



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

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**“ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DEL Pb^{2+}
EN AGUA CON TEZONTLE ROJO”**

TESIS

Para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta:

Ing. Brenda Ponce Lira

Directora:

Dra. Elena María Otazo Sánchez

Pachuca de Soto, Hidalgo Septiembre 2013.

Deseo expresar mi más sincero y profundo agradecimiento:

A mi **comité tutorial**: Por sus valiosas observaciones, por sus enseñanzas y por sus acertados comentarios que ayudaron al mejoramiento de este trabajo. Gracias:

Dra. Elena María Otazo Sánchez

Dr. Francisco Prieto García

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval

Dr. César Abelardo González Ramírez

A si mismo agradezco los conocimientos adquiridos en cada una de las **asignaturas impartidas** por:

Dra. Claudia Ballesteros Barrera

Dra. María del Consuelo Cuevas Cardona

Dra. Rosa Icela Beltrán Hernández

Finalmente a todas aquellas personas que han contribuido para llegar al término de la presente tesis. Gracias:

Dra. Rosa María Richards Uribe

Dr. Enrique Cruz Chávez

Dra. Araceli Ortiz Polo

Dr. Edilso Reguera Ruiz

M .en C. Osiry Hernández Silva

Dr. Javier Castro Rosas

Dr. Juan Hernández Ávila

Dr. Martin Antonio Silva Vadillo

Dra. Yolanda Marmolejo Santillán

Ing. Raúl Castillo Téllez

Estudiante: Edith Juárez Reyes

Especialmente dedico este trabajo a:

Dios: Señor gracias por llenarme de bendiciones.

Mis padres: Sin ustedes no estaría en el mundo, son parte de mi inspiración para salir adelante y no darme por vencida.

Mis hermanos:

Clara: Por tus buenos ejemplos y consejos.

Rubí: Mi motivación en “lograr lo que uno se propone” sin importar las barreras.

Jessica: Sin duda alguna un vínculo inigualable.

Matías: Mi símbolo de unidad y amor familiar, gracias por estar con nosotros nuevamente.

Jesús: Mi hermanito consentido, por sus hermosas palabras de aliento y motivación.

Tíos: Por las muestras de cariño, confianza y apoyo recibido a lo largo de mi vida. Y por la motivación en todo momento. Gracias tía Raquel, tío Mario, tío toño y tía Marina.

En memoria a: Ángel Ponce y Nicolás Ponce, por los consejos y buenos momentos compartidos en vida. Los llevo en mi corazón.

A mis **amigos y compañeros** del doctorado: Richards, Chely, Quique e Irais. Gracias por apoyarme, escucharme y orientarme, los amo.

Quiero agradecer principalmente a mi esposo Jaime, sabes que fuiste una pieza importante para terminar este proyecto, pues siempre has sido paciente, amoroso, comprensivo y respetuoso conmigo.

Gracias corazón por apoyarme, por estar conmigo en las buenas y en las malas y por animarme en momentos difíciles.

Gracias por cambiar mi vida..... por ser quien eres..... te amo.

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, gracias al financiamiento de los siguientes proyectos:

PROMEPA. 2011-2012: **“Inventario ambiental y establecimiento de indicadores regionales”** dentro de la Red Temática de Investigación: CALIDAD AMBIENTAL Y DESARROLLO SUSTENTABLE.

PROMEPA. 2013: **“Evaluación del impacto ambiental por actividades antropogénicas: alternativas de mitigación”** dentro de la Red Temática de Investigación: CALIDAD AMBIENTAL Y DESARROLLO SUSTENTABLE.

SEMARNAT-DPGA-FAEH-161-2011-2012: **“Desarrollo e integración del programa estatal de acción ante el cambio climático del estado de Hidalgo (Segunda Etapa)”** Provenientes del ramo 16 anexo 31 del Decreto de Presupuesto de Egresos de la Federación, para el ejercicio fiscal 2011.

Un especial agradecimiento al apoyo otorgado por el CONACYT durante 4 años mediante la beca como estudiante del Doctorado en Ciencias Ambientales, perteneciente al Programa Nacional de Posgrado de Calidad con registro del PNPC CONACYT 00312.

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

1. Participación como ponente en “El marco del 3er Foro Ambiental y el 10° Seminario de Investigaciones en Ciencias Ambientales”. Realizado en la UAEH, Pachuca de Soto, Hidalgo, los días 19, 22 y 23 de noviembre del 2010.
2. Conferencia “TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA PARA CONSUMO HUMANO E INDUSTRIAL”. En la 18ª semana de la Ciencia. Llevada a cabo en el Centro Educativo de Enseñanza Reflexiva Elisefreinet. Ubicado de Pachuca de Soto Hidalgo. El 8 de marzo del 2011.
3. En el trabajo “CARACTERIZACIÓN DE TEZONTLE ROJO DE TEZONTEPEC DE ALDAMA HIDALGO, PARA LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS DE RIEGO”. En el X Congreso Internacional y XVI Congreso Nacional de Ciencias Ambientales. Llevado a cabo en la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ). Del 17 al 19 de agosto del 2011.
4. Presentación del trabajo “ESTUDIOS PRELIMINARES DE ADSORCIÓN DEL Pb^{2+} SOBRE TEZONTLE ROJO”. En el marco de la Cátedra Nacional de Química “Dr. Mario Molina” celebrada del 9 al 11 de Mayo de 2012.
5. Participación en el trabajo “EQUILIBRIO Y CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL ION Pb^{2+} SOBRE EL TEZONTLE ROJO”. En el XI Congreso internacional y XVII Congreso nacional de Ciencias Ambientales, llevado a cabo en Mazatlán, Sinaloa, México, en el Mazatlán Internacional Center.

Physical characterization of an extensive volcanic rock in Mexico: “Red Tezontle” from Cerro de la Cruz, in Tlahuelilpan, Hidalgo

Brenda Ponce Lira, Araceli Ortiz Polo, Elena María Otazo Sánchez, Edilso Reguera Ruiz, Otilio Arturo Acevedo Sandoval, Francisco Prieto García, César Abelardo González Ramírez

Revista: ACTA UNIVERSITARIA. Vol 23, No.4 (2013) ISSN 0188-6266 (REDALYC, LATINDEX)

ACEPTADO con fecha 16 de agosto de 2013

A deeper inside into the composition and classification of volcanic rocks: case study of “red tezontle” from Mexico.

Ponce Lira Brenda, Reguera Ruiz Edilso, Otazo Sánchez Elena María, Acevedo Sandoval Otilio Arturo, Prieto García Francisco, González Ramírez César Abelardo

Revista: CATENA. ISSN: 0341-8162. (F.I. 5 años: 2.528)

ENVIADO el 3 de septiembre de 2013

CAPÍTULO DE LIBRO:

“Materiales funcionales para la remoción de iones metálicos contaminantes del agua” Otazo S. E.M. Ortiz P. A; Richards U. R.M. **Ponce L.B**

En: César A. González Ramírez, Ed. **“Avances en Impacto, Tecnología y Toxicología Ambiental”**. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 2011. Pag. 85-113.

ISBN: 978-607-482-163-5

C_e	Concentración en el equilibrio
CEE	Comunidad Económica Europea
CIA	Índice de Alteración Química
CIC	Capacidad de intercambio iónico
DQO	Demanda química de oxígeno
DR03	Distrito de Riego 03
DRX	Difracción de rayos X
DTRexp	Distribución de tiempo de residencia experimental
E.A.A.	Espectroscopía de absorción atómica
EDS	Espectrometría de energía dispersiva de rayos X
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EPA	Agencia de Protección Ambiental
FRX	Fluorescencia de rayos X
Hum	Humedad gravimétrica
IA	Índice de Alteración
ICP	Plasma de inducción acoplada.
IM₁ y IM₂	Índice de Meteorización 1 y 2
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
Ma	Millones de años
MEB	Microscopía electrónica de barrido
msnm	Metros sobre el nivel del mar
Ø	Diámetro promedio de partícula
OMS	Organización mundial de la Salud
P	Espacio poroso total
ppb	Partes por billón
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
Q_{max}	Capacidad de adsorción máxima
SE	Superficie específica
SST	Sólidos suspendidos totales

TAS	Álcalis Total vs Sílice
tz	Elementos traza
UV/VIS	Espectroscopía ultravioleta visible
W	Capacidad de saturación de humedad
W_s	Capacidad de retención de humedad volumétrica
ρ	Densidad real
ρ_A	Densidad aparente
λ	Longitud de onda
θ	Tiempo de residencia en la columna
ε	Porosidad del empaque de la columna
%E	Porcentaje de eficiencia de remoción

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	
2.1 El plomo como contaminante.....	3
2.1.1 Contaminación de agua por plomo.....	6
2.1.2 Toxicología.....	8
2.2 El tezontle.....	10
2.2.1 Glifos nahuas asociados al tezontle.....	10
2.2.2 Estudios geológicos de la zona cercana al Cerro de la Cruz.....	11
2.2.3 Aplicaciones y propiedades del tezontle.....	14
2.2.4 Uso del tezontle en remediación de agua.....	16
2.3 Procesos basados en materiales para la extracción de iones metálicos en aguas contaminadas.....	18
2.3.1 Procesos químicos más utilizados.....	18
2.3.2 Procesos de fisisorción y quimisorción.....	20
2.4 Modelos teóricos de adsorción.....	23
2.4.1 Isoterma de adsorción según el modelo de Langmuir.....	23
2.4.2 Isoterma de adsorción según el modelo de Freundlich.....	24
2.4.3 Modelos de cinéticos de Lagergren.....	25
2.4.4 Modelo de Weber –Morris.....	26
3. JUSTIFICACIÓN	28
4. OBJETIVOS	
4.1 Objetivo General.....	29
4.1.1 Objetivos específicos.....	29
5. MATERIALES Y MÉTODOS	
5.1 Reactivos y equipos.....	31
5.2 Muestreo y preparación del mineral.....	34
5.3 Caracterización física del tezontle natural.....	36
5.3.1 Porcentaje de humedad gravimétrica (Hum) del Tezontle rojo natural.....	36

5.3.2 Capacidad de saturación de humedad (W) y la capacidad de retención de humedad volumétrica (Ws) del tezontle rojo a los diferentes tamaños de partículas.....	36
5.3.3 Densidad real (ρ).....	37
5.3.4 Densidad aparente (ρ_A). Método de la probeta.....	38
5.3.5 Porcentaje de espacio poroso total (P).....	38
5.3.6 Superficie específica (SE) y tamaño de poro promedio.....	38
5.3.7 Microscopía electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS).....	39
5.4 Caracterización química del tezontle natural.....	39
5.4.1 Análisis de fluorescencia de rayos X (FRX).....	39
5.4.2 Análisis gravimétrico.....	40
5.4.3 Cálculo de la fórmula empírica del tezontle.....	40
5.5 Clasificación y meteorización del tezontle.....	40
5.6 Caracterización espectroscópica del tezontle.....	41
5.7 Estudios de la adsorción de Pb^{2+} por tezontle rojo en modo batch.....	41
5.7.1 Cinéticas de adsorción del ión Pb^{2+} a diferentes dosis, tamaño de partícula y concentración.....	41
5.7.2 Determinación de la eficiencia de remoción (%E) y capacidad de adsorción (q).....	42
5.7.3 Cinética de adsorción del ión Pb^{2+} para la fracción 2000 μm en las matrices de Tezontle – <i>Escherichia coli</i> en diferentes caldos de cultivo.....	43
5.7.4 Preparación y caracterización del aducto Pb^{2+} /tezontle.....	45
5.7.5 Isotermas de adsorción de Pb^{2+} en tezontle rojo.....	45
5.7.5.1 Modelo de Langmuir.....	46
5.7.5.2 Modelo de Freundlich.....	46
5.7.5.3 Modelo cinético de Lagergren.....	46
5.7.5.4 Modelo Weber y Morris.....	47
5.8 Estudios de la adsorción de Pb^{2+} en columna empacada con tezontle.....	47

5.8.1 Dimensiones y características de la columna de adsorción.....	47
5.8.2 Estimación de la densidad del empaque de la columna de adsorción con la fracción de tamaño de partícula 1425 μm	47
5.8.3 Tiempo de residencia promedio teórico con la fracción un de tamaño de partícula 1425 μm	49
5.8.4 Pruebas preliminares con diferentes trazadores para seleccionar el más adecuado en posteriores experimentos para determinar los tiempos de residencia.....	49
5.8.4.1 Definición de condiciones experimentales para posteriores determinaciones de tiempos de residencia con el azul de bromotimol.....	50
5.8.5 Determinación de tiempos de residencia con azul de bromotimol.	51
5.8.6 Estudio de adsorción de ión Pb^{2+} en columna a diferentes flujos y concentraciones.....	52
5.8.7 Cálculo para el balance de masa de Pb^{2+} inyectada, de salida y retenida en columna, correspondiente a cada tiempo para los diferentes flujos y concentraciones.....	53
5.8.8 Cálculo del porcentaje de eficiencia de remoción (%E) de la columna de adsorción.....	53
5.8.9 Determinación de la curva de ruptura de la columna.....	54
5.8.10 Tiempo de saturación total de la columna de adsorción.....	56
5.8.11 Diseño experimental 2^2 utilizando la eficiencia de remoción (%E) como función respuesta.....	56
5.8.12 Estudio de desorción del empaque con disolución EDTA.....	57

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 CARACTERIZACIÓN DEL TEZONTLE DEL CERRO DE LA CRUZ

6.1.1 Caracterización física.....	58
6.1.1.1 Porcentaje de humedad gravimétrica (Hum), capacidad de retención de humedad volumétrica (Ws) y capacidad de saturación de humedad (W).....	58

6.1.1.2 Densidad real (ρ) y aparente (ρ_A).....	60
6.1.1.3 Espacio poroso total (P) y superficie específica (SE).....	60
6.1.1.4 Descripción microscópica de la superficie del tezontle por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	62
6.1.2 Caracterización química.....	66
6.1.2.1 Análisis elemental por fluorescencia de rayos X (FRX).....	66
6.1.2.2 Análisis gravimétrico elemental y fórmula empírica del tezontle rojo.....	68
6.1.3 Clasificación basada en diagramas.....	69
6.1.4 Meteorización del tezontle.....	74
6.1.5 Caracterización espectroscópica por infrarrojo (FTIR) y Raman.....	76
6.1.6 Análisis de fases por difracción de rayos X (DRX).....	78
6.2 ADSORCIÓN DE Pb^{2+} EN TEZONTLE EN MODO BATCH	
6.2.1 Cinéticas de adsorción del ión Pb^{2+} a diferentes dosis, tamaño de partícula y concentración en modo batch.....	81
6.2.2 Determinación de la eficiencia de remoción (%E) y capacidad de adsorción (q) en modo batch.....	83
6.2.3 Cinética de adsorción del ión Pb^{2+} para la fracción 2000 μm en las matrices de Tezontle – <i>Escherichia coli</i>	85
6.2.4 Obtención y caracterización de los aductos de Pb^{2+} /tezontle.....	88
6.2.4.1 Caracterización del aducto Pb^{2+} /tezontle a través de microscopía electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS).....	88
6.2.4.2 Caracterización del aducto Pb^{2+} /tezontle por difracción de Rayos X.....	91
6.2.4.3 Caracterización de los aductos para la fracción de 2000 μm en las matrices de Tezontle – <i>Escherichia coli</i> en diferentes caldos de cultivo mediante MEB y EDS.....	93

6.2.5 Isotermas de adsorción del tezontle rojo con el ión Pb^{2+}	95
6.2.5.1 Determinación de la eficiencia de remoción (%E) y capacidad de adsorción (q) de los datos experimentales.....	95
6.2.5.2 Modelos de Langmuir y Freundlich.....	98
6.2.5.3 Modelos cinéticos de Lagergren.....	99
6.2.5.4 Modelo de Weber – Morris.	101
6.2.6 Comentarios sobre el proceso de adsorción.....	102
6.3 ADSORCIÓN DE Pb^{2+} EN COLUMNA EMPACADA CON TEZONTLE	
6.3.1 Caracterización de la columna.....	103
6.3.1.1 Densidad del empaque de la columna de adsorción.....	103
6.3.1.2 Pruebas preliminares con diferentes trazadores para determinar con cuál se trabajaría en los tiempos de residencia.....	104
6.3.1.3 Tiempo de residencia promedio teórico y experimental para un tamaño de partícula 1425 μm	106
6.3.2 Balance de masas y porcentaje de eficiencia de remoción (%E) en columna ante el ión Pb^{2+}	108
6.3.2.1 Determinación de la curva de ruptura de la columna.....	110
6.3.2.2 Tiempo de saturación total de la columna de adsorción.....	114
6.3.2.3 Diseño experimental 2^2 utilizando %E como respuesta.....	116
6.3.3 Estudio de desorción del empaque con disolución EDTA.....	117
7. CONCLUSIONES	120
8. RECOMENDACIONES	123
9. REFERENCIAS	124
ANEXOS	135

Tabla 1. Contaminación de Pb^{2+} presente en suelo en el Valle del Mezquital, Hidalgo; México.....	5
Tabla 2. Límites máximos permisibles de plomo en agua para uso y consumo humano.....	6
Tabla 3. Contaminación por Pb^{2+} en el agua de riego del Valle del Mezquital.....	8
Tabla 4. Episodios de actividad eruptiva en el Valle del Mezquital y zonas aledañas.	13
Tabla 5. Eficiencia de remoción de iones por tres minerales de Hidalgo.....	17
Tabla 6. Reactivos utilizados para las series de experimentos.....	31
Tabla 7. Masa (g) de residuos de la extracción con HNO_3 para cada fracción.....	40
Tabla 8. Matriz de variables de entrada y factor respuesta del diseño factorial 2^2	57
Tabla 9. Caracterización física del tezontle rojo.....	59
Tabla 10. Composición semi-cuantitativa (% atómico) de las diferentes fracciones de tezontle rojo mediante EDS.....	66
Tabla 11. Óxidos totales presentes en el tezontle rojo determinados por FRX.....	67
Tabla 12. Elementos traza presentes en el tezontle rojo.....	67
Tabla 13. Índices de alteración y meteorización del tezontle.	75
Tabla 14. Minerales identificados en el difractograma del Tezontle rojo.....	80
Tabla 15. Eficiencia y capacidad de adsorción de Pb^{2+} en la fracción de tamaño de partícula 1425 μm	83
Tabla 16. Eficiencia y capacidad de adsorción de Pb^{2+} en la fracción de tamaño de partícula 725 μm	84
Tabla 17. Cinética de adsorción en el equilibrio para los sistemas Pb^{2+} /tezontle y Pb^{2+} /tezontle con <i>E. coli</i>	86
Tabla 18. Composición química del aducto Pb^{2+} /tezontle (% atómico).....	91
Tabla 19. Composición química de los aductos Pb^{2+} /tezontle y Pb^{2+} /tezontle con <i>E. coli</i> (% atómico) mediante EDS.....	94
Tabla 20. Capacidad de adsorción de Pb^{2+} en tezontle (q_e), eficiencia de remoción (%E) y concentraciones finales en el equilibrio (C_e) para las fracciones de 1425 y 725 μm para las isotermas a $T=22$ °C.....	96

Tabla 21. Cambios de pH observados ante la adsorción por tezontle de diferentes indicadores.....	105
Tabla 22. Balance de masas de Pb^{2+} para la columna de adsorción empacada con tezontle a un flujo de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	109
Tabla 23. Balance de masas de Pb^{2+} para la columna de adsorción empacada con tezontle a un flujo de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	110
Tabla 24. Parámetros obtenidos a partir de la curva de ruptura de la columna empacada con tezontle para la adsorción de Pb^{2+} a la concentración $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y flujos de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	114
Tabla 25. Parámetros del diseño 2^2 para estimar la influencia de la concentración y el flujo sobre el porcentaje de eficiencia de remoción de Pb^{2+} por tezontle.....	116

Figura 1. Plumbismo y manifestaciones clínicas.....	9
Figura 2. Glifo “tezontle”.....	10
Figura 3. Glifo “tezontli”.....	10
Figura 4. “En el Cerro de tezontle”.....	11
Figura 5. Mapa de localización de la zona estudiada por Silva Mora (1997). Se resaltan por la autora las zonas de muestreo, el Cerro de la Cruz, las calderas y los volcanes.....	14
Figura 6. Partículas de tezontle natural.....	15
Figura 7. Estructura de una zeolita.....	19
Figura 8. Adsorción de moléculas en multicapas y proceso de desorción.....	20
Figura 9. Las moléculas quedan fuertemente quimisorbidas formando una monocapa.....	22
Figura 10. Formación de una monocapa y adsorción de una molécula por cada sitio activo. Modelo de Langmuir	24
Figura 11. Fisorción en la superficie y formación de multicapas del modelo de Freundlich.....	24
Figura 12. Adsorción superficial y difusión interna. Modelo de Weber Morris.....	27
Figura 13. Cerro de la Cruz, Tlahuelilpan, Hidalgo. Zona de muestreo del tezontle rojo.....	34
Figura 14. Molienda y tamizado a diferentes tamaños de partículas.....	35
Figura 15. Curva de calibración para las cinéticas de adsorción de Pb^{2+} en E.A.A.....	42
Figura 16. Curva de calibración para las cinéticas de adsorción de $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} en E.A.A.....	45
Figura 17. Espectro de azul de bromotimol obtenido en el equipo UV/VIS.....	50
Figura 18. Curva de calibración de azul de bromotimol.....	50
Figura 19. Esquema del montaje para los experimentos de adsorción en columna.....	52
Figura 20. Curva de calibración del Pb^{2+} para a) $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y b) $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en E.A.A.....	52
Figura 21. Cinética de capacidad de retención de humedad volumétrica a diferentes fracciones de tezontle rojo.....	58

Figura 22. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del tezontle rojo a un tamaño de partícula $< 425 \mu m$	61
Figura 23. Imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro EDS para la fracción $> 2000 \mu m$	63
Figura 24. Imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro EDS para la fracción $1425 \mu m$	64
Figura 25. Imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro EDS para la fracción $725 \mu m$	65
Figura 26. Clasificación piroclástica del tezontle según su tamaño.....	70
Figura 27. Diagrama TAS-Total álcalis vs Sílica, según (Le Bas <i>et al.</i> , 1986).....	71
Figura 28. Diagrama $Si_2O - K_2O$ (Peccerillo y Taylor, 1976).....	72
Figura 29. Diagrama A-CN-K ilustrando la intensidad de meteorización (valor CIA) de la muestra de tezontle (Armstrong-Altrin, 2009).....	72
Figura 30. Diagrama A-C-N ilustrando la intensidad de meteorización (valor PIA) de la muestra de tezontle. (An: Anortita y Ab: Albita).....	73
Figura 31. Sistema ternario de los feldespatos.....	73
Figura 32. Intensidad de meteorización química en el área de estudio.....	74
Figura 33. Espectros de Infrarrojo de las fracciones de tezontle natural.....	77
Figura 34. Espectros Raman de las fracciones extremas de tezontle natural.....	77
Figura 35. Patrón de difracción del tezontle para la fracción $< 425 \mu m$	79
Figura 36. Cinéticas de adsorción para la fracción de $1425 \mu m$, para a) $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ de Pb^{2+} y b) $10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ de Pb^{2+}	81
Figura 37. Cinéticas de adsorción para la fracción de $725 \mu m$, para a) $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ de Pb^{2+} y b) $10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ de Pb^{2+}	82
Figura 38. Gráficas de capacidad de adsorción para a) $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ de Pb^{2+} y b) $10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ de Pb^{2+} a diferentes tamaños de partícula.....	85
Figura 39. Eficiencia de cada matriz de acuerdo al caldo de cultivo utilizado con la presencia de <i>Escherichia coli</i>	87
Figura 40. Microfotografías del aducto Pb^{2+} /tezontle correspondiente a $725 \mu m$	89

Figura 41. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del aducto correspondiente a la concentración $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+}	89
Figura 42. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del aducto correspondiente a la concentración $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+}	90
Figura 43. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del aducto correspondiente a la concentración $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+}	90
Figura 44. Difractograma de rayos X (DRX) del aducto tezontle/ Pb^{2+}	92
Figura 45. Picos correspondientes al de $Pb(NO_3)_2$ según la base de datos PDF #36-1462.....	92
Figura 46. Microfotografías de los aductos de a) tezontle- <i>E.coli</i> -leche- Pb^{2+} b) tezontle- <i>E.coli</i> -caldo de soya- Pb^{2+} y c) tezontle- <i>E.coli</i> -lomo de cerdo- Pb^{2+}	93
Figura 47. Porcentaje de eficiencia de remoción (%E) del tezontle en dos tamaños de partícula ante diferentes concentraciones iniciales de Pb^{2+}	96
Figura 48. Isoterma de adsorción experimental a $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ para el sistema de Pb^{2+} /Tezontle obtenidas para dos tamaños de partícula.....	97
Figura 49. Modelos lineales de a) Langmuir y b) Freundlich. Ambos gráficos para las fracciones de $1425 \mu\text{m}$ y $< 425 \mu\text{m}$	98
Figura 50. Modelos cinéticos de Lagergren. a) Pseudo primer orden y b) Pseudo segundo orden.....	100
Figura 51. Modelo de Weber – Morris en el sistema Pb^{2+} / tezontle.....	102
Figura 52. Enlace entre iones Pb^{2+} y orbitales electrónicos superficiales de los átomos de oxígeno.....	103
Figura 53. Soluciones de trazadores iniciales (a) y después de la agitación (b) de los diferentes indicadores.....	106
Figura 54. Tiempo de residencia experimental a partir de la inyección de azul de bromotimol en columna ascendente para los dos flujos.....	107
Figura 55. Porcentaje de eficiencia respecto al tiempo para cada concentración a la velocidad de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	108
Figura 56. Porcentajes de eficiencia respecto al tiempo para cada concentración a la velocidad de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	109

Figura 57. Curva de ruptura para $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a una velocidad de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	111
Figura 58. Isoterma de equilibrio de adsorción con punto de inflexión para $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a una velocidad de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	112
Figura 59. Curva de ruptura para $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a una velocidad de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	112
Figura 60. Isoterma de equilibrio de adsorción con punto de inflexión.....	113
Figura 61. Gráficas de %E vs t para a) $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y b) $22.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a un flujo de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	115
Figura 62. Gráficas de %E vs t para a) $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y b) $22.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a un flujo de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	115
Figura 63. Gráfica de superficie en 3D del diseño experimental.....	117
Figura 64. Cinéticas de desorción de Pb^{2+} en columna, a diferentes concentraciones de EDTA para $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	118
Figura 65. Cinéticas de desorción de Pb^{2+} en columna con $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de EDTA para $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	119

El término “tezontle” deriva del náhuatl *tetzontli*, vocablo compuesto por las raíces *tetl* que significa piedra y *tzontli*, cabellera (Lope Blanch, 2004); se hallan algunos glifos en náhuatl que lo refieren como *tezoni* y es considerado un instrumento a manera de lanceta utilizado para sangrar (Molina, 2001) o bien, *tezontli*, que es una piedra porosa volcánica (Mendoza_Topónimos). Existen pocos trabajos que lo caractericen geoquímicamente. Estos materiales naturales se derivan de la solidificación del magma y los procesos asociados durante su erupción hacia la superficie (Hubp, 1996).

En México, el tezontle se utiliza principalmente en la construcción, en carreteras y es uno de los materiales usados como sustrato en la producción de hortalizas y plantas ornamentales, debido principalmente a su bajo costo y disponibilidad. Se ha evaluado la eficiencia de diferentes proporciones de suelo y tezontle en la producción de tomate de invernadero (*Lycopersicon esculentum*) (Ojodeagua-Arredondo *et al.*, 2008), y para mejorar la producción y calidad de nochebuena *cv. Supjibi Red* (Pineda-Pineda *et al.*, 2008).

El tezontle también ha sido estudiado como material de remoción para tratamientos de aguas residuales como lecho de filtración junto con el tratamiento aerobio de aguas residuales municipales (González-Martínez *et al.*, 2010). Ortiz *et al.* (2007) reportan elevados porcentajes de remoción para los iones utilizando dos tipos de tezontle (rojo y negro). López *et al.*, también demostraron que los iones de uranio hexavalente son adsorbidos por el tezontle.

Durante las últimas décadas, diversas investigaciones se han centrado en la búsqueda de materiales adsorbentes para la remediación de aguas contaminadas, que sean más eficientes y económicos. Por ello, las principales contribuciones al conocimiento de este trabajo consisten en:

- 1.- La caracterización y clasificación geoquímica del tezontle rojo proveniente del Cerro de la Cruz, en el Valle del Mezquital, Hidalgo, mediante técnicas estructurales y de análisis químico; debido a que no hay reportes acerca de sus componentes, ni estudios geoquímicos de esta elevación.

2.- El estudio de la capacidad y eficiencia de la adsorción del tezontle rojo ante el ion Pb^{2+} , tanto en procesos batch como en columna; y el planteamiento del fenómeno presente mediante la aplicación de cuatro modelos de isotermas de adsorción, que aportan evidencias acerca del tipo de interacción entre el material y el analito; fundamento necesario para valorar su posible aplicación en tecnologías de remediación de aguas contaminadas.

3.- En el aspecto tecnológico, el aporte de este trabajo consiste en determinar la influencia de la concentración y el flujo sobre la eficiencia de remoción de Pb^{2+} mediante un diseño experimental en columnas de adsorción empaquetadas con el tezontle rojo estudiado.

Esta tesis abre las posibilidades hacia un nuevo panorama en las propiedades y posibles usos del tezontle rojo proveniente del Cerro de la Cruz, Valle del Mezquital, Hidalgo y con ello, aportará mayor conocimiento a los estudios acerca de sus potencialidades de aplicación; particularmente, en tecnologías de bajo costo para la remediación de aguas residuales contaminadas con metales pesados como el plomo.

2.1 El plomo como contaminante

El plomo se encuentra en la naturaleza formando una gran variedad de minerales, entre los que se encuentran principalmente la galena (PbS), la anglesita ($PbSO_4$) y la cerusita ($PbCO_3$). Se obtiene de ellos por métodos piro-metalúrgicos o electroquímicos. Los principales usos de este metal y sus compuestos son: en baterías, pigmentos, aleaciones, cerámica, plásticos, municiones, soldaduras, cubiertas de cables, plomadas y armamento. Las sales y óxidos se utilizan cada vez menos por su alta toxicidad, pero aún existe una gran demanda por parte de la industria de baterías y en cierta medida como aditivos para gasolina (Mushak, 2011).

La contaminación antropogénica de plomo en aire, suelo y agua es más significativa que la natural. El estudio de su toxicidad y de las fuentes de contaminación han sido ampliamente estudiadas (Casas y Sordo, 2006; Fernández y Sordo, 2006).

La fuente primaria de contaminación del aire ha sido el uso de combustibles con plomo en los motores de automóviles (anteriormente a 1988), que al quemar la gasolina genera sales del metal pesado (cloruros, bromuros, óxidos). Uno de los más grandes éxitos ambientales de los dos últimos decenios, ha sido la reducción de esta contaminación gracias al uso de gasolinas sin plomo (Farmer, 1997; Pamela *et al.*, 2008).

En México, la norma de calidad del aire establece un límite máximo de Pb en 1.5 mg/m^3 para la protección de la salud de la población (NOM-026-SSA1-1993).

El traslado de Pb en el suelo dependerá del tipo de compuesto presente y de las características físicas y químicas del suelo (ATSDR., 2007). Cuando el plomo se encuentra en el aire, algunas partículas precipitan y contaminan el suelo. Un ejemplo de contaminación extrema fue un reporte del norte de Hungría, en donde se reportaron hasta $119.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $1000.44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $92.20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb en profundidades de suelo de 20 – 30 cm (Edwards *et al.*, 2005).

Existen lixiviados provenientes de la extracción de minerales que contaminan los acuíferos de aguas subterráneas, además de generar residuos de los procesos (colas o jales) de separación de la fracción útil del mineral (Manahan, 2007). También son relevantes los efectos ambientales de los residuos de industrias de baterías. Por ejemplo, en España, cerca de los alrededores de Madrid, se reportaron concentraciones altas de Pb y Cd de 5906 a 171 mg de $Pb \cdot kg^{-1}$ de suelo y 11.0 a 1.58 mg de $Cd \cdot kg^{-1}$ suelo en profundidades de 40 a 400 m, debido a la mala práctica ambiental de una planta de reciclaje de baterías ácidas (Cala y Kunimine, 2003).

En muestras de polvo de la ciudad de Torreón, Coahuila, México se han reportado niveles de Pb en suelo desde 787 hasta 13,231 $\mu g \cdot g^{-1}$ (mediana 2,448 $\mu g \cdot g^{-1}$) en las cercanías de Peñoles. Estos datos son alarmantes, si se considera que el límite máximo establecido en los Estados Unidos de Norteamérica para considerar que un sitio contaminado ya no lo está es sólo de 500 $\mu g \cdot g^{-1}$ (Valdés-Perezgasga *et al.*, 2001; Villalobos-Jáuregui *et al.*, 2006).

Durante los últimos años se ha observado un aumento significativo de la contaminación de Pb y otros metales en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México que pueden pasar con facilidad a la cadena alimentaria en los cultivos de la región (Justin-Cajuste *et al.*, 2001; Lucho-Constantino *et al.*, 2002; Prieto-García *et al.*, 2007).

La calidad del suelo es fundamental para el desarrollo de la agricultura; sin embargo, en esta zona ha sido regado durante más de 100 años con aguas residuales provenientes de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, convirtiendo a los suelos del Valle del Mezquital en un continuo depósito de metales pesados (Tabla 1).

Tabla 1. Contaminación de plomo presente en suelo en el Valle del Mezquital, Hidalgo; México.

Nombre del artículo	Concentración de Pb en suelo	Autor
Correlación de metales selectos y variables físico-químicas en suelos y cultivos de la zona I, en el Distrito de Riego 03, estado de Hidalgo-México.	39.93 mg·Kg ⁻¹ y 659.4 mg·Kg ⁻¹	(Lucho-Constantino <i>et al.</i> , 2002)
A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater.	3.9–47.0 mg·Kg ⁻¹	(Lucho-Constantino <i>et al.</i> , 2004)
Chemical fractionation of boron and heavy metals in soils irrigated with wastewater in central Mexico.	3.99 y 47.08 mg·Kg ⁻¹	(Lucho-Constantino <i>et al.</i> , 2005)
Caracterización Físicoquímica y extracción secuencial de metales y elementos traza en suelos de la región Actopan- Ixmiquilpan de Distrito de Riego 03, Valle del Mezquital, México.	659.87 mg·Kg ⁻¹	(Prieto-García <i>et al.</i> , 2007)

El plomo también puede contaminar el agua y el suelo por la corrosión de las tuberías en los sistemas de transporte, a través de pinturas que contienen plomo, la corrosión de balas y pesas de pesquería. El plomo se acumula en los organismos acuáticos y del suelo. La contaminación por plomo afecta al fitoplancton, que es una fuente importante de producción de oxígeno en mares y muchos animales marinos grandes lo consumen. El Pb es un elemento químico particularmente

peligroso ya que no sólo se acumula en organismos individuales sino también, a través de las cadenas alimenticias. Por ello, el plomo es uno de los 10 contaminantes prioritarios de la EPA en EE.UU. (Johnson, 1998).

2.1.1. Contaminación de agua por plomo

Estudios pasados resaltan la importancia del agua como factor epidemiológico determinante para la intoxicación crónica por Pb^{2+} . En muchos casos son debidas al uso de viejas tuberías de Pb (Bataller-Sifer, 2004). Hace varios años, en España se detectaron zonas con alta concentración de plomo en el agua de consumo, cuyos índices alcanzan alrededor de 6000 ppb. En algunos casos de saturnismo hídrico, se llegaron a detectar hasta 19000 ppb de Pb^{2+} en el agua de consumo procedente de la grifería doméstica. (Blanco-Hernández *et al.*, 1998).

El contenido de Pb^{2+} en el agua deberá ajustarse a límites establecidos en las normas pertenecientes a cada país y que difieren hasta notablemente, como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Límites máximos permisibles de plomo en agua para uso y consumo humano.

NORMA	LÍMITE PERMISIBLE ($mg \cdot L^{-1}$)
NOM-127-SSA1-1994	0.025
EPA	0.015
OMS	0.01
CEE	0.05

La mayor parte de los límites permisibles internacionales para plomo son más estrictos que el de la norma mexicana, a excepción de la CEE que permite hasta $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Sin embargo, la problemática por contaminación de plomo en agua es cada vez mayor. Aunque el plomo raramente se encuentra en el agua, las minas y las operaciones de fundición de Pb pueden ser una fuente de contaminación. Según la Agencia para la Protección Ambiental de los EE.UU; Texas, USA está entre los diez estados que más cantidad de plomo libera al ambiente.

Entre los años 2001 – 2004, en Washington, DC, el agua potable se contaminó con Pb debido al uso de la cloramina como desinfectante del agua, llegando a más de 15 ppb, muy superior al límite permisible por la EPA. Cientos de hogares tenían niveles de Pb superiores a 300 ppb; se detectaron hogares y una escuela en que el agua contenía más de 5000 ppb de Pb (Edwards *et al.*, 2009).

En España, durante 1997, se analizaron en la provincia de Salamanca los contenidos de Pb, Cd, Zn y As en aguas procedentes de redes de abastecimiento, fuentes, manantiales, pozos, ríos, riveras y lagunas. Los resultados obtenidos superaron las concentraciones máximas admisibles de cadmio y un 28 % del total de muestras analizadas superaron los límites permitidos de plomo, según la legislación vigente en aquel año. Los resultados sugieren que las aguas de la provincia de Salamanca presentan contaminación natural de Cd y Pb, probablemente debido a las características geológicas del terreno (Blanco-Hernández *et al.*, 1998).

En el estado de Hidalgo, México, las aguas residuales utilizadas para riego agrícola en el DR03, presentan trazas de varios metales (Tabla 3) y el plomo se encuentra dentro de los límites máximos permisibles (NOM-001-SEMARNAT-1996.). Existen pocos reportes en literatura de concentraciones de metales pesados presentes en agua de riego en el Valle del Mezquital.

Pese a que las concentraciones de Pb en agua están dentro de los rangos permisibles por las normas, existen problemáticas que se han reflejado en la salud pública, tal es el caso de un estudio en el que se encontró concentraciones de plomo en cabellos ($0.15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) y uñas ($0.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) en población escolar de Mixquiahuala Hidalgo, México, que puede estar asociado a que la zona escolar se encuentra próxima a las riberas del río Tula, área de mayor contaminación (Prieto-García *et al.*, 2008).

Tabla 3. Contaminación por Pb²⁺ en el agua de riego del Valle del Mezquital.*

Nombre del artículo	Concentración de Pb	Autor
Cadmio, Níquel y Plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México.	0.13 mg·L ⁻¹ 0.054 mg·L ⁻¹	(Justin-Cajuste <i>et al.</i> , 2001)
Modeling of the quality of water of river Tula, state of Hidalgo, Mexico.	< 0.05 mg·L ⁻¹	(Montelongo Casanova <i>et al.</i> , 2008)
Proyecto de Investigación para la Valoración de Aspectos Ambientales Críticos en el Desarrollo de Infraestructura de Refinación	0.044 y 0.025 mg·L ⁻¹ 0.08 y 0.025 mg·L ⁻¹	Centro Mario Molina 2008

*NOM-127-SSA1-1994: 0.025 mg·L⁻¹

2.1.2 Toxicología

La intoxicación por plomo es un problema que afecta a todos los seres vivos. En el ser humano, puede afectar a personas de todas las edades, pero los niños son especialmente vulnerables (Villalobos-Jáuregui *et al.*, 2006). La toxicidad por plomo puede causar daños importantes en todos los sistemas del cuerpo y la muerte.

El Pb en sus diferentes formas, puede entrar al organismo por inhalación e ingestión. Pasa al sistema circulatorio a través de los pulmones y el tracto digestivo y se excreta por las vías urinarias y las heces (Infantas, 2005). La manifestación de los síntomas de intoxicación se conoce como plumbismo o saturnismo. La toxicidad aguda se presenta por la exposición respiratoria a altas concentraciones, con encefalopatía, insuficiencia renal y síntomas gastrointestinales. La toxicidad crónica es la más frecuente y se manifiesta de manera multisistémica: hematopoyético, nervioso, gastrointestinal, renal y reproductor.

El límite máximo permisible de Pb en la sangre es de 10 µg/dL (Infantas, 2005). Por encima de este valor, interfiere en las funciones cognitivas, tal como se muestra en la Figura 1.

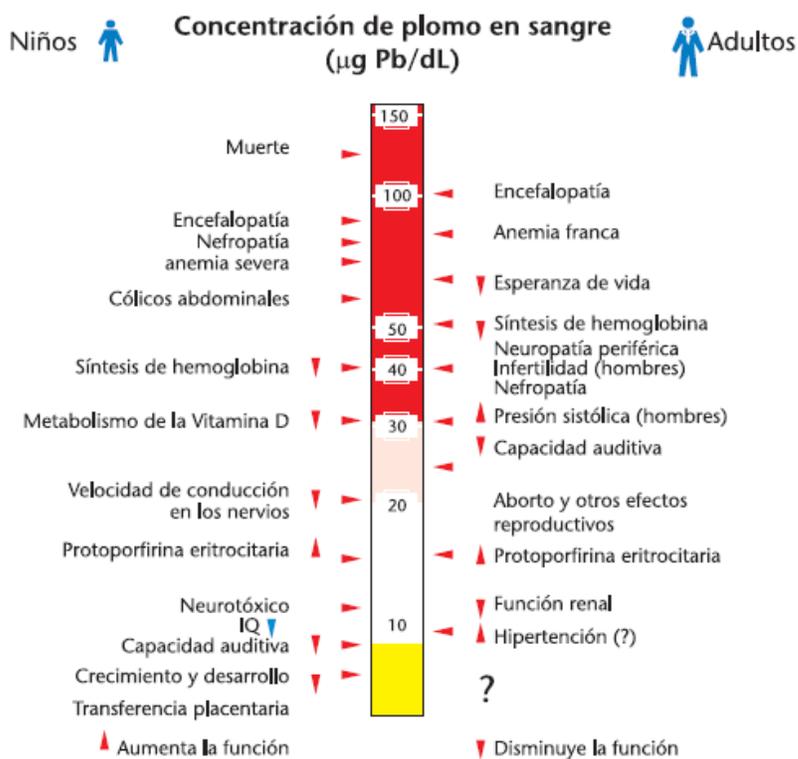


Figura 1. Plumbismo y manifestaciones clínicas. Fuente: Infantas, 2005.

La encefalopatía plúmbica ocurre a concentraciones mayores de 80 mg·dL⁻¹, el deterioro cognitivo con 50 mg·dL⁻¹, la nefropatía con 40 mg·dL⁻¹, la neuropatía periférica con 20 mg·dL⁻¹, y la anemia se presenta con valores de 10 a 40 mg·dL⁻¹. Se ha reportado deterioro intelectual en niños y retardo de la pubertad en niñas (Selevan Sg *et al.*, 2003) con valores de Pb menores de 10 mg·dL⁻¹; la hipertensión y la insuficiencia renal en adultos se reportan a valores entre 4 y 6 mg·dL⁻¹ (Infantas, 2005).

Los síntomas de una intoxicación con Pb incluyen fatiga, dolor de cabeza, insomnio, hipotensión y pérdida de peso. Pueden presentarse también, disturbios gastrointestinales y manifestaciones más severas como daños al sistema nervioso y a los riñones. Físicamente se observa palidez,

malnutrición, inflamación estomacal y parálisis (González-Valdez *et al.*, 2008). También se presentan problemas neuromusculares, acompañados de fatiga motriz.

La intoxicación con Pb se confirma con su determinación en orina y sangre. Los efectos tóxicos en pulmones dependen del tamaño de partícula y en el tracto digestivo, principalmente del tipo de compuesto ingerido (Poma, 2008).

2.2 El tezontle

2.2.1 Glifos nahuas asociados al tezontle

El término “tezontle” deriva del náhuatl *tezontli*, vocablo compuesto por las raíces *tetl* que significa piedra y *tzontli*, cabellera (Lope Blanch, 2004); no obstante a partir de este vocablo se han identificado diferentes glifos todos asociados al tezontle.

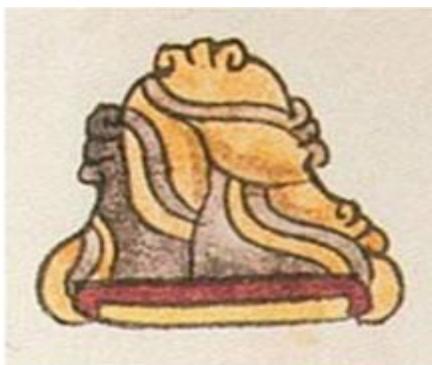


Figura 2. Glifo “tezontle”

El nombre del glifo náhuatl *tezontli*, reportado por el código Mendoza clave: M_21v-22r_A_20_04.04.16 (Figura 2), traduce al tezontle como una piedra porosa volcánica y liviana de tonalidades gris claro a rojo/café muy común en el altiplano central de México. Esta es la representación más auténtica.

También se plantea que el tezontle se deriva del vocablo náhuatl *tezoni* que significa instrumento a manera de lanceta utilizado para sangrar (Molina, 2001) y del elemento *tetl* o piedra que funge como confirmador de sonido, y se interpreta se interpreta como *tezontli* el cual indica un número de piedras de tezontle. El glifo de la Figura 3 representa este significado.



Figura 3. Glifo “tezontli”

Por otra parte, el tezontle es ubicado claramente dentro de los “glifos de suelo” el cual ha sido previamente clasificado por indígenas de tierra; sin embargo, existe una variación morfológica

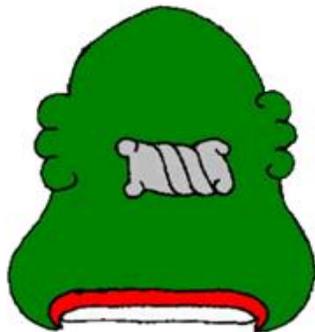


Figura 4. “En el Cerro de tezontle”

que sugiere distintos significados, por lo que el glifo se encuentra dentro de los llamados “glifos de parcela” (López-Corral, 2011). Existen otros glifos alusivos a la presencia de tezontle, tal es el caso de la palabra “Tezontepec” que deriva de *Tezontlitepetl*, nombre que procede de las raíces náhuatl *tezontli*, *tepetl* y *co* que significa “En el cerro de Tezontle”, el cual, es representado en la Figura. 4.

Esta serie de vocablos náhuatl permiten identificar al “Tezontle” según el objeto de estudio o categoría registrados en diferentes momentos, sin embargo, da una idea de la abundancia del mineral y su importancia a lo largo de los años.

2.2.2 Estudios geológicos de la zona cercana al Cerro de la Cruz

El Cerro de la Cruz se encuentra en el Valle del Mezquital. Esta zona se ubica en el Altiplano Central, dentro del Eje Neovolcánico Transversal o Sistema Volcánico Transmexicano (Gómez-Tuena *et al.*, 2007; Silva-Mora y Córdoba-Mélendez, 1996). Se reporta que el Valle del Mezquital está constituido por material piroclástico, lava y sedimentos lacustres conocido como Formación Tarango del Paleógeno, cubiertos por una delgada capa de aluvión del Cuaternario. Está limitado por sierras formadas por rocas volcánicas, principalmente lava y toba del Paleógeno (Lesser-Carrillo *et al.*, 2011).

Existe un estudio geológico no reciente, pero muy amplio que analiza los reportes anteriores acerca de la geología de la zona del Valle del Mezquital y lugares cercanos, que fue realizado por Silva Mora (1997). La zona de estudio se presenta en la Figura 5. En esta recopilación se concluye que están identificados cuatro episodios de actividad eruptiva en la zona mostrada en la

Figura. 5 (Silva-Mora, 1989; Silva-Mora, 1997). El resumen de estos eventos se presenta en la Tabla 4.

1.- Eoceno tardío-Oligoceno. Es el más antiguo (38.1 ± 1.9 y 31.1 ± 1.6 Ma). Presenta lavas basálticas, andesíticas y riolíticas, Estas rocas se intercalan con la parte superior de la Formación El Morro o yacen sobre el mismo. Presenta conglomerados calizos de coloración rojiza (Segerstrom, 1961; Simons y Mapes Vázquez, 1956).

2.- Oligoceno tardío. Muy cercano al anterior (27.2 ± 1.4 a 25.5 ± 1.3 Ma) y no se tiene total seguridad de que podría formar parte del primero, o ser posterior a él. Presenta lavas de andesina y riolita.

3.- Mioceno medio y superior. Con gran diferencia de tiempo a los anteriores (15 ± 0.7 a 6.7 Ma). Presenta lavas de basalto y andesita básica con edades de 15 ± 0.7 a 12 ± 0.6 Ma; y riolitas con edades de (8.8 ± 0.3 a $6.7\pm ?$ Ma). Estudios geológicos realizados en la región Tula-Polotitlán (Silva-Mora, 1997), describen los puntos más elevados de la región de estudio en los volcanes Xithí y La Joya que se desarrollaron durante este período, al norte y noreste de Tula de Allende. Estos volcanes tienen una altitud de 2800 y 2750 msnm y cráteres de 6 y 4 km de diámetro respectivamente. También se forman en este episodio los cerros Grande, San Agustín, de la Virgen, de La Cruz y Mangui.

4.- Plioceno-Cuaternario. Es el evento más reciente (4 ± 0.3 Ma). Dio lugar a lavas basálticas, basaltos y andesitas básicas. Durante el plioceno temprano al tardío se formaron los volcanes Ñado y Nopala, ubicado a 5 km de Tula de Allende.

El Cerro de la Cruz (municipio de Tlahuelilpan) se formó durante el proceso eruptivo del Mioceno Superior (Tabla 4), junto con los volcanes Xithí y La Joya, cercanos al mismo. Las rocas volcánicas presentes en la superficie proceden de lavas y derrames piroclásticos de estos volcanes. Los del primero están constituidos por riolita, rocas andesíticas y pómez; mientras que

los del volcán La Joya contienen escorias de andesina, ignimbrita, brechas andesíticas y tobas de color rojizo y rosa. En esta zona es común encontrar rocas con una composición andesítica, basáltica o dacítica (Mooser *et al.*, 1996; Silva-Mora, 1997).

Tabla 4. Episodios de actividad eruptiva en el Valle del Mezquital y zonas aledañas.

Período	Tiempo (Ma)	Tipo de lava	Formaciones	Cita
Eoceno tardío- Oligoceno	38.1±1.9 y 31.1±1.6	Basálticas, andesíticas y riolíticas	Formación el Morro	(Segerstrom, 1961; Simons y Mapes Vázquez, 1956).
Oligoceno tardío	27.2±1.4 a 25.5±1.3	Andesita y riolita	----- -Volcán Xithí -Volcán La Joya -Volcán Dencadejé. -Cerros: El Tepozán, La Muralla, San Agustín, la Virgen, La Cruz, Mangui y el Grande -Secuencia Arroyo Manzanitas.	(Silva-Mora, 1997).
Mioceno medio y superior	15±0.7 a 12±0.6	Basalto, andesita basáltica y riolitas	-Secuencia Amealco. -Secuencia Huichapan. -Secuencia Ñado Formaciones Atotonilco El grande y San Cristobal	(Kiyokama, 1982; Nichols, 1970; Silva-Mora, 1997).
Plioceno- Cuaternario	4 ± 0.3	Andesita, andesitas básicas y basalto		(Milán-Valdez <i>et al.</i> , 1993; Robin, 1982; Silva-Mora, 1997).

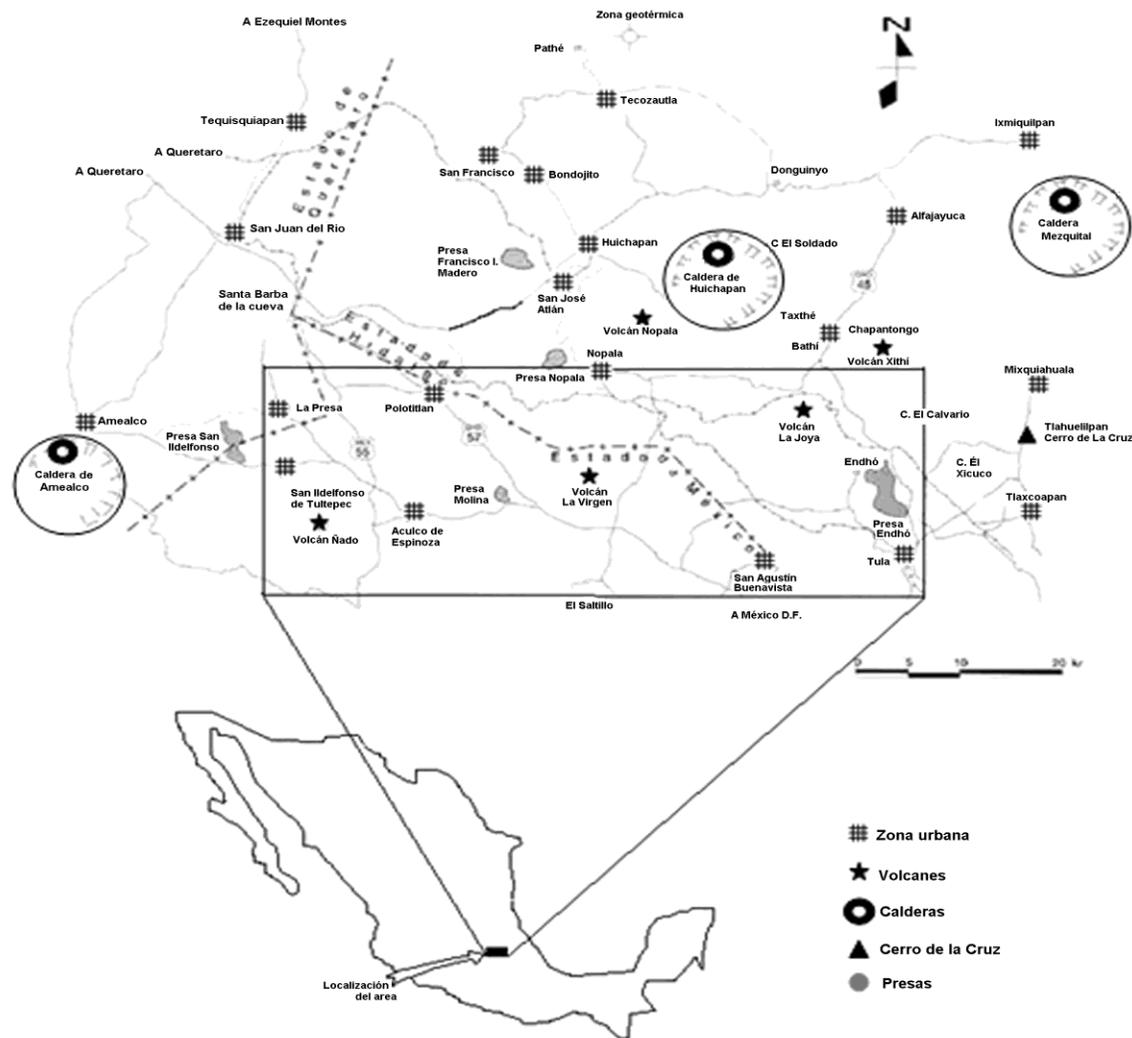


Figura 5. Mapa de localización de la zona estudiada por Silva Mora (1997). Se resaltan por la autora las zonas de muestreo, el Cerro de la Cruz, las calderas y los volcanes.

2.2.3 Aplicaciones y propiedades del tezontle

En México, se conoce por tezontle a un tipo de roca volcánica, formada por la solidificación de materiales fundidos que provienen de magma y erupciones. Esta es de tipo extrusivo, o sea, que solidificaron en la superficie de forma rápida. Está compuesta principalmente por anortita, con la siguiente composición $CaO Al_2O_3 (SiO_2)_2$ (Otazo-Sánchez *et al.*, 2011; Triebold *et al.*, 2006). Esta roca volcánica se presenta en color rojo o negro, según exista la presencia de hematita o magnetita.



Figura 6. Partículas de tezontle natural

En México, el tezontle es uno de los materiales más usados como sustrato en la producción de hortalizas y plantas ornamentales, debido a su bajo costo y disponibilidad (Anicua, 2008). Ojodeagua *et al.* (2008) evaluaron la eficiencia de diferentes proporciones de suelo y tezontle en la producción de tomate de invernadero y Pineda *et al.*, (2008) recomiendan el tezontle como sustrato para mejorar la producción y calidad de nochebuena *cv. Supjibi Red*.

Vargas *et al.*, (2008) colectan muestras de tezontle en yacimientos de Guanajuato, México; con el propósito de estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades físicas del mismo. Las muestras fueron tamizadas a diámetros que varían de 0.125 a 12.6 mm. Los valores de densidad aparente y densidad real aumentaron a medida que disminuyó el tamaño de partícula. Por el contrario, la capacidad de aireación se redujo significativamente a medida que el diámetro de partícula disminuye. La capacidad de retención de humedad (12.6 a 50.2 %) incrementa a menor tamaño de partícula al igual que el espacio poroso total y porosidad ocluida. De esta manera, los autores concluyen que el tamaño de partícula influye sobre las propiedades físicas.

Desde el punto de vista químico para evaluar la composición inicial del magma, Silva-Mora (1997) recolectó datos y analizó mediante fluorescencia de rayos X, 28 muestras de rocas volcánicas en la región Tula-Polotitlán con incidencia en los estados de Hidalgo, México y Querétaro (Figura 5), donde se encuentra el Valle del Mezquital. Del total de muestras, 14 corresponden a la caldera de Huichapan (Milán-Valdez *et al.*, 1993), sólo 5 muestras son de la

caldera de Amealco (Carrasco-Nuñez, 1988). Desafortunadamente, en las fechas en que se publican estos trabajos, no existía la manera de georeferenciar los sitios de muestreo y no ha sido posible ubicar las que corresponden a la región Tula-Polotitlán. No obstante, se observan grandes variaciones de sus composiciones dentro de los mismos sitios. El autor clasificó estas 28 muestras de acuerdo al contenido de SiO_2 y $K_2O + Na_2O$ en un diagrama de TAS (Le Bas *et al.*, 1986a). Se encuentran variadas proporciones de SiO_2 , que van desde 48.58 hasta 75.82 %.

2.2.4 Uso del tezontle en la remediación de aguas.

Se reporta un primer estudio de remoción de iones metálicos con tezontles (rojo y negro), además del caolín, minerales provenientes del estado de Hidalgo (Ortíz-Polo *et al.*, 2007). Los materiales fueron utilizados de forma natural y con la 1,3 difeniltiourea impregnada en la matriz del sólido, Esta última no mejoró las eficiencias de remoción de los materiales, pero son notables los altos porcentajes (> 93 %) para todos los iones estudiados (Tabla 5) y por ello, los autores recomiendan al tezontle como una nueva alternativa de solución al problema del agua por metales. Se reportan altas eficiencias de remoción para metales pesados y de interés ambiental: Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , y Zn^{2+} .

Estos autores reportan un valor de CIC para el tezontle rojo de $4.04 \text{ Cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$. Los altos porcentajes de remoción son extraordinarios, pese al bajo valor de CIC, al comparar la capacidad de intercambio iónico de la zeolita, que presenta entre $119 - 152 \text{ meq}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$ (Perraki y Orfanoudaki, 2004). Por ello, se asume que no es un intercambio iónico lo que sucede entre el tezontle y los iones.

Ortíz *et al.*, (2007) reportaron isotermas de Langmuir para todos los iones de manera preliminar. Sin embargo, no hubo suficientes datos para establecer isotermas confiables que pudieran sugerir un mecanismo de adsorción presente entre cada ión y el mineral utilizado. Debido a esto, surgen nuevas interrogantes y sugieren futuras investigaciones hacia la respuesta de estas incógnitas.

Tabla 5. Eficiencia de remoción de iones por tres minerales de Hidalgo (Ortíz-Polo *et al.*, 2007).

METAL	MATERIAL					
	CAOLÍN		TN		TR	
	A	B	A	B	A	B
	% Eficiencia					
Cd ²⁺	96.25	97.36	94.89	99.50	96.50	98.57
Co ²⁺	94.27	96.24	93.14	94.94	93.79	95.03
Cu ²⁺	99.98	99.24	98.86	99.79	99.80	99.90
Hg ²⁺	98.06	99.00	99.35	99.00	99.15	99.10
Mn ²⁺	99.68	94.68	97.21	95.21	93.99	94.28
Ni ²⁺	99.98	96.90	95.17	96.13	95.31	96.26
Pb ²⁺	99.98	99.94	99.55	99.25	99.05	99.92
Zn ²⁺	98.58	99.77	94.32	99.30	93.00	99.30

A: No impregnado. **B:** Impregnado

El tezontle también ha sido estudiado como material filtrante para tratamientos de aguas residuales. González *et al.* (2008) demostraron que estas rocas volcánicas pueden ser utilizadas exitosamente como lecho de filtración junto con el tratamiento aerobio de aguas residuales municipales. Se reportan remociones de sólidos suspendidos totales (SST) del 80 % y disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) hasta del 50 %.

López *et al.* (2010) demostraron que especies anfóteras de iones de uranio hexavalente (UO₂)²⁺ son adsorbidos en la superficie por el tezontle rojo proveniente de Teotenango, (ubicado al centro de México) y estudiaron la influencia del pH sobre la carga superficial. Reportan el pH superficial del tezontle natural en 10.8 y por ello asumen una carga negativa en su superficie, de modo que puede comportarse como un adsorbente de especies positivas. La presencia del complejo equilibrio entre todas estas especies hace muy complicada la interpretación de la isoterma de adsorción del sistema y por ello fijan pH extremos. Mediante las isotermas de adsorción se calculan Q_{max} de 2.72 μmol·g⁻¹ para la sal en forma de nitrato en medio ácido y de

$1.68 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ en la sal básica en forma de carbonato. Se utilizaron concentraciones muy bajas, de 1 a $10 \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$. El tezontle no fue caracterizado.

2.3 Procesos basados en materiales para la extracción de iones metálicos en aguas contaminadas

Existen numerosos reportes en la literatura acerca de materiales utilizados para la remoción de metales pesados así como en el uso de procesos físicos y químicos para llevar a cabo esta meta. A continuación se citan algunos ejemplos.

2.3.1 Procesos químicos más utilizados.

Resinas de intercambio iónico. Entre los más comunes se encuentran: intercambiador catiónico fuerte (grupos de ácidos sulfónicos), intercambiadores catiónicos débiles (grupos ácidos carboxílicos), intercambiadores aniónicos fuertes (sales de amonio cuaternario), intercambiadores aniónicos débiles (grupos de aminas terciarias) e intercambiadores selectivos (Harris, 2003). En la industria, las resinas de intercambio iónico son utilizadas principalmente para el tratamiento de aguas para eliminar la dureza (Ca^{2+} y Mg^{2+}) y los aniones NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} y OH^- (Dizge *et al.*, 2009).

Las resinas de intercambiadores iónicos han recuperado parte del plomo presente en disolución provenientes de partículas de PVC del reciclaje de hilos y cables eléctricos (Tsunekawa *et al.*, 2011). Aunque las resinas de intercambio iónico presentan altas eficiencias de remoción, no se considera factible su uso en cuerpos de agua por su alto costo y por ello, los intercambiadores iónicos naturales son más recomendados. Entre los más destacados se encuentran las zeolitas, minerales del tipo aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos. Su estructura (Figura 7) presenta grupos SiO_4 en forma tetraédrica.

Se conocen más de 130 tipos de zeolitas naturales y sintéticas. Estos materiales son sólidos cristalinos formados por una red tridimensional de tetraedros, eslabonados entre sí por átomos de oxígeno y se caracterizan por su alta capacidad de intercambio iónico (Coker y Rees, 2005; Tathier y Erdem-Şenatalar, 2000).

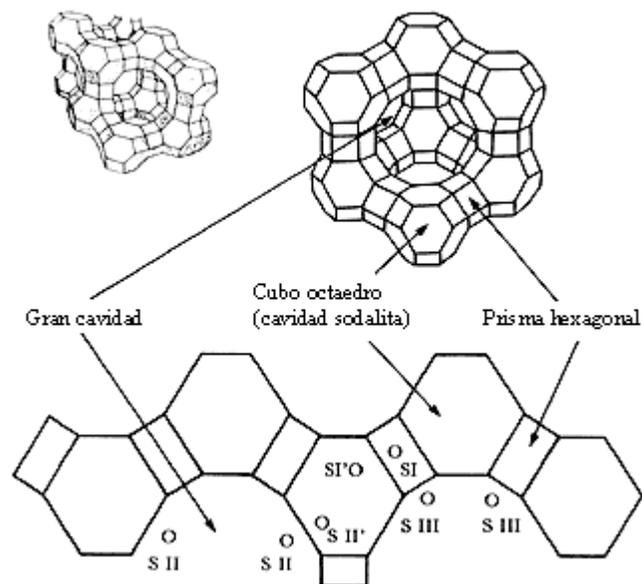


Figura 7. Estructura básica de las zeolitas.

Se han utilizado zeolitas preparadas a partir de caolín para la eliminación de iones de metales pesados (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} y Ni^{2+}) con el fin de aplicarlas en el tratamiento de aguas residuales industriales. La eliminación de estos iones metálicos se investigó usando soluciones sintéticas a concentraciones iniciales de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada ión individual. La aplicación de este material fue eficiente en un tiempo de contacto óptimo 30 minutos (Jamil *et al.*, 2010).

Un tipo de zeolita sintética nanoestructurada fue estudiada para la remoción de Pb^{2+} y se reporta una capacidad de $806 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; que evidencia el alto potencial del material para la eliminación de iones metálicos contaminantes (Kim *et al.*, 2013).

Osmosis Inversa. Los sistemas de ósmosis inversa (OI) se han utilizado en forma extensiva para convertir el agua salina en agua de consumo. Además reduce la concentración de sólidos totales disueltos, que incluye iones, metales y partículas muy pequeñas en suspensión, como asbestos. La ósmosis inversa puede aumentar el flujo de agua potable por un factor de entre 12 % y 20 % de consumo de energía eléctrica. Esto implica una reducción de los costos de energía y el tamaño del sistema de bombeo (Chejne *et al.*, 2009).

Más del 90 % de As (V) residual se logró separar por ósmosis inversa logrando así el estándar de la OMS (<50 ppb) (Chan y Dudeney, 2008). Se ha estudiado el proceso de osmosis inversa para la remoción de Cu^{2+} y Ni^{2+} los resultados obtenidos indicaron que el rechazo de iones depende de la presión aplicada. Sin embargo, se debe tener en cuenta sus limitaciones de funcionamiento cuando el factor de rechazo de iones es $R < 1$ (Mohsen-Nia *et al.*, 2007).

La limitación principal en la osmosis inversa son los elevados costos para reponer las membranas y los altos potenciales eléctricos, así como el continuo mantenimiento del equipo.

2.3.2 Procesos de fisisorción y quimisorción

Fisisorción: Fenómeno de adsorción basado en una interacción débil por fuerzas de Van der Waals. Se considera un proceso poco exotérmico, no existe selectividad entre el adsorbato y adsorbente, produce multicapas y es reversible (Figura 8). La molécula fisisorbida mantiene su identidad debido a que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.

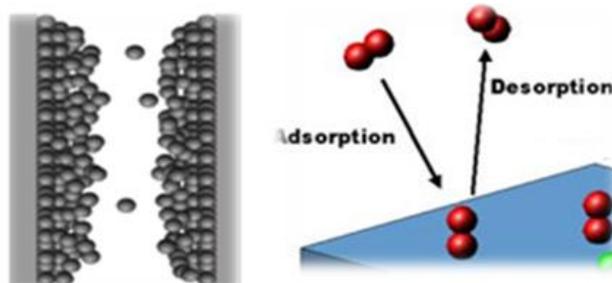


Figura 8. Adsorción de moléculas en multicapas y proceso de desorción.

En tratamientos de agua, el carbón activado es un material muy utilizado y actúa como adsorbente físico. Por ello, mejora el sabor y el olor del agua, elimina contaminantes como pesticidas y reduce la materia orgánica natural; de modo que se limita al máximo la formación de subproductos de desinfección y/o oxidación como los tri-halometanos. En resumen, el carbón activado elimina sustancias de concentración, composición y tamaños muy variables (Hu *et al.*, 1998; Li *et al.*, 2010).

Se desarrolló un bio-sorbente rentable de carbón activado modificado a partir de cáscara de coco, que fue estudiado para el proceso de aguas negras industriales contaminadas por Zn^{2+} , demostrando buena eficiencia de remoción mediante la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente (Amuda *et al.*, 2007). En los últimos años se han buscado usos ambientales como nanotubos de carbón activado para eliminar del agua metales pesados como iones Cr(VI). El uso ambiental de nano-tubos de carbono para extraer iones es novedoso, pero por su alto costo no es aplicable a técnicas de remediación ambiental (Atieh, 2011).

Se han obtenido carbones activados a partir de astillas de eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill) y se logró remover el 99.9 % del Pb^{2+} contenido en un efluente industrial (Lavado-Meza *et al.*, 2010). Otros experimentos se llevaron a cabo con mezclas de carbón activado con desechos: 25 % cáscaras de girasol, 50 % residuos de petróleo y 25 % carbón bituminoso; para remover el Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} y Mg^{2+} de soluciones reales multicomponentes (Lyubchik *et al.*, 2008).

Varios reportes ilustran las múltiples aplicaciones del carbón activado en la remoción de metales pesados de aguas contaminadas (Park y Kim, 2004; Yue *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2009). La capacidad de adsorción de un carbón activado es determinada no sólo por las propiedades texturales sino también por la naturaleza química de su superficie, la cantidad y tipo de grupos funcionales que contienen oxígeno.

Las arenas son otros materiales naturales de bajo costo que presentan fisisorción. Los filtros de arena son muy comunes en los procesos primarios de las plantas de tratamiento de aguas residuales, donde las mejoras más significativas son la eliminación del 95 % en los sólidos (SS, VSS) y compuestos orgánicos (DBO, DQO) del agua para el riego (Hamoda *et al.*, 2004). En otro estudio, se investigó la viabilidad de filtración por arena gruesa y fina para eliminar los materiales orgánicos de las aguas residuales de rastros de procesamiento de pavos; la eliminación de TOC y DBO_5 fue mayor del 94 % durante 80 días de operación. La eficiencia y la duración de la vida del proceso dependen de la carga hidráulica de los biorreactores de arena (Kang *et al.*, 2007). Algunos autores recomiendan utilizar filtros de arena lenta en post-o pre-cloración de las aguas residuales se para mejorar la calidad de las aguas residuales (Sadiq *et al.*, 2004).

Quimisorción: Fenómeno de adsorción basado en la atracción química del analito con la superficie del material mediante interacciones fuertes, formando enlaces iónicos y covalentes. Puede presentar un alto grado de especificidad y ser altamente selectivos a una especie química. Cuando estos enlaces son demasiado fuertes, la desorción es muy difícil. Por lo general, este tipo de adsorción es en monocapa cuando ocurre en la superficie del material. Cuando la interacción se produce en el material volumétrico se utiliza el término *absorción*.

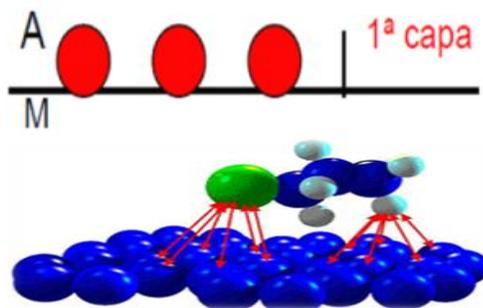


Figura 9. Las moléculas quedan quimisorbidas formando una monocapa.

Algunos polímeros son utilizados como extrayentes de metales pesados y casi siempre estos materiales integran el ion dentro del material volumétrico, siendo en este caso una absorción. Las características que debe 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 desorción; f) tener baja o casi nula toxicidad y g) bajo costo de adquisición (Maureira y Rivas, 2009).

Se han utilizados polímeros solubles en agua para la coordinación de iones metálicos, como son los polielectrolitos. Los resultados experimentales obtenidos con el polímero quelante [acrilamida-co-1-(2-hidroxietil) aziridina] establece un equilibrio entre el polímero y Cu^{2+} (Moreno-Villoslada y Rivas, 2002).

El ácido algínico presenta altas remociones de los iones: Ag^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} a diferentes pH. Se obtuvo una alta eficiencia para todos los iones metálicos en con un máximo de 100 % de la mayoría de los iones metálicos a $pH = 4.5$ (Maureira y Rivas, 2009).

Existe una gran variedad de estudios con el uso de polímeros naturales y sintéticos para la remoción de metales divalentes presentes en aguas (Rivas *et al.*, 2008; Rivas *et al.*, 2001; Trivunac y Stevanovic, 2006). Los materiales sintéticos se destacan por su alto costo aunque se encuentran altas selectividades y posibilidad de recuperación del ion contaminante para su reutilización. Otras macromoléculas naturales, mayormente provienen de la biomasa y son de bajo costo, pero presentan dificultad de desorción y se convierten en desechos sólidos de difícil manejo, sin posibilidad de reutilización. En ambos casos se encarece la tecnología y por ello, los materiales poliméricos se utilizan en procesos terciarios, donde la baja concentración de los iones contaminantes permite un uso eficiente.

2.4 Modelos teóricos de adsorción

Los modelos de adsorción se basan en premisas acerca de los procesos que se llevan a cabo entre el adsorbato y el adsorbente. Es decir, proponen monocapas o multicapas, si se trata de interacciones físicas ó químicas que dan lugar a la *fisiadsorción* y *quimisorción* respectivamente, qué tan profundamente se lleva a cabo esta interacción; dentro del sólido o sólo en la superficie. Entre los métodos más utilizados para estudiar los fenómenos de adsorción se encuentra la determinación experimental de curvas *qe vs Ce* a temperatura constante en los sistemas sorbente/sorbato. Cada punto de la curva representa el equilibrio dinámico entre el adsorbente y el adsorbato para cada concentración a esa temperatura (Berkowitz Brian *et al.*, 2008). Se asume que si los resultados experimentales se adecúan a un modelo teórico, entonces, las premisas de ese modelo se cumplen en el sistema estudiado.

2.4.1 Isotherma de adsorción según el modelo de Langmuir. Desarrollada por Irving Langmuir por la que le fue otorgado el Premio Nobel de Química en 1932. Se basa en las siguientes premisas acerca del fenómeno de adsorción: a) ocurre sobre superficies homogéneas, b) las vecindades de los sitios activos no influyen en la adsorción de las moléculas, c) la energía de adsorción es constante, d) ocurre en monocapa y e) sólo se adsorbe una molécula por cada sitio activo entre el adsorbente y el adsorbato. Este modelo se representa en la Figura 10 (Achanai-Buasri *et al.*, 2008; Gönder *et al.*, 2010).

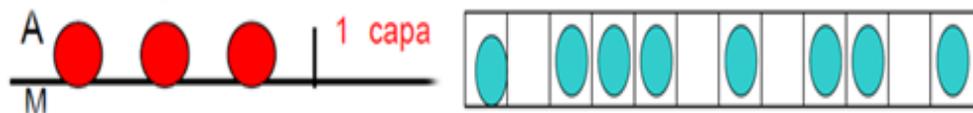


Figura 10. Formación de una monocapa y adsorción de una molécula por cada sitio activo.
Modelo de Langmuir.

La ecuación propuesta por Langmuir se aplica tanto para la adsorción física como química, y puede ser usada para describir las condiciones de equilibrio para diferentes sistemas de adsorbato-adsorbente. La ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$q_e = \frac{Q_{\max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad \text{ec. (1)}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio del material ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L es la constante de Langmuir, C_e concentración en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) y Q_{\max} es la capacidad máxima de adsorción del material ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Para determinar las constantes Q_{\max} y K_L es necesario utilizar la ecuación 1 en su forma de linealidad (Lui Fuqiang *et al.*, 2007; Yasser Hannachi *et al.*, 2010) presentada en la ecuación 19.

2.4.2. Isotherma de adsorción según el modelo de Freundlich. Desarrollada por Erwin Finlay Freundlich. Es uno de los más usados y posee dos constantes (k y n). Asume que la adsorción es física, no existe asociación o disociación de las moléculas después de ser adsorbidas en la superficie y se forman multicapas, como se representa en la Figura 11 (Achanai-Buasri *et al.*, 2008; Erdem *et al.*, 2004; Gönner *et al.*, 2010).

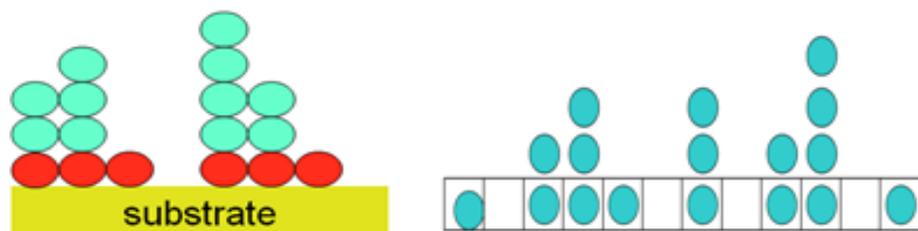


Figura 11. Fisorción en la superficie y formación de multicapas del modelo de Freundlich.

La isoterma de Freundlich predice la adsorción de los componentes en una superficie heterogénea con diferentes sitios activos de sorción (Gönder *et al.*, 2010; Lei *et al.*, 2013). La ecuación empírica para el cálculo de q_e es la siguiente (ecuación 2):

$$q_e = k_F * C_e^{1/n} \quad \text{ec. (2)}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$), k_F es la constante de Freundlich, n es el parámetro de la intensidad de la sorción y C_e concentración en el equilibrio ($mg \cdot L^{-1}$). Esta ecuación empírica, cuando se expresa en forma logarítmica, se convierte en una ecuación lineal como se representa en la ecuación 20. Sin embargo, el uso de la isoterma de Freundlich presenta la desventaja de que no predice la saturación.

La aplicación de la ecuación es un método apropiado para la descripción de varios tipos fenómenos de adsorción en el material como: interacciones de los sitios activos, las cavidades, los enlaces de hidrógeno, redes poliméricas, etc. (Li *et al.*, 2010; Yasser Hannachi *et al.*, 2010).

2.4.3 Modelos cinéticos de Lagergren. Permiten predecir el tipo de interacción (física o química) entre el sorbato y adsorbente mediante el análisis de la adecuación de los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden (Ho Yuh Shan, 2004; Ho Yuh Shan y E., 2006; Igwe *et al.*, 2008; Qiu *et al.*, 2009) los cuales se describen a continuación:

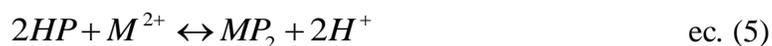
2.4.3.1 Pseudo primer orden: La velocidad de adsorción es directamente proporcional al potencial químico de equilibrio, el cual depende solamente del equilibrio presente en la superficie del adsorbato (q_e) y no de la concentración del analito. Se trata de una adsorción superficial física. La ecuación se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{dq}{dt} = K_{ad}(q_e - q_t) \quad \text{ec. (3)}$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$), q_t es la cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t , k_{ad} es la constante de velocidad (min^{-1}) y t es el tiempo de contacto (min). Cuando $q = 0$ y $t = 0$ se integra expresión para obtener la ecuación 21.

2.4.3.2 Pseudo segundo orden: Asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente, es decir, este modelo se basa en la capacidad de adsorción al equilibrio que también depende de la concentración y no sólo de la superficie. Describe un proceso cinético, en donde las interacciones son de tipo químico; e indica la formación de enlaces entre los iones y los sitios activos.

Es muy utilizado para la remoción de metales pesados. Para derivar la ecuación de este modelo se tomaron en cuenta las siguientes reacciones:



Donde, M es un ion metálico, P y HP son sitios polares en el adsorbente; de donde se obtiene el modelo matemático y se asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; es decir, este modelo se basa en la capacidad de adsorción al equilibrio. Está representado por:

$$\frac{dq}{dt} = K_{ad2}(q_e - q_t)^2 \quad \text{ec. (6)}$$

La ecuación es integrada de acuerdo a las consideraciones de que $q = 0$ y $t = 0$ para obtener la ecuación 22.

2.4.4 Modelo de Weber – Morris. Los modelos cinéticos no consideran los aspectos relacionados con la difusión, que en estado sólido puede ser un paso determinante si es muy lenta. Precisamente, Weber y Morris (1963) desarrollan este modelo que involucra el papel tan importante que juega la difusión en las estructuras condensadas y por ello, es conocido también como modelo de *Difusión Intrapartícula*. La difusión intrapartícula se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica (q_e) y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la constante de velocidad de difusión intrapartícula. También concluyeron que en un proceso controlado por la adsorción en los poros, la velocidad inicial es directamente proporcional a la concentración del soluto. La ecuación que define la difusión intrapartícula viene dada por:

$$q_t = K_{pi}t^{1/2} + C_i \quad \text{ec.(7)}$$

Donde k_{pi} ($mg\ g^{-1}\ min^{1/2}$) es la constante de velocidad para cada etapa. Se plantea la difusión en tres pasos consecutivos (1) difusión a través de la película líquida que rodea las partículas adsorbentes; (2) la difusión interna o dentro de la partícula y (3) absorción / desorción entre el adsorbato y los sitios activos internos como se indica en la Figura 12 (Igwe *et al.*, 2008; Qiu *et al.*, 2009).

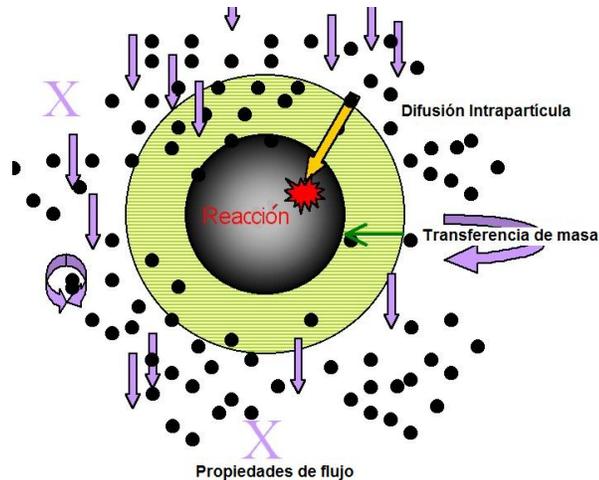


Figura 12. Adsorción superficial y difusión interna. Modelo de Weber Morris.

La Figura 12 describe la transferencia de masa hacia las zonas amorfas y homogéneas. Menciona tres etapas principales: la primera etapa se debe a una adsorción instantánea o adsorción en la superficie externa, donde el adsorbato viaja hacia la superficie externa del adsorbente. En la segunda etapa ocurre una adsorción gradual donde la difusión intrapartícula es la limitante de la velocidad, es decir, el adsorbato viaja dentro de los poros del adsorbente. En algunos casos, existe una tercera etapa que representa el equilibrio final donde la difusión intrapartícula comienza a disminuir debido a la baja concentración de adsorbato; la adsorción ocurre en el interior del adsorbente.

El grado de adecuación de los datos de la isoterma experimental con los modelos anteriores permite precisar el tipo de fenómeno que prevalece, debido a que cada modelo se basa en premisas diferentes. De esta manera se proponen los procesos que intervienen en el mecanismo de adsorción.

Debido a que el mundo industrializado, en su empeño de querer suplir las necesidades que el hombre moderno requiere, ha ido contaminando el medio que lo circunda y con ello las aguas de ríos, mares y todo tipo de cuenca. Por ello, los métodos de remoción de metales pesados de soluciones acuosas son tan necesarios y siguen siendo motivo de estudio por científicos e ingenieros.

Actualmente existe un interés mundial por encontrar métodos cada vez más eficientes para el tratamiento de aguas residuales, en especial las provenientes de industrias, que presentan contaminantes como metales pesados y cuyo objetivo principal es reducir los niveles de concentración de estos elementos por debajo de las normas.

Hidalgo es un estado con tradición minera, especialmente de oro y plata. Las tecnologías que se implementaron en las haciendas mejoradoras del mineral que se asentaron en este territorio eran basadas en mercurio líquido y posteriormente utilizaban sales de plomo. Estos metales pesados se han acumulado en los suelos durante siglos y no se descarta su percolación continua hacia los mantos freáticos. Por ello, uno de los aspectos importantes en este tipo de investigación consiste en tratar de remover estos contaminantes mediante materiales de bajo costo y que a su vez sean eficientes, de fácil acceso y abundantes en la naturaleza.

El tezontle rojo es una propuesta de solución a esta problemática, al ser un mineral económicamente factible y abundante en la corteza terrestre, y que ya ha sido comprobada su capacidad de remover iones contaminantes con alta eficiencia. Sin embargo, no se sabe el mecanismo ni el tipo de proceso que sucede y nada explica esta característica, debido a la baja superficie específica que presenta y casi nula capacidad de intercambio iónico.

Por este motivo, en el presente trabajo se profundiza en el conocimiento de su estructura y componentes presentes en el tezontle rojo, además de explicar la eficiencia de remoción de Pb^{2+} , y por otra parte, obtener los primeros resultados en columna, que pudieran facilitar el conocimiento previo para el diseño posterior de una tecnología.

4.1 Objetivo General.

Realizar una caracterización geoquímica, física y estructural del tezontle rojo proveniente del Cerro de la Cruz, situado en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México, para llevar a cabo un estudio de la remoción del ion Pb^{2+} en agua por medio de este material, que involucra el análisis de la influencia de diferentes concentraciones y tamaños de partícula ante la eficiencia de remoción, tanto en procesos batch como en columna; de modo que mediante modelos de isotermas de adsorción se explique la interacción que existe entre el material y el analito, para que pueda ser valorada su posible aplicación en tecnologías de remediación de aguas contaminadas con este metal.

4.1.1 Objetivos específicos.

1. Determinar las propiedades físicas del tezontle rojo de muestras provenientes del Cerro de la Cruz de Tlahualilpan, Hidalgo, México como son porcentaje de humedad gravimétrica, de saturación de humedad, de capacidad de retención de humedad volumétrica, de espacio poroso así como densidad real y aparente.
2. Caracterizar el tezontle rojo mediante técnicas espectroscópicas, de fases y superficiales que implique la identificación de las bandas de absorción por espectroscopía de infrarrojo y Raman, la asignación de estructuras presentes en patrones de difracción de rayos X y la determinación de la superficie específica mediante el método BET.
3. Caracterizar el tezontle mediante microscopía electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersiva de rayos X además del análisis por fluorescencia de rayos X y gravimétrico para proponer una fórmula empírica del mineral.
4. Clasificar al tezontle mediante los datos de composición química y diferentes diagramas geoquímicos, así como determinar su grado de meteorización.
5. Examinar el efecto de la dosis y el tamaño de partícula del tezontle rojo ante la extracción del ion Pb^{2+} en agua, mediante la determinación de su capacidad de adsorción y porcentajes de eficiencia de remoción en modo batch en diferentes condiciones.

6. Establecer el mecanismo de interacción entre el material y el ión Pb^{2+} mediante la determinación de la capacidad de adsorción (q_e) a dos tamaños de partícula y varias concentraciones, para analizar el grado de ajuste de estos resultados con los diferentes modelos cinéticos y de equilibrio de las isotermas de adsorción obtenidas a 22 °C del sistema Pb^{2+} /tezontle en modo batch.
7. Obtener y caracterizar los aductos Pb^{2+} /tezontle mediante microscopía electrónica de barrido acoplada con espectrometría de energía dispersiva de rayos X y difracción de rayos X de los aductos Pb^{2+} -tezontle -*Escherichia coli* para cuantificar la presencia del ion en la matriz y predecir el grado de influencia en el proceso de remoción de Pb^{2+} en agua en modo batch.
8. Caracterizar tecnológicamente una columna vertical de flujo ascendente empacada con tezontle rojo (tiempo de residencia, densidad del empaque, fracción porosa, flujos y curva de quiebre) para establecer cinéticas de adsorción de Pb^{2+} mediante el balance de masas determinando el porcentaje de eficiencia de la columna en las condiciones utilizadas.
9. Formular un diseño experimental 2^2 para evaluar la influencia del flujo y la concentración sobre la eficiencia de remoción de Pb^{2+} en columna.
10. Analizar preliminarmente la desorción del Pb^{2+} en la columna empacada con el aducto del tezontle por la acción del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).

5.1 Reactivos y equipos

5.1.1 Reactivos

Tabla 6. Reactivos utilizados para las series de experimentos.

Reactivo	Fórmula Química	Marca comercial	Características
Nitrato de Plomo	Pb(NO ₃) ₂	Fluka	99.5 %
Estándar de plomo	Pb	Hycel	1000 ppm
Estándar de Silicio	Si	Hycel	1000 ppm
Estándar de Aluminio	Al	Hycel	1000 ppm
Estándar de Hierro	Fe	Hycel	1000 ppm
Estándar de Calcio	Ca	Hycel	1000 ppm
Estándar de Potasio	K	Hycel	1000 ppm
Estándar de Sodio	Na	Hycel	1000 ppm
Estándar de Titanio	Ti	Hycel	1000 ppm
Estándar de Magnesio	Mg	Hycel	1000 ppm
Ácido Nítrico	HNO ₃	Meyer	55 %
EDTA	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ ·2 H ₂ O	Aldrich	98.0 %
Azul de bromotimol	C ₂₇ H ₂₈ Br ₂ O ₅ S	Aldrich	98.0 %
Tetra-amino de cobre	(Cu(NH ₃) ₄) ²⁺	Aldrich	
Azul de Timol	C ₂₇ H ₃₀ O ₅ S	Aldrich	95 %
Azul de Bromotimol	C ₂₇ H ₂₈ Br ₂ O ₅ S	Aldrich	95 %
Fenolftaleína	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Aldrich	
Cristal violeta	C ₂₅ H ₃₀ CIN ₃	Aldrich	90 %
Agua destilada		Libre de metales pesados	
Agua desionizada		Libre de metales pesados	

5.1.2 Equipo

Se empleó la siguiente infraestructura para obtener las determinaciones estructurales, químicas y morfológicas:

1. **Molinos.** Se utilizaron la trituradora de mandíbulas Glen Crestón 19 para laboratorio, fabricado en chapa de acero y las trituradoras de mandíbulas en fundición de acero de magnesio. También un molino de rodillos Sturtevant, de la importadora Mazal.
2. **Tamizado en seco del mineral molido.** Se llevó a cabo en una tamizadora electromagnética marca TYLER modelo RX-29 y se emplearon tamices metálicos de mallas con No: > 10, 20, 30, 40 y < 40, todas de marca Alcon de México.
3. **Termobalanza modelo MB45** de calentamiento rápido y uniforme con lámpara de halógeno.
4. **Espectros FT-IR y Raman.** Se obtuvieron espectros con el equipo Perkin-Elmer System 2000 FT-IR en el intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. La muestra se preparó en pastilla de KBr. Para los espectros Raman se utilizó un equipo Perkin-Elmer Spectrum GX NIR FT-Raman, con una potencia de 1500 mW y un láser Nd: YAG a 1064 nm, en un intervalo de $3600 - 100 \text{ cm}^{-1}$.
5. **Microfotografías por microscopía electrónica de barrido acoplado con EDS.** Se empleó el equipo JEOL LTP JJM-6300 SCANNING MICROSCOPE acoplado con la sonda NORAN para la determinación elemental mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos X.
6. **Espectrómetro Vis/Vis.** Se utilizó un equipo Perkin Elmer, Lambda 40.
7. **Micrometrics ASAP 2050.** Equipo para determinar la Superficie específica (SE), se utilizó el método BET con el equipo Micrometrics ASAP 2050. Cada muestra (0.5 g) se desgasificó con corriente de nitrógeno a una temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

8. **Horno de microondas MARS 5.** Equipo utilizado para la digestión de muestras para análisis gravimétrico, con una potencia de 1200 W a una frecuencia de 2450 MHz.
9. **Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplada inductivamente (ICP).** Se contó con un equipo Perkim Helmer, modelo Óptima 3000.
10. **Análisis elemental por fluorescencia de rayos X.** La composición se determinó con un espectrómetro de FRX secuencial SIEMENS SRS3000 con tubo de Rh y ventana de Be de 125 μm .
11. **Difractogramas de rayos X.** Obtenidos en un difractómetro D8 ADVANCE Bragg-Brentano, acoplado a un tubo de ánodo de Cu. Los componentes se identificaron utilizando las tarjetas JCPDS-ICCD (The International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards).
12. **Espectroscopía de Absorción Atómica con llama (E.A.A.)** Se empleó el equipo VARIAN modelo SPECTRAA.880 con un software de versión 2.10. El equipo trabaja con una lámpara de Pb a 5 $\text{m}\text{\AA}$ con acetileno soportado con aire. La longitud de onda empleada fue de 217 nm.

5.2 Muestreo y preparación del mineral

Se realizó un muestreo aleatorio en el “Cerro de la Cruz”, ubicado en el municipio de Tlahuelilpan, Hidalgo-México sus coordenadas NAD27: 117°13'33.846" longitud oeste y 20°08'57.263" latitud norte a 2,060 m de altitud. Se tomaron 14 muestras de tezontle rojo, aproximadamente de 5 kg cada una para obtener una muestra compuesta por el método de cuarteo.



Figura 13. Cerro de la Cruz, Tlahuelilpan, Hidalgo. Zona de muestreo del tezontle rojo.

La zona ha sido devastada significativamente para construir zonas habitacionales a los alrededores y ubicar un relleno sanitario al pie del mismo. Dada las circunstancias en las que se encontraba el lugar, la muestra se obtuvo de las paredes a una altura de 1.5 m de alto desde la base de la elevación, el cual tiene una altura aproximada de 26 m. La toma de muestras se vio favorecida debido a que se obtuvo el tezontle sin contaminación de residuos orgánicos y de otro tipo que se encuentran en la superficie.

El triturado y la molienda de la muestra se realizó dentro de las instalaciones del Instituto Tecnológico de Pachuca. Primeramente se utilizó la trituradora de mandíbula durante 1 hora (Figura 13) y posteriormente se procesó el material en el molino de rodillos durante 2 horas.



Figura 14. Molienda y tamizado a diferentes tamaños de partículas.

Para obtener las fracciones de los diferentes tamaños de partícula, se utilizaron tamices metálicos marca Alcon de México, con mallas números < 10, 20, 30, 40 y > 40 para adquirir los tamaños promedios de > 2000 μm , 1425 μm , 725 μm , 512.5 μm y < 425 μm . Las cribas se colocaron en una tamizadora electromagnética marca TYLER modelo RX-29 para realizar la separación de los tamaños de partícula como se observa en la Figura 13.

Posteriormente al tamizado, cada fracción fue lavado con agua desionizada tres veces para remover impurezas solubles y se dejó secar a temperatura ambiente durante dos días para posteriores análisis.

5.3 Caracterización física del tezontle natural

La caracterización física se realizó al material natural según los procedimientos descritos a continuación.

5.3.1 Porcentaje de humedad gravimétrica (Hum) del Tezontle rojo natural

Se llevó a cabo la determinación del porcentaje de humedad gravimétrica, con la finalidad de conocer el agua que se encuentra presente en el mineral en su estado natural (Núñez, 2000 y 2006; Llorca y Bautista 2006) con la termobalanza modelo MB45. Primeramente se realizó la calibración. La temperatura máxima alcanzada por la termobalanza fue de 200 °C y su precisión es de ± 0.1 mg. Se determinaron las masas inicial y final de cada muestra de fracción tamizada. El porcentaje de humedad del sólido se obtuvo directamente del equipo.

5.3.2 Capacidad de saturación de humedad (W) y la capacidad de retención de humedad volumétrica (W_s) del tezontle rojo a los diferentes tamaños de partículas

Se determinó el tiempo de estabilización de la capacidad de saturación de humedad del material para su aplicación en columnas, el cual describe la capacidad máxima de penetración del disolvente entre las moléculas del tezontle. Para el cálculo se utilizó la siguiente ecuación:

$$W = \frac{W_w - W_o}{W_o} \quad \text{ec. (8)}$$

Donde:

W= Capacidad de saturación de humedad (hidratación)

W_w = Es el peso húmedo en el tiempo

W_o = Es el peso seco del material.

Se pesaron 10 g aproximadamente de cada fracción en balanza analítica (y se empacaron en una bureta, donde se llevó a cabo la cinética para determinar el punto de saturación. Se registró la lectura del volumen de sólido cada minuto para el cálculo de la capacidad de retención de humedad volumétrica (W_s) al determinar los volúmenes iniciales y finales y sustituyendo valores en la ecuación 8.

5.3.3 Densidad real (ρ)

Esta propiedad se determinó mediante la técnica de: Determinación de la densidad de las partículas del suelo por medio del picnómetro (NOM-021-SEMARNAT-2000). 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 en balanza analítica (± 0.1 mg) (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 5 g y pesar de nuevo.
4. Reste el peso del picnómetro para obtener el peso de la muestra de suelo (S).
5. Llène 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. Llène 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 más el peso del agua incluyendo el peso del picnómetro. (S+a).
11. Deseche el contenido del picnómetro y enjuáguelo.
12. Llène el picnómetro con agua, hasta el capilar. Pese nuevamente. (A)

Cálculos:

$$\rho = \frac{S}{S + A - (S + a)} \quad \text{ec. (9)}$$

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)

5.3.4 Densidad aparente (ρ_A). 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 en balanza analítica (± 0.1 mg).
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.

$$\rho_A = \text{Media o promedio} / \text{Los mL de la probeta} \quad \text{ec. (10)}$$

5.3.5 Porcentaje de espacio poroso total (P)

Para obtener el porcentaje de espacio poroso se requieren los valores de la densidad aparente (ρ_A) y la densidad real o de las partículas (ρ) aplicando la siguiente fórmula (Soriano y Pons 2001).

$$\% P = 1 - \frac{\rho}{\rho_A} \times 100 \quad \text{ec. (11)}$$

5.3.6 Superficie específica (SE) y tamaño de poro promedio

1. 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.
2. Lavar con agua destilada o desionizada las celdas del ASAP 2050 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.
3. Colocar en las celdas de 0.10 a 0.5 g de muestra, colocarla en el fondo de la celda y pesar en balanza analítica (± 0.1 mg) (sin 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.

4. Colocar en el puerto de desgasificación con corriente de N_2 a una temperatura de $250^\circ C$ durante 2 horas.
5. Pasar la celda al puerto de análisis y realizar la corrida.
6. La salida de datos consiste en una lista de pares de valores que se grafican mediante un software y se obtiene la curva BET.
7. Los datos e interpretación de los resultados se basan en la forma de la gráfica BET.

Este análisis se realizó solamente para la fracción $< 425 \mu m$ (> 40 mallas).

5.3.7 Microscopía electrónica de barrido y composición elemental mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS)

Se empleó el equipo JEOL JSM-6390LV modelo 7582 acoplado con la sonda para la determinación elemental mediante energía dispersiva de rayos X (EDS).

En general, para la preparación de la muestra de tezontle se siguió el procedimiento de fijación, deshidratación y secado. Debido a que la superficie no es conductora de la corriente eléctrica se realizó un recubrimiento a la muestra con una capa de plata, durante 2 minutos en una cámara de vacío a 10^{-6} mm de Hg.

Los estudios de MEB fueron realizados a todas las fracciones a diferentes magnificaciones, de las cuales sólo se muestran las más representativas. Las observaciones fueron hechas un potencial de 20 kV.

5.4 Caracterización química del tezontle natural

5.4.1 Análisis por fluorescencia de rayos X (FRX)

El análisis de FRX se llevó a cabo en los laboratorios del Departamento de Geología de la UNAM, en con un espectrómetro secuencial SIEMENS SRS3000, ya descrito. Debido a los requisitos del equipo, se utilizó un único tamaño de partícula $< 74 \mu m$ para el estudio.

Los elementos mayoritarios que se observaron fueron: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 y pérdida por calcinación.

5.4.2 Análisis gravimétrico

La digestión se realizó en un horno de microondas modelo MARS 5. Se utilizaron 0.2 g aproximadamente de cada muestra. Se pesó en balanza analítica (± 0.1 mg) y se añade 5 mL de HNO_3 (p.a. ISO > 65 %, Sigma-Aldrich). Se usó una rampa de calentamiento de 5 minutos para llegar a una temperatura de 100 °C a una presión de 150 PSI y a 1200 V. Las muestras son filtradas y aforadas a 50 mL con agua desionizada. Las concentraciones se midieron por espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplada inductivamente (ICP), en un equipo Perkin Elmer, modelo Óptima 3000 (Tabla 1.1 en Anexos).

Por último, las muestras son filtradas con papel Whatman™ (No. 42) libre de cenizas y colocadas en una mufla a 1000 °C hasta obtener peso constante (g) de la masa de residuos por diferencia (Tabla 7).

Tabla 7. Masa (g) de residuos de la extracción con HNO_3 para cada fracción.

> 2000 μm	1425 μm	725 μm	512.5 μm	< 425 μm
0.1684	0.1636	0.1591	0.1586	0.1495
85 %	82 %	81 %	80 %	76 %

5.4.3 Cálculos de la fórmula empírica del tezontle

La fórmula empírica se calculó con base a los datos de FRX y los obtenidos en los análisis gravimétricos, que se muestran en la Tabla 1.3 en Anexos. La proporción de Ca, Mg, Na y K, que se extrajo por digestión con HNO_3 , se considera por separado como iones metálicos y como óxidos solubles. Se utilizó la diferencia entre ellos y los totales obtenidos por FRX para calcular el subíndice para los óxidos,

5.5 Clasificación y meteorización del tezontle

La clasificación del tezontle se realizó mediante los diagramas basados en % total de Na_2O y K_2O y % Si_2O (Le Bas *et al.*, 1986b); así como % K_2O vs % Si_2O (Peccerillo y Taylor, 1976) obtenidos por FRX y con el apoyo de la información de los diagramas ternarios (Fedo *et al.*, 1995; Nesbitt y Young, 1982).

Mediante los datos obtenidos por FRX se estima la meteorización mediante índices de alteración del mineral; se relacionan los diferentes componentes químicos (expresados en moles). Para determinar índices de meteorización definidos por Ruxton (1968) con las ecuaciones 12 y 13.

$$IM_1 = SiO_2 / Al_2O_3 \quad \text{ec. (12)}$$

$$IM_2 = SiO_2 / Fe_2O_3 \quad \text{ec. (13)}$$

Para el índice de alteración se utilizó la siguiente ecuación (González *et al.*, 2004; Ruxton, 1968):

$$IA = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3) \quad \text{ec. (14)}$$

Para determinar el índice de meteorización química, la ecuación 15 (Nesbitt y Young, 1982):

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] * 100 \quad \text{ec. (15)}$$

Y para el índice de alteración en plagioclasas la ecuación 16 (Fedo *et al.*, 1995; Price y Velbel, 2003):

$$PIA = [(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)] * 100 \quad \text{ec. (16)}$$

5.6 Caracterización espectroscópica del tezontle

Para llevar a cabo la caracterización espectroscópica por infrarrojo (FTIR), Raman y el análisis de fases por difracción de rayos X (DRX) se utilizaron los equipos mencionados en el apartado 5.1.2.

5.7 Estudios de la adsorción de Pb^{2+} por tezontle rojo en modo batch.

5.7.1 Cinéticas de adsorción del ión Pb^{2+} a diferentes dosis, tamaño de partícula y concentración.

La cinética de adsorción se llevó a cabo para dos tamaños de partícula (1425 μm y 725 μm) pensando en una futura aplicación tecnológica para depurar aguas. Debido a que los otros tamaños de partícula son excesivamente finos y en su defecto muy grandes.

Las fracciones se estudiaron en batch usando diferentes cantidades del material con 200 mL de disolución de Pb^{2+} . Las concentraciones utilizadas fueron: 0.05, 0.5, 5 y 50 $g \cdot mL^{-1}$, en agitación durante más de 2 horas. Se tomaron alícuotas de 1000 μL en diferentes tiempos para las mediciones de concentración de Pb^{2+} remanente en el líquido. Cada muestra fue filtrada y lavada en un matraz aforado de 25 mL clase B. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (23 °C) por triplicado. La temperatura se controló con un termómetro.

Se utilizó una concentración máxima y una mínima ($10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} y $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} respectivamente) para conocer el tiempo en el que se presenta la concentración en el equilibrio y poder realizar los experimentos para las isothermas de adsorción.

Para el cálculo de la concentración remanente las muestras tomadas fueron medidas por Espectroscopía de Absorción Atómica con llama (AAS) en el equipo VARIAN modelo SPECTRAA.880 con un software de versión 2.10. Se trabajó con una lámpara de Pb a 5 mA y con gas acetileno soportado con aire. La longitud de onda empleada es de 217.0 nm lo que permite un rango de detección de 0.1 - 30 ppm del elemento.

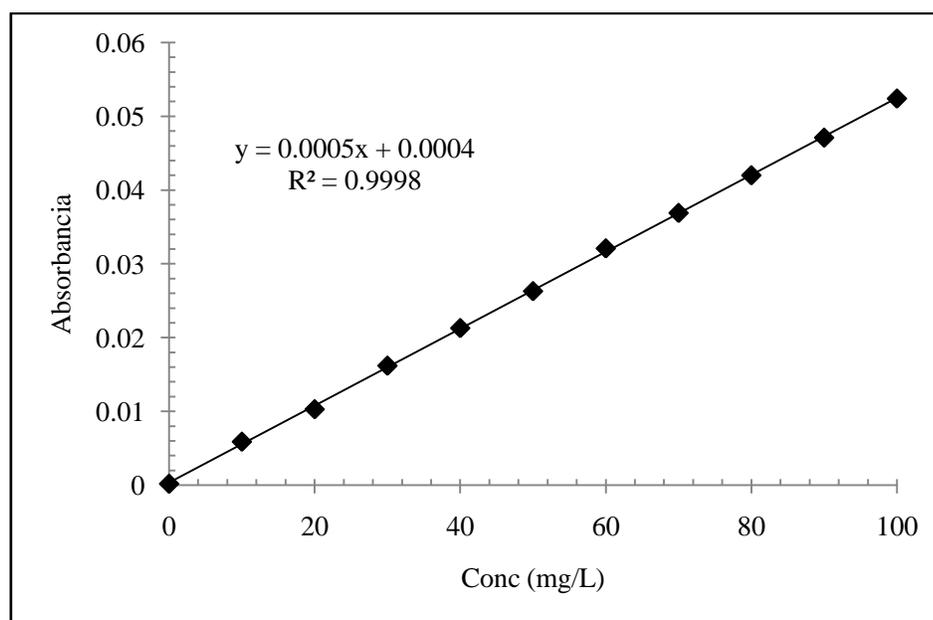


Figura 15. Curva de calibración para las cinéticas de adsorción de Pb^{2+} en E.A.A.

5.7.2 Determinación de la eficiencia de remoción (%E) y capacidad de adsorción (q).

a).- Cálculo de la eficiencia de remoción (%E) en modo batch

Para la determinación del porcentaje de eficiencia en el aducto se utilizó la ecuación 17 (Yasser *et al.*, 2010, Gönder *et al.*, 2010 y Aikpokpodion *et al.*, 2010).

$$\%E = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad \text{ec. (17)}$$

Donde:

C₀ = La concentración inicial de Pb²⁺

C_e = Concentración de Pb²⁺ en el equilibrio (mg·L⁻¹).

b).- Determinación de la capacidad máxima de adsorción del tezontle con Pb²⁺

De las condiciones anteriores de experimentación se procedió a calcular la capacidad de adsorción mediante el uso de la ecuación 18 (Gönder *et al.*, 2010; Igwe *et al.*, 2008; Qiu *et al.*, 2009).

$$q = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W} \quad \text{ec. (18)}$$

Donde:

q = Cantidad de iones adsorbidos (mg·g⁻¹)

C₀ = Concentración inicial de Pb²⁺

C_e = Concentración de Pb²⁺ en el equilibrio (mg·L⁻¹)

V = Volumen de la sal de Pb²⁺ (L)

W = Peso del tezontle.

5.7.3 Cinética de adsorción del ión Pb²⁺ para la fracción 2000 µm en las matrices de Tezontle – *Escherichia coli* en diferentes caldos de cultivo.

Se realizó un primer experimento para conocer la influencia de las colonias de *Escherichia coli* sobre el porcentaje de remoción de Pb²⁺, para ello, se inocularon cepas de *Escherichia coli* sobre la matriz de tezontle bajo el siguiente procedimiento:

- 1.-Se desinfectó el área de trabajo con una solución de cloro al 10 % para eliminar posibles microorganismos que pudieran afectar el experimento.
- 2.-Para el proceso en modo batch se lavaron, secaron y esterilizaron 5 g de tezontle de un tamaño de partícula de 2000 µm para cada réplica.

3.-Se colocaron 5 g de tezontle en cada frasco con diferentes medios de cultivo: leche, caldo de soya tripticaseina y de carne de lomo de cerdo; como se describe a continuación:

3.1.-Se realizaron tres experimentos batch en paralelo: En cada uno se vertieron 100 mL de caldo de soya tripticaseina, BD Bioxon y 5 g de tezontle esterilizado.

3.2.-Se realizaron tres experimentos batch en paralelo: En cada uno se vertieron 100 mL de leche entera Santa Clara y 5 g de tezontle esterilizado.

3.3.-Se realizaron tres experimentos en modo batch: En cada uno se vertieron 100 g de lomo de cerdo y 5 g de tezontle esterilizado.

4.-Se inocularon todos los anteriores con 1 mL de *Escherichia coli*.

5.- Los frascos se cubrieron con aluminio y se reforzaron por precaución con papel estraza sujetándolos con ligas para ser trasladados a una incubadora bacteriológica (Blue M, U.S.A.) a una temperatura de 24 ° C por 24 horas.

Una vez transcurridas las 24 h las matrices tezontle- *Escherichia coli* fueron filtradas para su posterior aplicación en las cinéticas de adsorción de Pb^{2+} bajo el siguiente procedimiento:

1.-En cada uno de los frascos (5 g de tezontle y *Escherichia coli*) en los diferentes medios de cultivo se agregaron 100 mL de solución de Pb^{2+} de 200 $mg \cdot L^{-1}$.

2.-Se colocaron barras magnéticas a los 12 batch y se colocaron sobre una parrilla eléctrica, en agitación a 60 revoluciones por minuto a una temperatura constante de 22 °C.

3.-Se tomaron alícuotas de 1 mL a tiempos de: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min y 60 min.

4.-Estas alícuotas fueron llevadas a volumétricos de 10 mL, para medir las concentración remanentes de Pb^{2+} en el equipo de Absorción Atómica con llama (AAS).

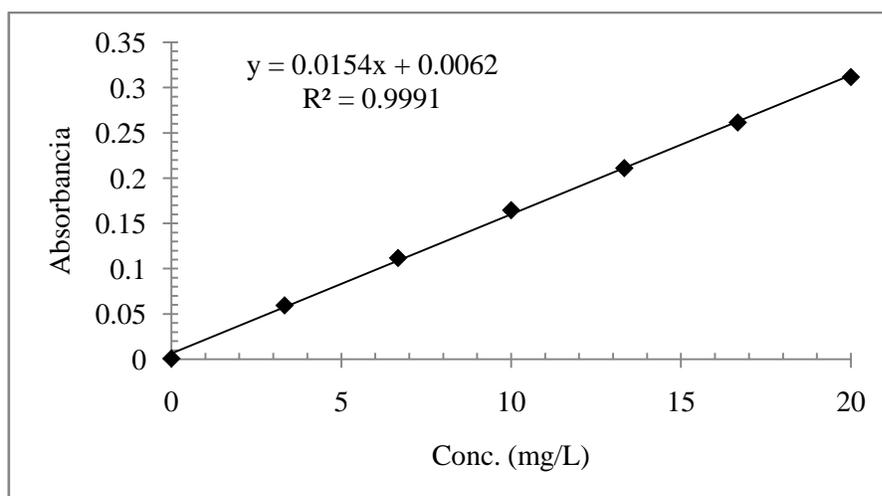


Figura 16. Curva de calibración para las cinéticas de adsorción de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} en E.A.A.

Después de las cinéticas de adsorción se calculó el porcentaje de eficiencia de remoción (%E) y la capacidad de adsorción (q) con las ecuaciones 17 y 18.

5.7.4 Preparación y caracterización del aducto Pb^{2+} /tezontle

Una vez realizadas las cinéticas de adsorción del ion Pb^{2+} , se realizó la caracterización de los aductos más representativos a través de microscopía electrónica de barrido y composición elemental mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS), así como la identificación de fases mediante la difracción de rayos X.

5.7.5 Isotermas de adsorción de Pb^{2+} en tezontle rojo

Para los experimentos de isotermas de adsorción se utilizaron 0.5 g de cada fracción de tezontle ($1425 \mu\text{m}$ y $< 425 \mu\text{m}$), se agitaron con 100 mL y 200 mL de disolución de Pb^{2+} de diferentes concentraciones en frascos de vidrio cerrados y se controló la temperatura a $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Se tomaron alícuotas de 1 mL a los tiempos: 3 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min y 60 min.

Las alícuotas se vierten en volumétricos de 10 mL y se aforan. La concentración de Pb^{2+} de las disoluciones se midieron mediante espectroscopía de Absorción Atómica con llama (AAS) a una $\lambda = 217.0 \text{ nm}$, en el equipo VARIAN modelo SPECTRAA.880 con un software integrado por VARIAN versión 2.10. Para todos los experimentos se hicieron 3 réplicas.

Los datos experimentales en el equilibrio (60 min) se graficaron según las ecuaciones lineales de los diferentes modelos (Erdem *et al.*, 2004; Igwe *et al.*, 2008; Shan Ho, 2004; Shan Ho y E. Ofomaja, 2006). Las ecuaciones lineales aplicadas fueron las siguientes:

5.7.5.1 Modelo de Langmuir. La transformación lineal de la ecuación de Langmuir (ecuación 1) se expresa en la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{ec. (19)}$$

Donde:

q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio expresada en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Se grafica C_e/q_e vs C_e y se determinan Q_{\max} y K_L de los datos del intercepto y la pendiente.

5.7.5.2 Modelo de Freundlich. La ecuación empírica (ecuación 2) se expresa en forma logarítmica, para convertirse en una ecuación lineal con una pendiente $1/n$ y una ordenada al origen de k_F . La forma lineal de la ecuación de Freundlich se expresa de la siguiente manera:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{ec. (20)}$$

Donde:

k_F = Constante de Freundlich

n = Parámetro de la intensidad de la adsorción.

Se grafica $\log(q_e)$ vs $\log(C_e)$ y se determinan k_F y n de los datos del intercepto y la pendiente.

5.7.5.3 Modelo cinético de Lagergren

5.7.5.3.1 Pseudo primer orden. Integrando la ecuación teórica (ecuación 3) considerando sólo la superficie del material y no la concentración del analito, con la condición $t = 0$ y $q = 0$:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{ad} t}{2.303} \quad \text{ec. (21)}$$

Donde:

q_t = Cantidad de iones adsorbidos en el material en cada tiempo en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

K_{ad} = Constante de velocidad de primer orden expresada en min^{-1} .

5.7.5.3.2 Pseudo segundo orden. Integrando la ecuación teórica (ecuación 6) considerando la superficie del material y la concentración del analito, con la condición $t = 0$ y $q = 0$.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{ad2} \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{ec. (22)}$$

Donde:

K_{ad2} = Constante de velocidad de pseudo segundo orden expresada ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)

t = el tiempo de contacto en min.

Se obtuvo la constante de velocidad graficando $\log(q_e - q_t)$ vs t , y se calculan los valores de q_e y K_{ad2} con los datos del intercepto de la pendiente.

5.7.5.4 Modelo de Weber y Morris. Conocido como difusión Intrapartícula.

$$q_t = K_{int} \cdot \sqrt{t} \quad \text{ec. (23)}$$

Donde:

K_{int} = Constante de difusión intrapartícula ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$)

q_t = capacidad de sorción al tiempo en $mg \cdot g^{-1}$

t es el tiempo en min.

5.8 Estudios de la adsorción de Pb^{2+} en columna empacada con tezontle.

5.8.1 Dimensiones y características de la columna de adsorción

Se utilizó una columna de PVC de 11.35 cm de alto y un diámetro de 3.8 cm, el volumen (78 mL) se calculó empacando la columna con una fracción de 1425 μm de tezontle, para agregar agua hasta hidratarlo completamente y así conocer el volumen ocupado por el agua para esa fracción dentro de la columna. Los flujos utilizados fueron de $2 mL \cdot min^{-1}$ y $4 mL \cdot min^{-1}$.

5.8.2 Estimación de la densidad del empaque de la columna de adsorción con la fracción de tamaño de partícula 1425 μm .

Se realizó la determinación de las densidades (aparente y real) y el cálculo de la porosidad del empaque a la fracción de a 20 mallas (1425 μm), con ayuda de las siguientes metodologías.

a).- Densidad aparente (ρ_A): Fue determinada con la columna de plástico con una masa de tezontle rojo, la columna es empacada y golpeada ligeramente para un acomodo del material hasta llenar al aforo de la misma, después de esto es pesada con todo el material. A esta masa total se le resta el peso de la columna vacía, esto es repetido hasta lograr ser confiable (reproducible y repetitivo). La masa promedio del tezontle es dividida por el volumen de la columna, como se observa en la ecuación 24.

$$\rho_A = \frac{m}{V} \quad \text{ec. (24)}$$

Donde:

M = masa promedio del tezontle (g)

V = Volumen de la columna (mL)

b).- Densidad real (ρ): Fue determinada mediante la adaptación del método del picnómetro (NOM-021-SEMARNAT-2000). Esta técnica se basa en registrar los pesos del picnómetro vacío, con la muestra, la muestra con agua y lleno de agua.

Para realizar el cálculo de la densidad de la columna se utilizó la misma ecuación descrita para el picnómetro (ecuación 25) con la diferencia de que en lugar de usar el picnómetro se ajustó a la columna utilizada.

$$\rho = \frac{S}{S + A - (S + a)} \quad \text{ec. (25)}$$

Donde:

S: masa de la muestra del tezontle

A: masa del agua

S+a: masa de la muestra y del agua sin la columna.

c).- La porosidad (ϵ) del empaque se calculó con la siguiente ecuación:

$$\epsilon = \frac{V_r}{V_c} \quad \text{ec. (26)}$$

Donde:

ε = Porosidad del empaque

V_T = Es el volumen ocupado del trazador

V_C = El volumen de la columna.

5.8.3 Tiempo de residencia promedio teórico con la fracción un de tamaño de partícula 1425 μm .

El cálculo del tiempo de residencia (θ) promedio teórico es realizado mediante el uso de la ecuación 27.

$$\theta = V/Q \quad \text{ec. (27)}$$

Donde:

V = El volumen interno (mL) ocupado por la columna de vidrio.

Q = El flujo volumétrico ($mL \cdot min^{-1}$) de entrada por la columna.

5.8.4 Pruebas preliminares con diferentes trazadores para seleccionar el más adecuado en posteriores experimentos para determinar los tiempos de residencia.

Se utilizaron los siguientes indicadores: fenolftaleína, azul de timol, azul de bromotimol, cristal violeta y tetra-mino de cobre.

Para cada uno se realizó lo siguiente:

- Se pesó 1g de cada uno de los indicadores mencionados (trazador)
- Se realizaron soluciones de 1L de cada trazador.
- Se calibró el potenciómetro con soluciones buffer de a diferentes pH (4.00, 7.00 y 10.00)
- Se registró el pH de cada indicador inicial.
- A 5g de Tezontle se le agregaron alícuotas de 20 mL de la solución del trazador.
- Se dejó agitar por una hora.
- Después de una hora de agitación se filtro la muestra.
- Se registró por segunda ocasión el pH final del filtrado (después del contacto con el tezontle).

5.8.4.1 Definición de condiciones experimentales para posteriores determinaciones de tiempos de residencia con el azul de bromotimol.

El espectro del azul de bromotimol se muestra en la Figura 17 y se define la longitud de onda 615.52 nm con la que se medirán concentraciones en el equipo UV/VIS.

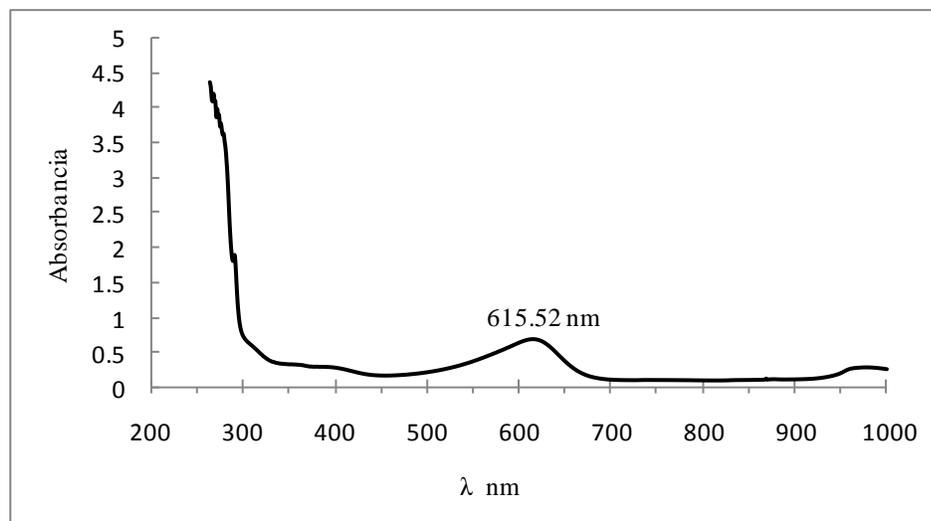


Figura 17. Espectro de azul de bromotimol obtenido en el equipo UV/VIS.
La curva de calibración se muestra en la Figura 18.

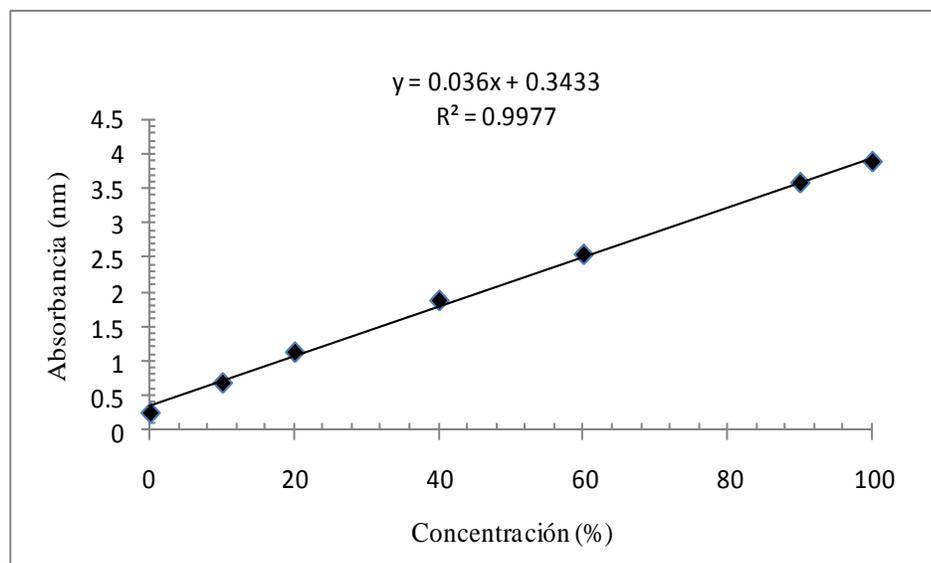


Figura 18. Curva de calibración de azul de bromotimol.

5.8.5 Determinación de tiempos de residencia con azul de bromotimol.

Para determinar los tiempos de residencia experimentales se utilizó la siguiente metodología:

- Se saturó el tezontle con agua des-ionizada durante una hora en un vaso de precipitado, para evitar taponamientos de la columna con el material.
- Antes de la salida de la columna se colocó una capa de lana de vidrio y se empacó con el tezontle hidratado mediante un embudo.
- Se realizó el montaje de la columna con la bomba peristáltica a flujos de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de manera ascendente.
- Se realiza un primer llenado de columna empacada con agua desionizada, antes de inyectar el azul de bromotimol.
- Una vez llena la columna de agua des-ionizada se inyecta el azul de bromotimol y se toma el tiempo.
- Las muestras recolectadas (aprox. 10 mL) a la salida se tomaron cada 10 min durante 2 hrs.

A partir de la curva de calibración obtenida de la escala de porcentajes de dilución de azul de bromotimol (Figura 18), se realizó la determinación de los tiempos de residencia experimentales en el tamaño de partícula correspondiente a $1425 \mu\text{m}$ para los dos flujos utilizados en la columna.

La determinación experimental de la función del tiempo de residencia real promedio, se llevó a cabo mediante la integración de los datos del trazador, ajustada a un modelo de dispersión mediante el método de Simpson compuesto. Para ello, se utilizó la siguiente fórmula.

$$S_n f = \frac{b-a}{6n} [f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + 4f(x_3) \dots \dots + 2f(x_{2n-2}) + 4f(x_{2n-1}) + f(x_{2n})]$$

ec. (28)

Donde:

f = Valor integrado, dado como una cadena de caracteres “ f ”.

a y b = Extremos del intervalo de integración.

n = Número de sub-intervalos.

5.8.6 Estudio de adsorción de ión Pb^{2+} en columna a diferentes flujos y concentraciones

Se utilizó una columna de PVC de 11.35 cm de alto y un diámetro de 3.8 cm, el volumen (78 mL) se calculó empacando la columna con una fracción de 1425 μm de tezontle, para agregar agua hasta hidratarlo completamente y así conocer el volumen ocupado por el agua para esa fracción dentro de la columna. En volumétricos de 1 L se prepararon concentraciones aproximadas de 100 $mg \cdot L^{-1}$ y 25 $mg \cdot L^{-1}$ de Pb^{2+} . Cada solución se utilizó por separado para alimentar de manera ascendente la columna empacada con tezontle (128.8 g). Los flujos utilizados fueron de 4 $mL \cdot min^{-1}$ y de 2 $mL \cdot min^{-1}$. La cinética se llevó a cabo durante 1h, tomando muestras a la salida de la columna cada minuto como se observa en la Figura 19.

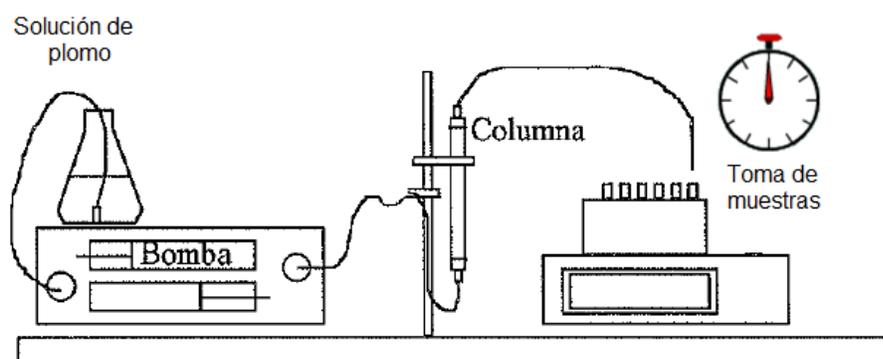


Figura 19. Esquema del montaje para los experimentos de adsorción en columna.

Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (22 °C).

Las muestras tomadas fueron medidas por Espectroscopía de Absorción Atómica con llama (AAS) en el equipo mencionado. Las curvas de calibración se muestran a continuación:

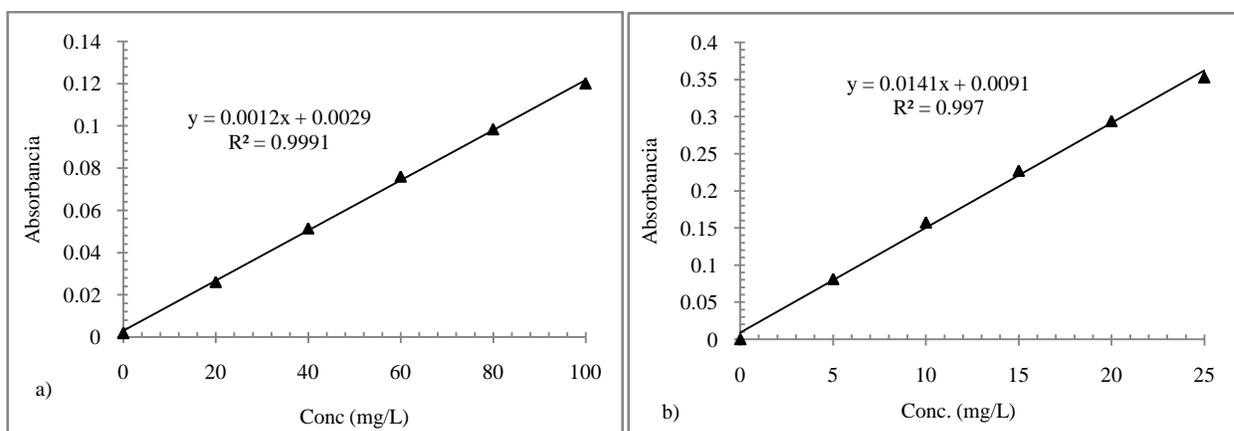


Figura 20. Curva de calibración del Pb^{2+} para a) 100 $mg \cdot L^{-1}$ y b) 25 $mg \cdot L^{-1}$ en E.A.A.

5.8.7 Cálculo para el balance de masa de Pb²⁺ inyectada, de salida y retenida en columna, correspondiente a cada tiempo para los diferentes flujos y concentraciones

A partir de los datos obtenidos del AAS en mg·L⁻¹ se realizó el cálculo de masas de la siguiente manera:

Para la determinación de mg de masa inyectada y acumulada en el tiempo, se utilizó la ecuación 29 (Tiscareño Lechuga, 2008):

$$mia = t * Q * Ci \quad \text{ec. (29)}$$

Donde:

mia = masa total inyectada y acumulada en el tiempo t

t = Tiempo (min)

Q = Flujo (L).

C_i = Concentración inicial (mg·L⁻¹).

Esta ecuación se utilizó también para determinar la masa de salida (msa) en cada tiempo sustituyendo la concentración inicial, por las concentraciones (mg·L⁻¹) monitoreadas a la salida en cada tiempo.

La determinación de la masa retenida en el empaque (mre) se obtuvo por diferencia, mediante la siguiente ecuación.

$$mre = mia - msa \quad \text{ec.(30)}$$

5.8.8 Cálculo del porcentaje de eficiencia (% E) de la columna de adsorción

Para la determinación del porcentaje de eficiencia de remoción en la columna de adsorción (% E) se utilizó la ecuación 31 (Tiscareño Lechuga, 2008, Gönder *et al.*, 2010):

$$\% E = \frac{m_o - m_f}{m_o} * 100 \quad \text{ec.(31)}$$

Donde:

m_o = Masa inicial (mg).

m_f = Masa final (mg).

5.8.9 Determinación de la curva de ruptura de la columna

Los datos experimentales obtenidos permitieron determinar la curva de ruptura de la columna empacada. A través de esta se determinó la capacidad de adsorción útil, la capacidad de adsorción total, la zona de transferencia de masa y la zona de lecho utilizado de la columna.

Para visualizar la curva de ruptura se grafica $\dot{m}_{sal}/\dot{m}_{ent}$ vs t (Igwe *et al.*, 2008). Donde \dot{m}_{sal} es el flujo másico de Pb^{2+} a la salida ($mg \cdot min^{-1}$) y \dot{m}_{ent} es el correspondiente de entrada ($mg \cdot min^{-1}$).

Una vez graficada la curva de ruptura se calcula la capacidad de adsorción total de la columna (Q_T) a partir de la siguiente ecuación.

$$Q_T = U \dot{m}_{ent} \int_0^{t_f} \left(1 - \frac{\dot{m}_{sal}}{\dot{m}_{ent}}\right) dt \quad \text{ec. (32)}$$

Donde:

U = Caudal ($L \cdot min^{-1}$).

\dot{m}_{sal} = Flujo másico de Pb^{2+} a la salida ($mg \cdot min^{-1}$).

\dot{m}_{ent} = Flujo másico de Pb^{2+} a la entrada ($mg \cdot min^{-1}$).

t_f = Tiempo de saturación total de la columna

Para el cálculo de la capacidad de adsorción útil (Q_u) se utilizó la ecuación 33.

$$Q_u = U \dot{m}_{ent} \int_0^{t_{bp}} \left(1 - \frac{\dot{m}_{sal}}{\dot{m}_{ent}}\right) dt \quad \text{ec. (33)}$$

Donde:

U = Caudal ($L \cdot min^{-1}$).

\dot{m}_{sal} = Flujo másico de Pb^{2+} a la salida ($mg \cdot min^{-1}$).

\dot{m}_{ent} = Flujo másico de Pb^{2+} a la entrada ($mg \cdot min^{-1}$).

t_{bp} = Tiempo de ruptura.

El tiempo de ruptura (t_{bp}) es la suma del tiempo t_0 necesario para que la zona de absorción se mueva a través de la altura D_0 y el tiempo necesario para el desplazamiento sobre la altura $D - D_0$ a la velocidad constante μ :

$$t_{bp} = t_0 + \frac{D - D_0}{\mu} \quad \text{ec. (34)}$$

Donde μ es la velocidad con la que se desplaza la zona de adsorción $\mu < V_{H_2O}$

Por transformaciones se llega a:

$$t_{bp} = KD - \tau \tag{ec.(35)}$$

Donde:

$$K = \frac{1}{\mu} \quad \text{y} \quad \tau = KD_0 - t_0 \tag{ec.(36)}$$

La representación gráfica de la ecuación de Shilov permite determinar los valores de K (pendiente) y τ (intercepto en el eje de ordenadas).

En términos de la regla de Simpson se obtuvo la capacidad de adsorción puntual (q).

$$\int_a^b f(x) dx \approx \frac{h}{3} \left[f(x_0) + 2 \sum_{j=1}^{n/2-1} f(x_{2j}) + 4 \sum_{j=1}^{n/2} f(x_{2j-1}) + f(x_n) \right], \tag{ec.(37)}$$

Donde:

\int_a^b = Es el valor integrado, dado como una cadena de caracteres “f”.

a y b = Extremos del intervalo de integración.

n = Número de sub-intervalos.

También se calculó el tiempo estequiométrico (t_{st}) con la ecuación 38.

$$t_{st} = \frac{\varepsilon V}{U} \left[1 + \frac{(1 - \varepsilon) q_i}{\varepsilon \dot{m}_{ent}} \right] \tag{ec.(38)}$$

Donde:

ε = Porosidad de la columna.

V = Volumen

U = Caudal ($L \cdot \text{min}^{-1}$)

\dot{m}_{ent} = Flujo másico de Pb^{2+} a la entrada ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_i = Capacidad de adsorción total (mg).

Para obtener el punto de inflexión q/Q_T vs $\dot{m}_{sal}/\dot{m}_{ent}$ y se traza una tangente para identificar dicho punto.

La zona de transferencia de masa (MTZ) se calculó con la ecuación 39.

$$MTZ = 2L \frac{t_{st} - t_{bp}}{t_{st}} \quad \text{ec.(39)}$$

Donde:

L = Longitud de la columna

t_{st} = Tiempo estequimétrico

t_{bp} = Tiempo de ruptura

La fracción del lecho no utilizado (LUB) se calculó con la ecuación 40.

$$LUB = 1 - \frac{t_{bp}}{t_{st}} \quad \text{ec.(40)}$$

5.8.10 Tiempo de saturación total de la columna de adsorción

Para realizar este cálculo se utilizó la ecuación 27, la cual permite estimar el tiempo de residencia promedio teórico de la columna mediante el volumen y flujo utilizados (Smith, 1986).

Una vez conocidos los tiempos de residencia teóricos, se utilizaron los datos obtenidos de las cinéticas para graficar %E vs t, graficando a partir del tiempo de residencia calculado hasta los 60 min en cada caso. Los gráficos obtenidos se ajustaron a una ecuación lineal. El tiempo de saturación total se calculó para %E = 0 y se despejó t en cada ecuación.

5.8.11 Diseño experimental 2² utilizando la eficiencia de remoción (%E) como función respuesta

Este análisis se realizó utilizando el software MINITAB 14, y como función respuesta %E. Las variables de entrada fueron concentración y la distribución de tiempo de residencia experimental (DTRexp), tal como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Matriz de variables de entrada y factor respuesta del diseño factorial 2².

Numero de experimento	Factor control		Factor respuesta
	Concentración	DTRexp.	% Eficiencia
1	22.03	59.22	91.19
2	77.53	59.22	97.69
3	22.03	40.02	73.79
4	77.53	40.02	78.47
5	22.03	59.22	91.25
6	77.53	59.22	97.59
7	22.03	40.02	73.82
8	77.53	40.02	78.56
9	22.03	59.22	91.20
10	77.53	59.22	97.64
11	22.03	40.02	73.69
12	77.53	40.02	78.45

Conc. = mg·L⁻¹ y DTRexp = min.

Se reportan valores significativos P < 0.01.

5.8.12 Estudio de la desorción del empaque con disolución EDTA

El EDTA, EGTA, citrato, oxalacetato, malato, glutamato, lactato, sulfuro y fosfato forman complejos con los metales pesados. Esta habilidad les permite ser; es por ello que una vez saturado el empaque de la columna con iones de Pb²⁺, se inyectó una disolución de EDTA 0.1 mol·L⁻¹ y 0.01 mol·L⁻¹ y determinar con cuál concentración trabajar. La dirección y la velocidad del flujo no fueron cambiadas. De la misma manera las muestras fueron colectadas a la salida para determinar la concentración remanente de Pb²⁺.

6.1 CARACTERIZACIÓN DEL TEZONTLE DEL CERRO DE LA CRUZ

6.1.1 Caracterización física

6.1.1.1 Porcentaje de humedad gravimétrica (Hum), capacidad de retención de humedad volumétrica (W_s) y capacidad de saturación de humedad (W).

En la Tabla 9 se presenta la caracterización física del tezontle rojo para los diámetros promedio de > 2000, 1425, 725, 512.5 y <425 μm . Los datos del % Hum del material natural son muy bajos, entre 0.37 y 0.48 %. Esta característica es propia del tezontle por ser un mineral volcánico no arcilloso con muy bajo contenido de materia orgánica (Hernández-Escobar, 2009). El contenido de Hum en el mineral de estudio es bajo comparado con otros minerales, como las zeolitas que se caracterizan por la habilidad de retener y liberar agua sin modificar su estructura (Chica-Toro *et al.*, 2006)

El valor de W_s es mayor en las fracciones de partículas con menores granulometrías, debido a que el proceso de molienda promueve la exposición de los poros ocluidos y aumenta la superficie específica del material, que favorece la interacción con el agua. Este resultado coincide con la cinética de capacidad de retención de humedad volumétrica (W_s) para partículas de diferente tamaño, como se observa en la Figura 21. Las fracciones de tamaños de partícula más pequeños alcanzan el equilibrio antes de un minuto y la meseta presenta un $W_s = 5\%$ para el tamaño más pequeño. La Figura 21 muestra que las partículas de diámetro más grandes (> 2000 μm a 512.5 μm) alcanzan el equilibrio entre 15 y 20 min, con valores de % W_s entre 25 y 20.

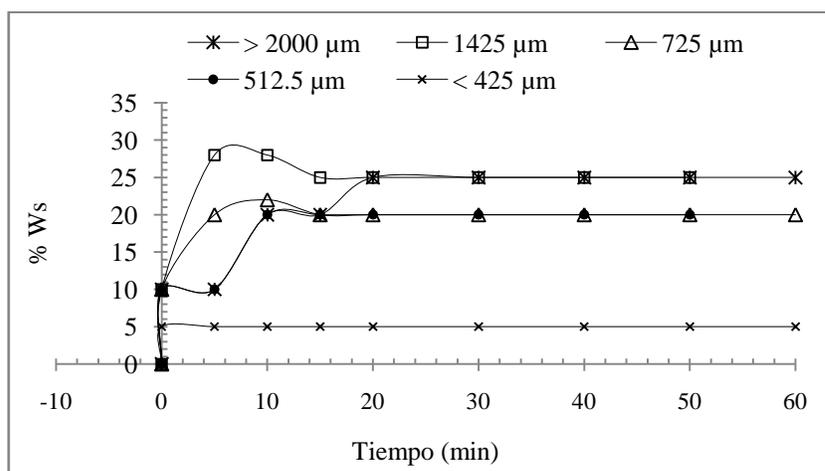


Figura 21. Cinética de capacidad de retención de humedad volumétrica a diferentes fracciones de tezontle rojo.

Las fracciones de 725 µm y 512,5 µm muestran un comportamiento similar, al superponerse las líneas del gráfico. En general se observó que a medida que disminuye el diámetro medio, W_s disminuye también. Los valores obtenidos de W_s se basan en las mediciones de volumen. Se observó que con las fracciones de menores granulometrías ocurre mayor compactación al añadir el agua y esto hace que los volúmenes sean menores (Oelkers y Schott, 1995).

Tabla 9. Caracterización física del tezontle rojo.

\emptyset (µm)	Hum (%)	W_s (%)	W (%)	ρ (g·cm ⁻³)	ρ_A (g·cm ⁻³)	P (%)
>2000	0.41	25.0±0.3 ^a	7.5±0.2 ^a	2.37±0.04 ^a (2.26)	0.87±0.02 ^a (0.64)	63±1 ^a (76.3)
1425	0.43	25.0±0.2 ^a	17±1 ^b	2.68±0.04 ^b (2.44)	1.088±0.005 ^b (0.67)	59.4±0.2 ^b (75.2)
725	0.37	20.00±0.04 ^b	31.8±0.7 ^c	2.74±0.04 ^c (2.56)	1.042±0.005 ^c (0.75)	62.0±0.2 ^a (72.4)
512.5	0.46	20.0±0.2 ^b	43.6±0.6 ^d	2.80±0.04 ^c (2.60)	1.0±0.1 ^d (0.80)	64.2±0.6 ^a (70.7)
<425	0.48	5.00±0.00 ^c	30.5±0.8 ^c	2.83±0.04 ^c (2.70)	1.3±0.2 ^d (1.03)	52.8±0.7 ^c (62.13)

Nota: Resultados con la misma letra en columna no presentan diferencia significativa (Turkey, $p \leq 0.05$).

\emptyset : diámetro promedio de partícula, ρ : densidad real, ρ_A : densidad aparente, **P**: espacio total de poros, **Hum**: humedad gravimétrica, **W**: capacidad de saturación de humedad y W_s : capacidad de retención de humedad volumétrica.

Por el contrario, W está relacionada con el contenido másico de agua y es calculada con los gramos de las fracciones estudiadas. Las partículas de diámetro promedio más pequeño muestran mayores valores de W (Tabla 9). Esto es debido a la exposición de las cavidades, como consecuencia del proceso de molienda y la mejor accesibilidad del agua a los poros internos. Sin embargo, la fracción de menor tamaño de partícula (425 µm) presenta el porcentaje de humedad gravimétrica más alto.

6.1.1.2 Densidad real (ρ) y aparente (ρ_A)

Los datos experimentales para ρ y ρ_A de tezontle rojo para las diferentes fracciones se presentan en la Tabla 9. Los valores de ρ_A son mayores que los determinados para ρ , como es usual. Los valores de ρ_A se encuentran dentro del rango $0.87 - 1.34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Estos valores coinciden con los reportados por Hernández (2009) para el tamaño de partícula de $1000 - 2000 \mu\text{m}$ ($0.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Estos valores son característicos de los minerales de origen volcánico de acuerdo a la norma (NOM-021-SEMARNAT-2000).

Ambas densidades aumentan a medida que disminuye el diámetro medio de partículas, debido a la compactación que ocurre en mayor medida en las partículas más pequeñas. La misma tendencia se registra en las muestras de tezontle de Guanajuato, México, pero los valores obtenidos en el presente trabajo son más altos (Vargas-Tapia *et al.*, 2008) para los mismos tamaños de partículas. Las diferencias entre los valores son estadísticamente significativas para aquellos valores de la Tabla 9 señalados con letras diferentes ($p \leq 0,05$). Esto puede ser debido a la velocidad de solidificación del magma en el estado de Hidalgo, la cual facilitó el flujo de salida de gas del mineral (Saavedra and Ramis, 1984).

6.1.1.3 Espacio poroso total (P) y Superficie específica (SE)

El espacio poroso total fue calculado utilizando los valores de ρ_A y ρ mediante la ecuación 11. El porcentaje calculado incluye dos tipos de porosidad: el relacionado con el espacio entre los granos y otros promovidos por las fracturas del proceso de molienda, lo que permite un espacio de poro mayor debido a los poros cerrados que están expuestos a la superficie. Los valores de P varían para las fracciones entre $> 2000 \mu\text{m}$ y $512.5 \mu\text{m}$ en un intervalo desde 59.4% hasta 64.2% , con diferencias significativas $P < 0.05$ para la fracción de $1425 \mu\text{m}$.

Las muestras de tezontle de Guanajuato presentan espacio de poro total de 67.4% para la fracción de tamaño de partícula de $1000 \mu\text{m}$ y 70% para $2000 \mu\text{m}$ (Vargas-Tapia *et al.*, 2008). Estos son valores más altos que los obtenidos en el presente trabajo y concuerdan con los valores bajos de ρ_A y ρ reportados. Eso significa que es más ligero y contiene más poros que el estudiado en el presente trabajo.

La fracción de $< 425 \mu m$ presenta el menor espacio de poro (52.8 %), esta fracción se comporta de manera diferente que los otros posiblemente debido al proceso de molienda, el cual destruye la presencia de poros.

La Figura 22 se muestra la isoterma de adsorción-desorción con N_2 (BET) para el tamaño promedio de $< 425 \mu m$, hay un total de poros se llenan seguido por el proceso de desorción. El gráfico también indica la presencia de mesoporosidad en el material.

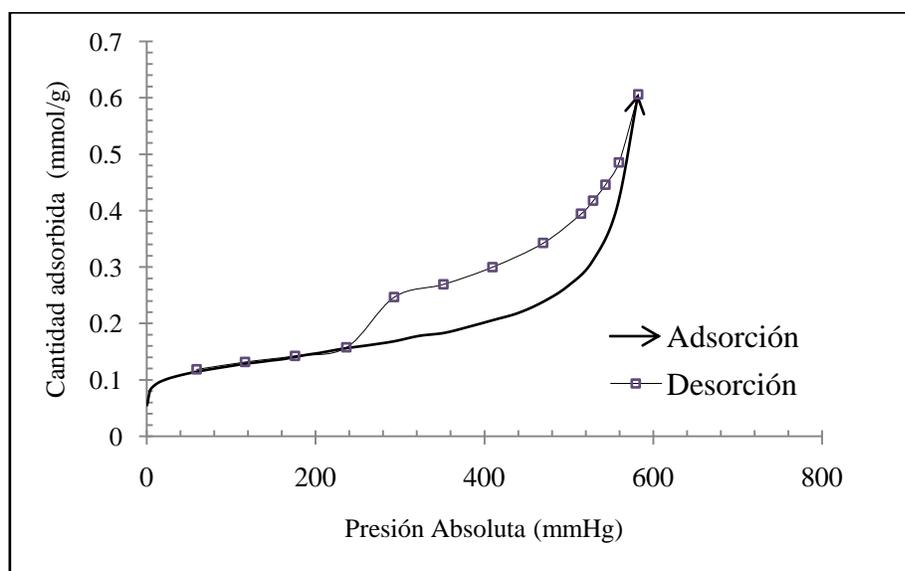


Figura 22. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del tezontle rojo a una tamaño de partícula de $< 425 \mu m$.

La fracción de $< 425 \mu m$ muestra un volumen de poros de $0.016 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y el diámetro medio de poros de 11.8 nm. Estos valores indican que el material tiene espacio de poro total muy bajo, lo cual es típico de las rocas ígneas y las cavidades corresponden a la clasificación de mesoporos (IUPAC, 1972).

El material de estudio presenta una SE muy baja, de $9.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A pesar de que comprende áreas internas y externas de las partículas, la SE que se obtiene es pequeña en comparación con otros minerales inorgánicos como zeolitas, con SE hasta de $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Jiménez-Molero *et al.*, 2006) o

de carbón activado, con la SE 700 a $1402 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Giraldo *et al.*, 2007). El hecho de que el mineral estudiado muestra bajo valor en la superficie específica explica su alta densidad y los valores de P moderados. Esto sugiere la presencia de poros cerrados en el material volumétrico (Hodson, 2006).

El experimento BET para la fracción de $297 \mu\text{m}$ como tamaño promedio realizado por Ortíz-Polo *et al.*, (2010), demostró una SE de $5.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Los poros presentan el volumen promedio de $0.016 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y un diámetro medio de 12.4 nm . Estos valores no son tan diferentes de los obtenidos a partir de la fracción $< 425 \mu\text{m}$. Se deben realizar posteriores estudios superficiales para explicar este comportamiento.

6.1.1.4 Descripción de la superficie por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Se tomaron microfotografías para la caracterización morfológica superficial de las fracciones de los diferentes tamaños de partícula.

La Figura 23 muestra imágenes de los granos que corresponden a la fracción de diámetro promedio mayor ($> 2000 \mu\text{m}$). Se observa una gran cantidad de poros, muchos circulares de hasta $61.57 \mu\text{m}$ de diámetro, otros de formas irregulares. En general, son poco profundos y orientados aleatoriamente, lo cual explica la baja SE mencionada en el apartado anterior.

La microfotografía corrobora los valores de porosidad reportados anteriormente como mesoporos.

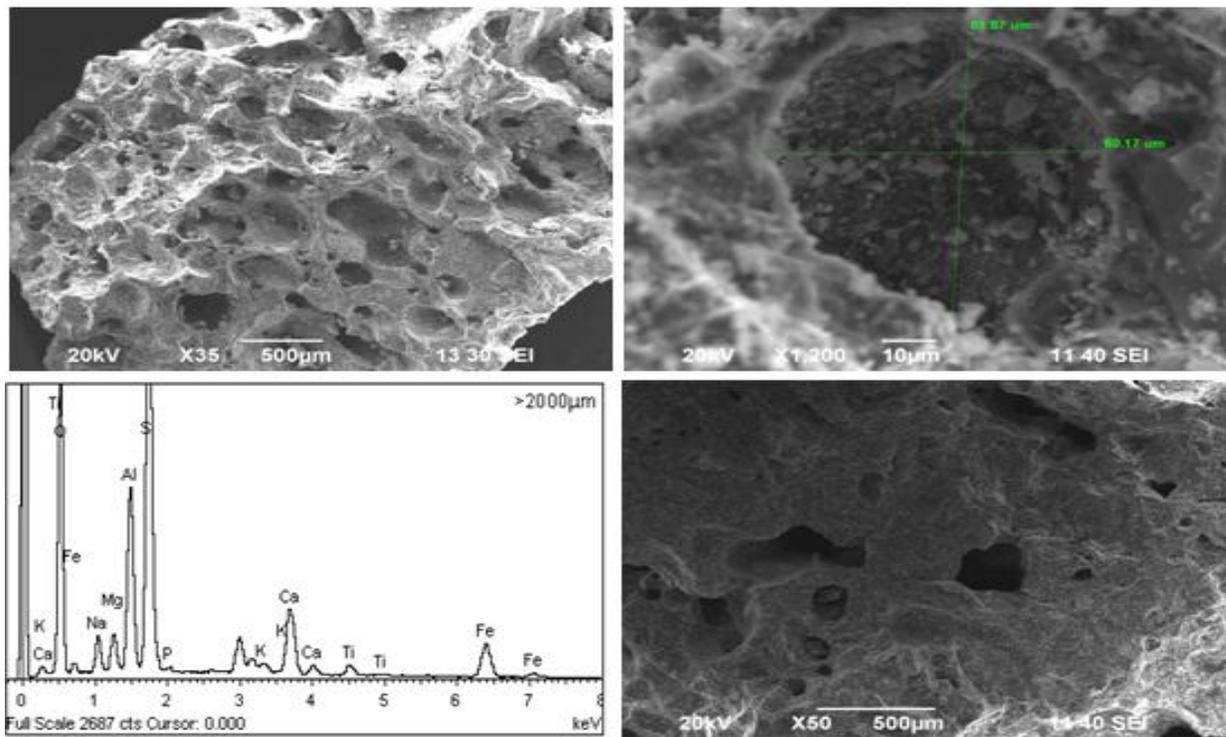


Figura 23. Imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro EDS para la fracción > 2000 μm .

Las irregularidades dejan espacios entre ellos para formar una red de canales con comunicación hacia el exterior, lo cual se favorece con la disminución del tamaño de partícula, como se observa en la Figura 24. No se observa la presencia de minerales arcillosos. Las fracturas que se observan son ocasionadas por el proceso de molienda.

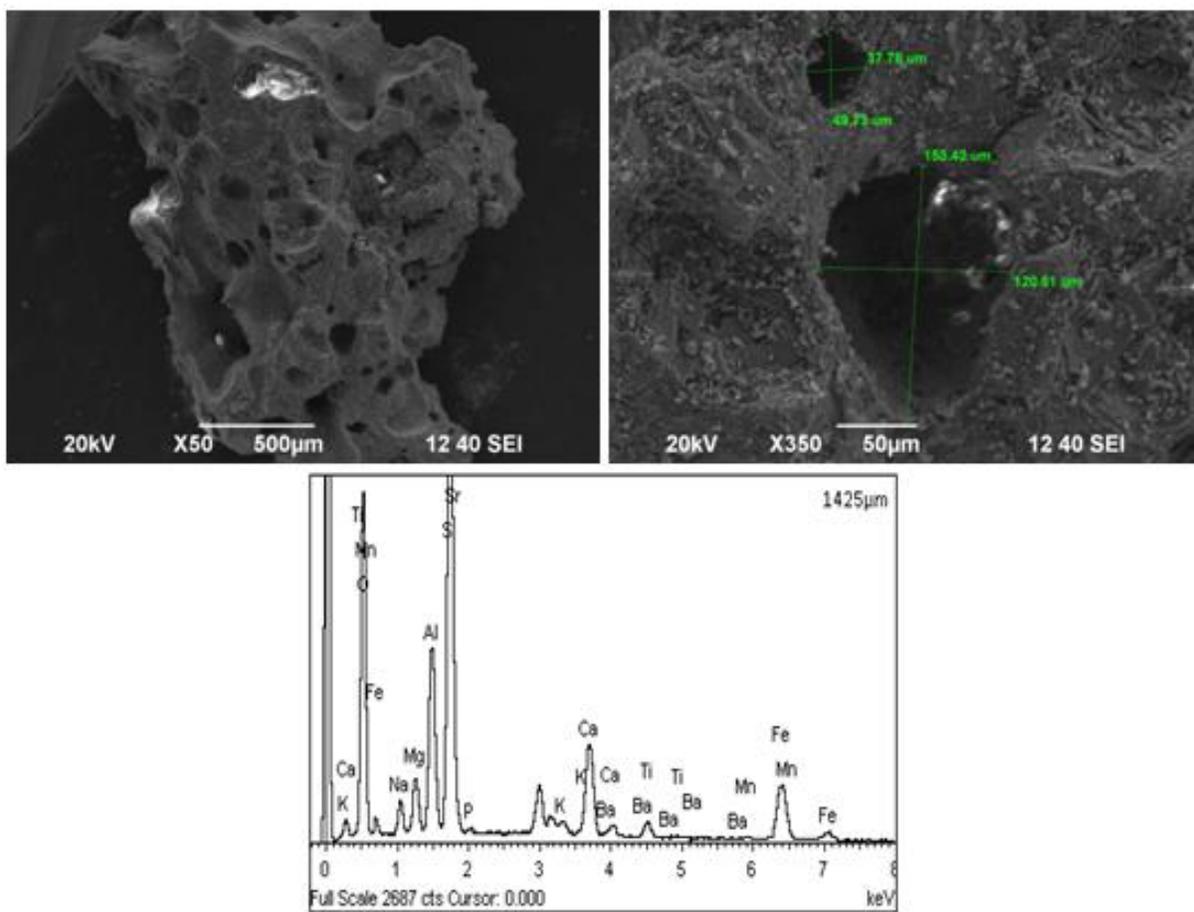


Figura 24. Imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro EDS para la fracción 1425 μm.

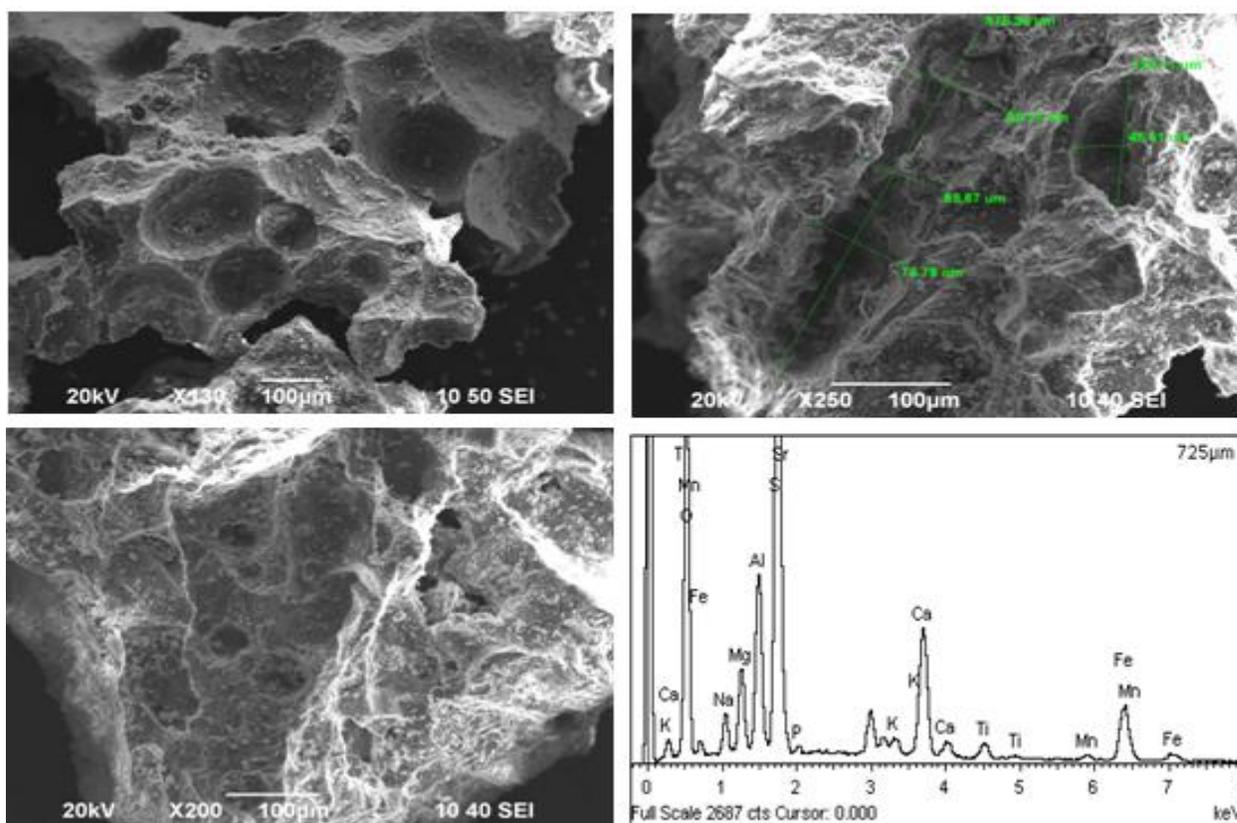


Figura 25. Imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro EDS para la fracción 725 μm .

Las superficies de las fracciones estudiadas mostraron una mayor rugosidad y presencia de cavidades irregulares a menores tamaños de partícula y se abren a la superficie los poros ocluidos dentro de los granos mayores del material volumétrico, debido a la molienda, como se observa en la Figura 25.

El análisis por espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) es semi-cuantitativo, se obtuvieron los espectros (Figuras 23, 24 y 25), que indica la presencia de O, Si, Al y Fe, seguido de Ca, Mg y Na sobre todo, teniendo en cuenta la posible presencia de minerales traza como: Mn, Ti, K, P, Cr y Zn, en todas las fracciones estudiadas.

La Tabla 10 presenta el promedio de los porcentajes atómicos presentes para cada fracción.

Tabla 10. Composición semi-cuantitativa (% atómico) de las diferentes fracciones de tezontle rojo mediante EDS.

	> 2000 μm	1425 μm	725 μm	512.5 μm	< 425 μm
Elemento	% atómico				
O	61.31	60.98	60.19	60.88	61.12
Si	17.70	17.42	16.32	18.20	16.96
Al	6.13	7.54	7.44	7.73	7.73
Fe	4.60	4.42	4.95	3.72	4.86
Ca	3.10	3.42	2.99	3.09	3.28
Na	1.45	2.92	3.60	1.28	2.90
Mg	4.29	2.26	2.75	1.57	1.98
Mn	0.11	0.08	0.05	0.16	0.12
Ti	0.73	0.44	0.60	0.82	0.67
K	0.27	0.21	0.32	0.43	0.27
P	0.10	0.12	0.22	0.00	0.00
Cr	0.01	tz	0.52	tz	0.05
S	tz	0.02	tz	tz	tz
Zn	0.02	tz	0.04	0.76	tz
Cu	0.18	0.17	tz	1.36	0.05

tz: Elementos traza.

Los datos de EDS confirman que los elementos principales del mineral (% atómico) son: Si > Al > Fe > Ca > Na. Siendo estos tres primeros los que se encuentran mayoritariamente en la corteza terrestre.

6.1.2 Caracterización química

6.1.2.1. Análisis elemental por fluorescencia de rayos X (FRX)

En la Tabla 11 se presentan los resultados obtenidos a partir de FRX. Los óxidos mayoritariamente presentes en la muestra son SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ los cuales constituyen los compuestos mayoritarios en la corteza terrestre (El Taher, 2010).

Tabla 11. Óxidos totales presentes en el tezontle rojo determinados por FRX.

%										
SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	PXC
49.697	2.11	17.543	10.39	0.171	4.832	8.21	3.685	0.848	0.574	1.44

Esta roca volcánica es similar a la muestra LR-9 obtenida por Silva (1997), cuyo contenido de SiO₂ reportado fue de 49.58 %, para Al₂O₃ 18.4 %, total de álcalis de 4.31 % y (Fe₂O₃ + FeO) fue de 7.77 %; siendo todos ellos los valores más bajos de las 28 muestras estudiadas por él. El color rojo de la muestra del Cerro de la Cruz se atribuye al alto contenido de hierro reportado en la Tabla 11.

Con respecto a los elementos traza presentes, la muestra presenta mayores cantidades de Sr, Ba y Zr (Tabla 12). Aunque se ha realizado una sola determinación de esta roca volcánica, es interesante el hallazgo de trazas de Nb e Y, elementos de alto valor y escasos.

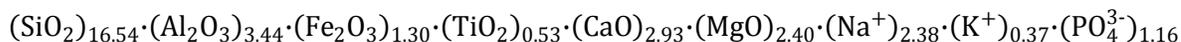
Tabla 12. Elementos traza presentes en el tezontle rojo.

<i>Elemento</i>	<i>ppm</i>	<i>Elemento</i>	<i>ppm</i>
Sr	520	Ni	49
Ba	228	Co	36
Zr	202	Y	24
V	161	Nb	10
Zn	114	Rb	9
Cu	92	Pb	8
Cr	70	Th	1

En Sr tiene aplicaciones metalúrgicas, el Ba se utiliza para cubrir conductores en aparatos electrónicos y en sistemas de ignición de automóviles; el Zr tiene aplicaciones en cerámicas especiales, aleaciones de acero y algunas aleaciones no ferrosas.

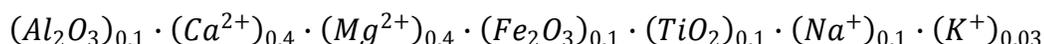
6.1.2.2 Análisis gravimétrico elemental y fórmula empírica del tezontle rojo

Al asumir los porcentajes obtenidos por fluorescencia de rayos X como los valores de masa de cada óxido en 100 g de muestra y los cationes libres de Na y K, los índices de fórmula empírica de tezontle se calcularían preliminarmente como:



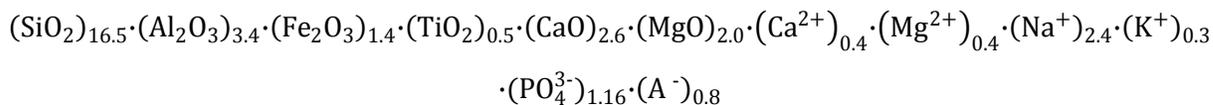
Por lo general, Ca y Mg se encuentran en la naturaleza en forma de óxidos solubles. También se hallan con frecuencia las sales de Ca y Mg, mientras que Na^+ y K^+ sólo están presentes en forma de cationes. El P está generalmente presente como PO_4^{3-} (Locati *et al.*, 2010). Cuando se realiza el balance de cargas, esta fórmula resulta cargada negativamente; lo que es ilógico, teniendo en cuenta la posible presencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Para resolver esta incongruencia, se realizó un análisis gravimétrico y se extrajeron elementos determinados por ICP, y se calcularon los subíndices sobre la misma base. Se obtuvieron dos tipos de datos experimentales: los correspondientes a los elementos extraídos con ácido y las de los residuos (Tabla 1.1 en Anexos). La Tabla 1.2 en Anexos se muestra el cálculo de los subíndices para la fórmula empírica correspondiente a los elementos extraídos por digestión ácida, determinados por ICP para 0,2 g de muestra y calculados para 100 g de muestra:



La cantidad de Si (< 0.1 %) extraído no fue significativa. La cantidad de algunos elementos extraídos fueron bajos: K (7 %), Na (4 %), Al (4 %) y Fe (3.6 %); debido a que la mayoría debe estar ocluida en forma de sales dentro de la red cristalina de la estructura del aluminosilicato y también pueden estar presentes en forma de óxidos amorfos solubles, tales como gibbsita para Al y ferrihidrita el caso del Fe. Por otra parte, son significativos los elementos extraídos como el Ca (12.4 %), Mg (15 %) y Ti (24 %). Las sales de Ca^{2+} y Mg^{2+} podrían ser asumidas en tales proporciones, así como TiO_2 amorfo.

A partir de estos datos los subíndices de Ca²⁺ y Mg²⁺ libres, se restaron y la fórmula empírica propuesta final es:



La fórmula resulta cargada positivamente, lo cual se explica porque no se determinaron otros aniones como SO₄²⁻, S²⁻, CO₃²⁻ y F⁻, que se encuentran con frecuencia en materiales volcánicos. Por ello, se incluye un anión genérico A⁻.

Los elementos antes mencionados también coinciden con la composición obtenida por EDS (Tabla 10). Otros elementos traza fueron observados y no se consideran en esta fórmula propuesta, tales como Cr, Cu, Mn y Zn.

La roca volcánica estudiada es un aluminosilicato con altas proporciones de cuarzo y menores de alúmina, bajas cantidades de Fe, Ca y Mg en forma de óxidos, menor proporción de óxido de Ti y sales de Na y K. Se debe completar este estudio para definir la especiación de Ti y Fe; además de la determinación de otros aniones y los elementos observados en EDS.

6.1.3 Clasificación basada en diagramas

Para la clasificación de rocas ígneas es importante mencionar que los productos volcánicos se pueden dividir en tres: volátiles (gaseosos), piroclásticos (fragmentarios) y masivos coladas de lava (Alvarado-Induni, 2009). El tezontle es una roca considerada como escoria, presente dentro de brechas volcánicas. La escoria volcánica forma bloques angulares y bombas estriadas de 2-15 cm de largo, como parte de las rocas extrusivas piroclásticas más comunes (Rodríguez y Castillo, 2001).

Las rocas piroclásticas se clasifican según el tamaño: en bombas y bloques que tienen > 64 mm de diámetro, lapillis de 2 - 64 mm de diámetro y cenizas < 2 mm de diámetro (Alvarado-Induni, 2009). Con base a esta clasificación se identificó el material natural fragmentado como bombas y bloques, según la Figura 26.

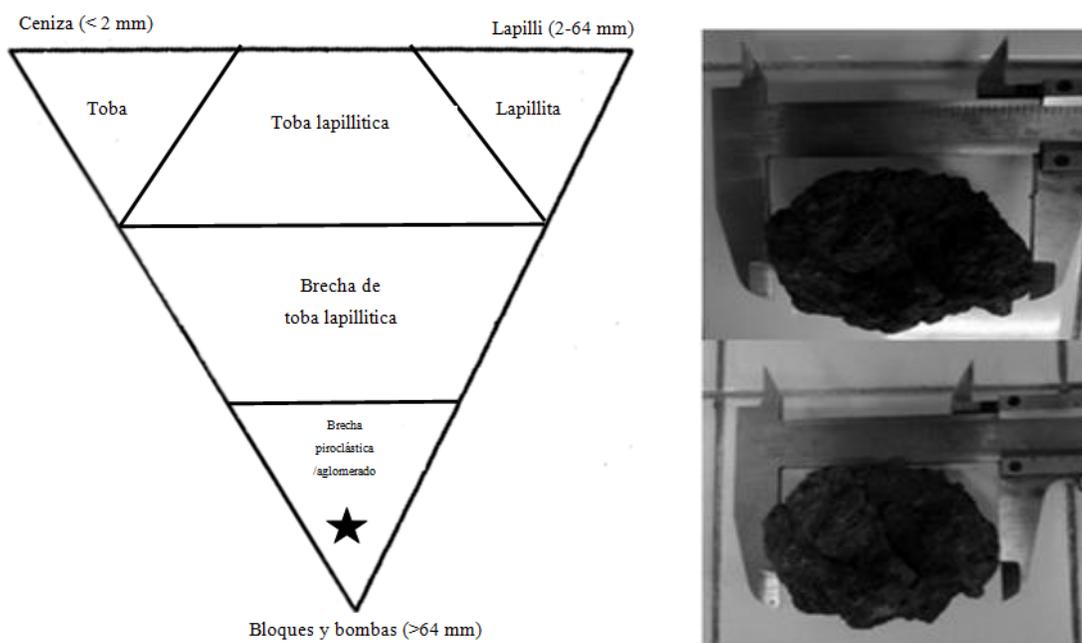


Figura 26. Clasificación piroclástica del tezontle según su tamaño.

Cuando se dispone de la composición química, las rocas piroclásticas pueden ser clasificadas como cualquier roca volcánica, mediante el diagrama “Total Álcalis vs Sílica” (TAS) (Le Bas *et al.*, 1986b); utilizando los datos de los % de óxidos alcalinos y SiO_2 obtenidos mediante FRX (Tabla 11). De esta manera, el tezontle queda clasificado como una roca volcánica básica de tipo basalto, cercano a los límites de los traquibasaltos y las andesitas-basálticas.

El basalto es un término general utilizado para definir rocas básicas, compuestas esencialmente por plagioclasas (generalmente labradorita), algunos piroxenos (no se encontrará en algunas fases bien definidas debido a que pueden estar amorfos), por el porcentaje de hierro presente se pueden

presentar piroxenos o anfíboles y menores cantidades de óxidos de hierro y titanio. Éstos están ampliamente distribuidos sobre la superficie de la tierra y representan el volumen más grande de las rocas volcánicas (Draper *et al.*, 2003).

Los basaltos son abundantes en el Eje Neovolcánico Transmexicano como lo señalan algunos autores (Gómez-Tuena *et al.*, 2007; Gunn y Mooser, 1970).

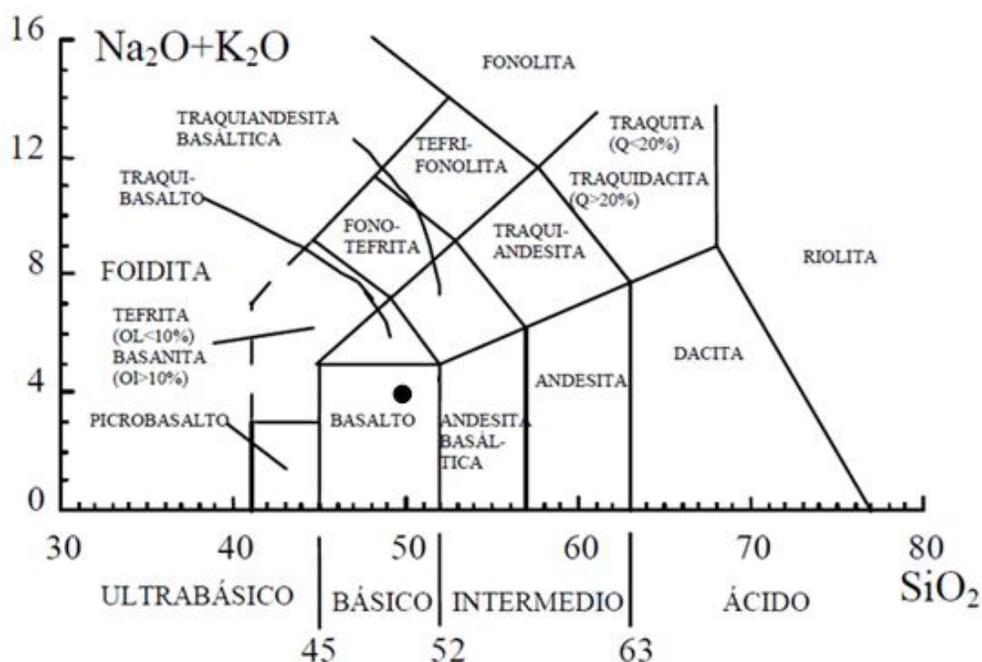


Figura 27. Diagrama TAS-Total álcalis vs Sílica, según (Le Bas *et al.*, 1986).

Similares resultados se obtuvieron en el análisis químico de rocas básicas de la región Tula-Polotitlán, pertenecientes a los estados de Hidalgo y México respectivamente (Silva-Mora, 1997).

Químicamente, el tezontle, por ser un basalto, pertenece a la serie calco-alkalina identificada en el diagrama K_2O vs SiO_2 (Peccerillo y Taylor, 1976), tal como se observa en la Figura 28. Esta serie se caracteriza por su alto contenido de Al_2O_3 y mediano contenido de K (Vera, 2004).

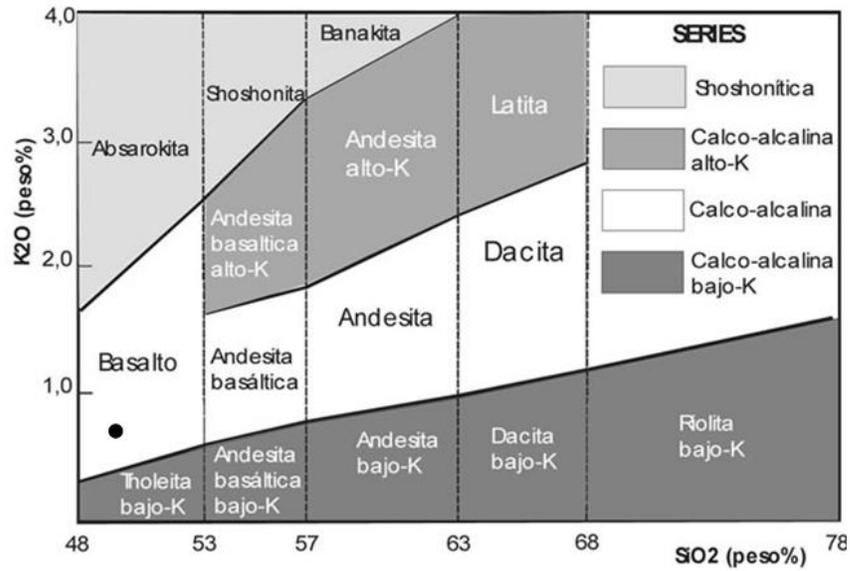


Figura 28. Diagrama Si₂O – K₂O (Peccerillo y Taylor, 1976).

En el diagrama A-CN-K (Figura 29) la muestra de estudio aparece más cerca del eje A-CN, sumiendo la presencia mayoritaria de plagioclasas que de feldespatos potásicos (Meunier *et al.*, 2013).

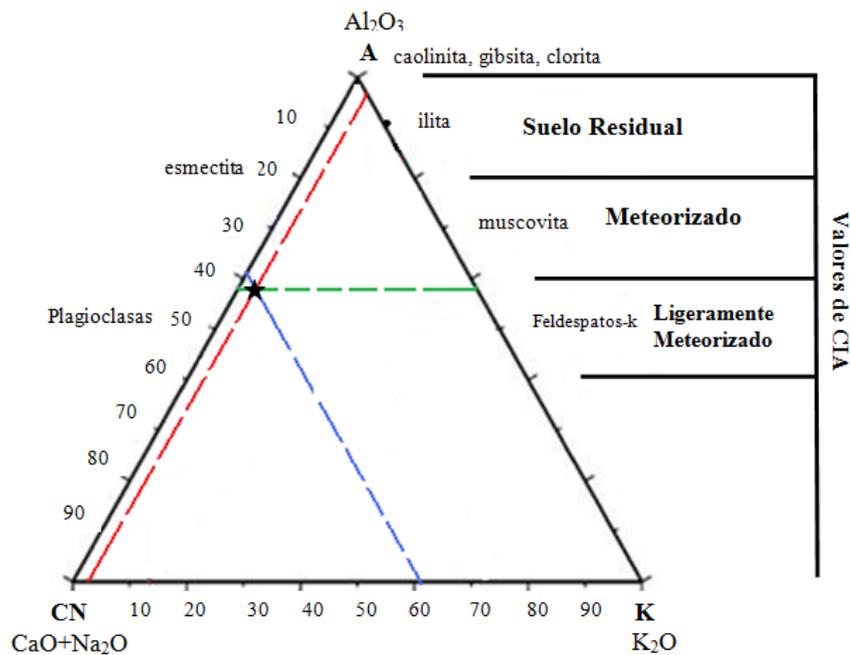


Figura 29. Diagrama A-CN-K ilustrando la intensidad de meteorización (valor CIA) de la muestra de tezontle (Armstrong-Altrin, 2009).

En el diagrama A-C-N se divide la presencia de CaO y Na_2O , lo que permite una mejor clasificación de tezontle, ubicando la muestra en la región con mayor proporción de anortita que de albita (Fedo *et al.*, 1995), como se observa en la Figura 30. El diagrama ternario de los feldespatos sitúa el tezontle de estudio en la zona de mezcla, con un 60 % aproximadamente en contenido de anortita.

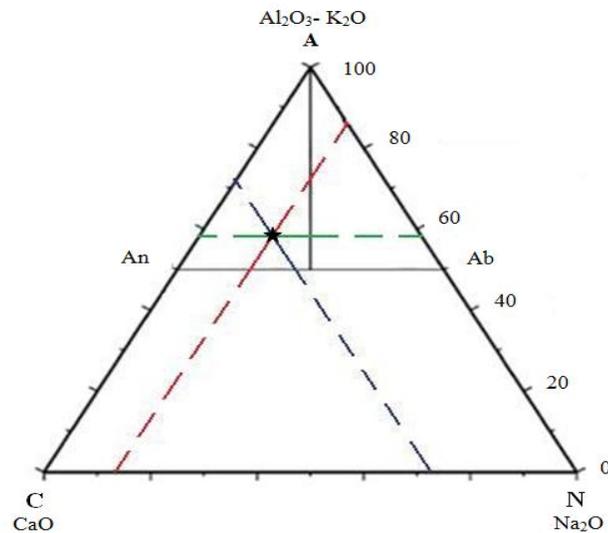


Figura 30. Diagrama A-C-N ilustrando la intensidad de meteorización (valor PIA) de la muestra de tezontle. (An: Anortita y Ab: Albita).

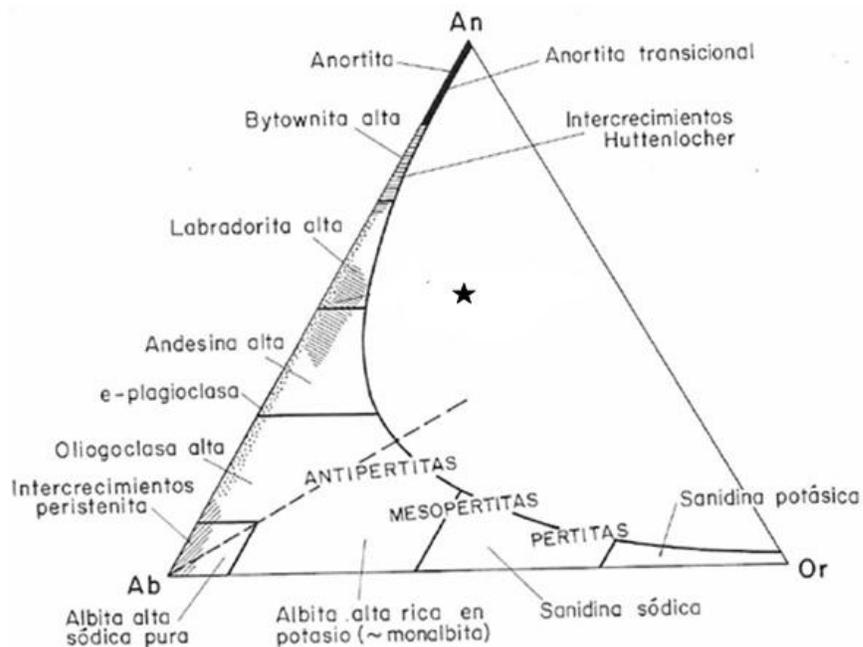


Figura 31. Sistema ternario de los feldespatos.

Preliminarmente el tezontle del “Cerro de la Cruz” se clasifica como una escoria volcánica basáltica, de la serie calco-alkalina con mediano contenido de K, formada por plagioclasas con Albita y la alta proporción de anortita.

6.1.4 Meteorización del tezontle.

Porta *et al.*, (2008) señalan que las características climáticas y en particular la precipitación y la temperatura, determinan la naturaleza y la intensidad con que actúan los procesos de meteorización. Este planteamiento asume que la meteorización química incrementa en la medida en que mayor sea la disponibilidad de agua y con el aumento de la temperatura (Figura 32).

El “Cerro de la Cruz” presenta un clima semiseco templado, registra una temperatura media anual de alrededor de los 17 °C, una precipitación pluvial de 675 mm por año (Numa P y Sánchez, 2009), de esta manera se ubica en una meteorización química débil como se ilustra en la siguiente figura.

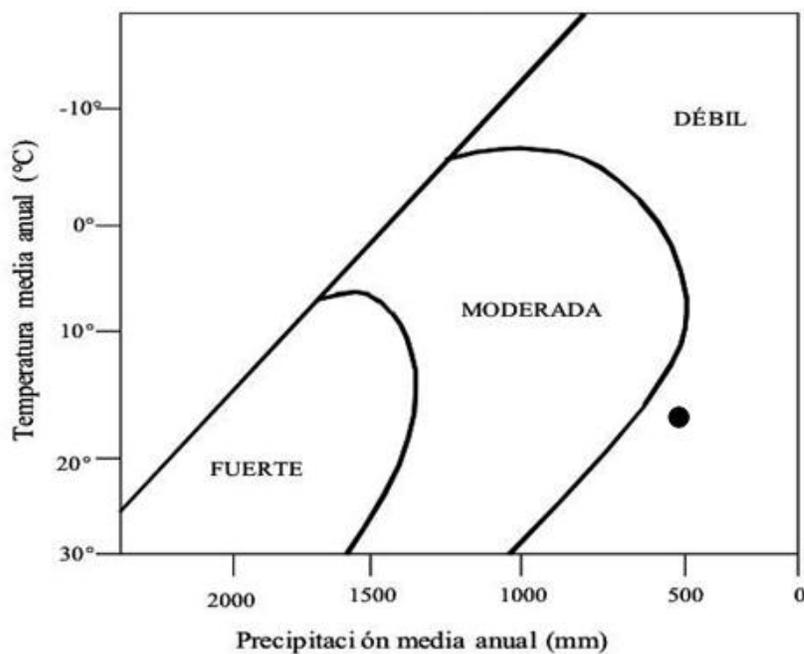


Figura 32. Intensidad de meteorización química en el área de estudio. **Fuente:** Cooke y Doornkamp (1990), citado en González *et al.* 2004.

Los índices de meteorización (IM₁ e IM₂) y de alteración (IA y CIA) se calculan mediante las ecuaciones 12-15 para la fracción de menor tamaño de partícula utilizando los resultados de fluorescencia de rayos X (FRX) que se presentan en la Tabla 11. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 13. Los índices de meteorización IM₁ e IM₂ se consideran valores característicos de materiales poco alterados, donde la escasa precipitación favorece la acumulación de sílice y considera alúmina estar inmóvil durante la meteorización (Acevedo-Sandoval y Flores-Román, 2000; Price y Velbel, 2003; Vela-Correa y Flores-Román, 2004).

Para el cálculo de IA se han sumado los índices antes mencionados (IM₁ e IM₂) los cuales muestran un predominio del SiO₂, indicando un bajo grado de alteración.

Tabla 13. Índices de alteración y meteorización del tezontle.

Índices de alteración y meteorización (moles)	
IM₁	4.808
IM₂	12.724
IA	3.489
CIA	44.51
PIA	44.29

IM₁ y IM₂: Índice de Meteorización 1 y 2 (Ruxton, 1968)

IA: Índice de Alteración (González *et al.*, 2004; Ruxton, 1968)

CIA: Índice de Alteración Química (Nesbitt y Young, 1982)

PIA: Índice de alteración en plagioclasas (Fedo *et al.*, 1995; Price y Velbel, 2003)

Los valores de CIA y PIA son similares. En ambos se encuentran por debajo de 60 y el % K₂O es bajo, lo que indica un bajo desgaste químico y reflejan la baja movilidad de los elementos como una roca volcánica subdesarrollada.

6.1.5 Caracterización espectroscópica por infrarrojo (FTIR) y Raman

En la Figura 33 se presenta el espectro IR del tezontle a diferentes granulometrías. Se observa que las bandas más intensas del espectro corresponden a las vibraciones de valencia O-Si-O que pertenecen al componente mayoritario que es el cuarzo, característicos del subgrupo tectosilicato, las cuales han sido identificadas mediante estudios previos (Besoain, 1985; Morales-Acevedo y Pérez-Sánchez, 2003; Nakamoto, 2009; Ostrooumov, 2007). El cuarzo integra una serie de modificaciones polimorfas: Si-O (ν_{as}) que se presenta en las bandas de absorción entre 1200-1100 cm^{-1} , Si-O-Si (ν_{as}) de 1100-1000 cm^{-1} , en tanto que Si-O (ν_s) se observan de 800-770 cm^{-1} y por último Si-O (ν_b) uniones presentes en las bandas de absorción entre 550-400 cm^{-1} (Ostrooumov, 2009).

Estas bandas se desplazan a mayores frecuencias y a la vez se van ensanchando a medida que se aumenta el tamaño de partícula de la fracción estudiada. Así, la banda de 1010.34 cm^{-1} se va desplazando desde 1002.72, 1025.26, 1090.40 hasta 1091.19 cm^{-1} para las fracciones de diámetros de 725, 512.5, 1425 y > 2000 μm respectivamente, reafirmando la presencia de SiO_2 en el mineral en cada uno de los casos.

Ocurre lo mismo con las bandas situadas a 470.64 cm^{-1} cuyos desplazamientos se observan desde 428.18, 465.38, 467.25 hasta 466.05 cm^{-1} respectivamente para las fracciones indicadas, cuya posición pertenece a la unidad fundamental de los filosilicatos (Si_2O_5)²⁻ (Ostrooumov, 2007). Por otra parte, la banda de 541.38 cm^{-1} , la variación es mínima y se mantiene en 541 cm^{-1} para todos los tamaños de partículas por tanto, se identifica la banda de Si-O-Al.

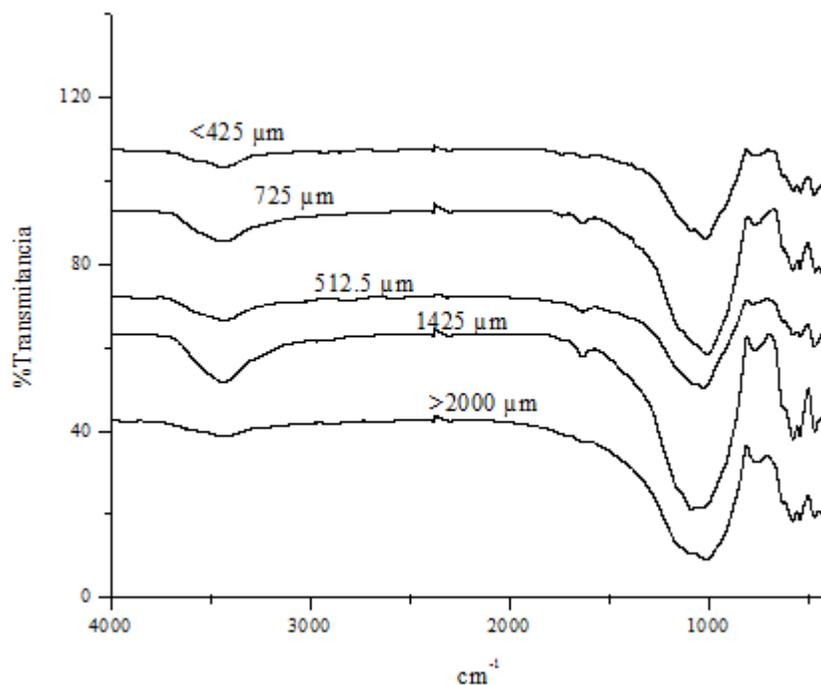


Figura 33. Espectros de Infrarrojo de las fracciones de tezontle natural.

La espectroscopía Raman confirmó la presencia de uniones Si-O. En la Figura 34, se presentan los espectros correspondientes a los diámetros promedios extremos ($> 2000 \mu m$ y $< 425 \mu m$).

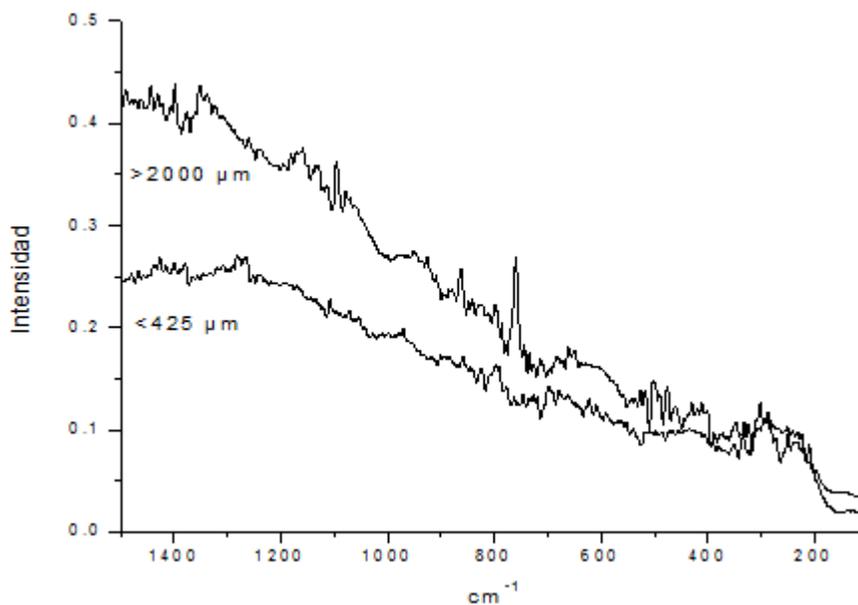


Figura 34. Espectros Raman de las fracciones extremas de tezontle natural.

Los resultados del estudio en el intervalo de 100 – 1500 cm⁻¹, muestran la presencia de polimorfismo en el cuarzo. Las frecuencias 128, 206, 356, 395, 464, y 696 cm⁻¹ corresponden a bandas características de cuarzo α (Lazarev, 1995). La banda presente en 520 cm⁻¹ se ha asignado a un modo vibracional de valencia Si-O-Si en el cuarzo desordenado, que no está presente, mientras que sí se observa la banda de 464 cm⁻¹ del cuarzo α . Las absorciones a 520 y 464 cm⁻¹ son suficientes para distinguir correctamente las dos formas cristalinas de SiO₂ (Ostrooumov, 2007).

Huang *et al.*, (2000) atribuye las banda 1007, 1038, y 1044 cm⁻¹ a estiramientos Si-O_{as} en tanto que Mills *et al.*, (2005), las refiere en 878, 915, 936, 974, 989, 999, 1011 y 1052 cm⁻¹. Algunos estudios (Gyollai *et al.*, 2009; Sharma *et al.*, 1983) describen la presencia de anortita en las bandas cerca de los 500 cm⁻¹ y en el intervalo de 800-1200 cm⁻¹. Por otro lado, (Velde *et al.*, 1989) reporta una banda de baja intensidad cerca de 580 cm⁻¹ perteneciente a la albita. Los espectros Raman no fueron concluyentes.

6.1.6 Análisis de fases por difracción de rayos X (DRX)

Con la finalidad de identificar las fases cristalinas presentes, se obtuvo el patrón de difracción para la fracción más pequeña (< 425 μ m), el cual se muestra en la Figura 35.

El mineral primario más abundante que se comprueba en el difractograma es el cuarzo, coincidiendo con los resultados del análisis por FRX. Las distancias interplanares características son de 3.127 Å, 3.206 Å, 3.267 Å y 3.215 Å (Besoain, 1985). De acuerdo a la base de datos JCPDS-ICDD el cuarzo presenta parámetros de celda de a = 4,676 Å y c = 5,247 Å correspondiente a un sistema cristalino hexagonal.

Se identificaron los feldespatos de sodio y calcio (Hecker, der Meijde *et al.*, 2010); que corresponden a los minerales primarios: albita, anortita, andesina, labradorita y bitownita. La fase de anortita se ha demostrado previamente en los diagramas anteriores debido al alto porcentaje de CaO. También se observan picos de óxidos de Fe a diferentes distancias interplanares (1.693 Å, 1.452 Å y 1.485 Å) de la hematita (Fe₂O₃) el cual otorga la una coloración rojiza al mineral.

Las plagioclasas presentan arreglos monoclinicos, mientras que la hematita y la calcita son romboédricos, como minerales secundarios.

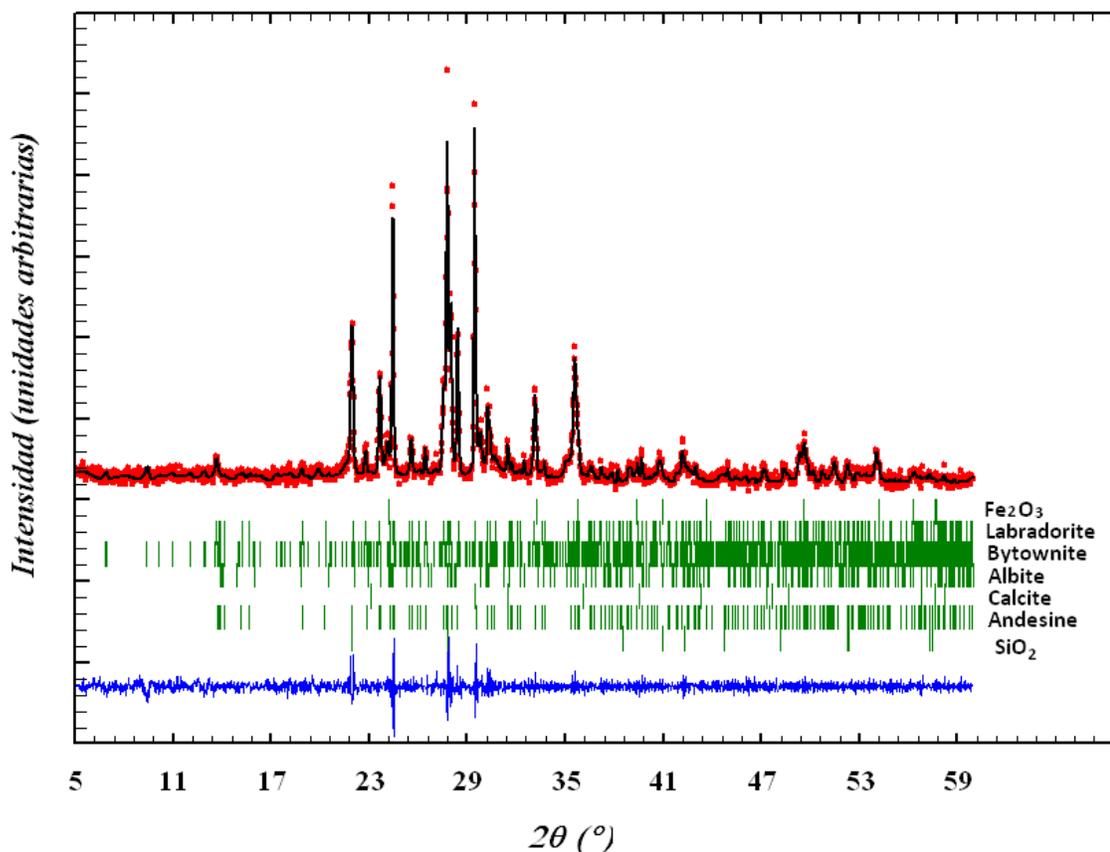


Figura 35. Patrón de difracción del tezontle para la fracción < 425 μm .

La información concentrada de los picos se presenta en la Tabla 14. Estos datos permitieron identificar las distancias interplanares, los parámetros de celda, así como el sistema cristalino de cada mineral, de los minerales primarios (cuarzo y plagioclasas) y minerales secundarios (calcita y hematita).

Los patrones de difracción muestran que las fases cristalinas constituyentes del mineral no varían con el tamaño de partícula solo en intensidades y por tanto, la molienda no influye apreciablemente en la composición estructural del tezontle. La aparición de los anfíboles y piroxenos, que son regularmente presentes en las rocas volcánicas ricas en CaO , no se descarta, pero no se observan; posiblemente debido a su fase amorfa y bajas cantidades.

Tabla 14. Minerales identificados en el difractograma del Tezontle rojo.

Nombre del mineral	Fórmula	Distancia Interplanar (Å)		Parámetros de Celda	Sistema Cristalino
		Máx.	Min.		
Cuarzo β	SiO_2	4.049	1.098	a = 4.676 Å c = 5.247 Å	Hexagonal
Calcita	$(Mg_{0.03}Ca_{0.97})(CO_3)$	3.844	1.120	a = 4.9714 Å = b c = 17.0201 Å	Romboédrico
Albita	$Na (Al Si_3 O_8)$	6.386	1.439	a = 8.1330 Å b = 12.7766 Å c = 7.1527 Å $\alpha = 95.38^\circ$ $\beta = 116.56^\circ$	Monoclínico
Labradorita	$Ca_{0.65}Na_{0.35}(Al_{1.65}Si_{2.35}O_8)$	6.481	1.431	a = 8.1722 Å b = 12.8670 Å c = 7.1056 Å $\alpha = 93.45^\circ$ $\beta = 116.02^\circ$	Monoclínico
Andesina	$Na_{0.449}Ca_{0.491}(Al_{1.48}Si_{2.506}O_8)$	6.469	1.402	a = 8.1767 Å b = 12.8807 Å c = 7.1127 Å $\alpha = 93.42^\circ$ $\beta = 116.21^\circ$	Monoclínico
Bitownita	$Ca_{0.86}Na_{0.14}Al_{1.94}Si_{2.06}O_8$	12.730	1.969	a = 8.1891 Å b = 12.9049 Å c = 14.1781 Å $\alpha = 93.40^\circ$ $\beta = 115.91^\circ$	Monoclínico
Hematita	Fe_2O_3	3.679	1.102	a = 5.0242 Å = b c = 13.7262 Å	Romboédrico
Nitrato de Plomo*	$Pb(NO_3)_2$	4.537	1.089	a = 7.858 Å	Cúbico

*Para el caso del aducto Pb^{2+} /tezontle.

6.2 Adsorción de Pb^{2+} en tezontle en modo batch

6.2.1 Cinéticas de adsorción del ión Pb^{2+} a diferentes dosis, tamaño de partícula y concentración en modo batch.

Las diferentes cinéticas llevadas a cabo de modo batch permitieron determinar las mejores condiciones de repuesta en cuanto al tiempo, dosis y eficiencia de adsorción.

A continuación se presentan las cinéticas de adsorción de Pb^{2+} sobre tezontle, para la fracción de tamaño de partícula más grande (1425 μm); a diferentes concentraciones del catión.

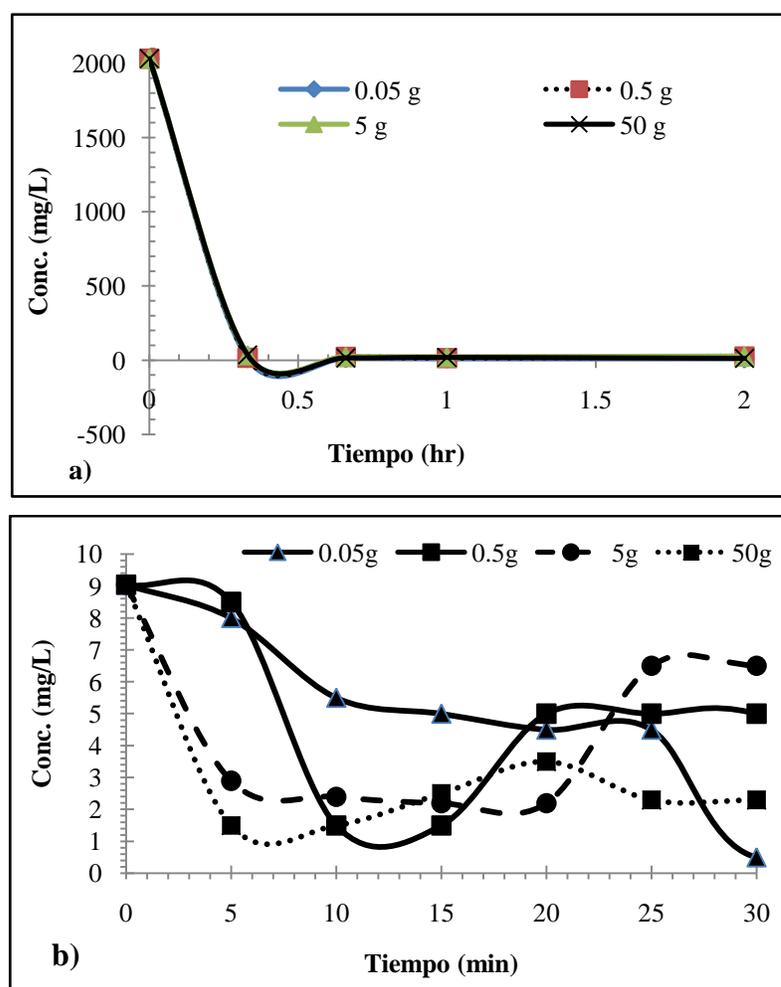


Figura 36. Cinéticas de adsorción para la fracción 1425 μm , para a) $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} y b) $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} .

La cinética de adsorción de Pb^{2+} mostrada en la Figura 36a, se observa que la concentración en el equilibrio se da a los 40 min para todas las dosis de la fracción de 1425 μm . Nótese que esta gráfica presenta resultados para la solución más concentrada. Por otra parte, para las cinéticas de adsorción presentadas en la Figura 36b, a una concentración de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} , no llegan al equilibrio a los 30 minutos para las dosis de 0.5, 5 y 50 g respectivamente. Sin embargo, la dosis de 0.05 g presenta una remoción del Pb^{2+} casi completa en ese tiempo.

Las cinéticas de adsorción bajo las mismas condiciones para la fracción de 725 μm presenta los resultados mostrados en los gráficos de la Figura 37.

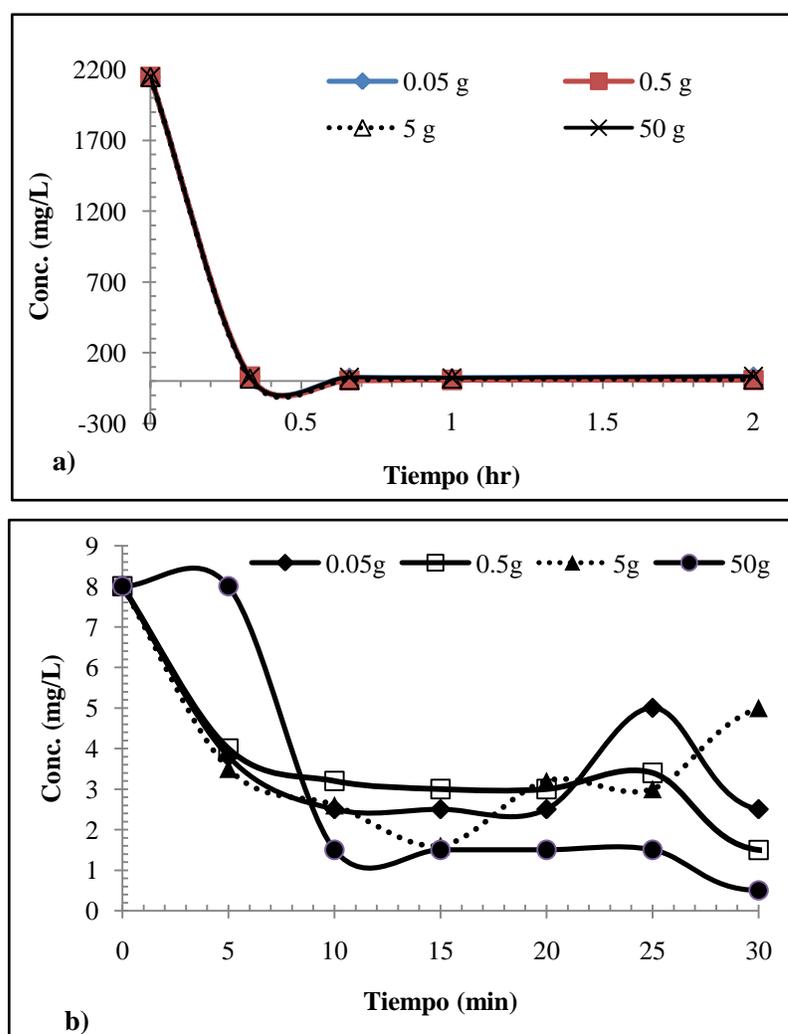


Figura 37. Cinéticas de adsorción para la fracción de 725 μm , para **a)** $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} y **b)** $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} .

Se observa el mismo comportamiento para la fracción de 725 μm ante la solución más concentrada (Figura 37a), a pesar de que las cinéticas fueron realizadas por más de 2 horas, en ambas fracciones se observa que alcanza un equilibrio a los 40 minutos para todas las dosis.

Por otra parte, el comportamiento de las dosis para la concentración de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} en esta fracción es diferente: las dosis de 0.05, 0.5, 5 y 50 g no alcanzan el equilibrio (Figura 37b) antes de los 30 minutos.

Una vez realizadas las cinéticas de adsorción en las diferentes concentraciones de Pb^{2+} se fijó un tiempo máximo de una hora para realizar los experimentos posteriores. Sin embargo, la dosis a utilizar en subsiguientes experimentos se estableció al conocer los porcentajes de eficiencias obtenidos en cada uno de los casos.

6.2.2 Determinación de la eficiencia de remoción (% E) y capacidad de adsorción (q) en modo batch

La fracción de tamaño de partícula 1425 μm , es la más grande utilizada en este apartado. Se puede suponer que tiene menor área superficial y menor cantidad de sitios activos. Estos sitios activos del material influyen tanto en la eficiencia como en la capacidad de adsorción. Los resultados obtenidos de %E y q para esta fracción en contacto con concentraciones de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} y $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} durante una hora, se observan en la Tabla 15.

Tabla 15. Eficiencia y capacidad de adsorción de Pb^{2+} en la fracción de tamaño de partícula 1425 μm .

			0.05g	0.5g	5g	50g
1425 μm	$10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+}	%E	99.35	98.73	98.95	99.36
		q	8069.9	802.02	80.37	8.07
	$10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+}	%E	72.34	72.34	67.92	72.34
		q	26.16	2.61	0.24	0.026

%E: Porcentaje de eficiencia de remoción y q: Capacidad de adsorción en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

En la Tabla 15 se observa que la q varía según la dosis y la concentración de Pb^{2+} utilizada. En todos los casos se observa que la %E es similar con las diferentes dosis. Sin embargo, los valores de q son mucho mayores cuando se utilizan menores dosis. Esto es debido a que a menor dosis de tezontle, se divide por un valor de masa menor; y esta cantidad tiene suficientes sitios activos para realizar el proceso de adsorción de manera eficiente. La adsorción a la concentración menor da resultados diferentes que la mayor, calculando valores más bajos de q y %E.

Se realizaron los mismos cálculos para la fracción de 725 μm , obteniendo las mismas tendencias en los valores de q y %E. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Eficiencia y capacidad de adsorción de Pb^{2+} en la fracción de tamaño de partícula 725 μm .

			0.05g	0.5g	5g	50g
725 μm	$10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de	%E	98.52	99.62	99.39	98.42
	Pb^{2+}	q	8468.60	856.36	85.43	8.46
	$10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de	%E	68.75	62.50	60.00	56.25
	Pb^{2+}	q	22.00	2.0	0.19	0.01

%E: Porcentaje de eficiencia de remoción y **q :** Capacidad de adsorción en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Al igual que para la fracción de 1425 μm , se presentan %E mayores a 98 % en todas las dosis para la concentración de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} . Sin embargo, para la concentración de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} se obtienen valores ligeramente inferiores de %E. Al analizar ambas fracciones, los valores de q son muy parecidos para cada concentración respectiva, especialmente en las de mayores dosis.

La Figura 38 evidencia que los valores de q se favorecen a una dosis mínima (0.05 g) y no es necesario incrementar la cantidad de Tezontle para los posteriores experimentos, aunque es poca muestra para realizar posteriores análisis.

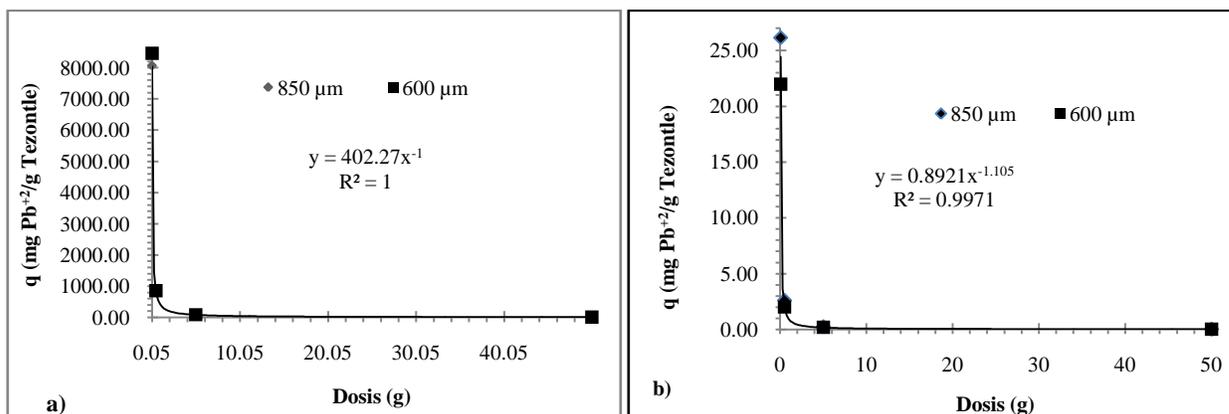


Figura 38. Gráficas de capacidad de adsorción para **a)** $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} y **b)** $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} a diferentes tamaños de partícula.

En general, la fracción de menor tamaño de partícula presenta mayor capacidad de adsorción a la mayor concentración. Sin embargo, no es así para la concentración de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} aunque es posible que el error de las mediciones pueda enmascarar estos resultados.

Los resultados de los valores de q obtenidos en el presente trabajo, son superiores con respecto a lo reportado sobre la adsorción de Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} sobre cascarilla de laminación, en el cual obtiene una $q_{\text{max}} = 2.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ con un tiempo de equilibrio de 5 h a una concentración de $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ para todos los cationes (Alguacil *et al.*, 2003).

En otros estudios se reporta variación en la adsorción de Pb^{2+} a diferentes temperaturas 5, 27 y $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a los 60 minutos obteniendo $13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ con un pH de 4.6 y una dosis de 207 mg L^{-1} (Chowdhury *et al.*, 2009).

6.2.3 Cinética de adsorción del ión Pb^{2+} para la fracción $2000 \mu\text{m}$ en las matrices de Tezontle – *Escherichia coli*.

Los resultados de los valores obtenidos para q y %E utilizando el tezontle con recubrimientos de colonias de *Escherichia coli* que crecieron con los diferentes cultivos se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Cinética de adsorción en el equilibrio para los sistemas Pb²⁺/tezontle y Pb²⁺/tezontle con *E. coli*

Matriz	C _e (mg·L ⁻¹)	%E	q (mg·g ⁻¹)
Tezontle-Pb ²⁺	16.12	91.8729519	3.6446
Tezontle- <i>E.coli</i> -leche-Pb ²⁺	17.79	91.031006	3.6112
Tezontle- <i>E.coli</i> - caldo de soya tripticaseina-Pb ²⁺	30.70	84.520629	3.3529333
Tezontle- <i>E.coli</i> - carne de lomo de cerdo-Pb ²⁺	39.74	79.9672296	3.1723

C_e: concentración final del líquido en el equilibrio; %E: eficiencia de remoción; q: capacidad de adsorción.

En la matriz tezontle-Pb²⁺ se obtuvo una mejor capacidad de adsorción (3.64 mg·g⁻¹) seguido de la matriz tezontle-*E.coli*-leche-Pb²⁺ (3.61 mg·g⁻¹). Por otro lado, la matriz de tezontle-*E.coli*-carne de lomo de cerdo-Pb²⁺ quedó con menor eficiencia con respecto a las otras matrices siendo esta matriz la que presenta mayor influencia en el proceso de biosorción de Pb²⁺. No queda claro si son las colonias de *e. coli* quienes intervienen directamente en el bloqueo del acceso del analito o si es la presencia de grasas del lomo de cerdo que recubren la superficie del tezontle.

En la Tabla 17 se reporta un valor de q de 3.61 mg·g⁻¹ para la matriz tezontle-*E.coli*-leche-Pb²⁺. El hecho de que no se observe diferencia respecto al tezontle también puede ser debido a que la leche posee histidina, un aminoácido esencial para el cuerpo humano y que actúa como eliminador de los metales tóxicos. Los residuos de histidina en muchos transportadores (acumuladores de electrones), han mostrado que juegan roles críticos en las funciones del transportador CAX1 y específicamente en su selectividad para iones (Chen *et al.*, 2000). Otros investigadores han optado en utilizar químicamente la histidina con el fin de aumentar la capacidad de adsorción de níquel en quitosana modificada (Eser *et al.*, 2012).

Se ha reportado un estudio de adsorción con carbón activado y *Escherichia coli*. La presencia de colonias en solución acuosa mejora la adsorción de Pb²⁺ y Cd²⁺, pero reduce la adsorción de Cr⁶⁺. Se reporta una q= 26.4 mg·g⁻¹ para Pb²⁺ calculada por el modelo de Langmuir.

La capacidad de adsorción es notablemente menor para Cd^{2+} ($q = 7.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y Cr^{6+} ($q = 3.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) (Rivera-Utrilla *et al.*, 2003).

En experimentos con bacterias *Escherichia coli* inmovilizada sobre alcohol polivinílico para la eliminación de Cd^{2+} , se obtuvo una capacidad de adsorción de $4.29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Kao *et al.*, 2009).

La Figura 39 muestra los valores de %E de cada matriz utilizada para la adsorción de Pb^{2+} .

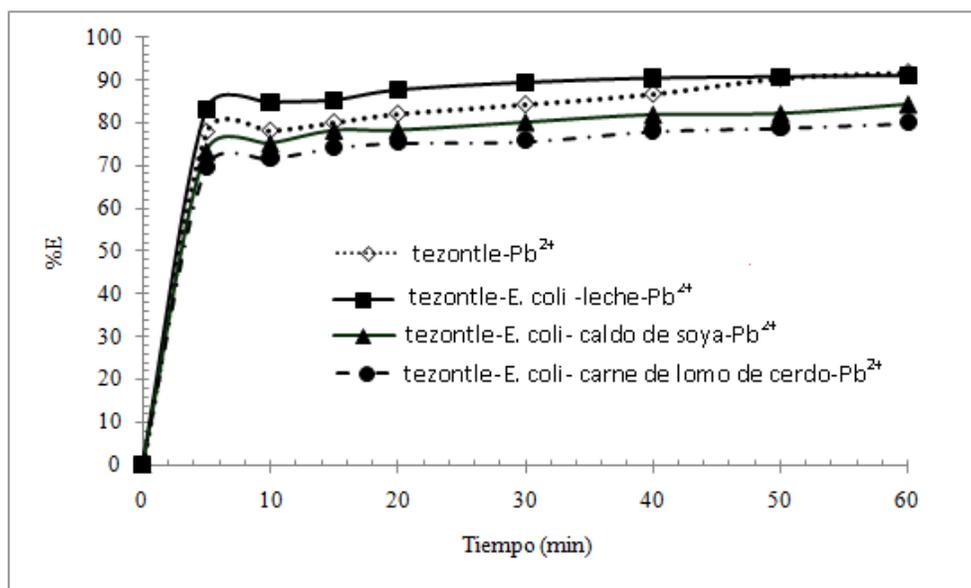


Figura 39. Eficiencia de cada matriz para cada caldo de cultivo utilizado para el crecimiento de la *E.coli*.

En Sonora, México se utilizó *Escherichia coli* y *Burkholderia cepacia* soportadas en zeolita para realizar pruebas de biosorción de cobre. Se reporta la mayor remoción (75 %) en el reactor que contenía las bacterias *Escherichia coli* soportada en zeolitas; presentando menor adsorción los reactores que contenían las bacterias sin soporte (Monge-Amaya *et al.*, 2008).

La capacidad de un biofilm de *Escherichia coli* soportado sobre caolín para eliminar el Cr^{6+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} y Ni^{2+} a partir de soluciones acuosas en modo batch, demostraron buena biosorción en la secuencia: $Fe^{3+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{6+}$ (Quintelas *et al.*, 2009).

No solo las colonias de *Escherichia coli* pueden influir en el proceso de biosorción sino la materia orgánica presente en cada uno de los medios de cultivos utilizados, por lo que se sugiere posteriores experimentos para descartar dicha duda. No obstante, es un hecho destacado la obtención de los altos porcentos de remoción del ión Pb^{2+} .

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos ante la presencia del biofilm con las colonias de *Escherichia coli*, el tezontle podría ser utilizado en tecnologías de descontaminación de aguas con elevados contenidos de materia orgánica, como ejemplo, las aguas municipales. Pese a la presencia del biofilm, el material sigue siendo permeable y permite un desorción favorable.

6.2.4 Obtención y caracterización de los aductos de Pb^{2+} /tezontle

A continuación se presenta el aducto de tezontle con la sal de Pb^{2+} obtenido mediante el procedimiento descrito en el apartado anterior, para el tamaño de partícula de 725 μm . A este aducto se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS), para observar las diferencias en el % atómico de la fracción dependiendo la concentración utilizada.

6.2.4.1 Caracterización del aducto Pb^{2+} /tezontle a través de microscopía electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersiva de rayos X (MEB/EDS)

La Figura 40 presenta la morfología superficial del aducto obtenido para 725 μm . Se observan cristales irregulares y en forma de cubos sobre la superficie, e incluso la superposición de estos cristales. Muchos de los poros superficiales han sido obstruidos por la presencia de estas estructuras, evitando así la comunicación entre ellos al exterior.

Los EDS obtenidos afirman la presencia de los elementos principales que conforman el sistema ternario de los feldespatos, es decir, se corrobora la presencia de plagioclasas de tipo anortita y albita reportadas en el análisis de rayos X en el apartado correspondiente, las cuales presentan Ca, y Na respectivamente, seguido de Al y SiO_2 .

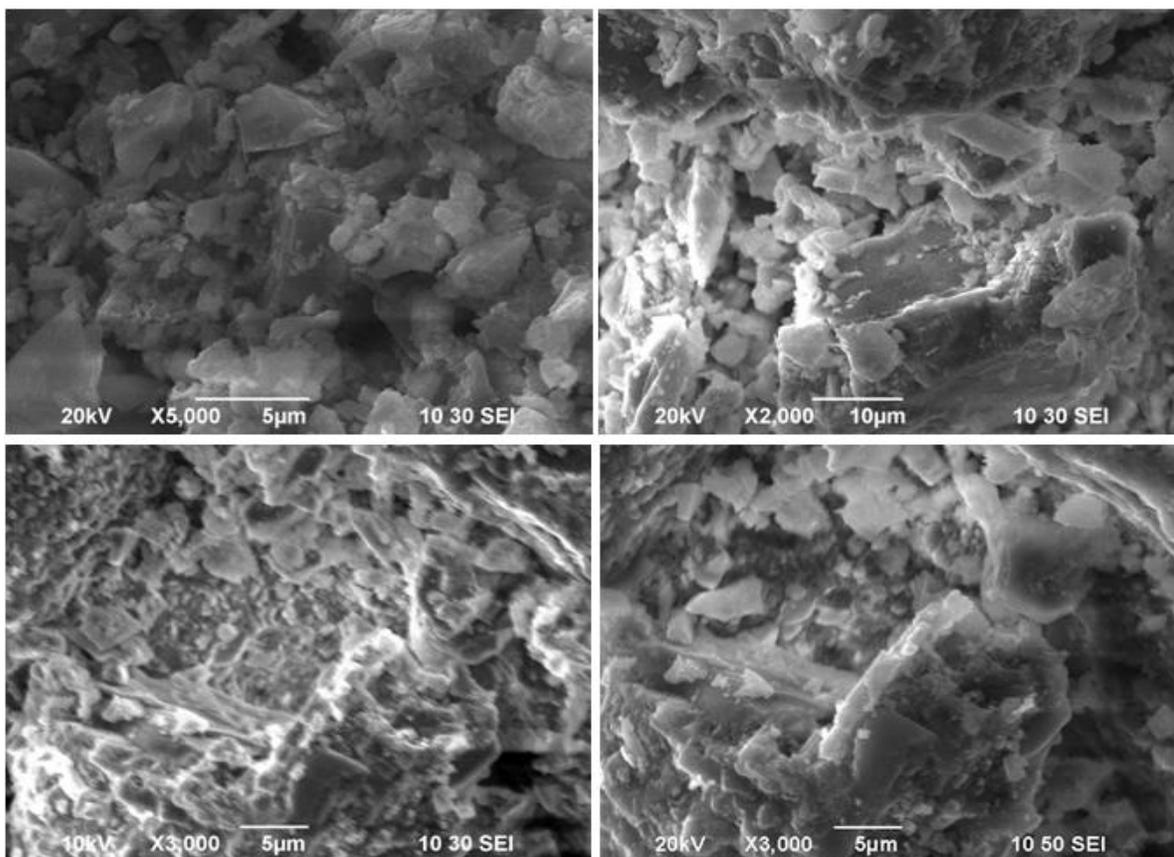


Figura 40. Microfotografías del aducto Pb^{2+} /tezontle correspondiente a 725 μm .

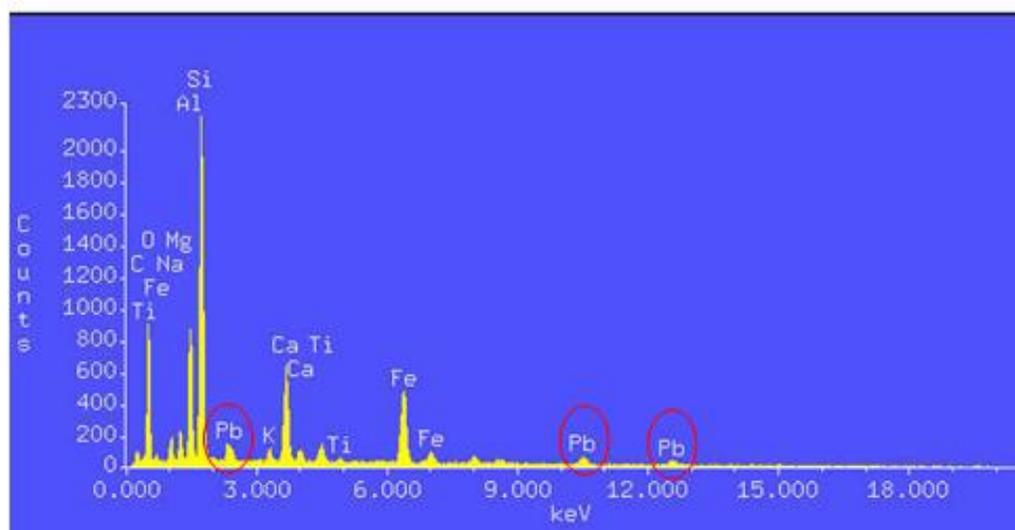


Figura 41. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del aducto correspondiente a la concentración $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} .

En análisis EDS del aducto (Figuras 41 y 42), se identifican los mismos elementos en los picos del histograma más la presencia de plomo.

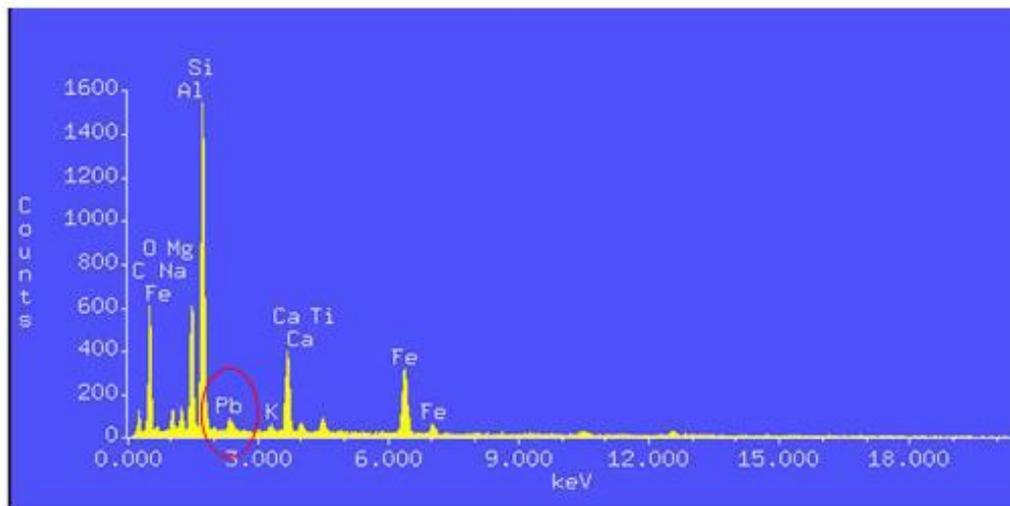


Figura 42. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del aducto correspondiente a la concentración $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} .

Al realizar el EDS (Figura 43) al aducto correspondiente a la concentración de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb, no se observa el elemento plomo, debido a la baja concentración de la disolución.

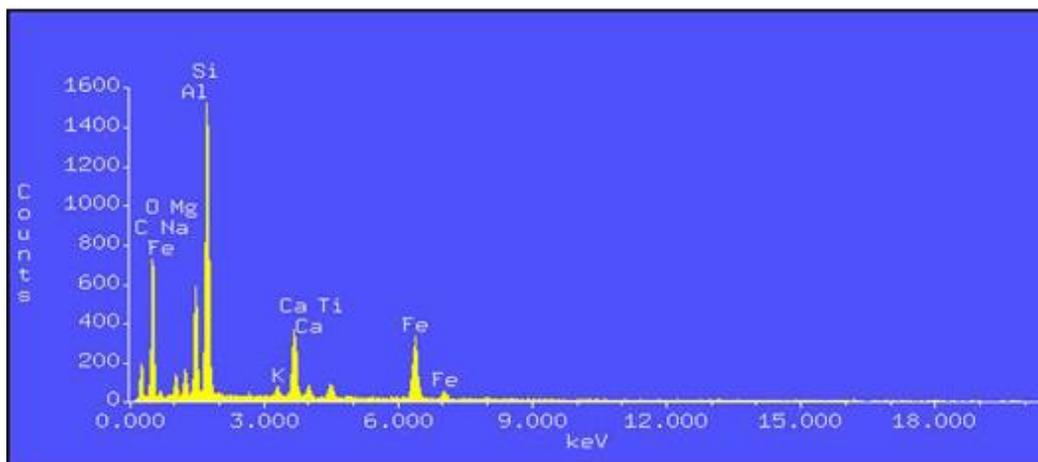


Figura 43. Espectro de energía dispersiva de rayos X (EDS) del aducto correspondiente a la concentración $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} .

Para la determinación semicuantitativa de los elementos (EDS) se realizaron seis lecturas de los aductos al azar de las cuales se calculó el promedio del % atómico de cada elemento según la concentración.

En la Tabla 18 se da a conocer la composición química del Tezontle y los aductos, a partir de ello, se corroboran la suma del ión plomo en el mineral para las disoluciones más concentradas. Esto no concluye que haya ausencia de Pb^{2+} en el mineral expuesto en soluciones diluidas, ya que el equipo puede no detectarlas.

Tabla 18. Composición química del aducto Pb^{2+} /tezontle (% atómico).

Elemento	1 mol·L ⁻¹ de	10 ⁻² mol·L ⁻¹ de	10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹ de
	Pb	Pb	Pb
	% atómico		
O	65.32	66.53	68.59
Si	14.47	14.83	13.79
Al	6.44	6.53	5.93
Fe	3.66	3.39	3.12
Ca	3.15	2.85	2.61
Na	2.98	2.74	2.71
Mg	2.14	1.80	2.27
Mn	0.05	0.07	0.09
Ti	0.71	0.54	0.52
K	0.35	0.29	0.36
Pb	0.73	0.44	0.00

6.2.4.2 Caracterización del aducto Pb^{2+} /tezontle por difracción de Rayos X

El patrón de difracción del aducto se muestra en la Figura 44. Se presentan los picos de $Pb(NO_3)_2$ utilizado para su obtención. Su presencia no altera las fases presentes en el tezontle y sólo se observa la suma de ambos difractogramas. Este hecho evidencia que la interacción entre la sal y el mineral es superficial y no existen transformaciones químicas en su estructura volumétrica.

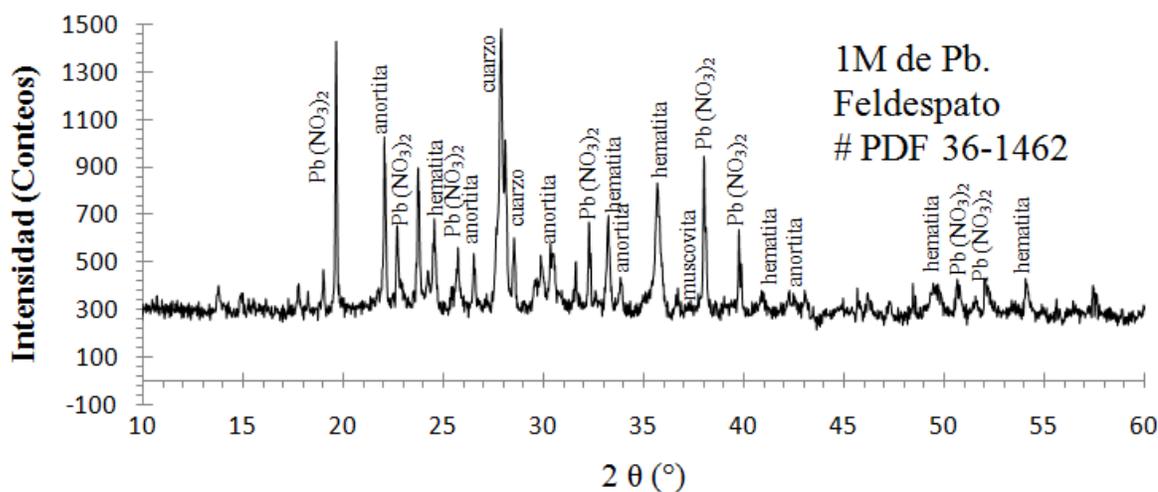


Figura 44. Difractograma de rayos X (DRX) del aducto Pb^{2+} /tezontle.

A modo de comparación, las reflexiones de $Pb(NO_3)_2$ que se presentan en la Figura 44, coinciden con los picos de la Figura 45.

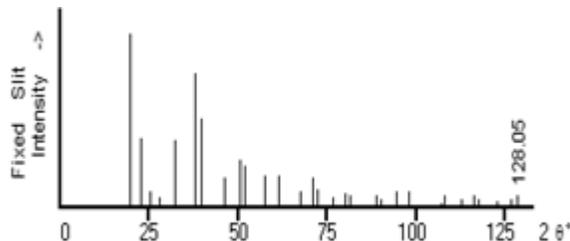


Figura 45. Picos correspondientes al de $Pb(NO_3)_2$ según la base de datos PDF #36-1462.

Una vez obtenidos los patrones por el difractor, se logró conocer que el nitrato de plomo [$Pb(NO_3)_2$] presenta una distancia interplanar máxima de 4.53 Å y una mínima de 1.08 Å, así mismo el sistema cristalino de este compuesto es cúbico (Tabla 14), lo cual concuerda con las microfotografías mostradas en el apartado anterior (Figura 40) con estructuras cristalinas cúbicas sobre la superficie del aducto.

Los análisis realizados por MEB/EDS y DRX, confirman que el ión Pb^{2+} no entra a formar parte de la fase sólida, quedando en forma de desagregados sobre los poros y la superficie de la roca.

6.2.4.3 Caracterización de los aductos para la fracción de 2000 μm en las matrices de Tezontle – *Escherichia coli* en diferentes caldos de cultivo mediante MEB y EDS.

En la Figura 46 se muestran las microfotografías de los aductos en los diferentes medios de cultivo después del proceso de adsorción con Pb^{2+} ; en ellas, se observan la adherencia de las colonias de *E.coli* sobre la superficie del mineral.

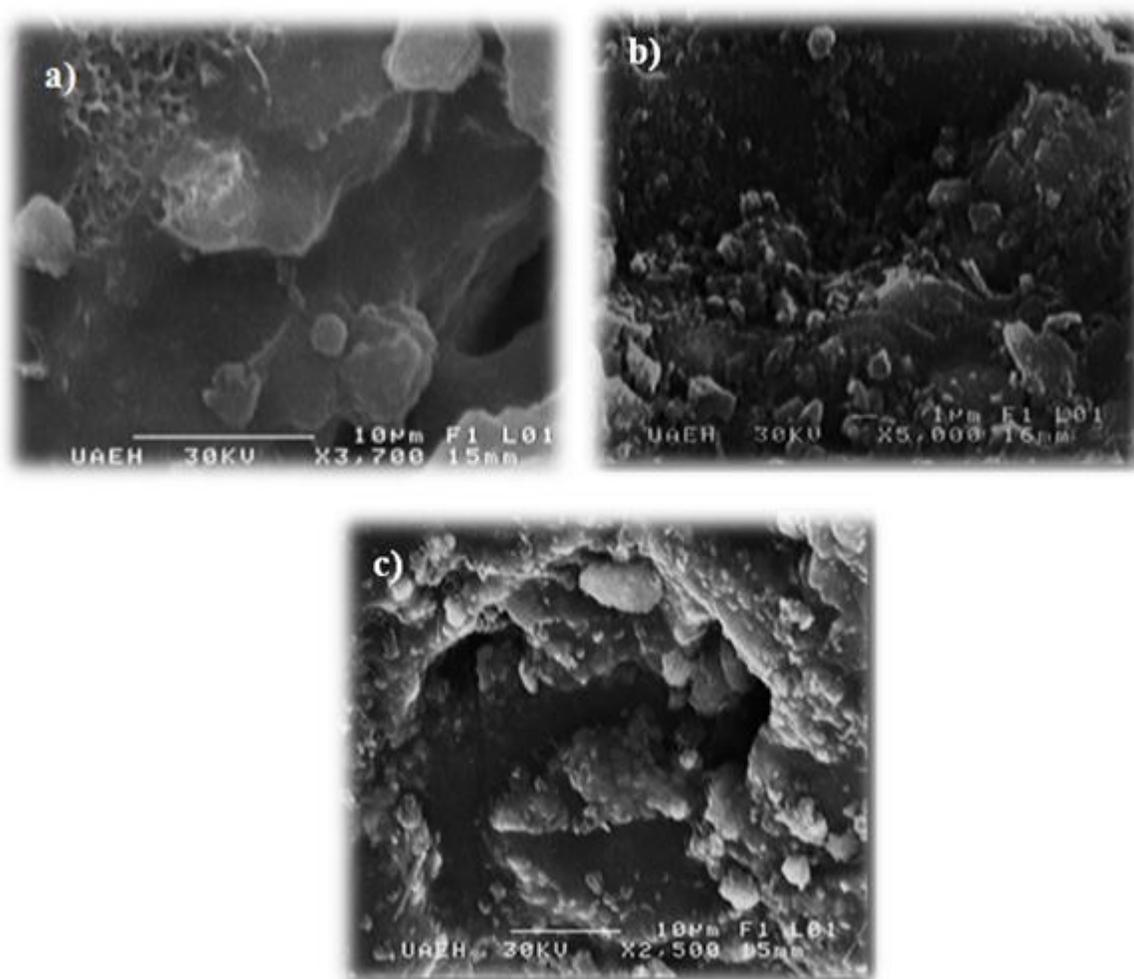


Figura 46. Microfotografías de los aductos de a) tezontle-*E.coli*-leche- Pb^{2+} b) tezontle-*E.coli*-caldo de soya- Pb^{2+} y c) tezontle-*E.coli*-lomo de cerdo- Pb^{2+} .

En la Figura 46a se observa una colonia de *Escherichia coli* después del proceso de adsorción. La colonia de *Escherichia coli* se presenta en formas irregulares y circular. También se aprecia una porosidad a la izquierda, mostrando un margen de poro incompleto. La Figura 46b presenta microfotografía del aducto tezontle-*E.coli*-caldo-de-soya-Pb²⁺ con múltiples colonias de *Escherichia coli* en forma de almohada y márgenes ondulares sobre la superficie rugosa. Por último, la Figura 46c presenta colonias cilíndricas o de forma de prismas irregulares, además se observa una morfología cerosa de un mesoporo deforme y dentro de él se evidencian crecimientos de colonias de *Escherichia coli*.

La Tabla 19 muestra los EDS realizados para cada matriz que comprueban la presencia de Pb²⁺.

Tabla 19. Composición química de los aductos Pb²⁺/tezontle y Pb²⁺/tezontle con *E. coli* (% atómico) mediante EDS. (% atómico)

Elementos	Tezontle- Pb ²⁺	Tezontle- <i>E.coli</i> -Leche- Pb ²⁺	Tezontle- <i>E.coli</i> -Caldo de soya- Pb ²⁺	Tezontle- <i>E.coli</i> -carne de lomo de cerdo- Pb ²⁺
O	57.13	21.43	30.59	47.33
Si	12.80	5.98	8.18	13.15
Al	5.36	2.53	2.88	4.16
Fe	2.950	1.71	3.15	4.57
Ca	2.71	1.25	1.71	3.18
Na	2.54	1.17	1.14	1.90
Mg	1.51	0.73	1.86	2.52
Mn	0.00	0.02	0.05	0.05
Ti	0.55	0.26	0.44	0.56
K	0.13	0.06	0.07	0.33
Pb	0.09	0.07	0.02	0.01
C	14.08	64.79	49.91	22.26

Cabe mencionar que el aducto tezontle- Pb^{2+} no hay presencia de carbono ya que no se sembraron cepas de *E. coli*. Es el que presenta mayor % atómico de Pb, seguido del aducto obtenido con el tezontle-*E.coli*-caldo-de-leche- Pb^{2+} , coincidiendo con los resultados de %E y q. En último lugar, se encuentran las matrices de tezontle-*E.coli*-Caldo-de-soya- Pb^{2+} y tezontle-*E.coli*-carne-de-lomo-de-cerdo- Pb^{2+} , siendo esta última la que presenta mayor influencia en el proceso de adsorción afectando a los poros y la superficie del mineral con la presencia las grasas de la carne de lomo de cerdo.

Los aductos obtenidos en este apartado, corroboran la formación de un biofilm sobre la matriz de tezontle. Pese a la presencia de la bacteria, el proceso de adsorción se lleva a cabo, lo cual reafirma la importancia del mineral para posteriores aplicaciones en la remediación de aguas contaminadas con presencia de materia orgánica.

6.2.5 Isotermas de adsorción del tezontle rojo con el ión Pb^{2+} .

De los datos obtenidos experimentalmente a partir de las cinéticas de adsorción en el apartado anterior, se estableció fijar la dosis a 0.5 g de tezontle en 100 mL de solución de Pb^{2+} . Para descartar si el tamaño de partícula influye en el proceso de adsorción se decidió trabajar con dos fracciones extremas, es decir, con la fracción de 1425 μm y < 425 μm .

6.2.5.1 Determinación de la eficiencia de remoción (%E) y capacidad de adsorción (q) de los datos experimentales.

La adsorción de Pb^{2+} por el tezontle rojo ha sido reportada previamente con buena eficiencia de remoción (Ortíz-Polo *et al.*, 2010; Ortíz-Polo *et al.*, 2007). Por ello, se realizó un estudio más detallado del comportamiento entre el adsorbato y el adsorbente ante diferentes concentraciones de Pb^{2+} para las fracciones de 1425 μm y < 425 μm . El hecho de tener mayor eficiencia de remoción a menor concentración es debido a que durante el proceso de adsorción existe menor competitividad sobre sitios activos en el material.

Los resultados experimentales obtenidos para q_e , %E, C_i y C_e se muestran en la Tabla 20. La Figura 47 muestra que a menor concentración se incrementa el %E para ambas fracciones.

Tabla 20. Datos experimentales de la capacidad de adsorción de Pb²⁺ en tezontle (q_e), eficiencia de remoción (%E) y sus respectivas concentraciones en el equilibrio (C_e). T = 22 °C.

1425 μm				<425 μm		
C _i (mg·L ⁻¹)	C _e (mg·L ⁻¹)	q _e (mg·g ⁻¹)	%E	C _e (mg·L ⁻¹)	q _e (mg·g ⁻¹)	%E
912.3	771	565.2	15.48	774.4	551.6	15.11
849.74	570	559.48	32.92	599.35	500.78	29.46
627.82	356.84	541.95	43.16	370.01	515.61	41.06
474.66	210	529.32	55.75	220	509.31	53.65
313.12	99.1	428.04	68.35	98.3	429.64	68.6
170.46	5.1	330.72	97	5.6	329.72	96.71

C_i: concentración inicial, C_e: concentración en el equilibrio, q_e: capacidad de adsorción en el equilibrio y %E: porcentaje de eficiencia de remoción.

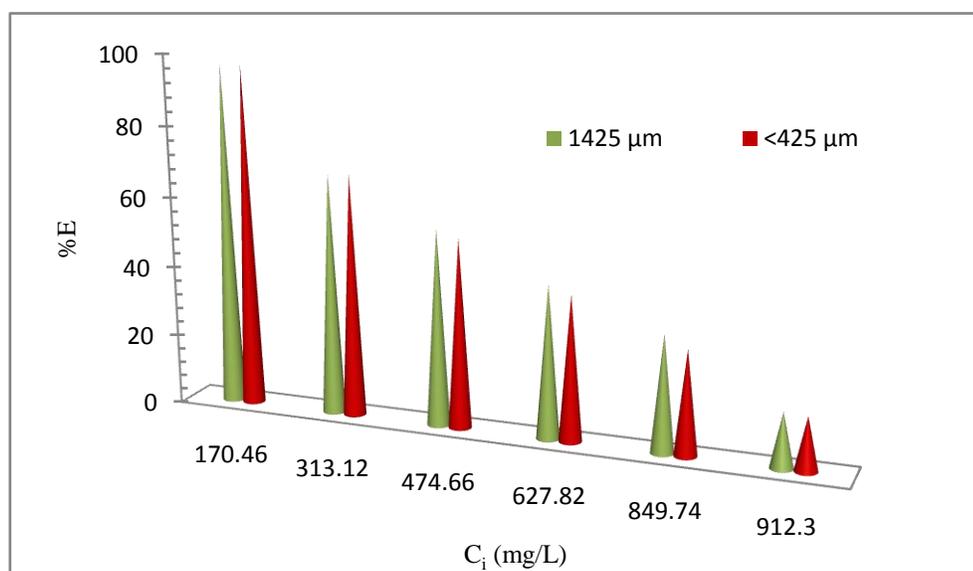


Figura 47. Porcentaje de eficiencia de remoción (%E) del tezontle en dos tamaños de partícula ante diferentes concentraciones iniciales de Pb²⁺.

A partir de los datos presentados en la Tabla 20 se graficó el comportamiento experimental de mineral ante el ión Pb^{2+} . En los gráficos q_e vs C_e presentes en la Figura 48, se demuestra que el comportamiento experimental de ambas fracciones de tamaños de partícula fue similar. La probabilidad asociada con la prueba t de student pareada con distribución de dos colas resultó de 0.9995, ($t > 0.95$) y por tanto, no hay diferencia significativa entre los valores de q_e debido al tamaño de las partículas de las fracciones utilizadas.

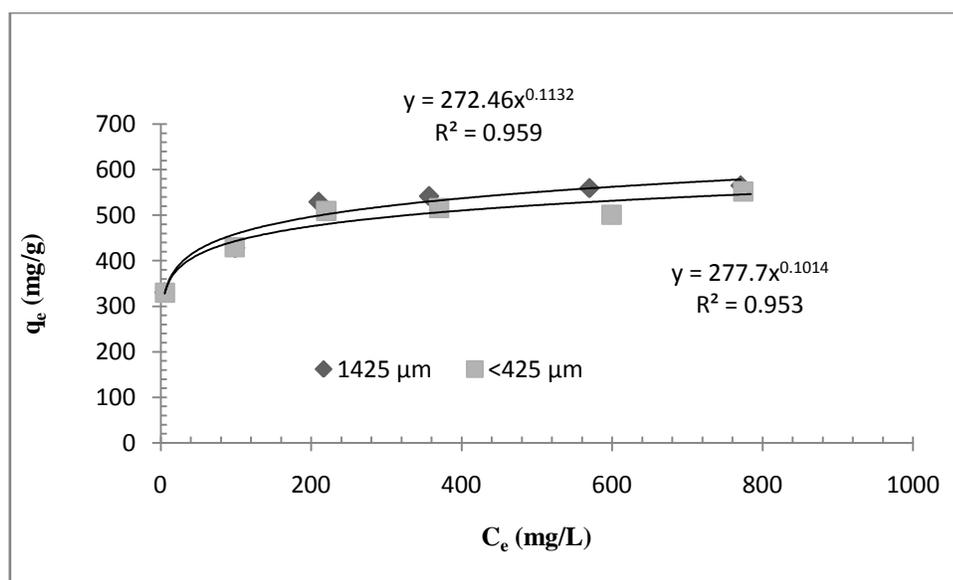


Figura 48. Isothermas de adsorción experimental a $T = 22$ °C para el sistema de Pb^{+2} /Tezontle obtenidas para dos tamaños de partícula.

Las cinéticas de adsorción de las fracciones de 1425 μ m y < 425 μ m alcanzan el equilibrio a los 60 minutos. Las isothermas experimentales para ambas fracciones (q_e vs C_e) mostradas en la Figura 48; denotan un comportamiento similar. Se obtiene un valor experimental de $Q_{max} = 565.2$ y 551.6 $mg \cdot g^{-1}$ para cada una de las fracciones antes mencionadas respectivamente.

Los datos experimentales obtenidos para las isothermas de adsorción fueron utilizados para comprobar su ajuste a los modelos teóricos mediante las ecuaciones 19, 20, 21, 22 y 23 y realizar el análisis del mecanismo de adsorción presente en el sistema estudiado.

6.2.5.2 Modelos de Langmuir y Freundlich

En la Figura 49 se graficaron los datos experimentales para la fracción de 1425 μm , aplicando los modelos lineales de Langmuir y Freundlich. Como se observa, en ambos casos se obtienen correlaciones lineales altamente significativas. A pesar de observar mejores valores de coeficientes de correlación para el modelo de Langmuir, no es posible concluir ni descartar la existencia de monocapas o multicapas (Achanai-Buasri *et al.*, 2008; Gnder *et al.*, 2010). Por ello se analiza el ajuste de los datos con otros modelos.

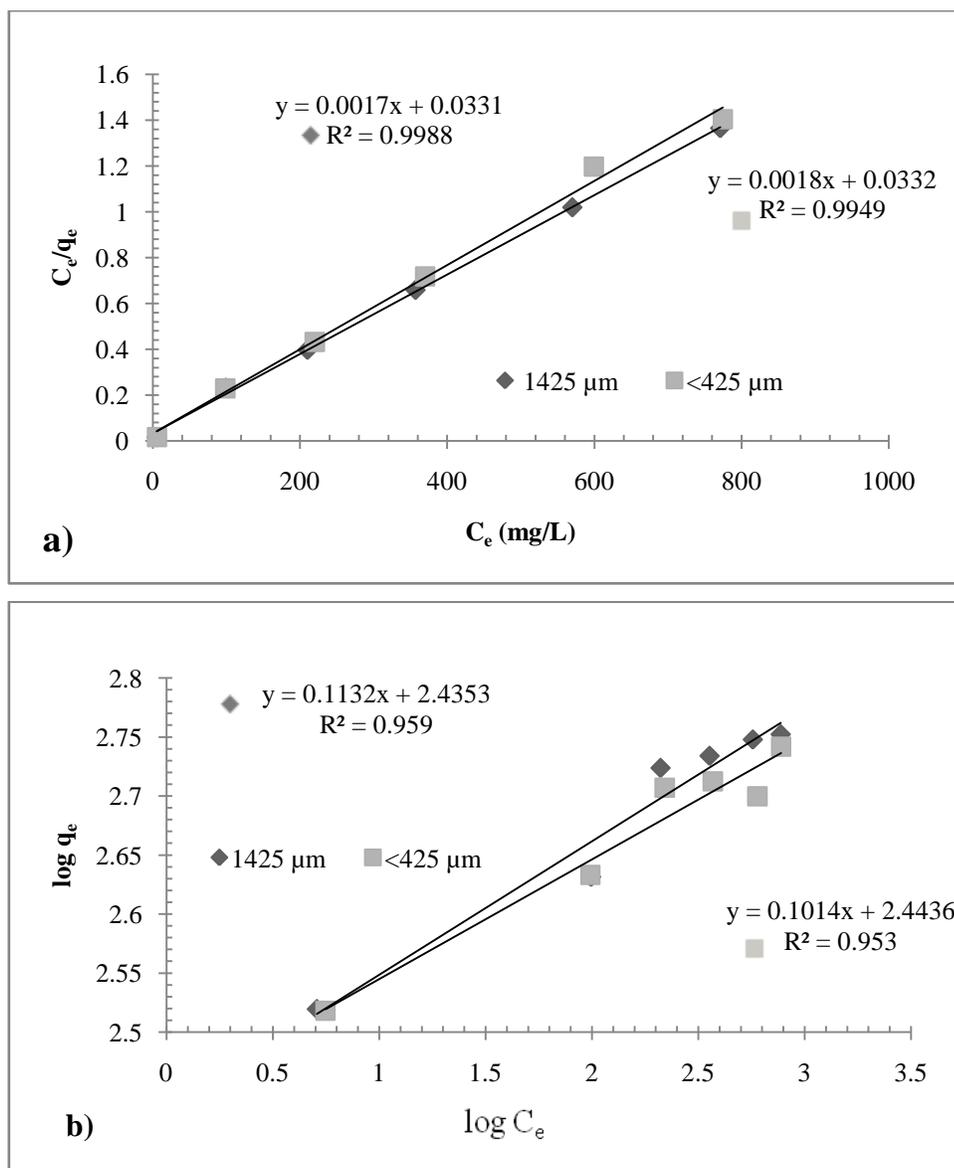


Figura 49. Modelos lineales de a) Langmuir y b) Freundlich. Ambos graficos para las fracciones de 1425 μm y < 425 μm .

En la Figura 49 se observa que el modelo que más se ajusta para ambas fracciones al obtener un alto coeficiente de correlación R^2 es el de Langmuir, con el cual se presume que la adsorción ocurre tiende a ocurrir en sitios específicos (Achanai-Buasri *et al.*, 2008; Seifi *et al.*, 2011).

A partir de la ecuación de linealidad de Langmuir se calcula la capacidad máxima de adsorción teórica $Q_{\max} = 588.23$ y $555.55 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, para las fracciones de $1425 \mu\text{m}$ y $< 425 \mu\text{m}$ respectivamente, similares a los valores experimentales obtenidos. Estos valores son altos y además Q_{\max} no difiere significativamente con la fracción de tamaño de partícula utilizada. Por tanto, la adsorción puede no estar relacionada únicamente con la superficie y posiblemente exista multicapa. Los bajos valores calculados para la constante de Langmuir en ambas fracciones $k_L = 0.051$ y 0.054 indican una baja energía de atracción entre los iones y la superficie del tezontle.

El modelo de Freundlich presenta una $k_F = 1.037$ y 1.26 y una intensidad de adsorción de $n = 8.83$ y 9.86 para las fracciones indicadas. Estos valores son similares para tamaños de partícula tan diferentes. Según este modelo el valor calculado para $n > 1$ indica que la energía de adsorción no es alta y no existe afinidad importante entre el adsorbente y el adsorbato (Erdem *et al.*, 2004; Herrejón-Figueroa *et al.*, 2008). Los resultados de ambos modelos de equilibrio son parecidos, pero a pesar de los indicios, no es posible asegurar la formación de una multicapa, sugerida por el modelo de Freundlich.

6.2.5.3 Modelos cinéticos de Lagergren

Para poder analizar el ajuste de estos modelos, basta con utilizar los datos obtenidos de una cinética, (una dosis, una concentración a una temperatura constante), a partir de ello, se grafica según sea el interés del modelo a conocer.

En la Figura 50 se observan los gráficos las fracciones de estudio. Los datos experimentales han sido ajustados a los modelos cinéticos de adsorción. Las gráficas cinéticas de Lagergren demuestran que la adsorción se ajusta al modelo de pseudo segundo orden (Figura 50b) que corresponde a un fenómeno de quimisorción (Qiu *et al.*, 2009). El gráfico presenta un alto coeficiente de correlación lineal ($R^2 = 0.9994$) y se calcula una velocidad inicial de adsorción

grande, que depende del adsorbente y el adsorbato (Ho Yuh Shan, 2004; Ho Yuh Shan y E., 2006; Igwe *et al.*, 2008).

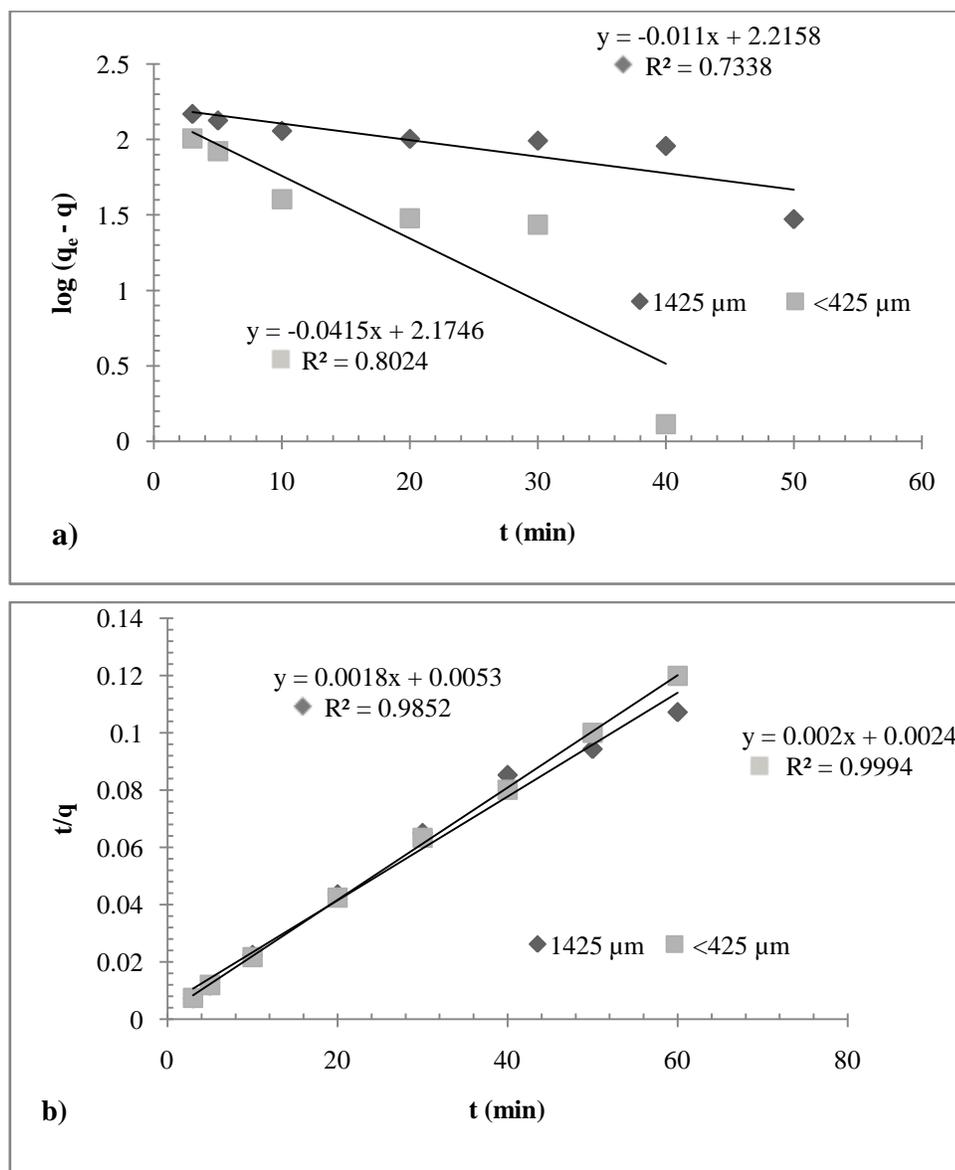


Figura 50. Modelos cinéticos de Lagergren. **a)** Pseudo primer orden y **b)** Pseudo segundo orden.

A partir de las ecuaciones mostradas en la Figura 50, se calcularon las velocidades iniciales de adsorción superficial (de primer orden h_0 , respecto a la superficie) que resultaron de 188.67 y 416.66 $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ para las fracciones de 1425 μm y <425 μm respectivamente. Estos valores se sustentan en el hecho de que el equilibrio se alcanza antes de los 60 min. Las velocidades

iniciales dependen del tamaño de partícula y por tanto, de la superficie. Mediante este modelo, también se calcula la capacidad máxima de adsorción en el equilibrio, resultando de $Q_e = 555.55$ y $500 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, para las fracciones antes mencionadas.

La superficie influye significativamente en el valor de la velocidad, ya que resulta un modelo de pseudosegundo orden. Sin embargo, no es tan significativa en las condiciones de equilibrio final, ya que ambos valores de Q son muy cercanos. Ambos valores son similares a los obtenidos mediante el modelo de Langmuir.

Para la adsorción de Pb^{2+} , Hg^{2+} y As^{3+} con fibras de coco, se utilizaron los mismos modelos, de los cuales, para la sorción de Pb^{2+} obtuvieron una q_e de $909.09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y una velocidad inicial de 2000 min (Igwe *et al.*, 22008). El tezontle presenta la capacidad de adsorción y la velocidad inicial menores que las fibras del material lignocelulósico reportado, lo que sugiere la ausencia de interacción química en el tezontle.

6.2.5.4 Modelo de Weber – Morris.

Mediante el modelo de difusión intrapartícula se observa una alta pendiente en el primer y único paso, seguido de una meseta, que corresponde a la saturación de los sitios activos en la superficie de las cavidades y porosidades Tezontle por la interacción con los iones Pb^{2+} . Se demuestra que existe una deposición superficial casi instantánea, en donde el adsorbato se sitúa sólo en la superficie externa del adsorbente (Murillo *et al.*, 2011) y no traspasa la frontera hacia adentro del material volumétrico.

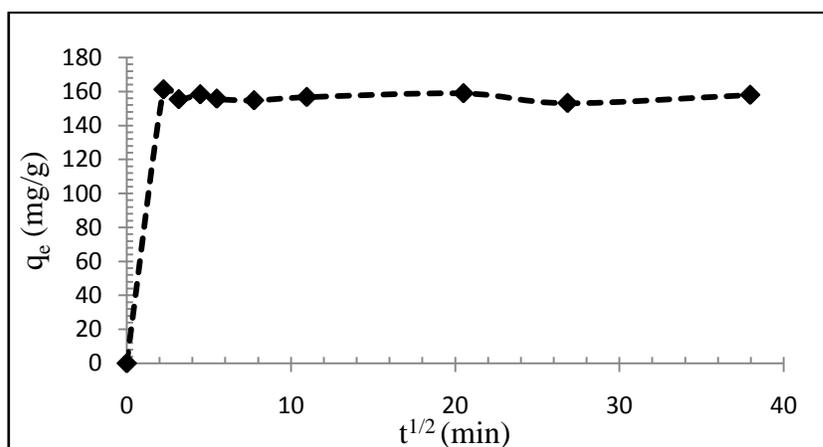


Figura 51. Modelo de Weber – Morris en el sistema Pb^{2+} / tezontle

Se conoce que el tezontle natural corresponde a un tectosilicato, los cuales se caracterizan por tener todos los tetraedros enlazados mediante átomos de oxígeno, con un elevado número de enlaces de Si-O en su superficie. Estos enlaces pueden explicar la interacción únicamente superficial con los cationes. El gráfico (Figura 51) evidencia que la adsorción sucede en una etapa, lo cual descarta la transferencia de los iones metálicos al interior de la partícula. El fenómeno de adsorción se lleva a cabo sobre la superficie del sólido y el valor de la constante de difusión superficial resultó de $72 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$. Mediante este modelo se descarta la posibilidad de la existencia de una sustitución isomórfica.

6.2.6 Comentarios finales sobre el proceso de adsorción

La caracterización química y espectroscópica reportada en los apartados anteriores, permite documentar al tezontle como un mineral cuya estructura está conformada por fases cristalinas básicas. Los óxidos presentes en los minerales constituyentes: cuarzo, albita, labradorita, bytownita y anortita. Éstos constituyen sistemas cristalinos estables, capaces de promover sitios de interacción debido a la presencia de los electrones de los átomos de oxígeno.

La aplicación del modelo de Weber y Morris, demuestra que los iones adsorbidos no se difunden al interior del material volumétrico y que los iones de Pb^{2+} solamente quedan atraídos sobre la superficie que está excedente de electrones, formando una capa rígida de signo contrario al de la superficie del tezontle tal como se ilustra en la Figura 52. Por otra parte, puede suponerse que

esta interacción es eficiente, debido a que la superficie específica de este material volcánico es muy baja.

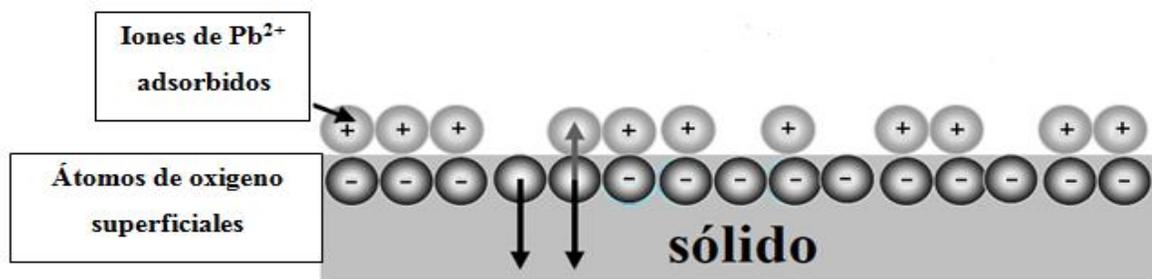


Figura 52. Enlace entre iones Pb^{2+} y orbitales electrónicos superficiales de los átomos de oxígeno.

La presencia de quimisorción quedó demostrada por el modelo de pseudo segundo orden de Lagergren y por la alta significancia de ajuste al modelo de Langmuir. Teniendo en cuenta la baja capacidad de intercambio catiónico reportada (Ortíz-Polo *et al.*, 2010), se descarta la presencia de este fenómeno.

Estos planteamientos pueden explicar la alta eficiencia y ausencia de selectividad reportada para el tezontle ante la adsorción de los cationes Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} (Ortíz-Polo *et al.*, 2010). Es por ello que el tezontle puede ser utilizado como matriz adsorbente para depurar aguas contaminadas con metales, debido a su alta eficiencia de remoción.

6.3 Adsorción de Pb^{2+} en columna empacada con tezontle

6.3.1. Caracterización de la columna

Uno de los propósitos para este apartado es determinar caracterizar la columna para estimar la eficiencia de adsorción de ión Pb^{2+} en flujos verticales de manera ascendente. Previendo su aplicación en una posible tecnología se utilizó una fracción de 1425 μm .

6.3.1.1 Estimación de la densidad del empaque de la columna de adsorción

El cálculo de la densidad de tezontle se realizó mediante las ecuaciones 24 y 25, con la finalidad de determinar las características físicas de la columna empacada con el material.

La columna de adsorción presentó los valores de densidad aparente y real: $\rho_A = 0.9268 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $\rho = 1.3247 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. El espacio poroso del empaque fue baja, $\varepsilon = 0.5729$. La densidad aparente del material es más baja que la real debido a que el tezontle se encuentra seco en la fracción estudiada. No existen datos en la literatura acerca de la densidad del material como empaque en columnas.

Los datos obtenidos reflejan que la columna no presenta tanta porosidad en su interior, por lo que va a beneficiar el proceso de adsorción al no propiciar la presencia de espacios muertos.

6.3.1.2 Pruebas preliminares con diferentes trazadores para determinar con cual se trabajaría en los tiempos de residencia

A partir de las pruebas que se realizaron con los indicadores y analizando los cambios de pH que se observaron, (Tabla 21) se descartaron soluciones para la determinación de tiempos de residencia experimentales en columna. Se seleccionó el azul de bromotimol como trazador.

Tomando en cuenta los datos mostrados en la Tabla 21, se descarta el uso de Tetra-amino de cobre para determinar el tiempo de residencia experimental. Los valores de pH son básicos y el tezontle rojo rompe el complejo de cobre mostrando que su interacción es más fuerte que la coordinación Cu^{2+} –

NH_3 . El violeta cristal es adsorbido por el tezontle y también se descarta. De no haber sido así, el color de la disolución final sería violeta, teniendo en cuenta el pH. Esto indica que el tezontle puede ser valorado como un buen adsorbente de colorantes tipo cianina, que presentan grupos amina o amonio cuaternarios en su estructura. No sucede así con los demás indicadores utilizados, cuyas estructuras presentan grupos fenólicos.

Tabla 21. Cambios de pH observados ante la adsorción por tezontle de diferentes indicadores.

Indicador	pH y color antes de la adsorción	pH después de la adsorción	Zona de viraje del indicador	Interpretación
Tetra-amino de cobre	10.56 (azul intenso)	10.12 (azul claro)	---	Ocurre adsorción
Azul de Timol	4.56 (amarillo intenso)	8.42 (verdoso)	8.0-9.6	Cambio de pH. No adsorción
Azul de Bromotimol	6.87 (azul verdoso)	8.26 (azul intenso)	6.0-7.6	Cambio de pH. No adsorción
Fenolftaleína	6.97 (incolora)	8.46 (rosa claro)	8.3-10	Cambio de pH. No adsorción
Cristal violeta	7.05 (violeta)	8.44 (incoloro)	0.0-1.8	Cambio de pH. Ocurre total adsorción

Los indicadores azul de timol, azul de bromotimol y fenolftaleína no son adsorbidos por el tezontle y en los tres se evidencia un cambio de pH hacia valores alcalinos. Este resultado requiere de un análisis posterior para su explicación.

En la Figura 53 se muestran los cambios de color. Por ejemplo, el cristal violeta presenta una pérdida de color después del contacto con el tezontle, que lo adsorbe totalmente dejándolo incoloro.

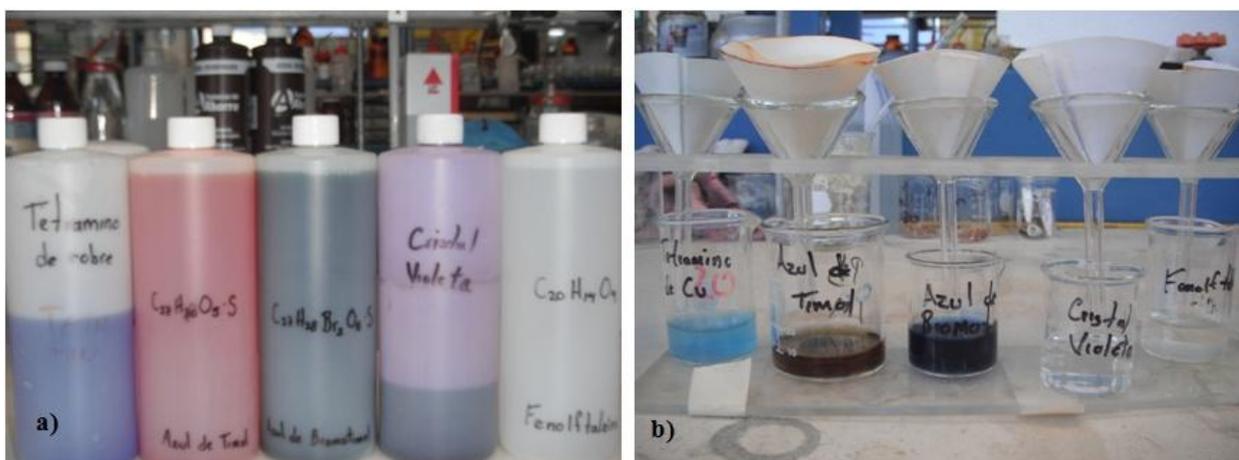


Figura 53. Soluciones de trazadores iniciales (a) y después de la agitación (b) de los diferentes indicadores.

Se considera el azul de bromotimol como el más conveniente para la determinación de los tiempos de residencia experimentales de las columnas debido a que no es fuertemente adsorbido y su color permanece con intensidad.

6.3.1.3 Tiempo de residencia promedio teórico y experimental para un tamaño de partícula 1425 μm

Los tiempos de residencia teórico y experimental fueron calculados por las ecuaciones 27 y 28 respectivamente presentadas en el capítulo de Materiales y Métodos. Los datos obtenidos permiten estimar el tiempo necesario de contacto entre la solución y material en el interior de las columnas.

El tiempo de residencia teórico resultó de 39 min para el flujo de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y de 19.5 min para el flujo de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Estos valores representan un tiempo aproximado de contacto entre el tezontle y las soluciones de Pb^{2+} a inyectar en la columna. Sin embargo, en muchos casos es completamente diferente, debido a diversos factores como son: las caídas de presión de la columna, espacios muertos y turbulencias que influyen en el tiempo de recorrido de la solución al interior de la columna.

Los tiempos de residencia experimentales resultaron aproximadamente el doble del tiempo de residencia teórico, tal como se muestra en la Figura 54. Para el flujo de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ se obtiene un tiempo de contacto real de 59.22 min y en cambio, para el flujo más grande se reporta un tiempo de residencia de 40.02 min, llegando al equilibrio en este tiempo.

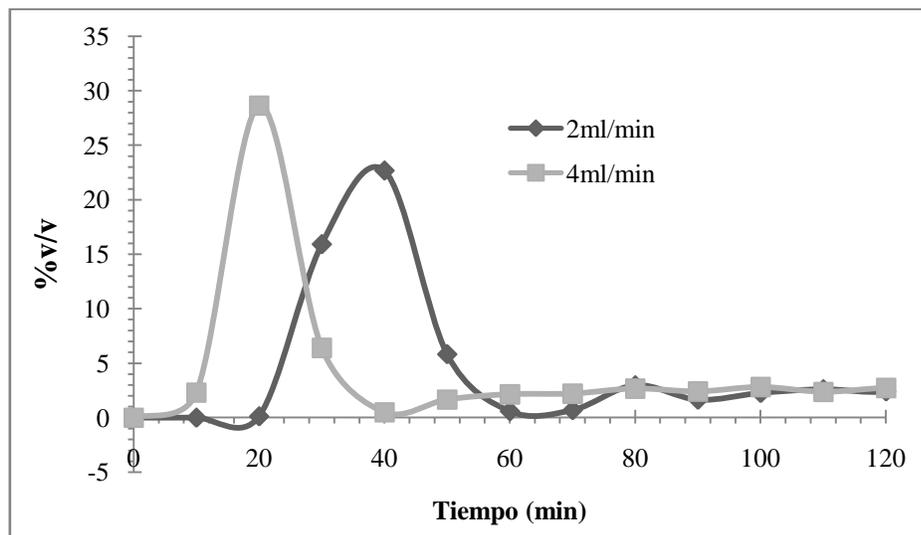


Figura 54. Tiempo de residencia experimental a partir de la inyección de azul de bromotimol en columna ascendente para los dos flujos.

Es fácil inyectar la solución por la boquilla de manera ascendente, debido a que se mantiene una concentración más homogénea en todo el empaque de la columna (Figura 54). Estos tiempos de residencia son mayores a los calculados teóricamente debido a las interacciones que ocurren entre el trazador y el empaque. Se observa que a menor velocidad existe mayor tiempo de residencia. Esto se debe a que existe menor presión y hace que la solución tenga más recorrido entre las partículas.

Los flujos ascendentes van en contra de la gravedad y además el empaque de tezontle le impone una resistencia a la entrada del flujo hacia la columna y es por eso que, como se observa en la gráfica, con el flujo ascendente se requiere de mayor tiempo para poder recorrer el empaque.

6.3.2 Balance de masas y porcentaje de eficiencia de remoción (%E) en columna ante el ión Pb^{2+} .

Uno de los principales propósitos de estos experimentos es comparar el porcentaje de eficiencia de adsorción en columna, las masas inyectadas, retenidas en el empaque y remanentes, dependiendo del flujo y concentración de Pb^{2+} utilizados. En la figura 55 se muestra el gráfico de %E vs t para dos concentraciones y con esos datos se realiza para ambas el balance de masas (mg) para la velocidad de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

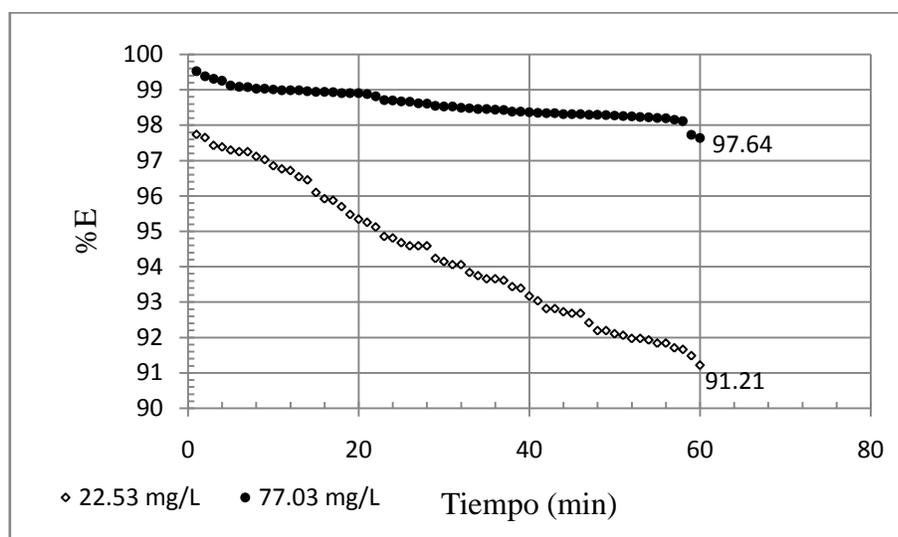


Figura 55. Porcentaje de eficiencia respecto al tiempo para cada concentración a la velocidad de flujo de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

En la Figura 55 se observa que baja el %E a partir del minuto 26 para la concentración de $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; esto puede atribuirse al tiempo de residencia teórico (39 min) de la columna y a las caídas de presiones que se identificaron durante el experimento. Finalmente se calcula una eficiencia de remoción de 97.64 %. Por otra parte, para la solución menos concentrada ($22.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) el comportamiento fue diferente, al término de la hora se obtuvo una eficiencia menor (91.21 %).

En la Tabla 22 se presenta el balance masas. Se observa que para ambas concentraciones se calculan masas remanentes muy similares (0.218 y 0.238 g).

Tabla 22. Balance de masas de Pb^{2+} para la columna de adsorción empacada con tezontle a un flujo de $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durante una hora de trabajo.

Conc.	t	miy	mre	mrm
77.03	60	9.244	9.025	0.218
22.53	60	2.704	2.466	0.238

Conc.= Concentración de Pb^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), **t**= tiempo (min), **miy**= masa inyectada de Pb^{2+} (mg), **mre**= masa retenida en el empaque (mg) y **mrm**= masa remanente (mg).

En la Tabla 22 se observa que después de una hora trabajando con la concentración de $77.03\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, los iones retenidos en el empaque (9.025 mg), casi iguala la masa de los iones de entrada (9.244 mg). Lo mismo sucede con la concentración de $22.53\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, en que después de 2.704 mg de Pb^{2+} totales inyectados, en el empaque se retienen 2.466 mg .

Se realizó el mismo experimento con la misma columna y utilizando las mismas concentraciones, pero a una velocidad de $4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Se obtuvieron los siguientes %E de acuerdo a los datos experimentales.

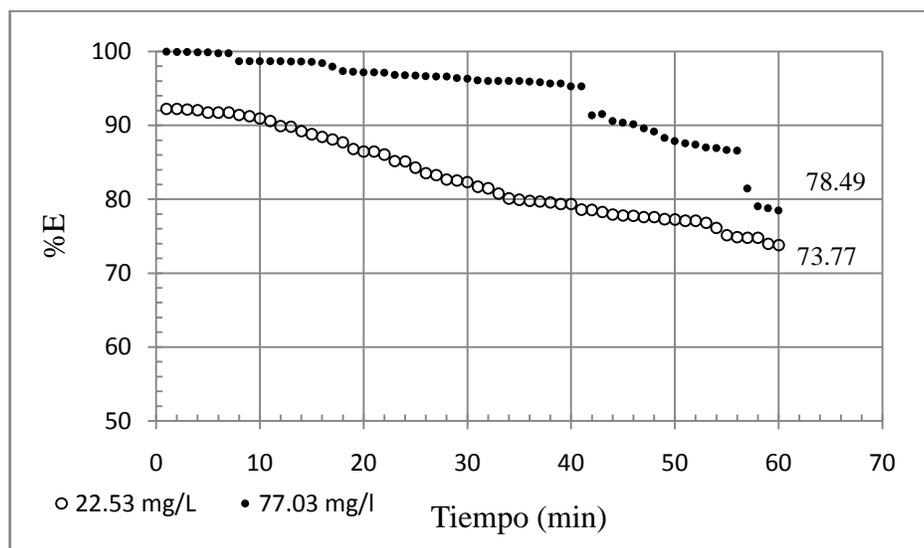


Figura 56. Porcentajes de eficiencia respecto al tiempo para cada concentración a la velocidad de $4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

En la Figura 56 se observa que el %E de los iones de Pb^{2+} después de 1 h es de 78.49 % trabajando la columna con la concentración de $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para la solución más diluida la eficiencia al final de 60 minutos alcanza un valor similar, de 73.77 %. Se observa que a medida que el flujo se incrementa la adsorción disminuye y esto es lógico, pues el tiempo de contacto entre el empaque y los iones de Pb^{2+} es cada vez menor. Este comportamiento se manifiesta de igual manera en las masas remanentes presentadas en la Tabla 23.

Tabla 23. Balance de masas de Pb^{2+} para la columna de adsorción empacada con tezontle a un flujo de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durante una hora.

Conc.	t	miy	mre	mrn
77.03	60	18.487	14.511	3.976
22.53	60	5.407	3.989	1.418

Conc.= Concentración de Pb^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), **t**= tiempo (min), **miy**= masa inyectada de Pb^{2+} (mg), **mre**= masa retenida en el empaque (mg) y **mrn**= masa remanente (mg).

La Tabla 23 muestra que las masas totales inyectadas resultaron de 18.487 mg y 5.407 mg para $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $22.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente. El empaque retuvo 14.511 mg y 3.989 mg de acuerdo al orden antes mencionado, quedando una menor masa remanente para la concentración más pequeña.

En los balances de masas realizados para los dos flujos, se observa claramente que para el de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ se reportan mayores eficiencias y menor masa remanente, además, a los 60 min como tiempo de muestreo final la eficiencia de remoción sigue siendo $> 91 \%$.

6.3.2.1 Determinación de la curva de ruptura de la columna

Cuando la solución de Pb^{2+} fluye a través de la columna empacada con tezontle rojo, los iones de Pb^{2+} se separan gradualmente y la solución se va purificando progresivamente. De esta manera, a través de la curva de ruptura es posible diferenciar tres zonas las cuales se evidencian en la Figura 57.

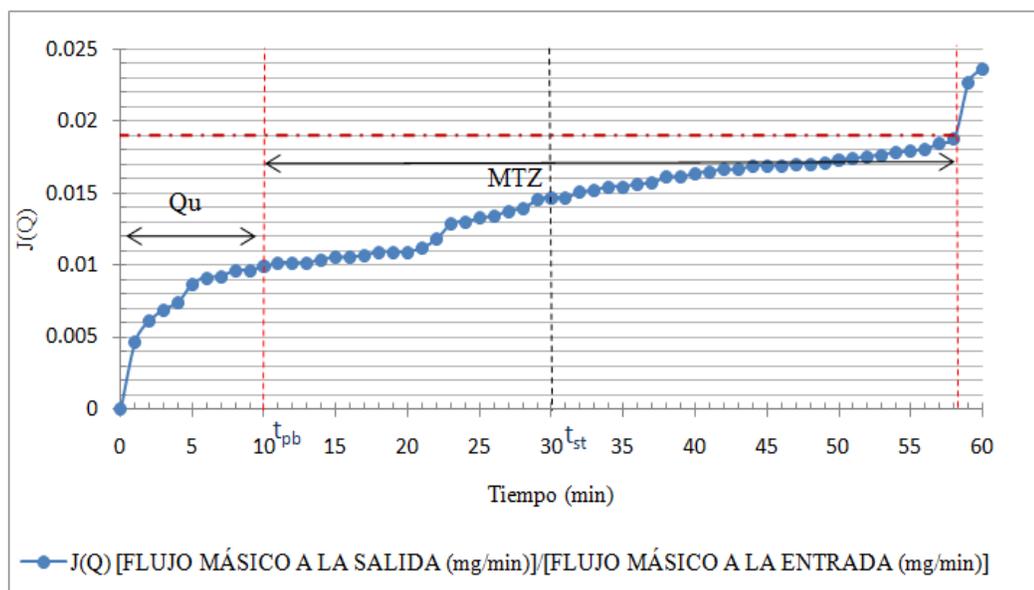


Figura 57. Curva de ruptura para $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a una velocidad de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Se denomina tiempo de ruptura (t_{pb}) al tiempo transcurrido desde el comienzo de la operación en el lecho hasta que los iones de la disolución de Pb^{2+} aparecen en la corriente de salida o más concretamente, cuando se alcanza la máxima concentración permisible en el efluente. En esta zona se calculó la Q_u mediante la ecuación 33. Al término de esta zona, se inicia la curva de ruptura y es donde se realiza la transferencia de masa (MTZ) de iones de Pb^{2+} entre un 5 y 95 % de la inicial.

A partir de la isoterma de equilibrio de adsorción se identificó el punto de inflexión, tal como se presenta en la siguiente gráfica de la figura 58.

A partir de la relación q/Q vs $J(Q)$ se observa la isoterma de equilibrio obtenida del comportamiento experimental. Se traza una tangente sobre los datos experimentales y en el punto donde coincide la tangente y el dato experimental se le conoce como punto de inflexión. Para identificar el tiempo en que éste se presenta se observa el $J(Q)$ (Figura 57), el cual es identificado también en la Figura 58 en el eje de las abscisas y así se determina el tiempo en que comienza la saturación de la columna.

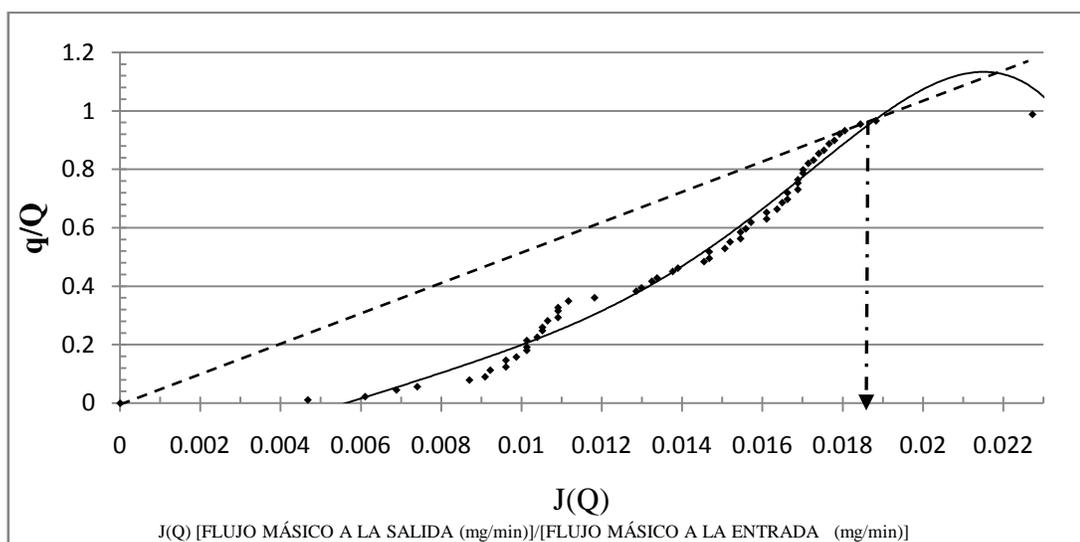


Figura 58. Isotherma de equilibrio de adsorción con punto de inflexión para $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a una velocidad de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

El mismo procedimiento se realizó para determinar la curva de ruptura de la concentración de $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a una velocidad de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ como se presenta en la siguiente figura 59.

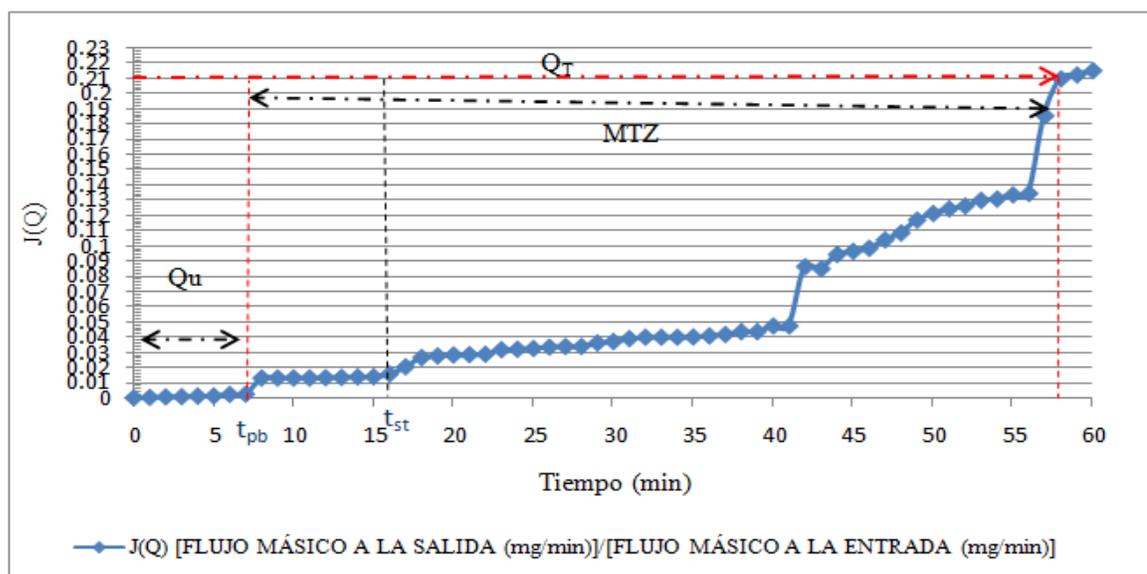


Figura 59. Curva de ruptura para $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a una velocidad de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

La curva de ruptura presentada en la Figura 59 evidencia las tres zonas de transición características. Además se observa que para este flujo, la adsorción se realiza en forma escalonada, lo que indica una posible adsorción después de los 60 minutos monitoreados.

A partir de la isoterma de equilibrio de adsorción se identificó el punto de inflexión, tal como se presenta en la siguiente grafica.

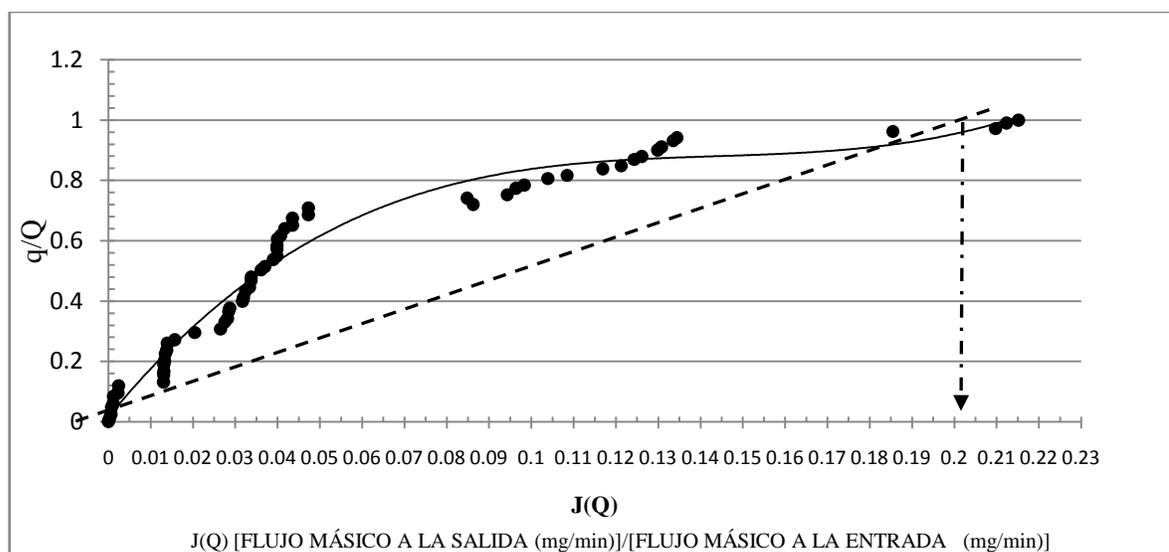


Figura 60. Isotherma de equilibrio de adsorción con punto de inflexión.

Pese a que se observaron las zonas de transición de las curvas de ruptura para las dos velocidades, no se descarta la existencia de adsorción posterior a la hora de muestreo. Para un posterior estudio, se sugiere considerar el tiempo de residencia teórico calculado a partir de la ecuación 27 y determinar el tiempo mínimo de muestreo en la columna dependiendo del flujo de alimentación.

La tabla 24 muestra los parámetros obtenidos a partir de las curvas de ruptura para la concentración de $77 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a los dos flujos mencionados.

Tabla 24. Parámetros obtenidos a partir de la curva de ruptura de la columna empacada con tezontle para la adsorción de Pb^{2+} a la concentración $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y flujos de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

	$2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	$4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Q_T	17.246 mg	9.015 mg
Q_u	2.05 mg	1.42 mg
MTZ	7.62 cm	6.38 cm
LUB	0.672	0.5625

Q_T: capacidad de adsorción total, **Q_u**: capacidad de adsorción útil, **MTZ**: zona de transferencia de masa y **LUB**: fracción del lecho no utilizado.

Los parámetros calculados a partir de las curvas de ruptura demuestran que la velocidad influye en la capacidad de adsorción, pues el flujo más pequeño, representa la mayor capacidad de adsorción, esto demuestra que conforme la velocidad incrementa la Q_T de igual manera. Aunque la masa de plomo varía desde un máximo, al final de la MTZ, hasta prácticamente cero en la parte final de la misma, para $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, es mayor, esto es, el flujo permite realizar una adsorción sucesiva reflejada en la amplia zona de retención de la materia; de tal manera que del total del lecho empacado, se utiliza aproximadamente el 67 % para esta velocidad. Si bien, la fracción de lecho no utilizado es poco para ambas velocidades, no se descarta que exista un futuro escalón de adsorción en un tiempo mayor a los 60 minutos.

6.3.2.2 Tiempo de saturación total de la columna de adsorción

En las gráficas de la figura 61 se observa el comportamiento del %E vs t para las concentraciones de $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $22.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a un flujo de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A partir de las ecuaciones obtenidas del comportamiento experimental real, se ajustaron ambos gráficos de la Figura 61 a una linealidad y se calculó el tiempo de saturación total de la columna para cada concentración y a ese flujo. Se obtuvieron tiempos de saturación de 74.56 horas para $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y de 18.43 horas para $22.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Esto es, en los tiempos calculados bajo estas condiciones la columna tendría 0.0 %E y se debe optar por desorber la masa de iones retenidos o reemplazar el empaque. En la práctica, esto se realiza antes de alcanzar este tiempo.

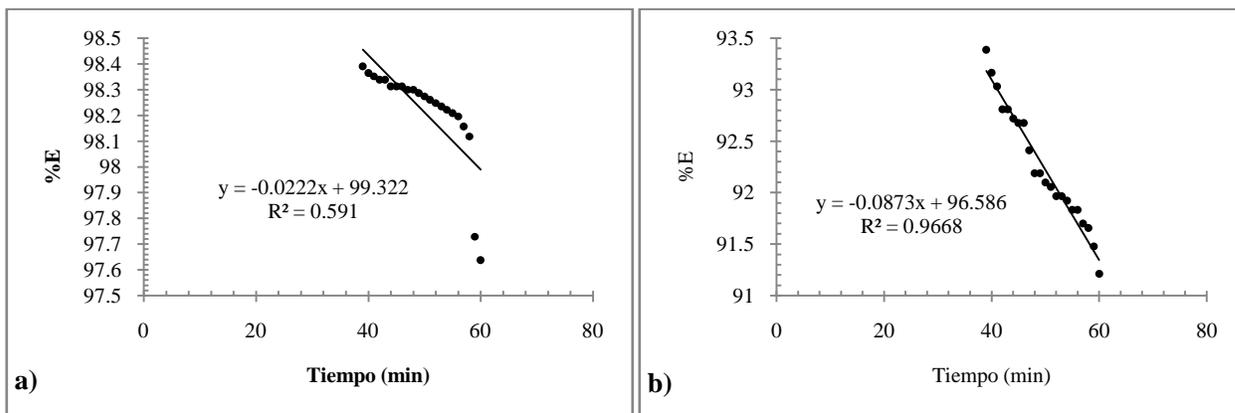


Figura 61. Gráficas de %E vs t para **a)** 77.03 mg·L⁻¹ y **b)** 22.53 mg·L⁻¹ a un flujo de 2 mL·min⁻¹.

Al analizar los datos, se aprecia que el %E de ion Pb^{2+} es aceptable para ambas concentraciones, debido a que en una hora los iones retenidos por el empaque (9.025 mg y 2.466 mg) para 77.03 mg·L⁻¹ y 22.53 mg·L⁻¹ respectivamente casi igualan a la inyección total de entrada (9.244 mg y 2.704 mg).

El mismo procedimiento se realizó para el flujo de 4 mL·min⁻¹ y para las dos concentraciones. Se obtuvieron las graficas %E vs t mostradas en la figura 62.

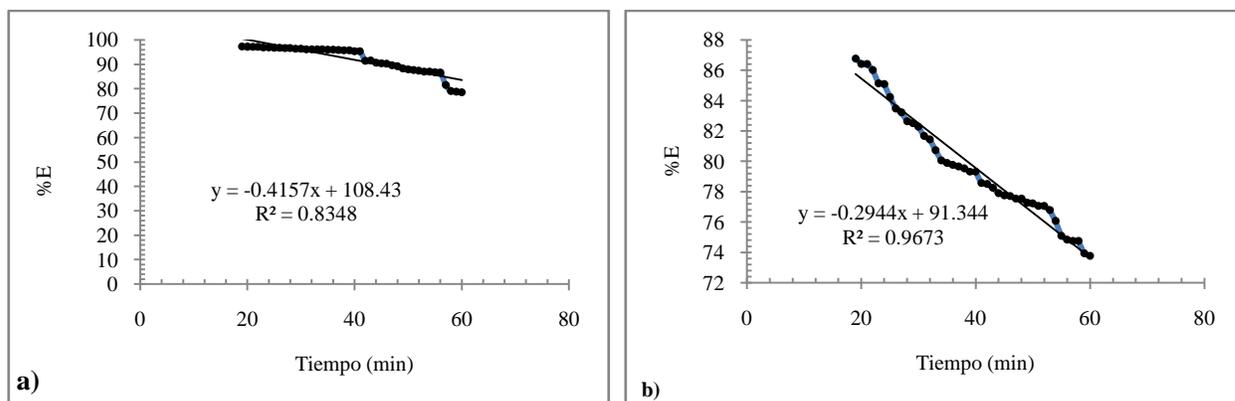


Figura 62. Gráficas de %E vs t para **a)** 77.03 mg·L⁻¹ y **b)** 22.53 mg·L⁻¹ a un flujo de 4 mL·min⁻¹.

Por medio de la Figura 62, se concluye que la columna tiene un tiempo de saturación total de 4.34 h y 5.17 h para 77.03 mg·L⁻¹ y 22.53 mg·L⁻¹ respectivamente. Si se comparan los tiempos de saturación, el flujo más grande llega a la saturación primero. El material debe ser reemplazado o desorbido antes de llegar a este tiempo y para ello, se debe tomar en cuenta la curva de ruptura.

6.3.2.3 Diseño experimental 2² utilizando %E como respuesta

Este estudio se realizó con el software MINITAB 14 y se calculó el polinomio utilizando como función respuesta el %E. En la Tabla 25 se muestran los coeficientes obtenidos para las variables concentración y distribución de tiempo de residencia experimental (DTRexp) en donde aparecen los coeficientes de los términos del polinomio que calcula %E.

Tabla 25. Parámetros del diseño 2² para estimar la influencia de la concentración y el flujo sobre el porcentaje de eficiencia de remoción de Pb²⁺ por tezontle.

%E = 36.9316 + 0.87353·DTRexp + 0.02131·Conc – 0.00159·DTRexp·Conc		
Variables	Coefficiente	Error estándar
DTRexp (min)	0.87353	-0.011
Conc. (mg·L ⁻¹)	0.02131	0.002
DTRexp·Conc	0.00159	0.006

P < 0.01

Todos los valores son positivos, lo cual implica que al aumentar el flujo y la concentración, aumenta el %E. El primer término (o la constante) significa que el máximo %E que se pueda obtener del empaque en las peores condiciones es de 36.93 %. Este valor es bajo si se considerara utilizar al tezontle en modo batch.

Por otra parte, el coeficiente del segundo término es un orden mayor que los demás términos y será el que más influye. DTRexp muestra que a mayor tiempo de contacto entre el adsorbato y adsorbente, se espera mayor eficiencia. El coeficiente del tercer término, la concentración, indica que la concentración aumenta ligeramente la eficiencia, que puede ser una contradicción, si se aumenta la competencia con los sitios activos en el material. La interacción entre ambas variables no es significativa.

En la Figura 63 se muestra la superficie de respuesta en el gráfico tridimensional que corresponde al polinomio obtenido.

Surface Plot of %E (media) vs DTRexp, Conc.

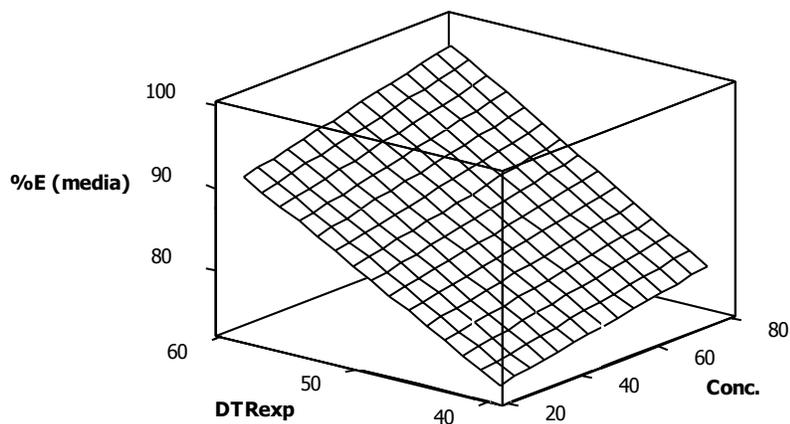


Figura 63. Gráfica de superficie en 3D del diseño experimental.

La gráfica mostrada en la Figura 63, evidencia que la variable DTRexp influye más que la concentración. La superficie de respuesta presenta una pendiente pronunciada para DTRexp.

A partir de los datos experimentales se define que no es necesario realizar una optimización de la columna utilizada, debido a que el %E puede ser bastante favorecido trabajando a flujos bajos y también es posible valorar la recirculación de la disolución saliente, de modo que en ambos casos promueven un tiempo residencia experimental mayor.

6.3.3 Estudio de la desorción del empaque con disolución EDTA.

La desorción del material se realizó con solución de EDTA $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, como se propone por Desance y Trejo Gallardo (2004) para la recuperación de Cr^{3+} proveniente de efluentes industriales y su tratamiento con biomasa.

Como se observa en la Figura 64, al utilizar un flujo de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y para ambas concentraciones de EDTA, la masa desorbida es distinta. Es decir, aunque las masas inyectadas son diferentes, resulta que para la concentración de $22.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ se calculan 2.466 mg de Pb^{2+} totales retenidos en el empaque. La mayor desorción se obtuvo con la solución de EDTA más concentrada, de $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, si bien el tiempo no fue suficiente para lograr la desorción totalmente.

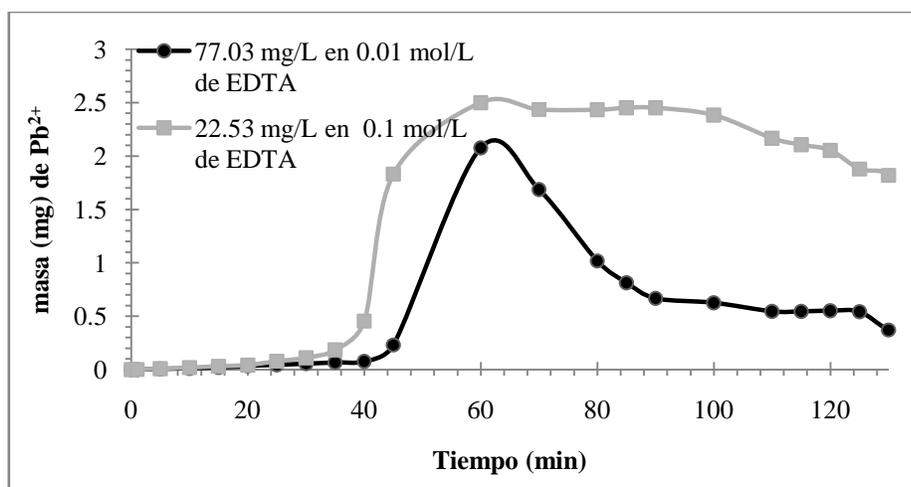


Figura 64. Cinéticas de desorción de Pb^{2+} en columna, a diferentes concentraciones de EDTA para $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

En la Figura 65 es notorio que para la columna que trabajó con concentración de Pb^{2+} de $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la desorción no es favorable con $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de EDTA, pues la solución desorbió muy poco, Lo máximo fue solamente de 2.077 mg de Pb^{2+} , de los 9.2436 mg de Pb^{2+} totales inyectados.

Es evidente que los 135 minutos de corrida experimental no fueron suficientes para obtener una desorción completa. Teniendo en cuenta estos resultados, se optó por realizar los siguientes experimentos de desorción con una disolución de EDTA de concentración $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Las graficas correspondientes a la desorción para el flujo de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ con solución de EDTA $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ se muestran en la figura 65.

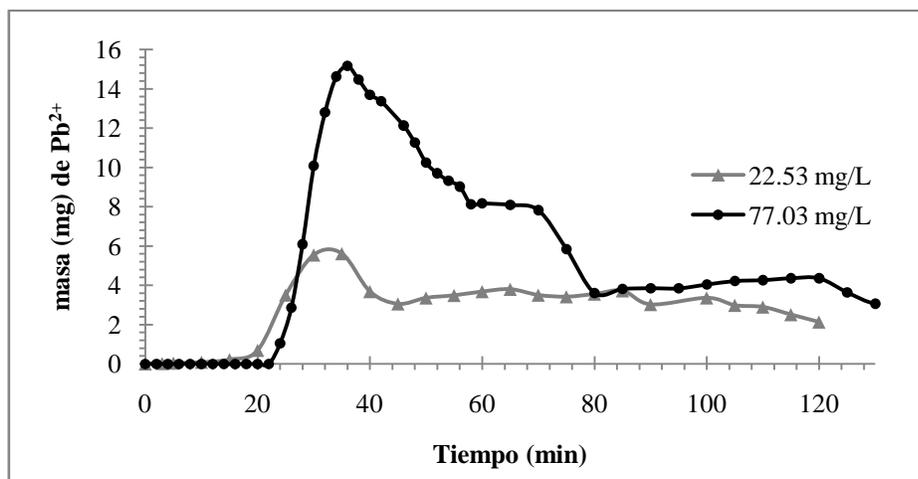


Figura 65. Cinéticas de desorción de Pb^{2+} en columna con $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de EDTA para un flujo de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Como se observa en la Figura 65, la desorción para la columna que trabajó con la disolución de Pb^{2+} de concentración de $77.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ fue de 78.22 %. Los 130 minutos del experimento no fueron suficientes para obtener una desorción al 100 %. Sin embargo, la columna que trabajó con la disolución de Pb^{2+} de $22.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la desorción se llevó a cabo al 100 %.

Para ambas columnas la desorción con EDTA $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En ambos casos no se logra la desorción total a los 120 minutos como se observa en la Figura 65; por lo que el tiempo de lavado de la columna con EDTA $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ debe ser mayor.

Existe un antecedente para la desorción de Pb^{2+} en matriz de tezontle, en donde se utilizó agua destilada para remover los iones antes mencionados, en donde se obtuvo un máximo de desorción del 1.06 %, es decir, la desorción con agua destilada fue casi nula (Ortíz-Polo *et al.*, 2010). De esta manera se comprueba la eficiente desorción con las soluciones de EDTA como en este trabajo de tesis.

1. Se reportan las propiedades físicas y características espectroscópicas del tezontle rojo proveniente del Cerro de la Cruz del municipio de Tlahuelilpan, Hidalgo para diferentes fracciones de tamaños de partícula. Estas son: densidad real, densidad aparente, espacio poroso, superficie específica, humedad, absorción de agua másica y volumétrica, así como la asignación de bandas características en los espectros Infrarrojo y Raman.
2. Se propone por primera vez una fórmula empírica del tezontle rojo mencionado, sobre la base de los resultados de los análisis gravimétricos y de fluorescencia de rayos X:

$$(SiO_2)_{16.5} \cdot (Al_2O_3)_{3.4} \cdot (CaO)_{2.6} \cdot (MgO)_{2.0} \cdot (Fe_2O_3)_{1.4} \cdot (TiO_2)_{0.5} \cdot (Ca^{2+})_{0.4} \\ \cdot (Mg^{2+})_{0.4} \cdot (Na^+)_{2.4} \cdot (K^+)_{0.3} \cdot (PO_4^{3-})_{1.16} \cdot (A^-)_{0.8}$$
3. Se realizó la clasificación geológica del tezontle rojo estudiado según los datos de análisis químico y el diagrama de Le Bas resultando una roca piroclástica o escoria volcánica de tipo basalto, el cual pertenece a la serie calco-alcalina establecida por Pecerrillo y Taylor; que según el difractograma de rayos X, sus componentes principales son cuarzo y plagioclasas del tipo albita y anortita, y en menor proporción bytownita, labradorita y andesina. El tezontle presenta baja meteorización y por tanto, es un mineral poco alterado.
4. Se determinan los tiempos de equilibrio para la adsorción de Pb^{2+} por el tezontle en modo batch, para dos fracciones (1425 μm y 725 μm), que se alcanzan antes de 40 minutos. Se calculan altos porcentajes de remoción $> 98.42 \%$ para las dosis de tezontle: 0.05 g, 0.5 g, 5 g, y 50 g en 100 mL de disolución, a una concentración de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Pb^{2+} . Se obtuvieron diferentes valores de capacidad máxima (de adsorción en el rango de 8069.9 a 8.07 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, para las fracciones y concentración antes mencionadas.
5. El modelo de Langmuir se ajusta significativamente a los datos experimentales de la isoterma de adsorción a 22 °C para el sistema Pb^{2+} /tezontle, a una dosis de 0.5 g en 100 mL que comprueba la formación de una monocapa. Se obtiene un alto valor de la capacidad máxima de adsorción para las fracciones de tamaños de partícula 1425 μm y $< 425 \mu m$ de 588.23 y 555.55 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente. Sin embargo, la constante de equilibrio $k_L = 0.051$ y 0.054 indica una baja energía de interacción entre la superficie del tezontle y la sal de Pb^{2+} .

6. El modelo cinético de Lagergren aplicado a los datos experimentales de la isoterma de adsorción a 22 °C para el sistema Pb^{2+} /tezontle presenta una correlación significativa para el comportamiento de pseudo segundo orden, que demuestra la existencia del fenómeno de quimisorción.
7. El modelo de difusión intrapartícula aplicado a los datos experimentales de la isoterma de adsorción a 22 °C para el sistema Pb^{2+} /tezontle demuestra un mecanismo de adsorción de una única etapa sobre la superficie del sólido y se obtiene una constante de difusión superficial de $72 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$. Este resultado descarta el fenómeno de difusión de los iones metálicos hacia el interior de la partícula. Ambos modelos confirman la existencia de un mecanismo de adsorción superficial del Pb^{2+} sobre el tezontle mediante una interacción química.
8. La caracterización de los aductos Pb^{2+} /tezontle a través de la difracción de rayos X confirman el mecanismo de adsorción planteado, debido a que el ión Pb^{2+} no entra a formar parte de la estructura del material volumétrico, quedando en forma de agregados sobre los poros y la superficie del tezontle, como se demuestra por la microscopía electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersiva de rayos X.
9. La presencia de colonias de *Escherichia coli* sobre la superficie el tezontle permite una remoción favorable del ion Pb^{2+} (> 79 %); y por tanto, el material de remoción sigue siendo permeable. Por lo anterior, el tezontle podría ser valorado para tecnologías de descontaminación de aguas con elevados contenidos de materia orgánica.
10. La columna empacada con tezontle para la remoción de Pb^{2+} presenta valores de capacidad de adsorción total de 17.24 mg y 9.01 mg en una hora, a los flujos de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivamente. Para ambos caudales se determina una zona de transferencia de masa de 7.62 cm y 6.38 cm, una fracción del lecho no utilizado de 0.672 y 0.562; y un tiempo de saturación máxima de la misma de 74.56 y 5.17 h. Estos

parámetros preliminares pueden ser considerados para posteriores tecnologías de remediación de aguas.

11. El diseño experimental 2² llevado a cabo en la columna de adsorción de Pb^{2+} empacada con tezontle; demuestra que el factor más influyente en la remoción del ion Pb^{2+} es el tiempo de residencia experimental (0.87353). El valor positivo afirma que a mayor tiempo de contacto entre el Pb^{2+} y el tezontle la eficiencia es mayor. Con menor influencia, el factor concentración presentó un coeficiente de 0.02131, lo que indica que a mayores concentraciones se obtendrán mayores eficiencias. El valor calculado para la interacción de las variables resultó no significativo.
12. La recuperación del empaque de la columna es factible. La eficiencia de desorción es mayor a 81.98 % con una solución de $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en 120 min.

- A. Para profundizar en el mecanismo existente, se debe investigar la correlación entre la eficiencia de adsorción con la superficie específica de cada fracción de tamaño de partícula. En este trabajo solo se logró determinar en un tamaño muy pequeño, que no es adecuado para una tecnología de columna.
- B. Sería muy interesante identificar las bandas de absorción O-Metal del tezontle después de calcinado, mediante espectros en el infrarrojo lejano, para constatar los óxidos presentes en el mineral.
- C. Las isotermas de adsorción estudiadas para dos tamaños de partícula fueron realizadas a 22 °C y este trabajo se podría complementar mediante el estudio de las isotermas de adsorción a diferentes temperaturas.
- D. Antes de diseñar alguna tecnología, es recomendable realizar pruebas de adsorción con muestras de aguas reales, tomando en cuenta las condiciones de seguridad para el trabajo de laboratorio.
- E. Ampliar los estudios de adsorción en columna en condiciones horizontales, de tipo lecho de tezontle. Esto, para poder valorar la conveniencia o no de su adición en canales de riego.
- F. Modelar teóricamente la interacción energética del Pb^{2+} con la estructura superficial de la fase sólida del tezontle rojo.

- Acevedo-Sandoval, O.A. and Flores-Román, D., 2000. Genesis of white fragipans of volcanic origin. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.*, 17.(2): 152-162.
- Achanai-Buasri, Phetcharat-Yongbut, Nattawut-Chaiyut and Kittiya-Phattarasirichot, 2008. Adsorption Equilibrium of Zinc Ions from Aqueous Solution by Using Modified Clinoptilolite. *Chiang Main J. Sci.*, 35(2): 56-62.
- Alguacil, F.J., López Gómez, F.A., López-Delgado, A., Martín Hernández, M.I. and Pérez, C., 2003. Adsorción de metales pesados sobre cascarilla de laminación. *Revista de Metalurgia*, 39: 215-223.
- Alvarado-Induni, G.E., 2009. Los volcanes de Costa Rica geología, historia, riqueza natural y su gente. EUNED, San José, C.R.
- Amuda, O.S., Giwa, A.A. and Bello, I.A., 2007. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, 36(2): 174-181.
- Anicua, S.R., 2008. Caracterización física y micromorfológica de materiales orgánicos e inorgánicos para la generación de mezclas de sustratos en la producción de lisianthus (*Eustoma grandiflorum*). Tesis doctoral. Colegio de Postgraduados, Montecillo, Texcoco, México.: 198.
- Armstrong-Altrin, J.S., 2009. Proveniencia de arenas de las playas de Cazones, Acapulco y Bahía Kino, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26(3): 764-782.
- Atieh, M.A., 2011. Removal of Chromium (VI) from polluted water using carbon nanotubes supported with activated carbon. *Procedia Environmental Sciences*, 4(0): 281-293.
- ATSDR., 2007. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Lead. Public Health Statement: 1-13.
- Bataller-Sifer, R., 2004. Toxicología clínica, Valencia, pp. 264.
- Berkowitz Brian, Dror Ishai and Bruno, Y. (Editors), 2008. Contaminant Geochemistry. Interactions and Transport in the Subsurface Environment, Berlin Heidelberg.
- Besoain, E., 1985. Mineralogía de Arcillas de Suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura., San José. Costa Rica.
- Blanco-Hernández, A.L., Alonso-Gutiérrez, D., Jiménez de Blas, O., Santiago-Guervós, M. and Manzano, B.d.M., 1998. Estudio de los niveles de plomo, cadmio, zinc y arsénico en aguas de la provincia de Salamanca. *Rev. Esp. Salud Pública*, 75: 53-65.
- Cala, V. and Kunimine, Y., 2003. Distribución de plomo en suelos contaminados en el entorno de una planta de reciclaje de baterías ácidas. *Rev. Int. Contam. Ambient*, 19 (3): 109-115.
- Carrasco-Nuñez, G., 1988. Geología y petrología de los campos volcánicos de Los Azufres (Mich), Amealco y El Zamorano (Qro): México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, 148 pp.

- Casas, J.S. and Sordo, J., 2006. Lead Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects. Elsevier.
- Chan, B.K.C. and Dudeney, A.W.L., 2008. Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates. *Minerals Engineering*, 21(4): 272-278.
- Chejne, F.C.F., Vélez, D.C.F. and Londoño, C., 2009. Effects of connection of electrical and mechanical potentials in onverse osmosis processes. *Energy Conversion and Management*, 50: 1841-1846.
- Chica-Toro, F.d.J., Lodoño-Benítez, L.M. and Álvarez-Herrera, M.I., 2006. La zeolita en la mitigación ambiental. *Revista Lasallista de Investigación*, 3(1): 30-34
- Chowdhury, P., Singha, B., Mukherjee, A. and Pandit, S.K., 2009. Synthesis of cross-linked graft copolymer from acrylic acid, poly(vinyl alcohol), and glutaraldehyde for extraction of lead ion from aqueous solution. *Fibers and Polymers*, 10(4): 562-567.
- Coker, E.N. and Rees, L.V.C., 2005. Kinetics of ion exchange in quasi-crystalline aluminosilicate zeolite precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 84(1-3): 171-178.
- Cotter, C. and Trevors, J.T., 1988. Copper Adsorption by Escherichia coli. *Systematic and Applied Microbiology*, 10(3): 313-317.
- Desance, I. and Trejo Gallardo, J., 2004. Recuperación de Cromo proveniente de efluentes industriales y su tratamiento con biomasa. Tesis doctoral. Universidad Autónoma Metropolitana: 41.
- Dizge, N., Keskinler, B. and Barlas, H., 2009. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, 167(915-926).
- Draper, J.C.M., Barcelona, U.d. and Folch, F., 2003. Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada. Universitat de Barcelona.
- Edwards, M., Triantafyllidou, S. and Best, D., 2009. Elevated Blood Lead Levels in Young Children Due to Lead-Contaminated Drinking Water: Washington, DC, 2001-2004. *Environmental Science & Technology*, 43(5): 1618-1623.
- Edwards, C.J., Paul, K.T. and James, D., 2005. Contaminated Soils, Sediments and Water. *Science in the Real World*. 9: 1- 611.
- El Taher, A., 2010. Elemental content of feldspar from Eastern Desert, Egypt, determined by INAA and XRF. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(6): 1185-1188.
- Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R., 2004. The removal of heavy metal cation by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2): 309 -314.
- Eser, A., Nüket Tirtom, V., Aydemir, T., Becerik, S. and Dinçer, A., 2012. Removal of nickel(II) ions by histidine modified chitosan beads. *Chemical Engineering Journal*, 210(0): 590-596.
- Farmer, A., 1997. *Managing Environmental Pollution*. Routledge: 246.

- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W. and G.M., Y., 1995. Unravelling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleo-weathering conditions and provenance. *Geology*, 23: pp. 921–924.
- Fernández, J.S.C. and Sordo, J., 2006. *Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact And Health Effects*. Elsevier Science & Tech.
- Giraldo, L., García, V. and Moreno, J.C., 2007. Superficial Characterization in Gas and Liquid Phase of Activated Carbons. *Revista de Ingeniería*: 7-16.
- Gómez-Tuena, A., Orozco-Esquivel, M.T. and Ferrari, L., 2007. Igneous petrogenesis of the Trans-Mexican Volcanic Belt. In: S.A. Alaniz Álvarez and Á.F. Nieto Samaniego (Editors), *Geology of Mexico: Celebrating the Centenary of the Geological Society of México*. The Geological Society of America Inc., pp. 129-181.
- Gönder, Z.B., Vergili, I., Kaya, Y. and Barlas, H., 2010. Adsorption of cationic and anionic surfactants onto organic polymer resin Lewatit VPOC 1064 MD PH. *Environ Geochem Health*, 32: 267-273.
- González, J., Guerra, F., Gómez, H. and Elizalde, G., 2004. Ideas generales sobre meteorización. *Geoenseñanza*, 9(2): 213-337.
- González-Martínez, S., Millán-Salazar, T.C. and González-Barceló, Ó., 2010. Municipal wastewater aerated filtration using a low-cost filtration media. *AIDIS*, 3(1): 132-144.
- González-Valdez, E., Gonzáles-Reyes, E., Bedolla-Cedeño, C. and Arrollo-Ordaz, E.L., 2008. Blood lead levels and risk factors for lead poisoning in mexican children. *Rev.fac.ing.univ. Antioquia*, 43: 114-119.
- Gunn, B. and Mooser, F., 1970. Geochemistry of the volcanics of central Mexico. *Bulletin Volcanologique*, 34(2): 577-616.
- Gyollai, I. *et al.*, 2009. Raman and infrared spectroscopy of feldspars in lunar meteorites (Asuka-881757 and Yamato-86032). *European Planetary Science Congress*, 4: 2.
- Hamoda, M.F., Al-Ghusain, I. and Al-Mutairi, N.Z., 2004. Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse. *Desalination*, 164(3): 203-211.
- Harris, D.C., 2003. *Análisis químico cuantitativo*. 709.
- Hernández-Escobar, J.L., 2009. Propiedades hídricas en mezclas de sustratos con diferentes proporciones y tamaños de partícula. *Colegio de Postgraduados, Montecillo, Texcoco, México*: 1-81.
- Herrejón-Figueroa, M.L., Limón-Rodríguez, B. and Martínez-Miranda, V., 2008. Cinéticas e isotermas de adsorción de Pb(II) en suelo de Monterrey. *Ingenierías*, 9(41): 30.
- Ho Yuh Shan and E., O.A., 2006. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials*: 137-142.

- Ho Yuh Shan, 2004. Citation review of Lagergren Kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1): 171-177.
- Hodson, M.E., 2006. Searching for the perfect surface area normalizing term—a comparison of BET surface area-, geometric surface area- and mass-normalized dissolution rates of anorthite and biotite. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1–3): 288-291.
- Hu, J.-y., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T. and Magara, Y., 1998. Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon. *Water Research*, 32(9): 2593-2600.
- Huang, E., Chen, C.H., Huang, T., Lin, E.H. and Xu, J., 2000. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *American Mineralogist*(85): 473-479.
- Hubp, J.L., 1996. La superficie de la tierra. Un vistazo al mundo cambiante. La Ciencia desde México.
- Igwe, J.C., Abia, A.A. and C. A., I., 2008. Adsorptions kinetics and intrataticulate diffusivities of Hg, As and Pb ions on unmodified and thiolated coconut fiber. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5(1): 83-92.
- Infantas, M.M.V., 2005. Contaminación por plomo. *Rev. Soc. Per. Med. Inter.*, 18(1): 6.
- IUPAC, 1972. Manual os Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1 Colloid and Surface Chemistry. *Chemistry*(31): 578.
- Jamil, T.S., Ibrahim, H.S., Maksoud, I.H.A.E. and Wakeel, S.T.E., 2010. Applocation of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metals: I. Optimum condition. *Desalination*, 258: 34-40.
- Jiménez-Molero, M.C., Soto-Camino, J. and Villaescusa-Alonso, L.A., 2006. *Química Física Para Ingenieron Quimicos*, 1136. Editorial de la UPV, Valencia.
- Johnson, F.M., 1998. The genetic effects of enviromental lead. *Toxicology Operations Branch, National Institute of Environmental Health Sciencies.*, 410: 123.
- Justin-Cajuste, L., Vázquez-Alarcón, A., Siebe-Grabach, C., Alcántar-González, G. and de la Isla de Bauer, M.d.L., 2001. Cadmio, níquel y plomo en agua residual, suelo y cultivo en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Agrociencia*: 267-274.
- Kang, Y.W., Mancl, K.M. and Tuovinen, O.H., 2007. Treatment of turkey processing wastewater with sand filtration. *Bioresource Technology*, 98(7): 1460-1466.
- Kao, W.-C., Wu, J.-Y., Chang, C.-C. and Chang, J.-S., 2009. Cadmium biosorption by polyvinyl alcohol immobilized recombinant *Escherichia coli*. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3): 651-658.
- Kim, S.A. *et al.*, 2013. Removal of Pb(II) from aqueous solution by zeolite-nanoscale zero-valent iron composite. *Chemical Engineering Journal*, 217: 54-60.

- Kiyokama, M., 1982. Report on Geological Survey of the Pachuca-Zimapan area, Central Mexico, phase III: México, D.F.; Consejo de Recursos Minerales México Geological Survey, Geochemical Prospecting, Geophysical Survey. Metal Mining Agency of Japan y Japan International Cooperation Agency, pp. 121.
- Lavado-Meza, C., Sun-Kou, M.d.R. and Bendezu, S., 2010. Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con H_3PO_4 . Rev. Soc. Quím. Perú, 76(2): 165-178.
- Lazarev, A., 1995. Vibrational Spectra and structure of silicates. Science, Moscow.
- Le Bas, M., Le Maitre, R., Streckeisen, A. and Zanettin, B., 1986a. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. Journal of Petrology, 27(3): 745-750.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B. and Rocks, I.S.o.t.S.o.I., 1986b. A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram. Journal of Petrology, 27(3): 745-750.
- Lei, C., Hu, Y.-y. and He, M.-z., 2013. Adsorption characteristics of triclosan from aqueous solution onto cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolites. Chemical Engineering Journal, 219(0): 361-370.
- Lesser-Carrillo, L.E., Lesser-Illades, J.M., Arellano-Islas, S. and González-Posadas, D., 2011. Balance hídrico y calidad del agua subterránea en el acuífero del Valle del Mezquital, México central. Revista mexicana de ciencias geológicas, 28: 323-336.
- Li, Y., Huang, Z.-h., Kang, F.-y. and Li, B.-h., 2010. Preparation of activated carbon microspheres from phenolic resin with metal compounds by sub- and supercritical water activation. New Carbon Materials, 25(2): 109-113.
- Llorca, L. R. & Bautista, C. I. 2006. Prácticas de Atmósfera, suelo y agua. Universidad Politécnica de Valencia: Editorial de la UPV, pp 107.
- Locati, F., Marfil, S., Baldo, E. and Maiza, P., 2010. Na_2O , K_2O , SiO_2 and Al_2O_3 release from potassic and calcic-sodic feldspars into alkaline solutions. Cement and Concrete Research, 40(8): 1189-1196.
- Lope Blanch, J.M., 2004. Cuestiones de folología mexicana. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México.
- López-Corral, A., 2011. Desacatos. (37): 145-162.
- Lucho-Constantino, C.A. *et al.*, 2002. Correlación de metales selectos y variables físico-químicas en suelos y cultivos de la zona I, en el distrito de riego 03, estado de Hidalgo, México. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
- Lucho-Constantino, C.A., Álvarez-Suárez, M., Beltrán-Hernández, R.I., Prieto-García, F. and Poggi-Valardo, H.M., 2004. A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and

- trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater. *Environment International*: 313-323.
- Lucho-Constantino, C.A., Prieto-García, F., Del Razo, L.M., Rodríguez ázquez, R. and Poggi-Varaldo, H.M., 2005. Chemical fractionation of boron and heavy metals in soils irrigated with wastewater in central Mexico. *Agriculture, Ecosystems & Environment*: 57-71.
- Lui Fuqiang, Xia Mingfang, Fei Zhenghao, Chen Jinlong and Aimin, L., 2007. Adsorption selectivity of salicylic acid and 5-sulfosalicylic acid onto hypercrosslinked polymeric adsorbents. *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 1(1): 73-78.
- Lyubchik, S. *et al.*, 2008. Waste Conversion into Activated Carbon for Heavy Metal Removal from Waste Water. In: J. Mota and S. Lyubchik (Editors), *Recent Advances in Adsorption Processes for Environmental Protection and Security*. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Springer Netherlands, pp. 133-146.
- Manahan, S.E., 2007. *Introducción a la Química Ambiental*. Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., pp. 724.
- Maureira, A. and Rivas, B.L., 2009. Metal ions recovery with alginic acid coupled to ultrafiltration membrane. *European Polymer Journal*, 45(2): 573-581.
- Mendoza_Topónimos. Clave del glifo: M_21v-22r_A_20_04.04.16.
(<http://www.tetlacuilolli.org.mx/diccionarioGral.php>)
- Meunier, A., Caner, L., Hubert, F., El Albani, A. and Prêt, D., 2013. The weathering intensity scale (WIS): An alternative approach of the Chemical Index of Alteration (CIA). *American Journal of Science*, 313(2): 113-143.
- Milán-Valdez, M., Yáñez-García, C., Navarro-L, I., Verma, S. and Carrasco-Núñez, G., 1993. Geología y geoquímica de elementos mayores de la caldera de Huichapan. *Hidalgo, México: Geofísica Internacional (México)*, 32(2): 261-276.
- Mills, S.J., Frost, R.L., Klopogge, J.T. and Weier, M.L., 2005. Raman spectroscopy of the mineral rhodonite. *Spectrochimica Acta, Part A*,(62): 171-175.
- Mohsen-Nia, M., Montazeri, P. and Modarress, H., 2007. Removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination*, 217(1-3): 276-281.
- Molina, Fray Alonso de, 2001, *Vocabulario en lengua castellana y mexicana*, Ediciones de Cultura Hispanica, Madrid.
- Monge-Amaya, O., Valenzuela-García, J.L., Acedo-Félix, E., Certucha-Barragán, M.T. and Almendáriz-Tapia, F.J., 2008. Biosorción de cobre en sistema por lote y continuo con bacterias aerobias inmovilizadas en zaolita natural (clinoptilolita). *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 24(3): 107-115.

- Montelongo Casanova, R. *et al.*, 2008. Modelación de la calidad de agua del río Tula, estado de Hidalgo, México. *Dyna*, 75(154): 5-18.
- Mooser, F., Montiel, A. and Zúñiga, Á., 1996. Nuevo mapa geológico de las cuencas de México, Toluca y Puebla: estratigrafía, tectónica regional y aspectos geotérmicos. Comisión Federal de Electricidad.
- Morales-Acevedo, A. and Pérez-Sánchez, G.F., 2003. Caracterización por espectroscopía en el infrarrojo de óxidos de silicio depositados en ambiente de N_2O . *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío.*, 16(2): 16-18.
- Moreno-Villoslada, I. and Rivas, B.L., 2002. Metal ion enrichment of a water-soluble chelating polymer studied by ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 208(1–2): 69-73.
- Murillo, Y.S., Giraldo, L. and Moreno, J.C., 2011. Determination of the 2,4 dinitrofenol adsorption kinetic on boine bone char by uv-vis spectrophotometry. *Rev. Colomb. Quím.*, 40(1): 91-102.
- Mushak, P., 2011. Chapter 3 - Lead in the Human Environment: Production, Uses, Trends, Trace Metals and other Contaminants in the Environment. Elsevier, pp. 41-72.
- Nakamoto, K., 2009. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Application in coordination, organometallic and bioinorganic chemistry. John Wiley and Sons, Canada.
- Nesbitt, H. and Young, G., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885): 715-717.
- Nichols, C.R., 1970. The geology and geochemistry of the Pathe geothermal zone, Hidalgo, Mexico, Oklahoma, The University of Oklahoma, 177 pp.
- NOM-001-SEMARNAT-1996., Establece los límites máximo permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- NOM-021-SEMARNAT-2000, Establece las especificaciones de fertilidad, sanidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.
- NOM-026-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al plomo (Pb). Valor normado para la concentración de plomo (Pb) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población.
- Numa P, P. and Sánchez, M.M. (Editors), 2009. Cambio climático en el estado de Hidalgo: clasificación y tendencias climáticas. Universidad Autónoma del estado de Hidalgo, Pachuca, Hidalgo.
- Núñez, S. J. 2000. Fundamentos de Edafología. 3 reimp. de la 2 ed. San José, Costa Rica: EUNED, pp188.
- Núñez, S. J. 2006. Manual de laboratorio de Edafología. 1^{er} reimp. San Jose, Costa Rica: EUNED, pp 160.
- Oelkers, E.H. and Schott, J., 1995. Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(24): 5039-5053.

- Ojodeagua-Arredondo, J.L. *et al.*, 2008. Eficiencia de suelo y tezontle en sistemas de producción de tomate en invernadero. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 31(004): 367-374.
- Ortíz-Polo, A. *et al.*, 2007. New Organic-inorganic Materials for Water Contaminants Remediation. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1007: 1-8.
- Ortíz-Polo, A., Otazo-Sánchez, E.M., Prieto-García, F., Gordillo-Martínez, A. and Acevedo-Sandoval, O., 2010. Estudio de tres minerales del estado de Hidalgo para el tratamiento de aguas contaminadas con metales, Tesis doctoral. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo., pp. 1-111.
- Ostrooumov, M., 2007. A Raman, infrared and XRD analysis of the instability in volcanic opals from Mexico. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68(4): 1070-1076.
- Ostrooumov, M., 2009. A Raman, IR and XRD analysis of the deterioration on historical monuments: Case study from Mexico. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73(3): 498-504.
- Otazo-Sánchez, E.M. *et al.* (Editors), 2011. *Anvances en Impacto, Tecnología y Toxicología Ambiental*, Pachuca, Hidalgo, México, 157 pp.
- Pamela, A.M., Jean Brown, M. and Falk, H., 2008. Global approach to reducing lead exposure and poisoning. *Mutation Research*, 410: 167
- Park, S.-J. and Kim, Y.-M., 2004. Influence of anodic treatment on heavy metal ion removal by activated carbon fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278(2): 276-281.
- Peccerillo, A. and Taylor, S., 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. *Contributions to mineralogy and petrology*, 58(1): 63-81.
- Perraki, T. and Orfanoudaki, A., 2004. Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*, 25(1): 9-16.
- Pineda-Pineda, J. *et al.*, 2008. Efluentes y sustratos en el desarrollo de nochebuena. *Revista Chapingo Serie Horticultura*, 14(2): 131-137.
- Poma, P.A., 2008. Intoxicación por plomo en humanos. *Redalyc*, 69(2): 120-126.
- Porta, J., López Acevedo, M. and M., P.R., 2008. *Introducción a la Edafología: uso y protección del suelo*. Mundi-Prensa, Madrid.
- Price, J.R. and Velbel, M.A., 2003. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chemical Geology*, 202(3-4): 397-416.
- Prieto-García, F., Aranzábal-Paredes, F., Zúñiga-Estrada, A., Viso-Gurovich, F. and Gordillo-Martínez, A., 2008. Bioacumulación de metales pesados en la población escolar de Mixquiahuala, Valle del Mezquital, México. *Ingeniería y Ambiental*, 99: 70-75.

- Prieto-García, F., Lucho-Constantino, C.A., Poggi-Valardo, H., Alvarez-Suárez, M. and Barrado-Esteban, E., 2007. Caracterización fisicoquímica y extracción secuencial de metales y elementos traza en suelos de la región Actopan-Ixmiquilpan del distrito de riego 03, Valle del Mezquital, Hidalgo. *Ciencia Ergo Sum*, 14(01): 69-80.
- Qiu, H. *et al.*, 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 10(5): 716-724.
- Quintelas, C. *et al.*, 2009. Removal of Cd(II), Cr(VI), Fe(III) and Ni(II) from aqueous solutions by an *E. coli* biofilm supported on kaolin. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3): 319-324.
- Rivas, B.L., Maureira, A.E. and Mondaca, M.A., 2008. Aminodiacetic water-soluble polymer-metal ion interactions. *European Polymer Journal*, 44(7): 2330-2338.
- Rivas, B.L., Moreno-Villoslada, I., Elvira, C. and Román, J.S., 2001. Analysis of the interactions of biologically active poly(methacrylic-aminosalicylic acid) supports with Ca²⁺ and Zn²⁺ by ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 192(1-2): 187-191.
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M.A. and Moreno-Castilla, C., 2003. Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, 41(2): 323-330.
- Robin, C., 1982. Relations volcanologie-magmatologie-géodynamique: application au passage entre volcanismes alcalin et andésitique dans le Sud mexicain (axe trans-mexicain et province alcaline orientale), *Annales scientifiques de l'Université de Clermont-Ferrand II, Geologie. Mineralogie*.
- Rodriguez, A.A.R. and Castillo, H., 2001. Ingeniería de suelos en las vías terrestres: carreteras, ferrocarriles y aeropistas. Editorial Limusa S.A. De C.V.
- Ruxton, B.P., 1968. Measures of the degree of chemical weathering of rocks. *The Journal of geology*: 518-527.
- Saavedra, V.A. and Ramis, R.O., 1984. Volcanología. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Sadiq, R., Al-Zahrani, M.A., Sheikh, A.K., Husain, T. and Farooq, S., 2004. Performance evaluation of slow sand filters using fuzzy rule-based modelling. *Environmental Modelling & Software*, 19(5): 507-515.
- Segerstrom, K., 1961. Geología del suroeste del Estado de Hidalgo y del noroeste del Estado de México: Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros. 13(3-4): 147-168.
- Seifi, L. *et al.*, 2011. Adsorption of Petroleum Monoaromatics from Aqueous Solutions Using Granulated Surface Modified Natural Nanozeolites: Systematic Study of Equilibrium Isotherms. *Water, Air, & Soil Pollution*, 217(1-4): 611-625.
- Selevan Sg, Rice DC, KA, H. and cols., 2003. Blood lead concentration and delayed puberty in girls. *N Engl J Med*, 348: 1527-1536.

- Shan Ho, Y. and E. Ofomaja, A., 2006. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials*: 137 -142.
- Shan Ho, Y., 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*: 1 -7
- Sharma, S.K., Simons, B. and Yoder JR., H.S., 1983. Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene and gehlenite in crystalline and glassy states. *American Mineralogist*, 68: 1113-1125.
- Silva-Mora, L. and Córdoba-Méendez, D.A., 1996. Vulcanismo explosivo al norte y oeste de la ciudad de Tula, Estado de Hidalgo, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.*, 13: 52-64.
- Silva-Mora, L., 1989. Esquema magmático de la Sierra Madre Oriental en la región de Zimapán-Jacala-El Realito, estados de Hidalgo y San Luis Potosí. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología: 74-77.
- Silva-Mora, L., 1997. Geología volcánica y carácter químico preliminar de las rocas de la región Tula-Polotitlán, estado de Hidalgo, México y Querétaro, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.*, 14(1): 50-77.
- Simons, F.S. and Mapes Vázquez, E., 1956. Geology and ore deposits of the Zimapán mining district, State of Hidalgo, Mexico. *Geological Survey Professional Paper*, 284: 128.
- Smith, J.M., 1986. Ingeniería de la Cinética Química. Continental S.A. de C.V., México D.F.
- Soriano, S. M.D. & Pons, M. V. 2001. *Prácticas de Edafología y climatología*. Valencia: Editorial de la UPV, pp 272.
- Tatlier, M. and Erdem-Şenatalar, A., 2000. Effects of metal mass on the performance of adsorption heat pumps utilizing zeolite 4A coatings synthesized on heat exchanger tubes. *International Journal of Refrigeration*, 23(4): 260-268.
- Triebold, S., Kronz, A. and Wörner, G., 2006. Anorthite-calibrated backscattered electron profiles, trace elements, and growth textures in feldspars from the Teide-Pico Viejo volcanic complex (Tenerife). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 154(1-2): 117-130.
- Trivunac, K. and Stevanovic, S., 2006. Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration. *Chemosphere*, 64(3): 486-491.
- Tsunekawa, M., Ito, M., Sasaki, Y., Sakai, T. and Hiroyoshi, N., 2011. Removal of lead compounds from polyvinylchloride in electric wires and cables using cation-exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, 191: 388-392.
- Valdés-Perezgasga, F., América-Albert, L., Blanco, J.L., Rocha-Manila, R. and Huerta-Rivadeneira, R., 2001. *Ecología. Autoridades negligentes+empresarios irresponsables = contaminación química*. 1-50.

- Vargas-Tapia, P. *et al.*, 2008. Efecto del tamaño de partícula sobre algunas propiedades físicas del tezontle de Guanajuato, México. *Agricultura Técnica en México*, 34(3): 323-331.
- Vela-Correa, G. and Flores-Román, D., 2004. Génesis de suelos del Parque Nacional "El Tepeyac". *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*, 22(4): 389-399
- Velde, B., Syono, Y., Kikuchi, M. and Boyer, H., 1989. Raman Microprobe Study of Synthetic Diaplectic Plagioclase Feldspars. *Phys Chem Minerals*(16): 436-441.
- Vera, J.A., 2004. Geología de España. IGME
- Villalobos-Jáuregui, A., Valdés-Perezgasga, F., García-Vargas, G.G. and Alonso-Chamarro, J., 2006. Predicción del riesgo a la salud infantil en una zana combinada por plomo. *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica*, XXVII(1): 8-15.
- Yasser Hannachi, Nicola Affanacivich Shapovalov and Hannachi, A., 2010. Adsorption of Niquel from aqueous solution by use of low-cost adsorbents. *Korean J. Chem. Eng*, 27(1): 152-158.
- Yue, Z., Bender, S.E., Wang, J. and Economy, J., 2009. Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1): 74-78.
- Zhu, H., Jia, Y., Wu, X. and Wang, H., 2009. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3): 1591-1596.

ANEXOS

Tabla 1.1. Elementos extraídos del tezontle mediante digestión con HNO₃. Valores de concentración (mg·L⁻¹, ICP) y masa calculada (g) de los elementos presentes en la disolución para cada granulometría. Residuos y porcentajes

	> 2000 µm		1425 µm		725 µm		512.5 µm		<425 µm	
Muestra (g)	0.2004		0.1984		0.1973		0.1976		0.1965	
	mg·L ⁻¹	g								
Si	2.544	0.000127	2.784	0.000054	1.512	0.000076	1.072	0.000054	0.908	0.000045
Al	5.601	0.000280	6.132	0.000307	6.449	0.000322	8.451	0.000423	14.727	0.000736
Fe	2.859	0.000143	2.606	0.00013	2.107	0.000105	5.885	0.000294	10.317	0.000516
Ca	19.210	0.000957	17.590	0.00088	19.490	0.000975	22.543	0.001127	28.690	0.001435
Mg	13.943	0.000697	12.273	0.000614	23.130	0.001157	14.216	0.000711	17.440	0.000872
Na	2.572	0.000129	2.692	0.000135	2.790	0.00014	3.160	0.000158	4.311	0.000216
Ti	3.918	0.000196	5.213	0.000261	13.256	0.000663	7.928	0.000396	12.114	0.000606
K	1.641	0.000082	1.593	0.000080	1.637	0.000082	1.675	0.000084	2.168	0.000108
Residuo	0.1684		0.1636		0.1591		0.1586		0.1495	
Porcentaje	85.56%		81.20%		81.02%		76.41%		77.63%	

Tabla 1.2. Datos utilizados para el cálculo de la fórmula empírica del tezontle, basados en 100 g de muestra.

Compuesto	M (g·mol ⁻¹)	m (g)*	X	m.a. (Da)	f.g.	mx (g)	nx	SUBINDICES**
SiO₂	60.084	49.697	Si	28.086	0.467445576	23.2306428	0.827125358	16.54250716
Al₂O₃	101.96	17.543	Al	26.9815	0.529256571	9.284748029	0.344115339	6.882306787
Fe₂O₃	159.691	10.39	Fe	55.847	0.69943829	7.267163835	0.130126306	2.602526129
CaO	56.079	8.21	Ca	40.08	0.71470604	5.867736586	0.146400613	2.928012268
MnO	70.937	0.171	Mn	54.938	0.774461846	0.132432976	0.00241059	0.048211794
MgO	40.304	4.832	Mg	24.305	0.603041882	2.913898372	0.119888845	2.397776896
Na₂O	61.997	3.685	Na	22.999	0.741939126	2.73404568	0.11887672	2.377534397
TiO₂	79.898	2.11	Ti	47.9	0.599514381	1.264975344	0.026408671	0.528173421
K₂O	94.203	0.848	K	39.102	0.830164644	0.703979618	0.018003673	0.360073458
P₂O₅	141.941	0.574	P	30.973	0.436420766	0.25050552	0.008087867	0.16175735
			O	15.999		53.65012876		

M: masa molecular; **m:** masa en gramos; *****: datos experimentales del % de óxidos mediante FRX; **X:** elemento; **m.a:** masa atómica; **f.g:** factor gravimétrico del elemento en el óxido; **mx:** masa del elemento; **nx:** moles del elemento y ****:** múltiplo de 20.

Tabla 1.3. Subíndices basados en 100 g de muestra para la fórmula empírica del tezontle rojo.

Elemento	Subíndice ICP (Digestión)	Subíndice (FRX)	Diferencia.	
			Oxido formando parte de la estructura de la red	Diferencia. Sales ocluídas
K	0.02806918	0.36		0.33193082
Na	0.09544423	2.38		2.28455577
Mg	0.36460764	2.40	2.03539236	
Ca	0.36385562	2.93	2.56614438	
Al	0.27721494	6.88	6.60278506	
Fe	0.09389766	2.60	2.50610234	
Ti	0.1285707	0.53	0.4014293	
Si	0.01628274	16.54	16.5237173*	

*No es significativo.