167 – 1177.
- 101** R.M. Rowell. Removal of metal ions from contaminated water using agricultural residues. *Ecowood*. 2006 2nd International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products Fernando Pessoa University, Oporto, Portugal, 20-22 September 2006. 241-250. http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2006/fpl_2006_rowell005.pdf
- 102** Demirbas. 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 157(2-3), 220-229.
- 103** Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P. Cloire. 2002. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Technology*. 36, 2067 – 2073.
- 104** D. Sherrington. 2001. Polymer Supported Reagents, Catalysis and Sorbents: Evolution and Exploitation. A personalized View. *Journal Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 39, 2364-2377.
- 105** D. Silva, G. Brunner. 2006. Desorption of heavy metals from ion exchange resin with water and carbon dioxide. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 23(2). 213-218.
- 106** A. Akelah, A. Moet. 1990. Functionalized polymers and their applications. Chapman. & Hall, London.

-
- 107** E. M. Blalock. 2003. A beginner's guide to microarrays. Kluger Academic Publisher. Norwell, Mass, USA.
- 108** J. Sánchez, M. Hidalgo, V. Salvado V. 2001. The selective adsorption of gold (III) and palladium (II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms: Equilibrium and kinetic characterization. *Reactive & Functional Polymers* 46, 283–291.
- 109** J. Dong, Zh. Xu, S.M. Kuznicki. 2008. Magnetic Multi-Functional Nano Composites for Environmental Applications. *Advanced Functional Materials*. 19(8), 1268-1275
- 110** T. Anirudhan, M. Unnithan. 2007. Arsenic (V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. *Chemosphere*. 66, 60–66.
- 111** K. Street, E. Hovanitz, S. Chi. 2002. Lead removal from synthetic leachate matrices by a novel ion-exchange material. *Journal air & waste management association*, 52: 1075-1082.
- 112** C.R. Tavares, M. Vieira, J.C.C. Petrus, E.C. Bortoletto, F. Ceravollo. 2002. Ultrafiltration/complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater. *Desalination* 144, 261–265.
- 113** R.M. Pearl. 1971. *Geología* 3a. ed CECSA. México, D.F.
- 114** P. Vargas-Tapia, J.Z. Castellanos-Ramos, J.J. Muñoz-Ramos, P. Sánchez-García, L. Tijerina-Chávez, R.M. López-Romero, C. Martínez-Sánchez, J.L. Ojo de agua-Arredondo. 2008. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL TEZONTLE DE GUANAJUATO, MÉXICO. *Agricultura Técnica en México*. 34(3), 323-331. <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/608/60811116007.pdf>
- 115** J. Svenek, 1990. *Minerales*, Ed. Susaeta. Praga. pp 7 – 27.
- 116** Comunicación personal. Mina de Tezontle de San Agustín Tlaxiaca.
- 117** A. Valdivia Soto, O. González Barceló, S. González Martínez. 2000. Filtración combinada en lechos de piedras porosas para el tratamiento de aguas residuales. Coordinación de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México D.F. Citado en: http://itzamna.bnct.ipn.mx:8080/dspace/bitstream/123456789/342/1/TESIS_DISENO_TEORICOUNREACTOR%20HIBRIDO.pdf

-
- 118** E.F. Montiel Gutiérrez. 2005. Degradación de un Efluente proveniente de un reactor UASB con un biofiltro Aerobio. Tesis. Instituto de Ciencias Agropecuarias. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- 119** S. González Martínez, T.C. Millán Salazar, O. González Barceló. 2008. Filtración aerada de aguas residuales municipales utilizando un medio filtrante de bajo costo. Instituto de Ingeniería Universidad Nacional Autónoma de México.
- 120** Legislación Federal. LEY DE AGUAS NACIONALES (Vigente al 1 de abril de 2010). <http://info4.juridicas.unam.mx/ijure/fed/15/>
- 121** NOM-001-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales. 1996.
http://www.ucol.mx/docencia/facultades/facimar/descargas/normas_semarnat/NO_M_001-1996-semarnat.pdf
- 122** NOM-002-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado. 1996.
http://www.ucol.mx/docencia/facultades/facimar/descargas/normas_semarnat/NO_M_002-1996-semarnat.pdf
- 123** NOM-003-SEMARNAT-1997. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. 1997.
<http://www.semarnat.gob.mx/leyesyformas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM-ECOL-003.pdf>
- 124** NOM-127-SSA-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. 1994. <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>
- 125** EPA-816F03016. National Primary Drinking Water Standards. <http://www.epa.gov/safewater/consumer/pdf/mcl.pdf>. Junio de 2003
- 126** Health Concerns. Heavy metal toxicity. <http://www.lef.org/protocols/prtcl-156.shtml>
- 127** H. Bradl. 2005 Heavy Metal in the environmental: Origin Interaction and Remediation, Vol. 6. Academic Press.
- 128** www.ine.gob.mx/dgicur/sqre/ti_cont_metales

-
- 129** J.Keller, R. Staudt. 2006. Chapter 1.- Basic concepts. Gas adsorption equilibria, Experimental Methods and Adsorptive Isotherms. 17-23
- 130** G. Davidson, E. A. V. Ebsworth. 1984. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. Vol 16. The Royal Society of Chemistry.