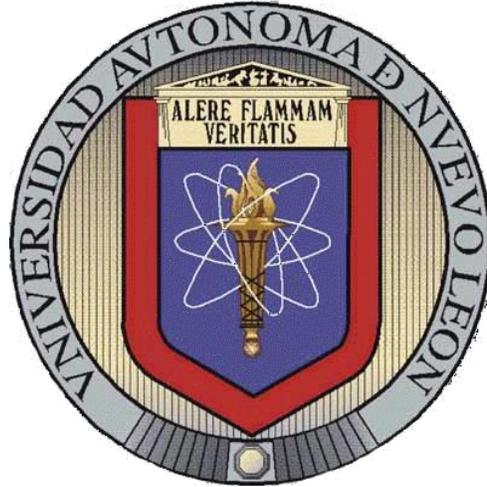


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA



**“EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE MINERALES
ARCILLOSOS DE LITOLÓGÍAS DEL NORESTE DE MÉXICO PARA LA
ELIMINACIÓN DE IONES METÁLICOS”**

TESIS

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE

MAESTRO EN CIENCIAS GEOLÓGICAS

PRESENTA

RAYMUNDO CHÁVEZ GARCÍA

LINARES, NUEVO LEÓN

ENERO DEL 2022



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA



LA TESIS

**“EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE
MINERALES ARCILLOSOS DE LITOLOGÍAS DEL NORESTE DE
MÉXICO PARA LA ELIMINACIÓN DE IONES METÁLICOS”**

ELABORADA POR

ING. RAYMUNDO CHÁVEZ GARCÍA

HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE

MAESTRO EN CIENCIAS GEOLÓGICAS

Vo. Bo.

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ VALENTE FLORES CANO

LINARES, NUEVO LEÓN

ENERO DEL 2022



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS DE LA TIERRA



LA TESIS

**“EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE MINERALES
ARCILLOSOS DE LITOLOGÍAS DEL NORESTE DE MÉXICO PARA LA
ELIMINACIÓN DE IONES METÁLICOS”**

ELABORADA POR

ING. RAYMUNDO CHÁVEZ GARCÍA

HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE

MAESTRO EN CIENCIAS GEOLÓGICAS

Vo. Bo.

COMITÉ DE DIRECCIÓN DE TESIS

DR. JOSÉ VALENTE FLORES CANO

Director de Tesis

DR. FERNANDO VELASCO TAPIA

Co-Director

LINARES, NUEVO LEÓN

DR. JUAN ALONSO RAMÍREZ FERNÁNDEZ

Co-Director

ENERO DEL 2022

DEDICATORIA

A mis padres María y Arturo, a mis hermanos Arturo, Brenda y Alberto, a mi novia Cecilia por apoyarme en todo momento, por todo su amor, por estar conmigo siempre y por ser el regalo más grande que Dios me ha mandado.

Por ustedes es que hoy estoy aquí, mis triunfos son completamente suyos.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a **Dios** por haberme permitido vivir hasta este día, haberme guiado a lo largo de mi vida, por ser mi apoyo, mi luz y mi camino. Por haberme dado la fortaleza para seguir adelante en aquellos momentos de debilidad, a la Santísima **Virgen María** por ser mi intercesora ante nuestro Dios.

A mis padres **María Auxiliadora** y **Arturo** que me han apoyado y alentado en cada paso que doy, por amarme sin límites y por hacer hasta lo imposible por mí. **Mamá**, gracias por siempre interceder ante mí para apoyarme y aconsejarme en mis momentos más difíciles. **Papá**, gracias por siempre ser mi Cap. Piloto Aviador y guiarme por el camino del trabajo, además, de darme todo su ejemplo y apoyo ante las adversidades.

A la **Facultad de Ciencias de la Tierra** por permitirme ingresar a su programa de Maestría en Ciencias Geológicas y al **M.C. Federico Viera Decida** por el apoyo en los laboratorios de Geopreparación y Geoquímica.

Al **Dr. José Valente Flores Cano** por toda su ayuda, por guiarme en mi formación académica, por todo el tiempo que le dedicó a mí trabajo, por su buena charla, consejos, paciencia, confianza y amistad.

A los **Dres. Fernando Velasco Tapia** y **Juan Alonso Ramírez Fernández** por formar parte de mi comité de tesis, como también al **Ing. Reyes González Olvera** por todo el apoyo académico, por el tiempo que le dedicaron a mí investigación, por sus observaciones y comentarios objetivos, que sin duda alguna enriquecieron este trabajo.

Al **Arq. Raúl Cepeda Badillo** por el apoyo incondicional que me brindó en mi trayecto académico en la UANL.

A la **Facultad de Ciencias Químicas, UASLP**, y a la **Dra. Erika Padilla Ortega** y su esposo el **Dr. Raúl Ocampo Pérez** por la ayuda brindada en el trabajo experimental realizado en el Laboratorio de Materiales.

A mi novia **Cecilia** por todo su apoyo y ayuda incondicional, por preocuparse y estar al pendiente tanto de mí, como de mis estudios, por todos los consejos, regaños y comentarios siempre hechos con cariño.

A todos los miembros de mi familia; abuelos, tíos, primos, mi cuñada y mi cuñado por preocuparse por mí y mis estudios, por el apoyo y sobre todo por el amor.

A mis compañeros y amigos de taller; **Fidel Moya** y **Felipe Mireles** por siempre darme ánimos para lograr cumplir las metas que me propongo en el ámbito laboral y profesional.

A mis mejores amigos, **Jesús, Andrés, Iván, Orlando, Alexia, Karely** y **Salma**, como también mi compadre **Reynaldo** y mi comadre **Fernanda** por sus buenos deseos, por todos los momentos vividos, por todo el cariño y amor que me tienen.

A mis compañeros de generación y colegas; **Armando, Eli, M.C. José, Dr. Jorge, Dr. Luis, M.C. Ana, M.C. Victor, M.C. Cecilia** por su apoyo durante las clases, consejos, comentarios, observaciones y sobre todo por los buenos momentos y risas.

A mis amigos de S.L.P.; **M.C. Elías, M.C. Eyden, M.C. Mariana, M.C. Erick, M.C. Carlos, M.C. José Arturo, M.C. José** y **M.C. Elizabeth** por siempre estar al pendiente de mi trabajo, por los ánimos, pláticas y muy buenos momentos compartidos.

ÍNDICE

Índice de Tablas	i
Índice de Figuras	ii
Resumen	iii
Abstract	v
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Antecedentes	4
2.1 Fuentes naturales de Cadmio (Cd(II))	4
2.2 Propiedades de cadmio	4
2.3 Usos y aplicaciones industriales del cadmio	6
2.4 Fuentes de contaminación de metales pesados	6
2.5 Toxicología del cadmio	7
2.6 Límites máximos permisibles de cadmio en agua.	7
2.7 Métodos para la eliminación de metales pesados en agua.	10
2.7.1. Precipitación química.	11
2.7.2. Intercambio catiónico.	11
2.7.3. Separación por membranas.	12
2.7.4. Biosorción.	12
2.8. Adsorción.	13
2.8.1. Factores que afectan la adsorción.	14
2.8.1.1. Temperatura y pH de la solución.	14
2.8.1.2. Naturaleza del soluto y del solvente.	14
2.8.1.3. Área específica y estructura de los poros.	15
2.8.1.4. Sitios Activos.	15

2.9. Modelos de las isotermas de adsorción.	15
2.9.1. Modelo de Langmuir.	15
2.9.2. Modelo de Freundlich.	16
2.10. Arcillas.	17
2.11. Adsorción de metales pesados sobre minerales arcillosos (Illita, montmorillonita)	20
2.12. Aspectos geológicos de la Sierra Madre Oriental	23
2.12.1. Formación El Alamar, Triásico	25
Capítulo 3. Justificación y objetivos	26
3.1. Justificación	26
3.2. Objetivo general	27
3.2.1. Objetivos específicos	27
Capítulo 4. Aparatos y sustancias	28
4.1. Arcillas.	28
4.2. Reactivos.	28
4.3. Soluciones patrón y reactivos.	28
4.4. Instrumentos y equipo analítico.	29
4.5. Adsorbedor experimental de lote para medir la isoterma de adsorción.	30
Capítulo 5. Metodología experimental	32
5.1. Pretratamiento de las muestras de arcillas.	32
5.2. Fisisorción de nitrógeno.	32
5.3. Difracción de rayos X.	34
5.4. Potencial Z.	35
5.5. Capacidad de intercambio catiónico.	35
5.6. Método para obtener los datos experimentales de la cinética de adsorción	36
5.7. Método para determinar la concentración de Cd(II) en solución acuosa.	37
5.8. Método para obtener los datos experimentales del equilibrio de adsorción.	38
5.9. Determinación de la cantidad de protones liberados durante la adsorción de Cd(II).	40

Capítulo 6. Datos experimentales, cálculos y representación gráfica de resultados.	42
6.1. Cálculo de la concentración de Cd(II) en solución acuosa.	42
6.2. Datos experimentales del equilibrio de adsorción sobre MNM-253.	43
6.3. Cálculo de la masa del metal pesado sobre una muestra.	44
6.4. Correlación de los datos experimentales de las isothermas de adsorción.	48
6.5. Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas.	49
Capítulo 7. Discusión	51
7.1. Propiedades de textura de las muestras.	51
7.2. Difracción de rayos X.	55
7.3. Carga superficial.	62
7.4. Capacidad de intercambio catiónico (CIC).	63
7.5. Isothermas de adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre MNM-253.	65
7.6. Evaluación de la cinética de adsorción en diferentes tipos de muestras.	66
7.7. Efecto del pH en la isoterma de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253.	68
7.8. Efecto de la temperatura en la isoterma de adsorción en solución acuosa sobre MNM-253.	69
7.9. Mecanismo de adsorción de las arcillas.	71
Capítulo 8. Conclusiones	73
Referencias bibliográficas	76
Apéndices	82
Apéndice A. Datos experimentales de la cinética y equilibrio de adsorción de metales pesados.	82
Apéndice B. Datos de las curvas de calibración para la determinación de metales pesados en solución acuosa.	87

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 2.1. Límites máximos permisibles de Cd(II) (NOM-001-ECOL-1996).	9
Tabla 2.2. Límites permisibles de metales en el agua para uso y consumo humano.	10
Tabla 2.3. Límites máximos de metales pesados en el agua y el hielo para consumo humano.	10
Tabla 2.4. Clasificación de los filosilicatos de acuerdo a su estructura.	20
Tabla 4.1. Información técnica de los reactivos y soluciones valoradas.	28
Tabla 4.2. Características de los instrumentos y equipo analítico.	29
Tabla 5.1. Condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica para el análisis de metales pesados en solución acuosa.	38
Tabla 6.1. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253, a pH=7 y T=25°C.	45
Tabla 6.2. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre MNM-253 a diferentes condiciones de pH y T=25°C.	46
Tabla 6.3. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre MNM-253 a pH=7 y diferentes temperaturas.	47
Tabla 6.4. Datos experimentales de la capacidad de intercambio catiónico. Volumen de la muestra V=0.15L.	50
Tabla 7.1. Propiedades de textura de las muestras.	51
Tabla 7.2. Distancia interlaminar de MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1.61	
Tabla 7.3. Capacidad de intercambio catiónico de las muestras bajo estudio.	64
Tabla 7.4. Valores de los parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd(II).	66
Tabla 7.5. Cantidad de protones intercambiados durante la adsorción de Cd(II) en las muestras.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1. Diagrama de especiación del Cd(II) en solución acuosa. Concentración total de Cd(II) de 300 mg/L.	5
Figura 2.2. Estructura laminar de arcilla con arreglo tipo TOT.	18
Figura 2.3. Distribución de la provincia fisiográfica de la Sierra Madre Oriental.	23
Figura 2.4. Columna estratigráfica generalizada de la Sierra Madre Oriental para la región de Galeana, N.L.	24
Figura 4.1. Representación esquemática del adsorbedor de lote de 50 mL.	31
Figura 6.1. Curva de calibración para la determinación de Cd(II) en solución acuosa. Intervalo de concentración de 0.1 a 1 mg/L.	42
Figura 7.1. Isotermas de adsorción de N_2 en muestras MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1. El volumen adsorbido se expresa en condiciones estándar de temperatura y presión (STP).	53
Figura 7.2. Difractograma de la muestra MNM-253.	57
Figura 7.3. Difractograma muestra MNM-254.	58
Figura 7.4. Difractograma muestra MNM-255.	59
Figura 7.5. Difractograma muestra RA-1.	60
Figura 7.6. Difractograma muestra RV-1.	61
Figura 7.7. Distribución de carga superficial de las muestras MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1.	63
Figura 7.8. Cinética de adsorción en diferentes tipos de muestras.	67
Figura 7.9. Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a diferentes condiciones de pH y $T = 25^\circ\text{C}$. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.	69
Figura 7.10. Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a pH=7 y diferentes temperaturas. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.	71

RESUMEN

En este estudio se estudiaron cinco muestras de material arcilloso (MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1) procedentes de un afloramiento de la Formación El Alamar ubicado en Galeana, Nuevo León, y proporcionados por la empresa de Minerales No Metálicos, para evaluar su capacidad para adsorber Cd(II) en solución acuosa. Las cinco muestras se caracterizaron por diversas técnicas analíticas como difracción de rayos X, fisisorción de N_2 y potencial Z para determinar las propiedades de textura, fases minerales y carga superficial, respectivamente.

Los resultados de DRX mostraron los picos característicos de cada una de las fases principales de las cinco muestras. Para la muestra MNM-253 se tuvieron porcentajes altos en cristobalita y montmorillonita de un 43% y un 40% respectivamente. En la muestra MNM-254 se encuentra formada predominantemente por cuarzo e illita con un 52% y 25% respectivamente. En la muestra MNM-255 se presentaron las especies de cuarzo, montmorillonita e illita con un 30%, 23% y 15% respectivamente. Para la muestra RA-1 se compone de clinoptilolita con un 75% y 25% de material amorfo. En la muestra RV-1 se encuentra formada principalmente por cuarzo, aluminoceladonita y la presencia de bernalita con un 45%, 40% y un 15% respectivamente.

Las áreas específicas de las arcillas variaron entre 5.83 y 23.48 m^2/g , siendo las muestras MNM-255 y MNM-253 con los valores de menor y mayor área específica, respectivamente. Además, se encontró que las arcillas tienen una estructura de poro que se caracterizan por poseer forma de poro tipo rendija, tamaño de poro tipo meso y garganta de poro tipo medio. Las arcillas presentaron una capacidad de intercambio catiónico (CIC) entre 59.23 y 275.44 meq/100 g de arcilla con el orden decreciente siguiente: MNM-253 > MNM-254 > RA-1 > MNM-255 > RV-1. Los resultados de distribución de carga superficial de las arcillas MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1 revelaron que es negativa en el intervalo de pH de 2 a 9, esto indicó que las arcillas están cargadas negativamente debido a las sustituciones isomórficas del Al^{3+} por el Si^{4+} en las láminas tetraédricas y del Mg^{2+} por Al^{3+} en las láminas octaédricas que forman las arcillas.

El tiempo de equilibrio y la capacidad de las muestras para adsorber Cd(II) se evaluaron mediante la cinética de adsorción y se encontró un tiempo de equilibrio de 24 hrs con una

capacidad de adsorción decreciente de la siguiente manera: MNM-253 > MNM-254 > RV-1 > RA-1 > MNM-255. Este comportamiento se atribuyó a diferentes factores como la CIC, a la disponibilidad de los sitios catiónico y propiedades estructurales de las arcillas.

Los datos del equilibrio de adsorción de Cd(II) se ajustaron a los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich, siendo el modelo de Langmuir el mejor ajuste ya que presentó menores porcentajes de desviación (3.86-8.03%).

Con base a los resultados de cinética de adsorción sobre las diferentes arcillas se evaluó el efecto de pH (pH = 4, 5 y 7) en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre la arcilla MNM-253 a 25°C y tiempo de equilibrio de 24 hrs. Se encontró que a medida que se incrementó el pH de la solución se incrementó la masa de metal adsorbido, encontrándose una máxima masa de metal adsorbido de 15.96 mg/g para un pH de 7 y 25°C. Este comportamiento se atribuyó a que a medida que se incrementó el pH de la solución existe una mayor atracción electrostática entre la superficie negativa de la arcilla y el catión de Cd(II).

El análisis del efecto de temperatura se evaluó obteniendo datos de equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a las temperaturas de 15, 25 y 45°C y a pH de 7. Se encontró que la arcilla MNM-253 tiene un punto máximo de capacidad de adsorción a T=25 °C y pH=7. Este comportamiento inusual puede ser atribuido a un doble efecto de temperatura sobre la capacidad de adsorción.

La evaluación del mecanismo de adsorción se determinó cuantificando la cantidad de iones H^+ intercambiados desde la superficie de la arcilla hacia el seno de la solución durante la adsorción de Cd^{2+} en MNM-253, MNM-254 y MNM-255 el pH de la solución disminuyó. Se encontró que la cantidad de H^+ intercambiada en la estructura de la arcilla a la solución no es importante para la adsorción de Cd(II), lo cual indicó que el principal mecanismo de adsorción de las arcillas es el intercambio catiónico entre los iones intercambiables (Na^+) presentes en la región interlamina de la arcilla y el Cd(II) presente en la solución acuosa.

ABSTRACT

In this study, five samples of clay material were studied (MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 and RV-1) from an outcrop of the El Alamar Formation located in Galeana, Nuevo León, and provided by the Minerales No Metalicos company, to evaluate its ability to adsorb Cd(II) in aqueous solution. The five samples were characterized by various analytical techniques such as X-ray diffraction, physisorption of N_2 and Z potential to determine the properties of texture, mineral phases and surface charge, respectively.

The XRD results showed the characteristic peaks of each of the main phases of the five samples. For the MNM-253 sample, there were high percentages in cristobalite and montmorillonite of 43% and 40% respectively. In the MNM-254 sample, it is predominantly made up of quartz and illite with 52% and 25% respectively. In the MNM-255 sample, the species of quartz, montmorillonite and illite were present with 30%, 23% and 15% respectively. For the RA-1 sample, it is composed of clinoptilolite with 75% and 25% for amorphous material. In RV-1 sample, it is mainly made up of quartz, aluminoceladonite and the presence of bernalite with 45%, 40% and 15% respectively.

The specific areas of the samples varied between 5.83 and 23.48 m^2/g , being the samples MNM-255 and MNM-253 with the lowest and highest specific area values, respectively. In addition, it was found that the samples have a pore structure characterized by having a slit-type pore shape, a meso-type pore size and a medium-type pore throat. The calys presented a cation exchange capacity (CEC) between 59.23 and 275.44 meq/100 g of clay with the following decreasing order: MNM-253 > MNM-254 > RA-1 > MNM-255 > RV-1. The results of surface charge distribution of the samples MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 and RV-1 revealed that it is negative in the pH range from 2 to 9, this indicated that the clays are charged negatively due to isomorphic substitutions of the Al^{3+} for Si^{4+} in the tetrahedral sheets and the Mg^{2+} for Al^{3+} in the octahedral sheets that form the clays.

The equilibrium time and the capacity of the samples to adsorb Cd (II) were evaluated by adsorption kinetics and an equilibrium time of 24 hrs was found with a decreasing adsorption capacity as follows: MNM-253 > MNM-254 > RV-1 > RA-1 > MNM-255.

This behavior is attributed to different factors such as the CIC, to the availability of the cationic sites and structural properties of the clays.

The Cd (II) adsorption equilibrium data were adjusted to the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models, the Langmuir model being the best fit since it presented lower percentages of deviation (3.86-8.03%).

Based on the adsorption kinetics results on the different clays, the effect of pH (pH = 4, 5 and 7) on the adsorption capacity of Cd (II) on the MNM-253 sample at 25° C and time was evaluated with a equilibrium time of 24 hrs. It was found that as the pH of the solution increased, the adsorbed metal mass increased, finding a maximum adsorbed metal mass of 15.96 mg/g for a pH of 7 and 25 ° C. This behavior was attributed to the fact that as the pH of the solution increased, there was a greater electrostatic attraction between the negative surface of the clay and the Cd (II) cation.

The analysis of the temperature effect was evaluated obtaining data on the adsorption equilibrium of Cd (II) on MNM-253 at temperatures of 15, 25 and 45 ° C and at a pH of 7. It was found that the sample MNM-253 has a point maximum adsorption capacity at T = 25 ° C and pH = 7. This unusual behavior can be attributed to a double effect of temperature on the adsorption capacity.

The evaluation of the adsorption mechanism was determined by quantifying the amount of ions H^+ exchanged from the surface of the clay into the solution during the adsorption of Cd^{2+} in MNM-253, MNM-254 and MNM-255 the pH of the solution decreased. It was found that the amount of H^+ exchanged in the structure of the clay to the solution is not important for the adsorption of Cd (II), which indicated that the main mechanism of adsorption of the clays is the cation exchange between the exchangeable ions (Na^+) present in the interlaminar region of the clay and the Cd (II) present in the aqueous solution.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es un fenómeno ambiental que se ha agravado con el desarrollo industrial, especialmente en las últimas décadas. Las fuentes de contaminación pueden ser muy diversas; sin embargo, las más importantes son las descargas y emisiones industriales. Los efluentes de los procesos industriales contienen desechos contaminantes orgánicos e inorgánicos que son, en su mayoría, generados como subproductos o residuos; estos efluentes son vertidos en los cauces naturales de ríos y lagos, provocando daños a los organismos vivos del medio acuático y representando un serio peligro para la salud del hombre y de los animales. Sustancias como los compuestos aromáticos, pesticidas, materiales radiactivos y metales pesados, representan un serio riesgo para la vida de los seres humanos y afectan directamente a los ciclos biológicos e hidrológicos.

Las fuentes de contaminación del agua se clasifican en naturales y antropogénicas. Las primeras se derivan de procesos propios de la naturaleza tales como las erupciones volcánicas, huracanes, ciclones y tornados, mientras que la contaminación de origen antropogénico es causada por actividades del hombre como la agricultura, ganadería y actividades mineras, entre otras.

Metales pesados (Duffus, 2002), tal como el *Pb* ($\delta = 11.34 \text{ g/cm}^3$), *Cd* ($\delta = 8.65 \text{ g/cm}^3$), y *Ag* ($\delta = 10.49 \text{ g/cm}^3$), son contaminantes tóxicos del agua superficial y subterránea, aún en concentraciones por debajo de 10 ppm (NOM-001-ECOL-1996). Por otro lado, algunos metales como el Zinc, Cromo y Cobre son esenciales para la salud humana, pero son dañinos cuando se encuentran a concentraciones por encima de los límites máximos permisibles, p. ej. 0.003 mg/L para Cd(II) (PROY-NOM-127-SSA1-1994). En sistemas acuosos, una de las principales fuentes de contaminación de metales pesados, son las descargas de aguas residuales provenientes de actividades mineras y metalúrgicas. Por lo anterior es necesario estudiar y desarrollar nuevas alternativas para la eliminación de metales pesados tóxicos presentes en el agua y así reducir el riesgo de enfermedades e impacto ambiental.

Los metales pesados presentes en aguas residuales se pueden eliminar por diversos métodos; entre éstos sobresalen intercambio iónico, ósmosis inversa y precipitación química. Estos procesos presentan en general la desventaja de que tienen altos costos y requieren de un gran control de las condiciones de operación. La adsorción es otro método utilizado para la

remoción de metales pesados y ha demostrado tener una alta eficacia y rentabilidad para la remoción de compuestos tóxicos presentes en aguas potables y residuales municipales e industriales, p. ej., caso estudio Morelia, Michoacán (Bautista, 2017).

La adsorción se clasifica en física o química, dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. La física se considera un fenómeno reversible, que resulta de las fuerzas intermoleculares de atracción débiles tipo Van der Waals entre los complejos de la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato.

Las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico en la superficie y se pueden mover libremente en la interfase. Esta adsorción ocurre a bajas temperaturas y se caracteriza por ser exotérmica.

La adsorción química es provocada por una interacción química entre los complejos superficiales específicos del adsorbente y las moléculas del adsorbato, esta destaca porque ocurre a altas temperaturas ($>200^{\circ}\text{C}$) y una elevada energía de activación (10-100 Kcal/g-mol), involucra enlaces químicos y por lo general, es irreversible; el calor de adsorción es alto y muy similar al calor de una reacción química.

Dentro de los adsorbentes más usados se encuentran el carbón activado, zeolitas, sílica gel y alúmina activada. Actualmente algunos minerales arcillosos ofrecen ventajas para ser utilizadas como adsorbentes gracias a su gran capacidad de intercambio catiónico, disponibilidad y bajo costo. Además, las arcillas presentan una mayor densidad de carga negativa con respecto a otros materiales, lo que le permite intercambiar cationes presentes en solución acuosa tales como los metales pesados (Leyva-Ramos, 2007).

Las arcillas son un grupo de minerales, que en su mayoría son filosilicatos, cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura. La estructura de las arcillas se caracteriza en el apilamiento de hojas tetraédricas (T) y octaédricas (O).

Las hojas tetraédricas se componen uniendo los grupos tetraédricos $(\text{SiO}_4)^{4-}$, los cuales comparten tres de sus cuatro oxígenos con otros. Los grupos octaédricos tienen O^{2-} y OH^- en seis vértices y se pueden enlazar entre sí a través de sus vértices formando cadenas que originan a las hojas octaédricas.

El principal objetivo de este trabajo fue caracterizar rocas clásticas de grano fino que contienen minerales arcillosos y que forman parte de la Formación El Alamar. Esta unidad se encuentra expuesta en Galeana, N.L., Noreste de México. El propósito de este ejercicio

fue el evaluar el potencial del material para la eliminación de iones metálicos presentes en agua.

De esta forma, se desarrolló un programa que incluyó las siguientes etapas: (a) muestreo de la unidad litológica El Alamar (San Marcos Tranquitas, Galeana, N.L.), (b) análisis mineralógico por difracción de rayos-X, (c) análisis fisicoquímico, que incluyó la fisisorción de N₂, Potencial Z, el análisis químico de metales pesados en el agua previo y posterior a su interacción con la roca clástica, y (d) evaluación de la cinética de adsorción del material, considerando el efecto del pH (= 4, 5, 7) y temperatura (= 15, 25 y 45°C). Este proceso se repitió para una muestra de material arcilloso colectada en la zona norte de Veracruz.

2.1. Geoquímica de cadmio.

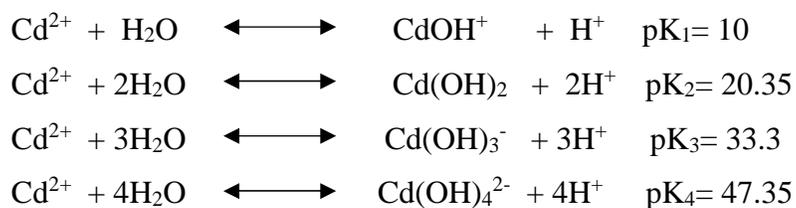
El cadmio es el elemento de número atómico 48 del grupo de los metales, con peso atómico de 112.4 g/mol (Greenwood y Earnshaw, 1997). Es un metal pesado, blando, blanco azulado, relativamente poco abundante. Se encuentra asociado a zinc, cobre y plomo. Es un elemento escaso en la corteza terrestre, aunque se han reportado algunos minerales como la greenockita (CdS) y otavita ($CdCO_3$) con un 77.8 % y 65.18% de cadmio respectivamente.

Es uno de los metales más tóxicos, ya que reúne las siguientes características (Robards y Worsfold, 1991): (a) bioacumulación, (b) persistencia en el ambiente, (c) efectos desfavorables para el ser humano y el ambiente, y (d) es fácilmente transportable por el viento y por el agua.

Algunas fuentes naturales importantes de cadmio son la erosión de las rocas, partículas del suelo en el aire, por ejemplo, de desiertos, rocío de mar, incendios forestales, biogénicos material, volcanes y respiraderos hidrotermales. Las partículas del suelo son la fuente predominante de emisiones naturales a la atmósfera, seguidas de incendios forestales y de matorrales, sal marina, emisiones volcánicas y polvo meteórico. En general, la concentración de Cd en rocas sedimentarias varía entre 0.01 a 2.6 mg/kg, las cuales son más altas que las observadas en rocas ígneas con 0.07 a 0.25 mg/kg o rocas metamórficas con 0.11 a 1.0 mg/kg (Kubier et al., 2019). La media anual mundial de emisiones de Cd natural es de unas 1,300 ton. Por el contrario, Richardson et al. (2001) propusieron un valor de 41,000 ton/año, por lo tanto, superiores en un factor de 15.

2.2. Propiedades del cadmio en soluciones acuosas

El cadmio en solución acuosa se presenta solamente en el estado de oxidación +2. Dependiendo del pH el Cd(II) puede formar diferentes hidrocomplejos. Las reacciones de formación y las constantes de equilibrio de estas especies se presentan a continuación (Baes y Mesmer, 1986):



En la Figura 2.1 se muestra el diagrama de especiación (Leyva-Ramos, 2005) y se nota que la especie Cd^{2+} predomina cuando $\text{pH} < 8$, a $\text{pH} = 8$ inicia la formación la especie CdOH^+ y a $\text{pH} = 9$ se forma el $\text{Cd}(\text{OH})_2$. A pH mayores de 13 predominan las especies $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$.

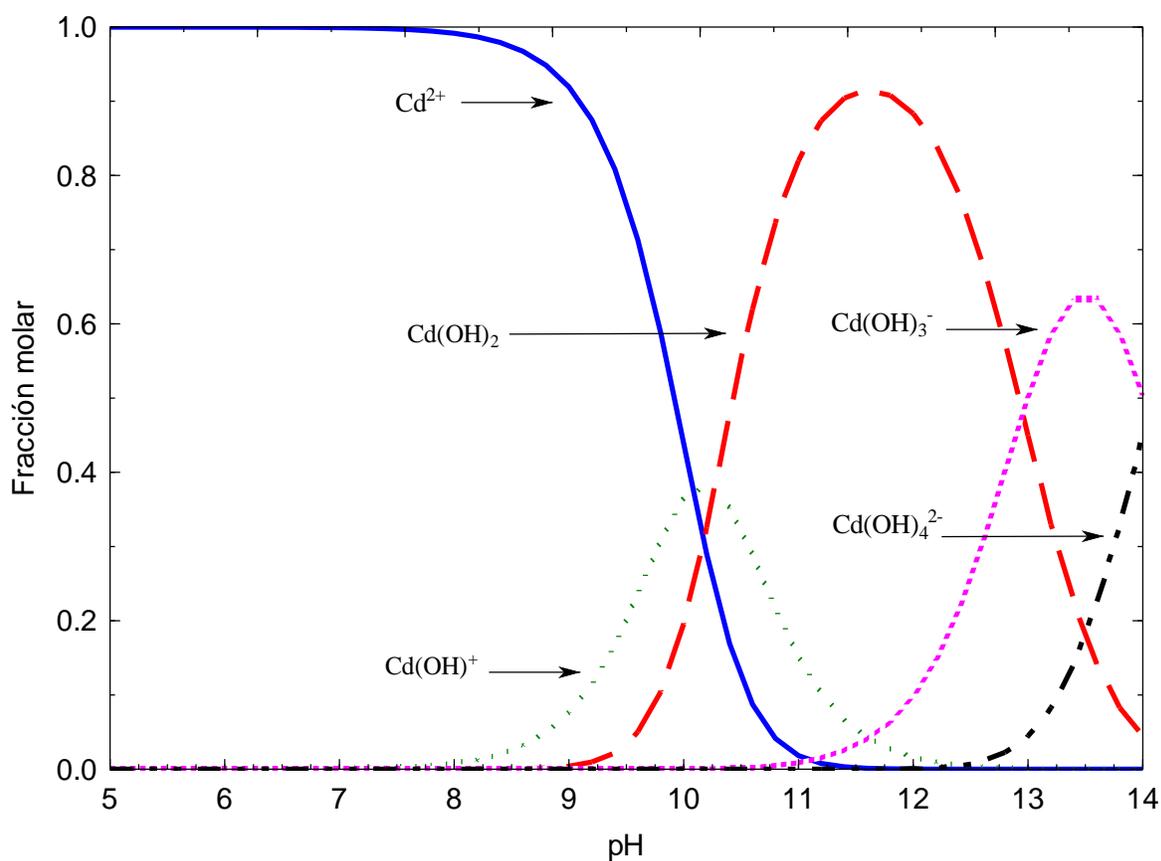


Figura 2.1. Diagrama de especiación del Cd(II) en solución acuosa. Concentración total de Cd(II) de 300 mg/L (Leyva-Ramos, 2005).

2.3. Usos y aplicaciones industriales del cadmio.

Generalmente se fabrica comercialmente como subproducto de la refinación de zinc, cobre y plomo. Aproximadamente el 75% del cadmio producido se emplea en la fabricación de baterías, especialmente las baterías de níquel-cadmio. Otra aplicación importante, pero en menor porcentaje es la galvanoplastia, la cual consiste en un recubrimiento, por depósito electrolítico, de un metal sobre una superficie metálica (Emsley, 2001).

Diversas sales de cadmio se utilizan en el ámbito industrial. El que más destaca es el estearato de cadmio que se emplea como estabilizador térmico en los plásticos de PVC (cloruro de polivinilo). El sulfuro de cadmio y el sulfoseleniuro de cadmio se emplean como pigmentos amarillo y rojo en plásticos y tintes. El sulfuro de cadmio se emplea también en celdas solares y fotográficas. El cloruro de cadmio se utiliza como fungicida, componente de los baños de galvanoplastia, colorante en pirotecnia, aditivo en las soluciones de estañado e impresión de textiles.

También, se utiliza para la producción de determinadas películas fotográficas, fabricación de espejos especiales y recubrimiento de tubos electrónicos de vacío. El óxido de cadmio se emplea como un agente de galvanoplastia, materia prima para los compuestos de las aleaciones de plata, pigmentos fosforescentes y semiconductores, así también para el endurecimiento de cristales o vitrificado de cerámica (Aladjem, et al. 2001).

2.4. Fuentes de contaminación de cadmio.

Una de las principales fuentes de contaminación en sistemas acuosos por metales pesados, es debida a las descargas de aguas residuales provenientes de actividades mineras y metalúrgicas. Una variedad de metales pesados tales como el Cd^{2+} son contaminantes tóxicos del agua superficial y subterránea, aún en concentraciones por debajo de 10 ppm (Lin y Juang, 2002).

2.5. Toxicología del cadmio.

Es importante determinar la toxicidad de los metales pesados para conocer la cantidad o concentración de esa sustancia a la que un organismo puede ser expuesto, sin representar un riesgo a su salud. Metales como el, cadmio a concentraciones trazas causan enfermedades, principalmente en el sistema respiratorio.

El cadmio es considerado el segundo metal más tóxico, después del mercurio. El cadmio pasa al torrente sanguíneo por fenómeno de absorción en el estómago o en los intestinos luego de la ingestión de comida o agua, o también por absorción en los pulmones después de la inhalación. (Förstner y Wittmann, 1979). Algunas de las alteraciones y enfermedades que pueden ser ocasionadas por el cadmio son diarreas, dolor de estómago y vómitos severos (en concentraciones superiores a 15 mg/L), fractura de huesos y cáncer de próstata. Asimismo, causa lesiones en sistema nervioso central, sistema inmunológico, sistema reproductor, incluso infertilidad y alteraciones del ADN (desarrollo de cáncer) (Aladjem et al. 2001).

2.6. Límites máximos permisibles de cadmio en agua.

En México son empleadas diferentes normas que debe ser cumplidas obligatoriamente ya que tienen como objetivo proteger al medio ambiente y la salud de la población, estas normas también establecen los límites máximos permisibles de los contaminantes en el agua potable y residual.

La Norma Oficial Mexicana con clave NOM-001-ECOL-1996, establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. La Tabla 2.1 muestra los límites permisibles de cadmio remarcado en negro.

La Norma Oficial Mexicana con clave NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" establece como prioridad los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización en el agua para uso y consumo humano que deben cumplir

los sistemas de abastecimiento públicos y privados o cualquier persona física o moral que la distribuya en todo el territorio mexicano. En la Tabla 2.2 se muestran los límites para cadmio, remarcado en negro que establece esta norma.

En la Tabla 2.3 se muestran los límites máximos de cadmio, plata y níquel en el agua y el hielo para consumo humano, que corresponden según la NORMA Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002 “Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias.” Esta Norma Oficial Mexicana establece que las disposiciones y especificaciones sanitarias que deben cumplir, el agua y hielo para consumo humano envasados y a granel, excepto la que es consumida directamente de los sistemas de abastecimiento y reparto; es de observancia obligatoria en México para las personas físicas o morales que se dedican a su proceso o importación.

Las normas se establecen a partir de estudios que revelan los límites máximos para no dañar los ecosistemas. Es importante destacar la gran diferencia que existe entre los límites máximos permisibles de metales pesados en ríos para la protección de vida acuática (ver Tabla 2.1) y los metales pesados en agua y hielo para consumo humano (ver Tabla 2.3). Por ejemplo, en el caso del Cd(II) la concentración permitida en descargas de ríos es de 0.1 mg/L promedio diario, mientras que la de consumo humano es de 0.005 mg/L; es decir, es 20 veces mayor.

Tabla 2.1. Límites máximos permisibles de Cd(II) (NOM-001-ECOL-1996).

Límites máximos permisibles para metales pesados										
Metal	Ríos						Embalses naturales y artificiales.			
	Uso en riego agrícola (mg/L)		Uso público urbano (mg/L)		Protección de vida acuática (mg/L)		Uso en riego agrícola (mg/L)		Uso público urbano (mg/L)	
	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD
<u>Cadmio</u>	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0
Cromo	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0
Níquel	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20
Aguas Costeras										
Metal	Explotación pesquera, navegación y otros usos (mg/L)		Recreación (mg/L)		Estuario (mg/L)					
	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD	PM	PD
<u>Cadmio</u>	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2				
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0				
Cromo	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0				
Níquel	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0				
Zinc	10	20	10	20	10	20				

PM= Promedio Mensual PD= Promedio Diario

Tabla 2.2 Límites permisibles de metales en el agua para uso y consumo humano.

Metal	Límite permisible * (mg/L)
<u>Cadmio</u>	0.005
Cobre	2.00
Cromo (total)	0.05
Zinc	5.00

*Los límites permisibles de metales se refieren a su concentración total en el agua, la cual incluye los suspendidos y los disueltos.

Tabla 2.3 Límites máximos de metales pesados en el agua y el hielo para consumo humano.

Metal	Limite permisible (mg/L)
<u>Cadmio</u>	0.005
Níquel	0.02
Plata	0.10

2.7. Métodos para la eliminación de metales pesados en agua.

Los métodos más utilizados para eliminar metales pesados en solución acuosa son: adsorción, precipitación química, intercambio iónico, separación por medio de membranas y biosorción (Lin y Juang, 2002; Li y Bowman, 2001).

2.7.1. Precipitación química.

La precipitación química es el proceso de separación más comúnmente usado para remover metales en solución acuosa, especialmente cuando el metal se encuentra a elevadas concentraciones en aguas residuales; sin embargo, la efectividad del proceso de precipitación depende considerablemente de la composición de las aguas residuales (Reed y Nonavinakere, 1992). Los efluentes que generalmente se tratan por este método provienen de la industria química, metalúrgica, eléctrica y electrónica. En este proceso, los agentes precipitantes más comúnmente usados son los hidróxidos, carbonatos, sulfuros y fosfatos (Brooks, 1991).

En la precipitación, el ion metálico disuelto reacciona con un agente precipitante formando un compuesto insoluble. Estos sólidos se sedimentan y se pueden separar de la solución por diferentes técnicas de separación sólido/líquido. Esta técnica se utiliza para eliminar la mayoría de los metales de las aguas residuales y algunas especies aniónicas como sulfato y fluoruro (Bradl et al. 2005). Los parámetros químicos más importantes en la precipitación son el pH y la concentración del ion metálico. En general, los metales pesados están presentes en forma iónica a pH ácidos y se precipitan cuando el pH se incrementa por encima de 7-8. Los metales pesados se pueden precipitar principalmente como hidróxidos, sulfuros, carbonatos y otros (Bradl et al. 2005). En algunos casos este método no se emplea debido a que se requiere de una gran cantidad de sustancias químicas y existen limitaciones de la solubilidad del compuesto precipitado para cumplir con los límites permisibles establecidos en la normatividad ambiental (Wasay et al. 1996).

2.7.2. Intercambio iónico.

El intercambio iónico es un proceso de separación en el que los iones adsorbidos electrostáticamente a grupos cargados en la superficie de un sólido son intercambiados por iones de carga similar que se encuentran en solución (Weber, 1972). El intercambio iónico es un equilibrio heterogéneo. Se destaca por ser un proceso reversible en la mayor parte de los casos. Las reacciones de intercambio se dan de acuerdo a los principios de equivalencia y electroneutralidad; en la mayoría de casos el equilibrio se alcanza con lentitud, por lo que la cinética de intercambio iónico es un aspecto importante que se debe considerar (Valcárcel-

Cases y Gómez-Hens, 1988). El intercambio iónico es un proceso de separación muy eficaz; sin embargo, es costoso (Volesky, 2003). El proceso de intercambio iónico de separación es muy importante en la hidrometalurgia y en el control de la contaminación ambiental. Se emplea en la remoción y en menor grado en la recuperación de metales de residuos acuosos. Los intercambiadores iónicos más comúnmente usados son las resinas poliméricas y las zeolitas naturales (Brooks, 1991).

2.7.3. Separación por membranas.

Este proceso tiene varias ventajas entre las que sobresale mejor selectividad que los otros procesos. La separación por membranas involucra el flujo a través de un sólido permeable ocasionado por un gradiente de alguna fuerza motriz.

Existen diferentes tipos de procesos de separación basados en membranas: electrodiálisis, ósmosis inversa y ultrafiltración. Las técnicas por membranas se pueden dividir en tres tipos dependiendo del tipo de gradiente que separa a las moléculas: presión, concentración y eléctrica. Dependiendo del intervalo de presión se aplican las tecnologías siguientes: microfiltración de 0.5 a 3 bar, ultrafiltración de 1 a 10 bar y ósmosis inversa de 20 a 100 bar (Brooks, 1991). La filtración se fundamenta en el tamaño relativo de las partículas o moléculas con respecto al tamaño de poros de las membranas. Las moléculas más pequeñas pasan a través de la membrana mientras que las más grandes son retenidas. Por otro lado, la electrodiálisis ocurre cuando los iones migran al aplicar un campo eléctrico entre los electrodos de una celda (Stanley, 1993; Henley y Seader, 1990). Desde un punto de vista práctico, el proceso de membranas ofrece una variedad de ventajas tales como flujo continuo, mantenimiento simple y flexibilidad de diseño (Bradl et al. 2005).

Los procesos por membranas pueden ser usados para la separación de una gran variedad de metales pesados, pero a pesar de ser muy eficientes, están limitados por los altos costos de operación (Rángel Méndez, 2001)

2.7.4. Biosorción.

Otro método de remoción de metales es la biosorción, que se basa en la adsorción o intercambio iónico del metal sobre la superficie de un sólido de origen biológico (biosorbente) en solución acuosa (Volesky, 2003). Los biosorbentes más utilizados provienen

de diversos tipos de biomateriales tales como residuos agrícolas, como la cáscara de coco y el elote de maíz, por mencionar algunos. Varios estudios se han realizado utilizando biosorbentes para remover cationes metálicos tales como Ni^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} presentes en solución acuosa (Leyva et al. 2005). En la actualidad este método no es utilizado a nivel industrial debido a las dificultades para separar la biomasa del efluente, la baja resistencia mecánica de la biomasa y el tamaño de partícula tan pequeño (Cañizares, 2000).

2.8. Adsorción.

El proceso de adsorción es versátil y ampliamente utilizado para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales y para potabilizar el agua (Gupta, 1998). Asimismo, la adsorción ha demostrado ser una alternativa económica para eliminar metales traza presentes en agua potable (Kadirvelu et al. 2000).

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación preferencial de una sustancia sobre una superficie o interface. El compuesto que es adsorbido se llama adsorbato y la fase donde sucede la adsorción se conoce como adsorbente.

La adsorción se fundamenta en las fuerzas intermoleculares en desequilibrio que existen en la superficie de un sólido, éstas provocan la atracción o repulsión de las moléculas que se sitúan en la interface entre una solución líquida y la superficie de un sólido.

La adsorción se clasifica en física o química, dependiendo del tipo de interacciones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. La adsorción física se caracteriza porque las interacciones son débiles (como de tipo van der Waals), ocurre sobre sitios no específicos, es un proceso reversible, ocurre a bajas temperaturas y el calor de adsorción es exotérmico. En cambio la adsorción química o quimisorción se caracteriza por que implica enlaces fuertes similares a enlaces químicos, ocurre sobre sitios activos específicos, es un proceso irreversible y la magnitud del calor de adsorción es elevado similar al de una reacción química.

Los mecanismos importantes en la adsorción de metales en solución acuosa sobre diferentes adsorbentes son: la formación de complejos superficiales, intercambio iónico y quelación. La formación de complejos superficiales se debe a la unión del metal y los grupos presentes en el adsorbente, es decir, se genera un complejo entre el metal y el adsorbente; en el intercambio catiónico ocurre un desplazamiento de uno de los iones presentes en el

adsorbente por el ión metálico presente en la solución y en la quelación, el ion metálico en solución forma un compuesto de coordinación con los complejos de la superficie del adsorbente.

La adsorción de compuestos inorgánicos sobre carbón activado es una de las técnicas utilizadas debido a su bajo costo, pero la dificultad para regenerarlo es una de sus principales desventajas. También, se han utilizado arcillas y zeolitas naturales como adsorbentes para remover metales pesados como Pb(II), Hg(II), Zn(II) y Cd(II) presentes en solución acuosa (Smith y Galan 1995; Berber et al. 2006).

2.8.1. Factores que afectan la adsorción.

La adsorción en fase líquida es provocada por las interacciones entre los solutos en solución acuosa y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente sólido. Los principales factores que afectan son: a) Las propiedades texturales del adsorbente, las propiedades fisicoquímicas y la composición química del adsorbente; b) Las características químicas y físicas del adsorbato; c) Las características de la fase líquida. Los más importantes se mencionan a continuación (Cooney, 1998; Leyva-Ramos, 2007).

2.8.1.1. Temperatura y pH de la solución.

La isoterma de adsorción representa el equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en solución y por esta razón, es dependiente de la temperatura. La carga de la superficie del adsorbente es función del pH de la solución. Las interacciones entre la superficie y el soluto en solución acuosa dependen de la especie iónica del soluto que se encuentre presente en solución acuosa.

2.8.1.2. Naturaleza del soluto y el solvente.

La solubilidad de un compuesto en solución acuosa indica el grado de atracción del soluto por el solvente. El solvente tiene un efecto importante ya que compete en la superficie del adsorbente por la atracción del adsorbato. Sin embargo, en la mayoría de los casos los efectos del solvente se desprecian.

2.8.1.3. *Área específica y estructura de los poros.*

El área específica es la superficie del adsorbente disponible para la adsorción y depende de la porosidad del material y la estructura de los poros, es decir, del diámetro de éstos. Es de esperarse que los materiales con mayor área específica sean los que presenten una mayor adsorción; sin embargo, se ha comprobado que la cantidad de masa adsorbida depende además de otros factores antes mencionados.

2.8.1.4. *Sitios Activos.*

La química superficial tiene un papel importante en la adsorción de metales pesados sobre adsorbentes. Dependiendo del pH en la solución unos grupos funcionales de la superficie ceden protones y otros aceptan protones. El primero se les conoce como sitios ácidos y el segundo como básicos. Así, los sitios ácidos reparten carga negativa a la superficie del adsorbente y los sitios básicos carga positiva. Por lo tanto, la carga que tiene la superficie de un adsorbente dependerá de las concentraciones superficiales de los sitios ácidos y básicos.

2.9. Modelos de las isotermas de adsorción.

La isoterma de adsorción es una relación matemática dada entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y las concentraciones del soluto en la solución cuando se alcanza el equilibrio a temperatura constante. Los modelos de isotermas más usados en sistemas líquido-sólido son Langmuir y Freundlich (Cooney, 1998).

2.9.1. Modelo de Langmuir.

El modelo de la ecuación de Langmuir, se fundamenta en las cuatro suposiciones siguientes (Cooney, 1998):

- (1) La adsorción ocurre solamente en sitios específicos de la superficie.
- (2) En cada sitio se adsorbe una molécula del adsorbato.
- (3) La superficie es homogénea, es decir, la energía de adsorción es igual en cada sitio.

(4) No existen fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes. Este modelo, propone un equilibrio dinámico en el que la velocidad a la cual las moléculas se adsorben es la misma que la velocidad a la que las moléculas dejan la superficie.

La isoterma de Langmuir se representa con la ecuación siguiente:

$$q = \frac{q_m K C}{1 + K C} \quad (2.1)$$

Donde:

- C = Concentración del soluto en el equilibrio, mg/L
- K = Constante relacionada a la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, L/mg
- q = Masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente, mg/g
- q_m = Máxima masa de soluto adsorbido, mg/g

2.9.2. Modelo de Freundlich.

El modelo de la isoterma de Freundlich se fundamenta en las siguientes consideraciones (Cooney, 1998):

- (1) La superficie no se satura a una determinada concentración C y q se incrementa continuamente aumentando C.
- (2) La energía de adsorción en los sitios activos no es homogénea y varía en forma exponencial.

Esta isoterma se obtuvo empíricamente y se ha demostrado que se puede aplicar a adsorbentes que tienen superficies energéticamente heterogéneas.

La ecuación de la isoterma Freundlich se expresa matemáticamente como:

$$q = k C^{\frac{1}{n}} \quad (2.2)$$

Donde:

- k = Constante de la isoterma de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción, [mg^(1-1/n) L^(1/n)]/g
- n = Intensidad de la adsorción

2.10. Arcillas.

Las arcillas se pueden definir de varias formas dependiendo de su uso. Desde el punto de vista mineralógico, una arcilla se define, como un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 2 micras y que se compone principalmente de silicatos de aluminio hidratados, es decir, están compuestas principalmente de silicio, aluminio, oxígeno e hidrógeno.

Las arcillas se caracterizan por tener una estructura basada en el apilamiento de hojas tetraédricas (T) y octaédricas (O). Las hojas tetraédricas están formadas por la unión de grupos tetraédricos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{AlO}_4)^{5-}$, los cuales tienen un átomo de silicio o aluminio rodeado por cuatro oxígenos. A los oxígenos que están unidos entre sí se llaman oxígenos basales y los que están en las puntas se llaman oxígenos apicales, estos últimos son los que se comparten con otros cationes de otro poliedro. Los grupos octaédricos $[\text{AlO}_n(\text{OH})_m]$ ($n+m=6$) se unen compartiendo oxígenos y/o hidroxilos situados en la misma arista del octaedro con los oxígenos y/o hidroxilos de la arista de otro octaedro (Velde, 1992), dando origen a las hojas octaédricas.

Una hoja tetraédrica se puede unir a una hoja octaédrica compartiendo los oxígenos que se encuentran en los vértices de los tetraedros y octaedros, dando origen a las estructuras laminares características de las arcillas (Domínguez y Schifter, 1992).

Las principales características de las arcillas es el exceso de carga negativa, originada por las sustituciones isomórficas. El silicio, Si^{+4} , presente en el centro de los tetraedros es sustituido por átomos de Al^{3+} o Fe^{3+} , y el aluminio, Al^{3+} , ubicado en el centro del octaedro es sustituido por Mg^{2+} o Fe^{2+} . El exceso de carga negativa es comúnmente balanceada por cationes intercambiables tales como sodio, potasio, calcio y magnesio. La presencia de estos cationes provoca que las arcillas sean hidrofílicas.

Las arcillas son parte del grupo de los filosilicatos esto se debe a que su estructura es de tipo laminar. Esta estructura puede estar formada por dos capas: tetraédricas y octaédricas (1:1) y se les llama bilaminares o TO; o también por tres capas una octaédrica y dos tetraédricas, denominadas trilaminares (2:1) o TOT. La estructura laminar puede ser de tipo dioctaédrico o trioctaédrico, dependiendo de cómo se une la hoja octaédrica con la hoja tetraédrica. Las láminas de tipo dioctaédrico ocurren cuando las dos terceras partes de los sitios octaédricos están ocupados por átomos trivalentes principalmente Al^{3+} o Fe^{3+} .

En el caso de las láminas trioctaédricas todos los sitios octaédricos están ocupados por átomos divalentes tales como Mg^{2+} y Fe^{2+} (Komadel, 1999). En la Tabla 2.4 se muestra la clasificación de las arcillas.

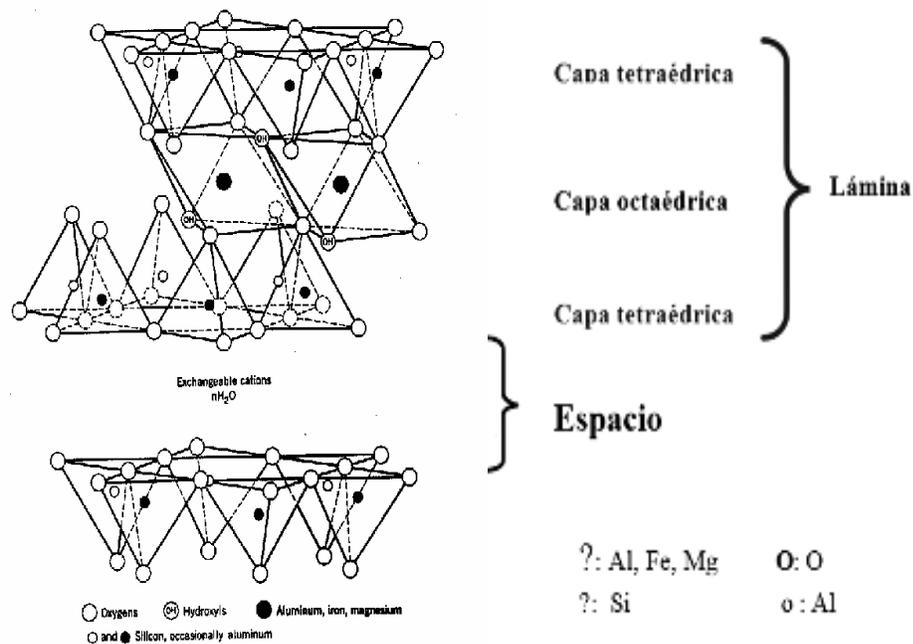


Figura 2.2. Estructura laminar de arcilla con arreglo tipo TOT.

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales, entre las más importantes se pueden mencionar las siguientes (García y Suarez, 2001):

- i. Están formadas por cristales muy pequeños.
- ii. Tienen la capacidad de intercambiar iones.
- iii. Su composición química interna puede variar.
- iv. Pueden alojar moléculas en el espacio interlaminar.
- v. La superficie de las láminas presenta una actividad química considerable.
- vi. Los cambios físicos de la estructura laminar son reversibles (como el hinchamiento).
- vii. Capacidad de adsorción, hidratación, hinchamiento, plasticidad y tixotropía.

La hidratación de la arcilla puede ocurrir por la adsorción de agua sobre la superficie externa de la arcilla y por la absorción de agua entre el espacio interlaminar. El hinchamiento de una arcilla ocurre cuando las moléculas de agua se absorben en el espacio interlaminar, ocasionando que las láminas se separen. Esta separación entre láminas depende del balance entre la atracción electrostática catión - lámina y la energía de hidratación del catión presente en las láminas (Domínguez y Schifter, 1992). La presencia de cationes intercambiables como el Na^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} en la estructura de la arcilla juega un papel importante en su capacidad de hinchamiento debido a la afinidad de estos cationes por las moléculas de agua (Velde, 1992). La formación de complejos de hidratación es más fácil cuando el catión interlaminar es monovalente como el Na^+ . Lo anterior aumenta la energía de hidratación del Na^+ y facilita la separación entre láminas. En cambio cuando los cationes de intercambio son divalentes como el Ca^{2+} o Mg^{2+} , la capacidad de hinchamiento es mucho más reducida ya que la densidad de carga y la energía de hidratación de estos iones es menor (Nightingale, 1959). En general todas las arcillas se hidratan adsorbiendo agua en la superficie externa. Las únicas arcillas que absorben agua en el espacio interlaminar y se hinchan son las esmectitas y vermiculitas. Las arcillas fibrosas como la sepiolita y paligorskita absorben agua en el espacio interlaminar pero no se hinchan (Domínguez y Schifter, 1992).

Tabla 2.4. Clasificación de los filosilicatos de acuerdo a su estructura (Domínguez y Schifter, 1992).

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS	
Bilaminares T:O 1:1	<i>Canditas</i>	Caolinita	<i>Serpentina</i>	Antigorita
		Nacrita		Crisotilo
		Dickita		Lizardita
		Halloisita		Bertierina
Trilaminares T:O:T 2:1	Pirofilita		Talco	
	<i>Esmectitas</i>	Montmorillonita	<i>Esmectitas</i>	Saponita
		Beidellita		Hectorita
		Nontronita		
	Vermiculitas		Vermiculitas	
	Illitas			
	<i>Micas</i>	Moscovita	<i>Micas</i>	Biotita
		Paragonita		Flogopita
				Lepidolita
	T:O:T:O 2:1:1	<i>Cloritas</i>		
Fibrosos	Paligorskita		Sepiolita	

2.11. Adsorción de metales pesados sobre minerales arcillosos (Illita, montmorillonita).

Diferentes autores han estudiado la adsorción de metales pesados sobre arcillas como la illita (Echeverría et al. (2002) y (2005); Ozdes et al. (2011); Mohapatra et al. (2007)).

Echeverría et al. (2002) y (2005) estudiaron la adsorción de Cd(II) y Pb(II) sobre una illita, evaluaron el efecto del pH y de la temperatura sobre la capacidad de adsorción y encontraron que la capacidad aumentó incrementando la temperatura y pH. La adsorción máxima para el

estudio de Cd(II) y Pb(II) sobre illita fue de 50 meq/100g a valores de pH= 7 y 25°C y 49.79 meq/100 g a valores de pH= 6 y 25°C respectivamente. Cabe mencionar que reportan una Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) saturando la illita con iones Na^+ rango de pH de 3.5 a 4.5 obteniendo valores entre 15.66 meq/100g y 24.89 meq/100g. También encontraron un aumento en la capacidad de adsorción de la arcilla con el aumento de la temperatura (25°C a 45°C) la cual se atribuyó al aumento en la movilidad de los cationes metálicos que provoca el incremento de la energía suministrada hacia el sistema. Ozdes et al. (2011) también estudiaron la eliminación por adsorción de iones Cd(II) y Pb(II) de soluciones acuosas mediante el uso de una arcilla ilitica turca encontrando entre sus principales características que se encuentra influenciado por el pH inicial de la solución acuosa, tiempo de contacto, concentración inicial de iones metálicos, temperatura y concentración de la arcilla. La caracterización de la arcilla ilitica turca la tomaron mediante técnicas de FTIR, DRX, y FRX y encontraron una adsorción máxima de Cd(II) de 20.01 meq/100g y para Pb(II) de 231.56 meq/100g usando 1.0 g/L de arcilla, 50 mg/L de concentración de Cd(II) inicial y 250 mg/L de Pb(II), un pH inicial de 4.0 y un tiempo de contacto de 240 minutos a temperatura ambiente. Por otro lado, Turan et. al. (2011) utilizó un diseño experimental estadístico para determinar las condiciones óptimas (pH, contenido de adsorbente y tiempo de contacto) para la adsorción de Cu(II) y iones Zn(II) en illita. Obteniendo valores de CIC de 24.8 meq/100g, y una adsorción máxima de Cu(II) y Zn(II) de 12.18 meq/100g y 15.00 meq/100g respectivamente. El aumento del pH de 2 a 7 promovió la adsorción. Aumentaron el tiempo de contacto de 10 min a 120 min lo cual no influyó significativamente en el incremento de la adsorción. Finalmente, Mohapatra et al. (2007) evaluaron la capacidad de una illita de un yacimiento ubicado en la parte oriental de India para adsorber As(V) la cual presentó mayor capacidad de adsorción en un rango de pH de 2.0 a 5.0 dando como resultado una cantidad de masa adsorbida de 3.47 meq/100g de illita a pH de 5.0. El aumento de temperatura no favoreció la adsorción ya que la interacción adsorbato-adsorbente se volvía inestable al incrementar la temperatura. Englobando las investigaciones de estos autores podemos concluir que se tienen valores muy parecidos en cuanto a capacidad de adsorción con intervalos de 20 meq/100g hasta 50 meq/100 g a valores de pH de la solución de 2 a 7, en cuanto a la CIC se tienen intervalos de 15 a 25 meq/100 g.

La adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre la montmorillonita-bentonita ha

sido ampliamente estudiada debido a su alta capacidad de adsorción y a su elevada área específica.

Abollino et al. (2003) estudiaron la adsorción de Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Cr(III) y Ni(II) en un adsorbedor de flujo continuo, utilizando una Montmorillonita sódica. Los resultados revelaron que el elemento que se adsorbió en cantidad mayor fue el Cr(III) (29.6 meq/100g), mientras el que se adsorbió en menor cantidad fue el Cd(II) (9.25 meq/100 g). Además, encontraron que la capacidad de adsorción de la montmorillonita se favorece incrementando el pH de 2.5 a 8. Las investigaciones referentes a la adsorción de Zn(II) en solución acuosa sobre montmorillonitas sódicas y cálcicas (Kaya y Hakan., 2005; Veli y Alyüz, 2007) revelaron que la masa de Zn(II) adsorbido depende significativamente del pH de la solución.

También, se ha investigado la adsorción de Cr(III) y Cd(II) sobre montmorillonita cálcica (Chakir et al. 2002; Barbier et al. 2000; Khan et al. 1995; Ulmanu et al. 2002; Kubilay et al. 2007; Tahir y Naseem, 2007). Los resultados revelaron que la capacidad de adsorción de la montmorillonita aumentó al incrementar el pH y que el mecanismo de adsorción es intercambio iónico a pH mayores de 3.

Pocos estudios se han publicado a cerca del efecto de la temperatura en la adsorción de metales pesados sobre montmorillonita. Los resultados indicaron que la capacidad de adsorción de la montmorillonita se favorece al incrementar la temperatura y que el proceso de adsorción es endotérmico (Tahir y Naseem., 2003 y Donat et al. 2005). Además, la entalpía de adsorción Ni(II) y Pb(II) sobre montmorillonita fue de 1.7 y 2.5 KJ/mol, respectivamente. Bereket et al. (1997) estudiaron la adsorción de Zn(II), Cu(II), Cd(II) y Pb(II) sobre una montmorillonita a 20, 35 y 50°C y revelaron que la capacidad de adsorción decreció aumentando la temperatura, para Pb(II) a 20, 35 y 50°C decreció en los porcentajes siguientes: 82.2, 74.9 y 71.5% respectivamente, para el catión Cd(II) decrecieron en el orden de 71.1, 57.6 y 55.6% respectivamente, en el caso del Cu(II) obtuvieron valores de 55.5, 47.6 y 46.3% respectivamente, por ultimo obtuvieron valores para Zn(II) de 33.9, 30.2 y 26.1% respectivamente.

2.12. Aspectos geológicos de la Sierra Madre Oriental.

Por otra parte, la Sierra Madre Oriental (Figura 2.3) es el rasgo geológico más prominente en la parte Noreste de México y él cual se extiende con una dirección NNW a SSE desde Coahuila hasta Puebla (longitud ~ 1200 km, ancho: 80 – 200 km y altitud ~ 3500 msnm; Padilla y Sánchez, 1982; Eguiluz de Antuñano, 2000).

La Sierra Madre Oriental es un cinturón cabalgado y plegado, y está constituido por una secuencia de rocas sedimentarias, que incluyen rocas carbonatadas, clásticas y evaporíticas del Jurásico Medio al Cretácico Superior. Esta secuencia fue deformada y cabalgada entre el Cretácico Superior y el Eoceno (Figura 2.4; Jenchen, 2007; Fitz-Díaz et al. 2018)

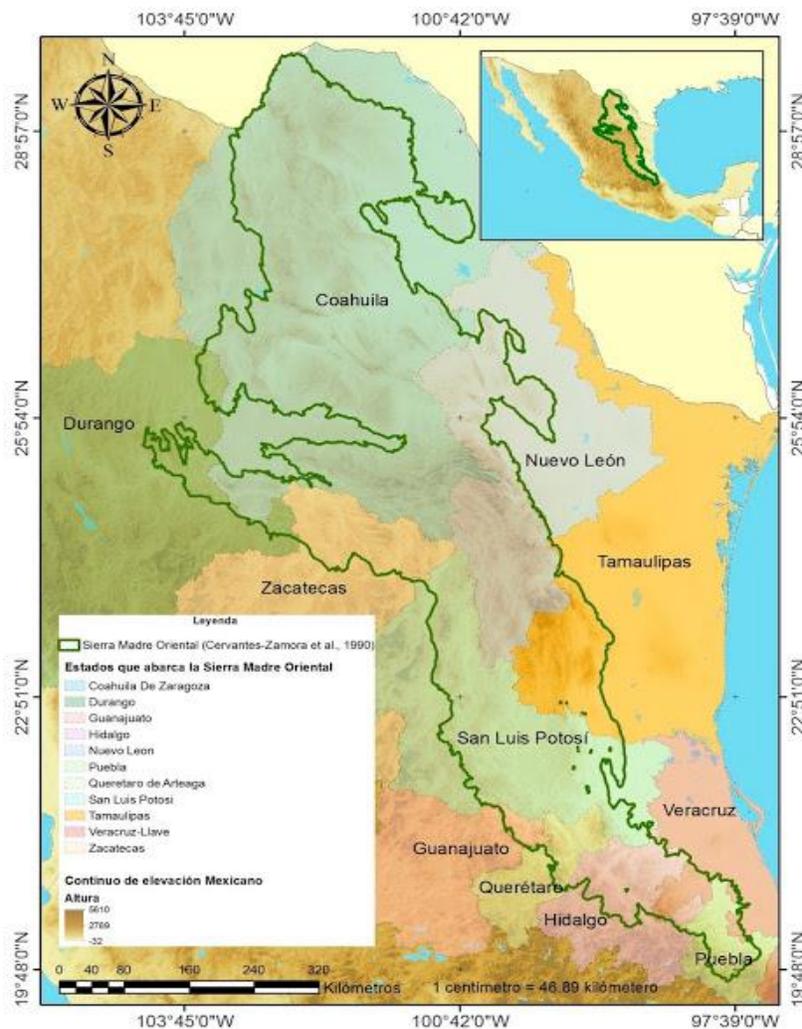


Figura 2.3. Distribución de la provincia fisiográfica de la Sierra Madre Oriental (Cervantes-Zamora et al., 1990).

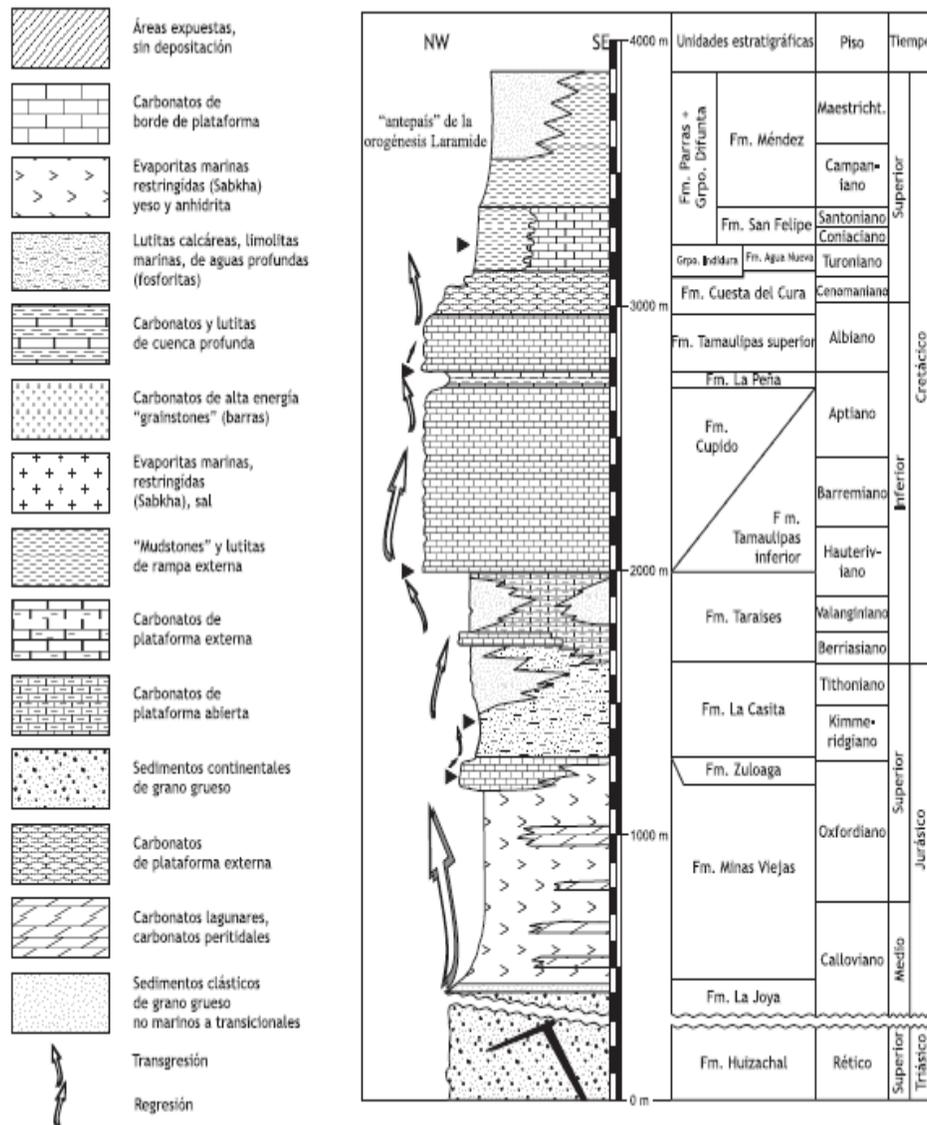


Figura 2.4. Columna estratigráfica generalizada de la Sierra Madre Oriental para la región de Galeana, N.L. (Michalzik, 1988, modificado por Jenchen, 2007).

La SMO contiene varias unidades litológicas que incluyen minerales arcillosos, entre ellas se encuentran los lechos rojos del Mesozoico del Grupo Huizachal que sobreyacen el basamento cristalino del Precámbrico–Paleozoico. El grupo consta de las formaciones El Alamar, La Boca y La Joya, y registra el comienzo de un gran ciclo tectono-sedimentario desde el Triásico superior al Jurásico medio–tardío.

2.12.1. Formación El Alamar, Triásico.

Considerando la confusión donde la edad Triásico para la unidad Triásico Tardío-Jurásico Temprano (Formación La Boca; cf., Mixon, 1959) Barboza-Gudiño, et al. (2010), propusieron una nueva unidad litoestratigráfica llamada Formación El Alamar para representar la sucesión del Triásico. La localidad típica está en el Cañón El Alamar en la Sierra de Pablillo en Nuevo León. Con base en las litologías y facies, se puede encontrar diferentes características similares en San Marcos-Lomas de San Paulo Tranquitas en Galeana, y con las observadas en el núcleo o el flanco occidental del Anticlinorium Huizachal-Peregrina. La sección de San Marcos tiene un espesor mínimo de 180 m, y el tramo del Cañón del Alamar tiene más de 350 m de espesor. La sucesión expuesta consta de capas gruesas, medianas a arenisca arcósica de grano grueso, predominantemente gris, verde claro o rojo pardusco. Varios niveles de las areniscas contienen horizontes conglomeráticos basales de grava a guijarros, que se transforman en areniscas y limolitas finamente laminadas, comúnmente cubiertas por lutitas (Barboza-Gudiño, et al. 2010).

3.1. Justificación

Actualmente la contaminación de las fuentes de agua superficiales se debe principalmente a los efluentes de aguas residuales industriales y municipales. Estos efluentes contienen grandes cantidades de compuestos orgánicos e inorgánicos que, además de contaminar el ambiente, representan riesgos a la salud humana. Los metales pesados forman especies inorgánicas muy tóxicas que normalmente no se pueden eliminar del medio ambiente por procesos naturales y se requieren de procesos para eliminarlos. Las principales industrias que generan residuos de metales pesados son minería, metalmecánica, refinación y fundición, y acabados metálicos.

Ciertos elementos como el zinc, boro, níquel, cromo (III) y bromo, entre otros, son bioelementos ya que a concentraciones trazas son esenciales para los seres vivos; en cambio a concentraciones por encima de cierto nivel son perjudiciales para los organismos vivientes. Por el contrario, ciertos metales como el cadmio y plomo, aún en concentraciones traza son altamente tóxicos.

Es necesario investigar y desarrollar nuevos procesos y tecnologías para eliminar metales pesados en solución acuosa, y que permitan prevenir la contaminación de los sistemas acuáticos. Los procesos de separación más comúnmente empleados son intercambio iónico, ósmosis inversa, precipitación química y adsorción. De estos procesos sobresale la adsorción, la cual es versátil y ampliamente utilizada para el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales y para potabilizar el agua. En los últimos 30 años se ha demostrado que la adsorción es un proceso eficaz y rentable. Las aplicaciones de la adsorción se han ampliado debido a la disponibilidad de adsorbentes de diferentes tipos.

Las arcillas son minerales que tienen aplicaciones potenciales como adsorbentes de metales gracias a su gran capacidad de intercambio catiónico, disponibilidad y bajo costo, entre otras. Estas características les permitirán competir con los adsorbentes más comúnmente utilizados como el carbón activado, zeolitas y alúmina activada para la remoción de metales pesados en solución acuosa.

3.2. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es estudiar la adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre las muestras: MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1, las cuales fueron extraídas de un yacimiento en la Formación El Alamar en Galeana, Nuevo León, y suministradas por la empresa de Minerales No Metálicos.

3.2.1. Objetivos específicos:

Basándose en lo anterior se establecieron los objetivos particulares siguientes:

1. Caracterizar las muestras de arcillas MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1 determinando sus propiedades de textura, capacidad de intercambio catiónico, fases cristalinas presentes, composición química, estabilidad ácida y básica y distribución de carga eléctrica superficial.
2. Determinar la capacidad de remoción y los tiempos de equilibrio de adsorción de las muestras MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1 para adsorber Cd(II) en solución acuosa.
3. Analizar el efecto de pH y temperatura en la adsorción de Cd(II) sobre la componente de arcillas de las muestras que presente mejor capacidad de adsorción.
4. Elucidar el mecanismo de adsorción de Cd(II) sobre la componente de arcillas de la muestra.

CAPÍTULO 4

APARATOS Y SUSTANCIAS

4.1. Arcillas

En este trabajo se emplearon las muestras naturales siguientes: MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1. Las muestras fueron suministradas por la empresa Minerales No Metálicos y fue colectada en un afloramiento de la Formación El Alamar en Galeana, Nuevo León.

4.2. Reactivos

En la Tabla 4.1 se enlistan los reactivos utilizados para la preparación de las soluciones patrón o reactivo, así como las soluciones valoradas utilizadas en los diferentes métodos de caracterización de las arcillas.

Tabla 4.1 Información técnica de los reactivos y soluciones valoradas.

Sustancia/Solución	Grado	Fabricante	Formula química
Ácido Nítrico, 70%	Analítico	Fermont	HNO_3
Ácido Clorhídrico		Fermont	HCl
Hidróxido de Sodio		Macron	$NaOH$
Nitrato de Cadmio		Fermont	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
Acetato de Sodio		J.T. Baker	$CH_3COONa \cdot 3H_2O$
Acetato de Amonio		J.T. Baker	CH_3COONH_4

4.3. Soluciones patrón y reactivos

Las soluciones patrón y reactivos empleadas en este estudio, se prepararon de acuerdo a los procedimientos que se describen a continuación. Todas las soluciones se prepararon usando agua desionizada, para evitar interferencia de otros iones.

Solución patrón de cadmio de 1000 mg/L. Se pesaron 2.74 g de nitrato de cadmio, se agregaron a un matraz volumétrico de 1000 mL y se aforó hasta la marca.

Solución de ácido nítrico 0.1 N. Se añadieron 6.4 mL de ácido nítrico concentrado a un matraz volumétrico de 1 L y se aforó.

Solución de hidróxido de sodio 0.1 N. Se agregaron 4 g de hidróxido de sodio deshidratado a un matraz volumétrico de 1 L y se disolvieron con agua desionizada.

Solución de nitrato de sodio 0.01 N. Se pesaron 0.85 g de nitrato de sodio, se agregaron a un matraz volumétrico de 1 L y se aforó.

Solución de acetato de sodio 1 N. Se pesó una masa de 136.08 g de acetato de sodio trihidratado, se agregó a un matraz volumétrico de 1 L y se aforó.

Solución de acetato de amonio 1 N. Se adicionaron 77.08 g acetato de amonio a un matraz volumétrico de 1 L y se aforó hasta la marca.

4.4. Instrumentos y equipo analítico

En la Tabla 4.2 se describen los instrumentos y equipo analítico utilizados en este trabajo.

Tabla 4.2 Características de los instrumentos y equipo analítico.

Equipo	Marca	Modelo	Aplicación
Balanza Analítica	OHAUS	Pionner	Pesar la masa de reactivos, sustancias y adsorbentes
Recirculador	TECHNE Instrument Company	TE-10D Tempette	Mantener constante la temperatura del baño en el cual se sumerge el adsorbedor de lote.
Molino de ágata	SIEBTECHNIK	TS 100A	Molienda de material arcilloso a granulometrías de 1 a 40 μm
Potenciómetro	Termo Electron Corporation	Orion Star A214	Medir la concentración de los iones H^+ , basándose en la conductividad de la solución

Tabla 4.2 (Continuación).

Equipo	Marca	Modelo	Aplicación
Agitador orbital	Thermolyne nuova		Mezclar la solución acuosa que se encuentran en el adsorbedor.
Triturador	SIEBTECHNIK	EB 7/6	Molienda de material arcilloso a tamaño de grano de 5 a 15 mm
Espectrofotómetro de absorción atómica	PerkinElmer	SpectrAA400	Medir la cantidad de energía absorbida por los átomos de los iones metálicos en solución para determinar la concentración de los mismos.
Fisorción de N_2	Micromeritics	ASAP 2010	Determinar las propiedades de textura por medio del método de adsorción física de nitrógeno a bajas temperaturas.
Difractómetro de Rayos X	Rigaku	DMAX	Obtener el difractograma de las arcillas para identificar las especies cristalinas presentes.
Zetámetro	Malvern	Zetasizer 4	Obtener la distribución de la carga de la superficie de las arcillas.

4.5. Adsorbedor experimental de lote para obtener cinética e isoterma de adsorción

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción se obtuvieron en el adsorbedor de lote que se muestra en la Figura 4.1. El adsorbedor consistió de un tubo de centrífuga (3) con una capacidad de 50 mL y en éste se contactó la solución del metal con la arcilla (4). Los tubos

se colocaron en una gradilla y se sumergieron parcialmente en un baño de temperatura constante (1), para mantener constante la temperatura de la solución del adsorbedor. El baño de temperatura constante constó de un recipiente de acrílico y de un recirculador de agua (2). La gradilla con los tubos se removió una vez al día y se colocó en el agitador orbital durante 15 min para mezclar la solución del tubo.

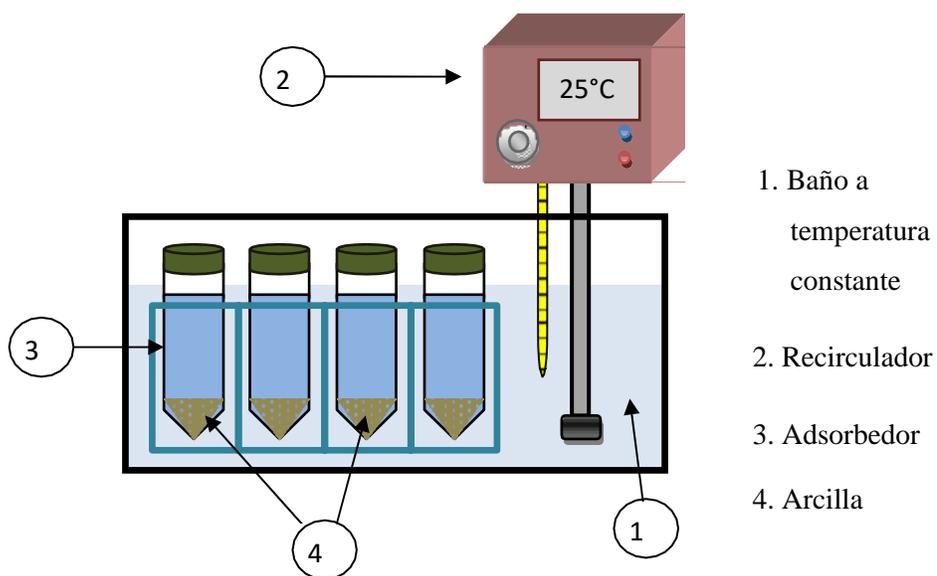


Figura 4.1 Representación esquemática del adsorbedor de lote de 50 mL.

Las técnicas experimentales que se usaron en este proyecto de investigación son las siguientes:

5.1. Pretratamiento y molienda de las muestras de arcillas

Las muestras de arcilla se lavaron tres veces utilizando agua desionizada, se separaron por decantación y se secaron en una estufa a 110°C durante 24 hrs. Las muestras se molieron con un molino de bolas de ágata, se tamizaron usando las mallas USA Nos. 32 y 60 (diámetro promedio de partícula de 0.375 mm) y se almacenaron en recipientes cerrados.

5.2. Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades de textura de las arcillas (área específica, el diámetro promedio de poros y el volumen promedio de poros) se obtuvieron usando un equipo de fisisorción, marca Micromeritics, modelo ASAP 2010. El principio de operación de este equipo se fundamenta en el método BET de adsorción de nitrógeno líquido (presión relativa, p/p^0 versus volumen adsorbido en cm^3 , a condiciones estándar de temperatura y presión (STP por sus siglas en inglés) por gramo de arcilla a 77 K y se basa en el fenómeno en el que un gas adsorbible entra en contacto con la superficie de un sólido. Los datos de equilibrio de adsorción y desorción de N_2 sobre la arcilla se utilizarán para determinar las propiedades de textura.

Los datos experimentales de fisisorción de N_2 se obtuvieron de acuerdo al procedimiento que se describe enseguida. Primero se revisó que el tubo portamuestra este limpio y seco, se tapó con un tapón de hule o por medio de un “seal frit”, se introdujo en uno de los puertos de desgasificación y se aplicó vacío al tubo portamuestra hasta alcanzar una presión menor de 100 μ m de mercurio. El tubo portamuestra se retiró del puerto de desgasificación y después, el portamuestra con el N_2 se pesó en una balanza analítica. Se pesaron aproximadamente 0.5 g de la arcilla previamente se dejó secar en una estufa a 110 °C durante 24 horas. La muestra se introdujo en el portamuestra y posteriormente se pesa. El tubo se colocó en uno de los puertos de desgasificación y por medio de una canastilla se calentó a 100 °C. Después, se realizó la desgasificación automática de las muestras hasta alcanzar un vacío menor de 100 μ m de mercurio, esta presión se alcanzó en un período de 12 a 16 horas. Una vez que se obtuvo esta presión de vacío, el tubo portamuestra se desmontó del puerto de desgasificación, se pesó con una balanza analítica y por diferencia se calculó el peso de la muestra después de desgasificar.

El tubo portamuestras se introdujo en el puerto de análisis del equipo de fisisorción y se procedió a realizar el análisis automáticamente.

La determinación del área específica se basa en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

La ecuación BET en forma lineal es la siguiente (Sparks et al. 1995):

$$\frac{P}{V \times (P_0 - P)} = \left(\frac{1}{V_m \times C} \right) + \left[\left(\frac{C-1}{V_m \times C} \right) \times \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (5.1)$$

$$C = \exp \frac{[E_1 - E_2]}{R \times T} \quad (5.2)$$

Donde:

E_2 = Calor de licuefacción del N_2 , cal/mol.

E_1 = Calor de adsorción de la primera capa del adsorbato, cal/mol.

P_0 = Presión del N_2 requerido para la saturación a la temperatura del experimento, atm

P = Presión del N_2 en equilibrio con el N_2 adsorbido sobre el sólido, atm.

R = Constante de los gases ideales, 1.98 cal/mol K.

T = Temperatura absoluta, K.

V_m = Volumen de N_2 requerido para formar una monocapa sobre la superficie adsorbente, m^3/g .

V = Volumen del N_2 adsorbido a presión P , m^3/g .

En el equipo de fisisorción se obtendrá el volumen de N_2 adsorbido (V) a diferentes presiones (P). Estos volúmenes se corrigieron a la temperatura y presión estándares (273.15°K y 1 atm), y se grafica V vs. P que representa la isoterma de adsorción.

El área específica de la arcilla se evaluó a partir de V_m y el área proyectada que ocupa una molécula de N_2 . Este cálculo se efectuó con la ecuación siguiente:

$$S = \left(\frac{P \times V_m}{R \times T} \right) (N^\circ A \times S_{N_2}) \quad (5.3)$$

Donde:

$N^\circ A$ = Número de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol

P = Presión estándar, 1 atm

R = Constante de los gases ideales, $0.08206 \text{ m}^3 \text{ atm/mol K}$

S = Área específica, m^2 / g

S_{N_2} = Área proyectada que ocupa una molécula de N_2 , $1.62 \text{ nm}^2/\text{molécula}$

T = Temperatura estándar, 273.15 K

5.3. Difracción de rayos X

Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre un material con estructura cristalina, para ciertos ángulos se producirá una difracción de los rayos al incidir sobre los planos cristalinos presentes en la estructura. La intensidad y ángulos de las radiaciones difractadas son función del tipo de red cristalina y átomos constituyentes que configuran la estructura del sólido (Castellan, 1987). Cada fase cristalina presenta un patrón único que depende de su estructura.

Las muestras de arcillas se analizaron por el método de difracción de rayos X de polvos y por esto cada muestra se molió en un mortero de ágata para obtener un polvo fino y homogéneo, el cual pasó a través de la malla 200 (diámetro promedio de partícula de 0.074 mm). La muestra se colocó sobre un portamuestra teniendo cuidado de minimizar alguna orientación preferencial. El análisis se efectuó con un difractómetro de Rayos X, marca Rigaku, modelo DMAX 2000 situado en la Universidad de San Luis Potosí (UASLP) y las condiciones de operación del difractómetro fueron puestas en un intervalo de 2Θ de 0 a 70° , velocidad de barrido de 1.8 grados/min, intensidad del filamento de 30 mA, voltaje de fuente de 36 KVA y radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15405 \text{ nm}$).

Mediante el software del difractómetro se compararon los difractogramas de las arcillas con los patrones que se encuentran en la base de datos Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS), y se identificaron los máximos de difracción característicos de las arcillas y otras especies cristalinas presentes en las muestras como impureza.

5.4. Potencial zeta

El potencial zeta representa la carga superficial de las arcillas en un determinado intervalo de pH. El potencial zeta de la superficie de las partículas se midió en el laboratorio de la Universidad de San Luis Potosí (UASLP) por medio de un zetámetro, marca Malvern, modelo Zetasizer 4. El principio de operación de este equipo se basa en registrar la dispersión de luz láser provocada por el movimiento de las partículas de arcilla muy finas que se encuentran en solución acuosa cuando se somete a un campo eléctrico. La velocidad de las partículas, es proporcional a la magnitud de carga eléctrica de su superficie.

Por cada material se utilizaron 10 tubos de centrífuga de 50 ml en donde se colocaron 0.01 g del material. Al mismo tiempo se prepararon 10 soluciones buffer en el intervalo de pH de 3 a 12 y con una fuerza iónica 0.01 N a partir de NaOH y HNO_3 de diferente concentración. De cada solución buffer se tomaron 40 ml, los cuales, eran depositados en los tubos de centrífuga que contenía el material pesado, esto con el objetivo de obtener el potencial zeta de los materiales en el intervalo de pH previamente mencionado. La solución preparada con el material pesado permaneció en contacto 6 días y durante este tiempo se midió el pH de la solución empleando un potenciómetro modelo Orion Star A214 de Thermo Scientific, si era necesario se agregaron las gotas necesarias de NaOH o HNO_3 (0.01, 0.1 o 1 N) con el fin de ajustar el pH de la solución y mantenerlo constante. Una vez que se ajustó el pH los tubos de centrifuga se colocaron en un Shaker Ika HS 501 con una velocidad de agitación mecánica de 270 RPM donde permanecían el resto del día hasta que se volviera a medir y ajustar el pH de la solución.

Transcurrido este tiempo 1 ml de cada solución eran introducida en la celda de plástico modelo DTS1060, la cual se colocó en el zetámetro marca Malvern, modelo Zetasizer Nanoseries y se procedió a medir el potencial zeta. Final mente se midió el pH final de la muestra analizada para obtener la gráfica de carga superficial en función del pH.

5.5. Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de una arcilla es su capacidad para intercambiar cationes con una solución acuosa. El método para determinar la CIC consistió en saturar la arcilla con iones Na^+ y después, con iones NH_4^+ . La cantidad de iones Na^+ desplazados por iones NH_4^+ , se cuantificó para determinar la CIC.

A un matraz Erlenmeyer de 200 mL se agregó 1g de muestra y 50 mL de una solución de

NaCH₂COOH 1N. La solución y la muestra se mantuvieron en contacto durante 24 hrs a una temperatura constante de 25°C y se agitó manualmente dos veces al día. Esta etapa se repitió dos veces más y el volumen final de la solución fue de 150 mL. La muestra saturada con iones Na⁺ se separó por decantación y se lavó tres veces con alcohol isopropílico. La muestra lavada se puso en contacto durante 24 hrs con 50 mL de una solución de NH₄CH₂COOH 1N a una temperatura constante de 25°C y se agitó manualmente dos veces al día. Esta etapa se repitió dos veces más y el volumen final de la solución fue de 150 mL. La solución se muestreó y se analizó la muestra para determinar la concentración de sodio presente.

La CIC se calculó usando la fórmula siguiente:

$$CIC = \frac{[Na^+] \times V \times 100}{m \times PM_{Na}} \quad (5.4)$$

Donde:

- CIC = Capacidad de intercambio catiónico por 100g de arcilla, meq/100 g.
[Na⁺] = Concentración de sodio, mg/L
V = Volumen total de la solución, 0.150 L
m = Masa de arcilla, 1 g
PM_{Na} = Peso molecular del sodio, 22.99 g/mol

5.6. Método para obtener los datos experimentales de la cinética de adsorción

Los datos de cinética de adsorción se realizaron en diferentes muestras a partir de una concentración de 10 mg/L y condiciones de operación de pH=7 y T=25°C.

En tubos de centrifuga se introdujo una cantidad de 0.1 gramos de cada arcilla y se vertió una concentración inicial de 10 mg/L de Cd(II) a partir de una solución patrón de 1,000 mg/L de Cd(II), después se etiquetó cada punto experimental de cada arcilla con los siguientes tiempos: 1, 2, 4, 6, 12 y 24 horas, se sumergió cada punto experimental en un baño de centrifuga a temperatura constante de 25°C y se agitaron cada 15 minutos por 5 minutos. Con el objetivo de mantener el pH=7 constante, este se ajustó adicionando las gotas necesarias de soluciones NaOH y HNO₃ (1, 0.1 y 0.01 N). Al transcurrir el tiempo específico de cada punto experimental se sacó el tubo de centrifuga y adicionalmente se extrajo una muestra de concentración final para su posterior análisis.

5.7. Método para determinar la concentración de Cd(II) en solución acuosa

Las concentraciones de los diferentes metales pesados se obtuvieron por espectrofotometría de absorción atómica. Esta técnica se basa en medir la energía radiante absorbida por vapor atómico del metal en su estado basal. La atomización se realiza por un atomizador de flama. Los átomos del analito absorben la energía radiante que es emitida por una lámpara de cátodo hueco y la cantidad absorbida es proporcional a su concentración.

La determinación cuantitativa de los metales pesados en solución acuosa, se realizó mediante una curva de calibración. Esta curva se preparó midiendo las absorbancias de soluciones en un espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz, marca Varían, modelo Spectra AA-20.

La curva de calibración se preparó en un intervalo de concentraciones que depende de cada metal. Los estándares se prepararon al mismo pH de las muestras y a partir de una solución patrón de 1000 mg/L del metal y como blanco se utilizó la solución buffer al pH de las muestras.

Los datos de la curva de calibración, concentración vs. absorbancia, se ajustaron por medio de un polinomio.

$$C = \sum_0^j P_j \times Abs^j \quad (5.5)$$

Donde:

Abs = Absorbancia

C = Concentración del metal en la solución acuosa, mg/L

P_j = Coeficiente del polinomio

j = Orden del polinomio

El orden del polinomio varía de acuerdo al número de datos de la curva de calibración. Normalmente, $j=N-2$ donde N es el número de muestras.

En el análisis de los cationes de Na(I), se pueden presentar interferencias de ionización. En el análisis de sodio se usa potasio como supresor de ionización para evitar estas interferencias. Las muestras y estándares debían contener 2000 mg/L de potasio.

Tabla 5.1. Condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica para el análisis de metales pesados en solución acuosa

Elemento	Intervalo de concentración	Parámetro				
		Fuente de luz	Corriente de la lámpara	Longitud de onda	Ancho efectivo de banda	Flama
Cadmio	0.1 a 1 mg/L	Lámpara de cátodo hueco	4 mA	228.8 nm	0.5 nm	Aire Acetileno
				326.1 nm		
				307.6 nm		
Sodio	0.1-1 mg/L	Lámpara de cátodo hueco	5 mA	330.3 nm	0.2 nm	Aire Acetileno

Las condiciones particulares de operación del espectrofotómetro para cada catión se muestran en la Tabla 5.1.

5.8. Método para obtener los datos experimentales del equilibrio de adsorción

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción se obtuvieron en el adsorbedor de lote. El procedimiento se describe a continuación. En un matraz volumétrico de 50 mL se preparó una solución de una concentración conocida del metal y se tomó una muestra de 10 mL.

Esta muestra se analizó, posteriormente para corroborar la concentración inicial. Al adsorbedor de lote, un tubo de centrifuga de 50 mL, se le agregó una cierta masa de arcilla y los 40 mL restantes de la solución de concentración conocida del metal. El adsorbedor se introdujo en un baño de temperatura constante y la solución y la arcilla se dejaron en contacto tiempo suficiente hasta que alcanzaron el equilibrio. Los experimentos se agitaron periódicamente por 15 minutos. Una vez que se alcanzó el equilibrio, se toma una muestra final de 15 mL y la concentración del metal en esta muestra se determinó por espectrofotometría de absorción atómica.

El pH de la solución se midió cada 15 a 30 minutos mediante un potenciómetro, marca Termo Electron Corporation, modelo Orion 420 A+ y se ajustó adicionando soluciones 0.1 y 0.01N de HNO₃ y NaOH, según sea el caso.

La masa de metal adsorbido sobre la arcilla se calculó por medio de un balance de masa que se representa matemáticamente como:

$$q = \frac{V_0 (C_0 - C_f)}{m} \quad (5.6)$$

El volumen final de la solución se evalúa con la ecuación siguiente:

Donde:

C_0 = Concentración inicial del metal en solución, mg/L

C_f = Concentración final del metal en solución, mg/L

m = Masa de arcilla, g

q = Masa del metal adsorbido sobre la arcilla, mg/g

V_0 = Volumen inicial de la solución, L.

5.9. Determinación de la cantidad de protones liberados durante la adsorción de Cd (II).

Estos experimentos se llevaron a cabo de la siguiente manera: se preparó una solución libre de Cd^{2+} a $pH = 7$ mezclando los volúmenes adecuados de soluciones de NaOH 0,01 N y HNO_3 0,01 N. Se puso en contacto un volumen de 50 ml de solución libre de Cd^{2+} con 0,1 g de arcilla en el adsorbedor de lote. El pH de la solución se controla y se ajusta a $pH = 7$ añadiendo unas gotas de NaOH 0,01 N y HNO_3 0,01 N, según sea necesario. El ajuste de pH se realiza hasta que el pH permanece constante. El pH inicial de la solución (pH_i), de la solución se registra tan pronto como el pH se mantiene constante. En este paso, la solución libre de Cd^{2+} y la muestra alcanzarán el equilibrio. Posteriormente, se extrae una alícuota de la solución libre de Cd^{2+} y se restituye con una alícuota (0.5 mL) de una solución de 1000 mg/L de concentración de Cd^{2+} y así obtener una concentración inicial de 10 mg Cd (II)/L. Este volumen agregado de Cd(II) fue ajustado al valor de pH_i , es decir, el valor de pH constante obtenido cuando la arcilla fue saturado con iones H^+ . Inmediatamente, se muestrea la solución para cuantificar la concentración inicial de Cd^{2+} , y se realiza el experimento sin controlar el pH durante 24 horas. Al final del experimento, se registra el pH final, pH_f , y se toman muestras de la solución para cuantificar la concentración final de Cd^{2+} en la solución. La adsorción de Cd^{2+} adsorbido y la cantidad de H^+ intercambiada durante la adsorción se calcularon a partir de las siguientes ecuaciones:

$$q_{Cd} = \frac{V}{m} (C_0 - C_F) \frac{2 \text{ meq}}{112.41 \text{ mg}} \quad (5.7)$$

$$q_H = \frac{V([H^+]_f - [H^+]_i)1000}{m} \quad (5.8)$$

$$[H^+]_i = 10^{-pH_i} \quad (5.9)$$

$$[H^+]_f = 10^{-pH_f} \quad (5.10)$$

Donde q_{Cd} es la adsorción de $Cd(II)$ adsorbido (meq / g); q_H es la cantidad de iones H^+ intercambiados o liberados de la superficie de la arcilla (meq / g); $[H^+]_f$ es la concentración final de H^+ en la solución (eq / l); y $[H^+]_i$ es la concentración inicial de H^+ en la solución (eq / l).

CAPÍTULO 6 DATOS EXPERIMENTALES, CÁLCULOS Y REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE RESULTADOS.

6.1. Cálculo de la concentración de Cd(II) en solución acuosa.

La concentración del metal pesado Cd(II) en solución acuosa se obtuvo de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 5.7.

Los datos experimentales de las curvas de calibración se reportan en el Apéndice B y se ajustaron por medio de la ecuación (5.5). Las constantes de ajuste de esta ecuación se obtuvieron utilizando un método de mínimos cuadrados para calcular la línea recta que mejor se ajuste a los datos y devuelve una matriz que describe la línea. Los valores de estas constantes se encuentran al final de cada una de las Tablas de datos de las curvas de calibración. En la Figura 6.1 se muestran los datos experimentales y la ecuación de la curva de calibración que se muestra en la Tabla B.1(Ver Apéndice B).

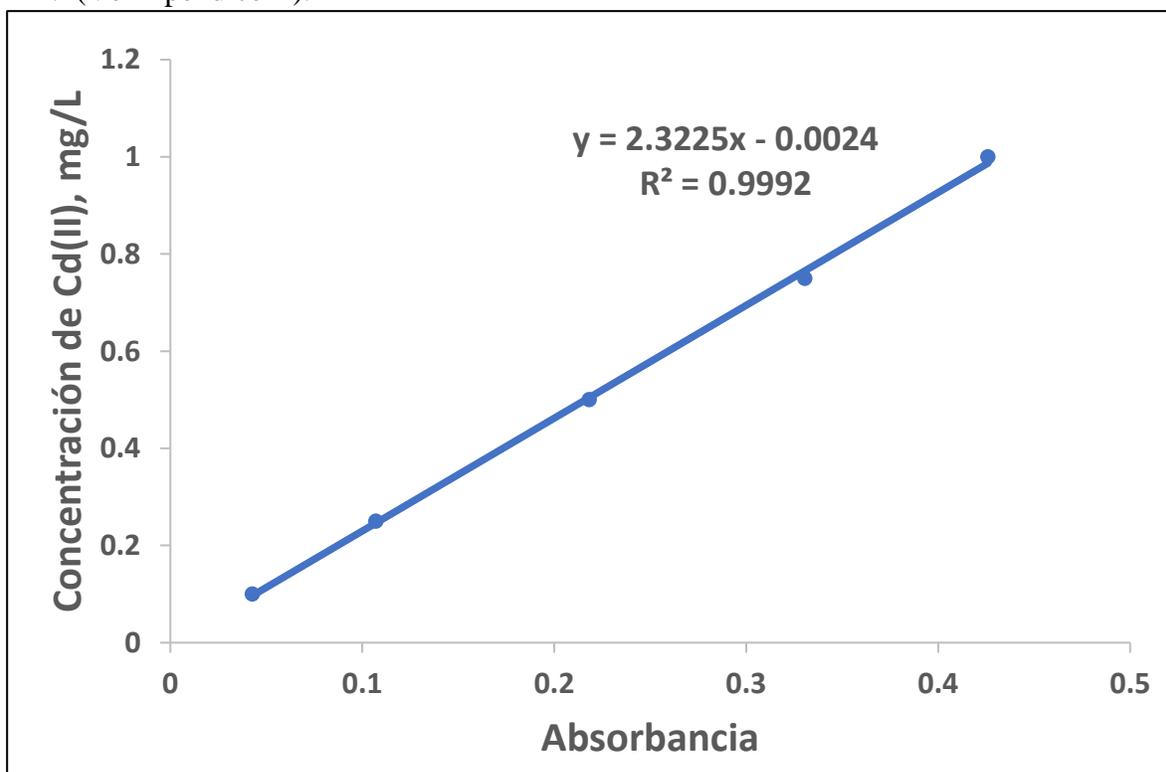


Figura 6.1. Curva de calibración para la determinación de Cd(II) en solución acuosa. Intervalo de concentración de 0.1 a 1 mg/L.

El porcentaje de desviación de cada dato experimental se evaluó utilizando la ecuación siguiente:

$$\%Des = \left| \frac{C_{exp} - C_{cal}}{C_{exp}} \right| \times 100\% \quad (6.1)$$

Donde:

$\%Des$ = Porcentaje de desviación

C_{exp} = Concentración experimental, mg/L

C_{cal} = Concentración calculada con la curva de calibración, mg/L

El porcentaje de desviación promedio de cada curva se estimó por medio de la ecuación:

$$\overline{\%Des} = \frac{1}{N} \sum |\%Des| \quad (6.2)$$

Donde N es el número de datos experimentales.

6.2. Datos experimentales del equilibrio de adsorción sobre MNM-253.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre MNM-253 a diferentes valores de pH (pH 4, pH 5 y pH 7) y T=25°C, y sobre MNM-253 a pH óptimo (determinado a partir del estudio del efecto de pH) y diferentes temperaturas (15 °C, 25 °C y 45 °C) se encuentran en las Tablas A.1 a A.6. En estas tablas se muestra el volumen inicial de la solución, la masa del adsorbente, pH, temperatura, tiempo de muestreo y volumen de la muestra, así como su absorbancia, concentración, factor de dilución y curva de calibración.

6.3. Cálculo de la masa del metal pesado sobre una muestra.

La masa de soluto adsorbido sobre las diferentes muestras se calculó mediante la ecuación (5.6). Este cálculo se ejemplifica en seguida con los datos del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 (experimento 1-10ppm) que se encuentran en la Tabla A.2:

$$V_0 = 0.04L$$

$$V_f = 0.04L$$

$$C_0 = 9.5 \text{ mg/L}$$

$$m = 0.2023 \text{ g}$$

$$C_f = 3 \text{ mg/L}$$

$$q = \frac{0.04L (9.5 \text{ mg/L} - 3 \text{ mg/L})}{0.2023} = 1.28 \text{ mg/g}$$

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de los metales pesados sobre las arcillas a diferentes condiciones de temperatura y pH, q vs. C, se reportan en las Tablas (6.1) a (6.4).

Tabla 6.1. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253, a pH=7 y T=25°C.

Arcilla	Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbida (mg/g)
MNM-253	1-10 ppm	3.0	1.3
	1-20 ppm	5.0	2.75
	1-50 ppm	14.5	6.6
	1-100 ppm	44.0	10.6
	1-150 ppm	86.7	12.0
	1-200 ppm	128.0	14.4
	1-250 ppm	172.2	14.0
	1-300 ppm	230.0	12.6
	1-350 ppm	267.9	14.3
	1-400 ppm	316.0	15.1

Tabla 6.2. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre MNM-253 a diferentes condiciones de pH y T=25°C.

pH	Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbida (mg/g)
5	1-10 ppm	9.3	2.0
	1-20 ppm	8.2	2.2
	1-50 ppm	21.0	5.6
	1-100 ppm	57.0	8.8
	1-150 ppm	103.3	10.2
	1-200 ppm	154.0	10.2
	1-250 ppm	195.0	11.9
	1-300 ppm	246.6	12.3
	1-350 ppm	292.9	12.8
	1-400 ppm	348	12.8
4	1-10 ppm	9.0	1.2
	1-20 ppm	11.6	1.6
	1-50 ppm	30.0	3.8
	1-100 ppm	71.0	6.2
	1-150 ppm	116.7	7.3
	1-200 ppm	160.0	7.6
	1-250 ppm	205.0	8.5
	1-300 ppm	253.3	9.9
	1-350 ppm	296.4	9.9
	1-400 ppm	352.0	9.9

Tabla 6.3. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre MNM-253 a pH=7 y diferentes temperaturas.

T (°C)	Experimento No.	Concentración de Cd(II) en el equilibrio (mg/L)	Masa de Cd(II) adsorbida (mg/g)
15	1-10 ppm	7.5	2.0
	1-20 ppm	7.8	2.5
	1-50 ppm	21.5	5.4
	1-100 ppm	58.0	8.6
	1-150 ppm	105.0	9.9
	1-200 ppm	150.0	10.3
	1-250 ppm	200.0	9.9
	1-300 ppm	253.3	9.9
	1-350 ppm	307.1	9.5
	1-400 ppm	352.0	9.5
45	1-10 ppm	8.3	2
	1-20 ppm	6.8	2.6
	1-50 ppm	23.5	5.0
	1-100 ppm	6.0	7.3
	1-150 ppm	108.3	8.8
	1-200 ppm	154.0	8.8
	1-250 ppm	202.5	9.3
	1-300 ppm	260.0	9.6
	1-350 ppm	307.1	9.8
	1-400 ppm	344.0	11.8

6.4. Correlación de los datos experimentales de las isothermas de adsorción

Las isothermas de Langmuir y Freundlich se usaron para interpretar los datos experimentales del equilibrio de adsorción. Las constantes de estas isothermas se estimaron utilizando un método de mínimos cuadrados, el cual se basó en minimizar la función objetivo por medio del algoritmo de optimización de Rosenbrock-Newton (Leyva-Ramos et al. 2008):

$$R = \sum (q_{exp} - q_{cal})^2 = \text{Mínimo} \quad (6.3)$$

El porcentaje de desviación promedio de cada isoterma se evaluó con la ecuación siguiente:

$$\%Des = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right| \right] \times 100\% \quad (6.4)$$

Donde:

N = Número de datos experimentales

q_{exp} = Masa adsorbida determinada experimentalmente, mg/g

q_{cal} = Masa adsorbida calculada con la isoterma, mg/g

6.5. Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas

La capacidad de intercambio catiónico de las arcillas se estimó con la ecuación (5.4). Este cálculo se ejemplifica con los datos del experimento MNM-253 (1) siguientes:

$$\begin{array}{ll} V = 0.15 \text{ L} & [\text{Na}^+] = 423 \text{ mg/L} \\ m = 1.0010 \text{ g} & \text{PM}_{\text{Na}} = 22.99 \text{ g/mol} \end{array}$$

$$CIC = \frac{423 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0.15 \text{ L} \times 100}{1.0010 \text{ g} \times 22.99} = 275.84 \frac{\text{meq}}{100 \text{ g}}$$

Para convertir de $\frac{\text{meq}}{100 \text{ g}}$ a $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$:

275.84 $\frac{\text{meq}}{100 \text{ g}}$ multiplicado por el peso equivalente nos convierte a $\frac{\text{mg}}{\text{g}}$

$$\text{Peso equivalente} = \frac{\text{PM}_{\text{Na}^+}}{\text{valencia del cation}}$$

$$\text{Peso eq.} = \frac{22.99}{1 \text{ (valencia)}} = 22.99$$

Entonces:

$$275.84 \times 22.99 = \frac{6341.562 \text{ mg}}{100 \text{ g}} = 63.42 \frac{\text{mg Na(I)}}{\text{g MNM} - 253}$$

Tabla 6.4. Datos experimentales de la capacidad de intercambio catiónico. Volumen de la muestra V=0.15L.

Arcilla	Concentración de Na (I) final (mg/L)	CIC (meq/100g)	CIC (mg/g)
MNM-253 (1)	423.0	275.8	63.4
MNM-254 (2)	266.7	173.7	39.8
MNM-255 (3)	165.5	108.0	24.8
RV-1 (4)	252.9	165.0	37.9
RA-1 (5)	90.8	59.2	13.6

CAPÍTULO 7 DISCUSIÓN

7.1. Propiedades de textura de las muestras.

Las propiedades de textura (área específica, volumen de poros y diámetro promedio de los poros) de las muestras se muestran en la Tabla 7.1. Las propiedades de textura de una arcilla dependen del tipo, origen y composición química de la misma.

Tabla 7.1 Propiedades de textura de las muestras.

Muestra	Área específica, m^2/g	Volumen de poro, cm^3/g	Diámetro de poro, Å
MNM-253	23.48	0.14	240.57
MNM-254	15.69	0.03	67.03
MNM-255	5.83	0.02	162.81
RA-1	21.73	0.07	135.25
RV-1	21.70	0.08	155.43

Normalmente las áreas específicas de la montmorillonita y la illita están en un intervalo de 80 a 300 m^2/g y 80 m^2/g respectivamente (Garay-Díaz, 2007). En la Tabla 7.1 se nota que la arcilla MNM-253, MNM-254 y MNM-255 presentan áreas menores a este intervalo, sin embargo, en varios trabajos se han reportado valores similares a los encontrados en este trabajo de investigación (Ozdes et al. 2011; Chakir et al. 2002; Barbier et al. 2000; Abollino y et al. 2003). El área específica de MNM-253 es aproximadamente 1.5 veces más grande que la de la arcilla MNM-254, y el área específica de MNM-253 es aproximadamente 4 veces más grande que la de la arcilla MNM-255. Ozdes et al. (2011) reportaron un valor de 3.10 m^2/g para una illita de un yacimiento en Turquía, este valor es muy cercano al área específica de la arcilla MNM-255. Las áreas específicas de varias montmorillonitas reportan valores entre 30 y 35 m^2/g (Chakir et al. 2002; Barbier et al. 2000; Abollino et al. 2003). En este caso estudio se encuentra a las muestras MNM-253 y MNM-255 con 40% y 23% respectivamente de montmorillonita y con un valor de área específica de 23.48 y 5.83 respectivamente.

El área específica del material que presenta principalmente clinoptilolita (RA-1) se encuentra típicamente entre 5 y 31 m^2/g (Leyva-Soriano, 2010). El área específica de la clinoptilolita usada en este trabajo se encuentra dentro de este intervalo (ver Tabla 7.1). Sin embargo, Mansouri et al. (2013) estudiaron clinoptilolitas de un yacimiento al Este de Teherán, Irán y presentaron valores de 84.25 m^2/g . Por otro lado, otros estudios locales de yacimientos de clinoptilolita en México específicamente en el estado de San Luis Potosí y la localidad de Tehuacán, Puebla, se encontraron valores de 22.2 m^2/g y 21 m^2/g respectivamente (Berber-Mendoza et al. 2006; Quiroz et al. 2016), estos valores son muy cercanos a los de la arcilla RA-1 en el presente estudio.

El área superficial de las arcillas se debe al área en el espacio interlaminar, el área externa de las láminas de las muestras y en algunos casos al área de los canales que forman las láminas. Comparando las áreas específicas de las 5 muestras se nota que la MNM-253 presenta la mayor área específica y la muestra MNM-255 la menor área. Esto se debe a que en la arcilla MNM-253 presenta mayor contenido de montmorillonita al igual que cristobalita por ende mayor área externa, mayor área de los canales y mayor área interlaminar; en la muestra MNM-255 predomina en mayor cantidad el cuarzo, pero en menor cantidad la montmorillonita e illita a comparación de MNM-253.

La muestra MNM-253 es la que presenta un mayor volumen de poro, 0.1412 cm^3/g , y esto se debe a que contiene mayor porcentaje de montmorillonita. Los poros de un material se clasifican de acuerdo a su diámetro en macroporos (diámetro de poro > 50 nm), mesoporos (2 < diámetro de poro < 50 nm) y microporos (diámetro de poro < 2 nm) (Cooney, 1998). Basándose en esta clasificación, las 5 muestras son principalmente mesoporosas ya que los diámetros promedio de los poros se encuentran dentro del intervalo de 2 a 50 nm.

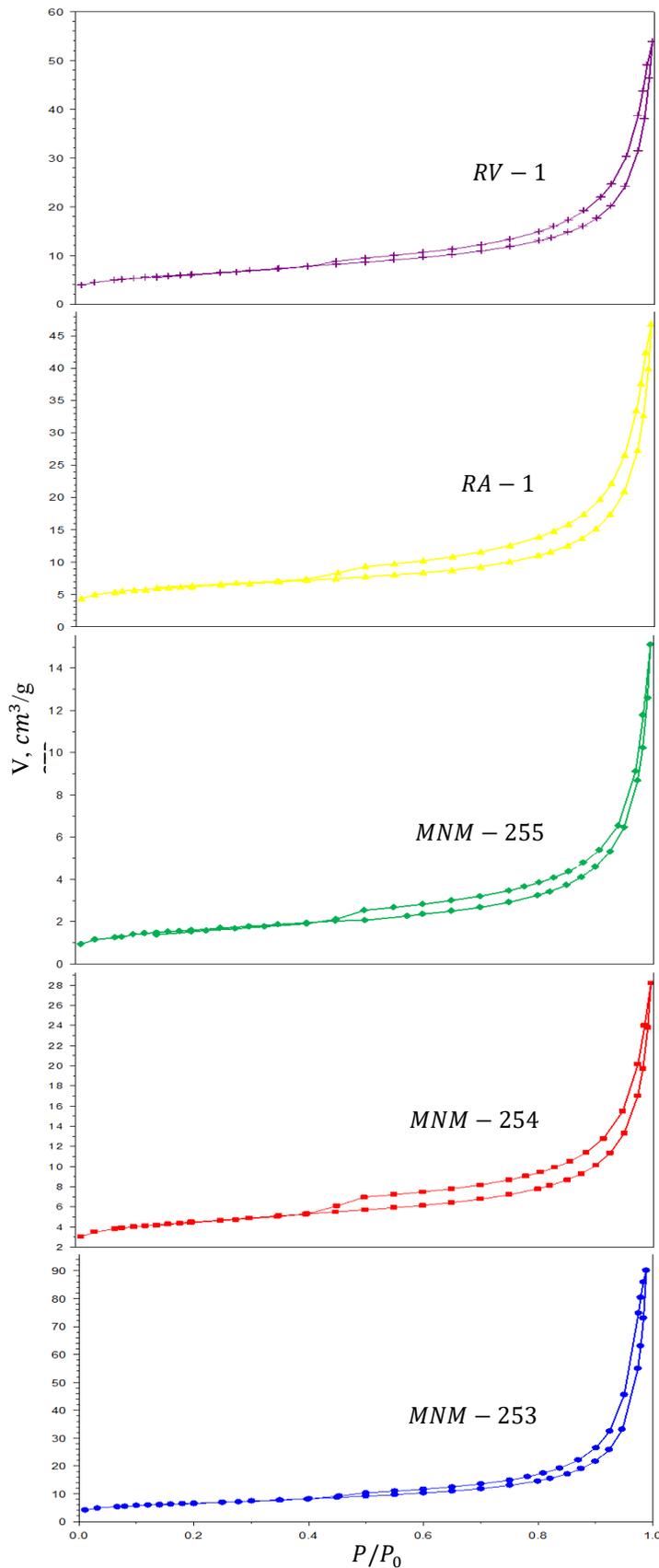


Figura 7.1. Isothermas de adsorción de N_2 en muestras MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1. El volumen adsorbido se expresa en condiciones estándar de temperatura y presión (STP).

Las isothermas de adsorción de nitrógeno (presión relativa, P/P_0 versus volumen adsorbido en cm^3 , a condiciones estándar de temperatura y presión (STP) por sus siglas en inglés) por gramo de muestra, se muestran en la Figura 7.1 y se puede apreciar que éstas describen a las isothermas de adsorción de tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Sing et al. 1985). Las características que distinguen a estas isothermas son sus ciclos de histéresis tipo H_3 , que tienen relación con sólidos que presentan agregados de partículas con forma de placas paralelas (slit-shaped), lo que da lugar a poros en forma de rendijas (Zhang et al. 2016). La parte inicial ($P/P_0 = 0.1 - 0.4$), de este tipo de isothermas se atribuye a la formación de multicapas de adsorción, ya que sigue el mismo curso correspondiente a una isoterma tipo II obtenida con el gas adsorbible dado.

En esta zona de la isoterma, la adsorción se realiza en las paredes de los poros y es similar a la forma clásica que se observa en sólidos porosos reales o con estructuras donde predominan mesoporos.

Por otro lado, Tian et al. 2020, investigaron y reportaron una nueva clasificación de curvas de isothermas de adsorción para lutitas basada en la estructura de sus poros, es decir, clasificación de la forma, el tamaño y la garganta de los poros con base a las curvas de isoterma de adsorción de N_2 sobre lutitas. Aplicando esta nueva clasificación, las isothermas de adsorción de N_2 sobre las diferentes muestras analizadas en este trabajo de investigación son de tipo (S5) cuya característica de poros es: forma de poro tipo rendija (hendidura), tamaño de poro tipo meso y garganta de poro tipo medio.

7.2. Difracción de Rayos X

Las muestras de arcilla analizadas arrojaron diferentes porcentajes y picos característicos en los difractogramas, para la muestra MNM-253 (ver Figura 7.2) se tuvieron porcentajes altos en cristobalita y montmorillonita de un 43% y un 40% respectivamente, y en menor porcentaje se tiene la presencia de caolinita, cuarzo y alunita, con un 15%, 1.5% y 0.5% respectivamente.

El difractograma de la muestra MNM-254 se muestra en la Figura 7.3 y se encuentra formada predominantemente por cuarzo e illita con un 52% y 25% respectivamente. Asimismo, en el difractograma se observaron los picos correspondientes de montmorillonita cálcica y jarosita ambas con un 5%, al igual que la especie de hematita con un 3%. Además, se encontró material no cristalizado (amorfo) con un 10%.

El difractograma de la muestra MNM-255 se muestra en la Figura 7.4 y se encuentra formada predominantemente por las especies de cuarzo, montmorillonita e illita con un 30%, 23% y 15% respectivamente. Así también, en el difractograma se encuentra la presencia de los picos correspondientes de hematita y caolinita ambas con un 7% y 5%. El 20% restante le corresponde a material amorfo presente como impureza.

El difractograma de la muestra RA-1 se muestra en la Figura 7.5 y se encuentra formada predominantemente por clinoptilolita que es una zeolita de origen natural perteneciente al grupo de la heulandita con un 75% y el 25% restante de material amorfo presente como impureza.

El difractograma de la muestra RV-1 se muestra en la Figura 7.6 y se encuentra formada principalmente por cuarzo y aluminoceladonita con un 45% y un 40% respectivamente. Asimismo, en el difractograma se encuentra la presencia de bernalita con un 15%.

El espacio basal o distancia interlamilar en las muestras es la distancia que hay entre las capas tetraédricas de dos láminas adyacentes de la arcilla y la carga eléctrica negativa en el

espacio basal es ocasionada principalmente por las sustituciones isomórficas del Al^{3+} por Si^{4+} en las capas tetraédricas. Esta carga es balanceada por los cationes intercambiables. La distancia interlaminar se calculó utilizando la Ley de Bragg (Ecuación 7.1):

$$d = \frac{n\lambda}{2 \times \text{sen}(\theta)} \quad (7.1)$$

Donde:

d = Distancia interlaminar, nm

n = Orden de difracción = 1

λ = Longitud de onda = 0.15405 nm

θ = Ángulo de difracción

La distancia interlaminar o espacio basal de las muestras se encuentra en la Tabla 7.2. El mayor espaciamiento basal en los diferentes materiales fue para las muestras MNM-253 y MNM-255 con 0.525 nm, este valor es menor de 1 nm, la cual es característica para el espaciamiento basal de una montmorillonita seca, principal componente de las bentonitas (Velde, 1992); entre mayor sea este espaciamiento basal, mayor será la capacidad de expansión y retención de metales por parte de la arcilla. El mayor espaciamiento basal en las muestras MNM-253 y MNM-255 se debe a que estas contienen agua, la cual expande el espacio basal. Es bien sabido que las esmectitas, grupo al cual pertenece la bentonita, son arcillas que se hinchan absorbiendo agua en su espacio interlaminar. Por otro lado, el espacio basal de la muestra MNM-254 es de 0.501 nm, este valor es menor de 1 nm que es el espacio basal de una illita seca (Velde, 1992). La distancia interlaminar del material RA-1 que contiene zeolita es de 0.449 nm este valor es mayor al valor de 0.23 a 0.27 nm reportado para una zeolita (Roth, 2014). De todos los materiales, la muestra RV-1 es la que presenta la menor distancia interlaminar (0.171 nm), esto se debe a que contiene en su mayoría aluminoceladonita perteneciente al grupo de las micas con estructura dioctaédrica, este valor es menor de 1 nm, la cual es característica para el espaciamiento basal de una celadonita seca (Velde, 1992).

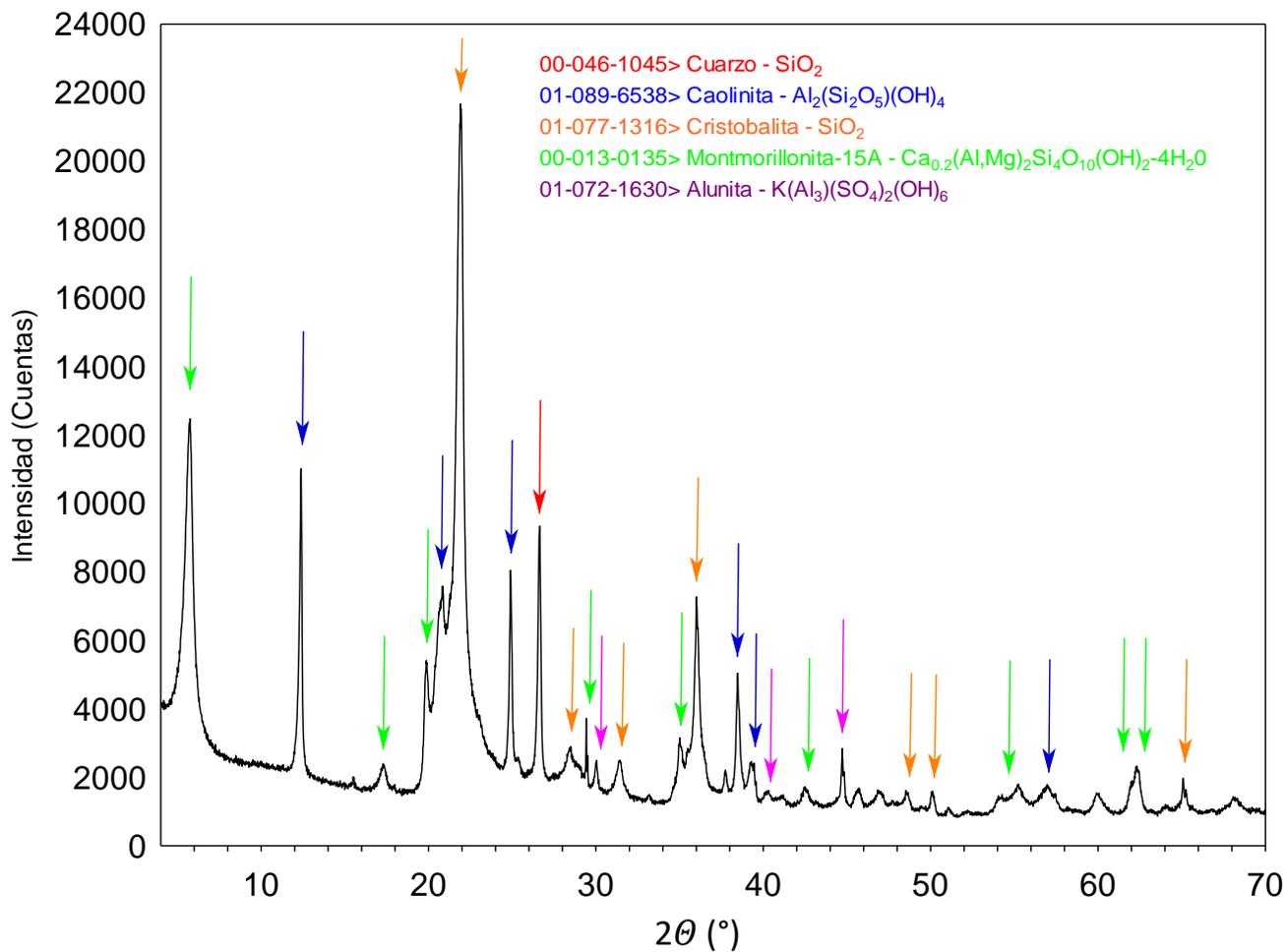


Figura 7.2. Difractograma de la muestra MNM-253

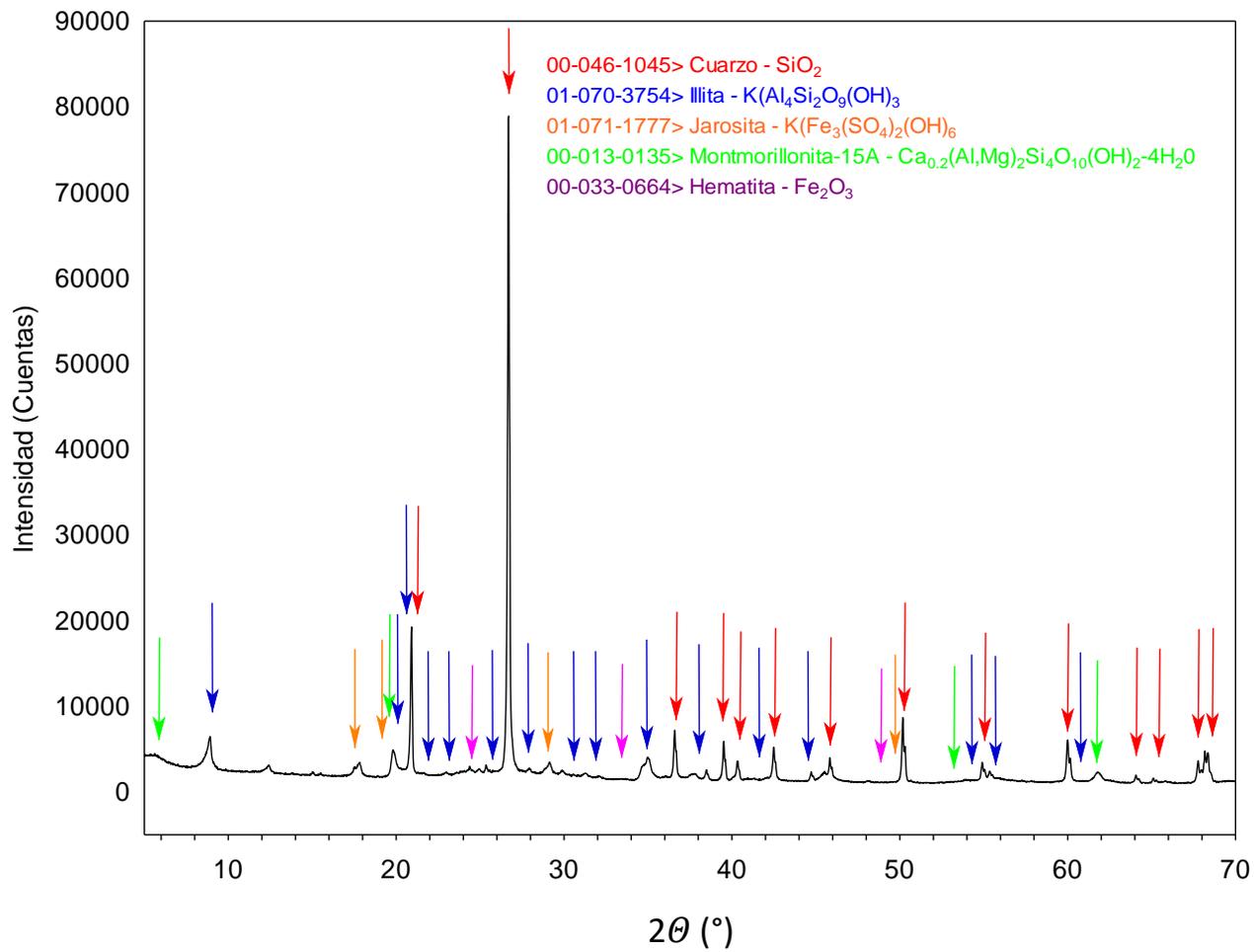


Figura 7.3. Difractograma muestra MNM-254

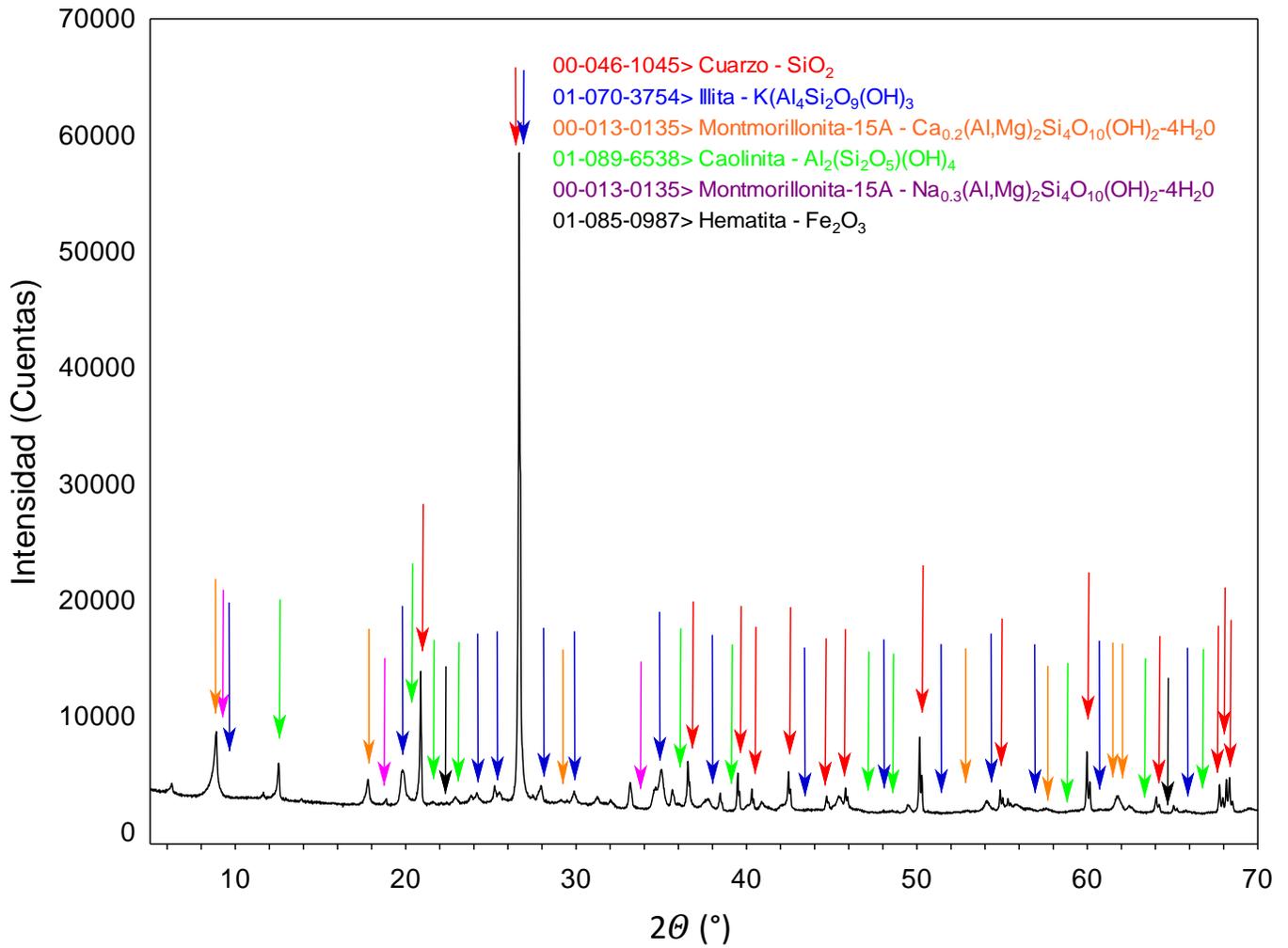


Figura 7.4. Difractograma muestra MNM-255

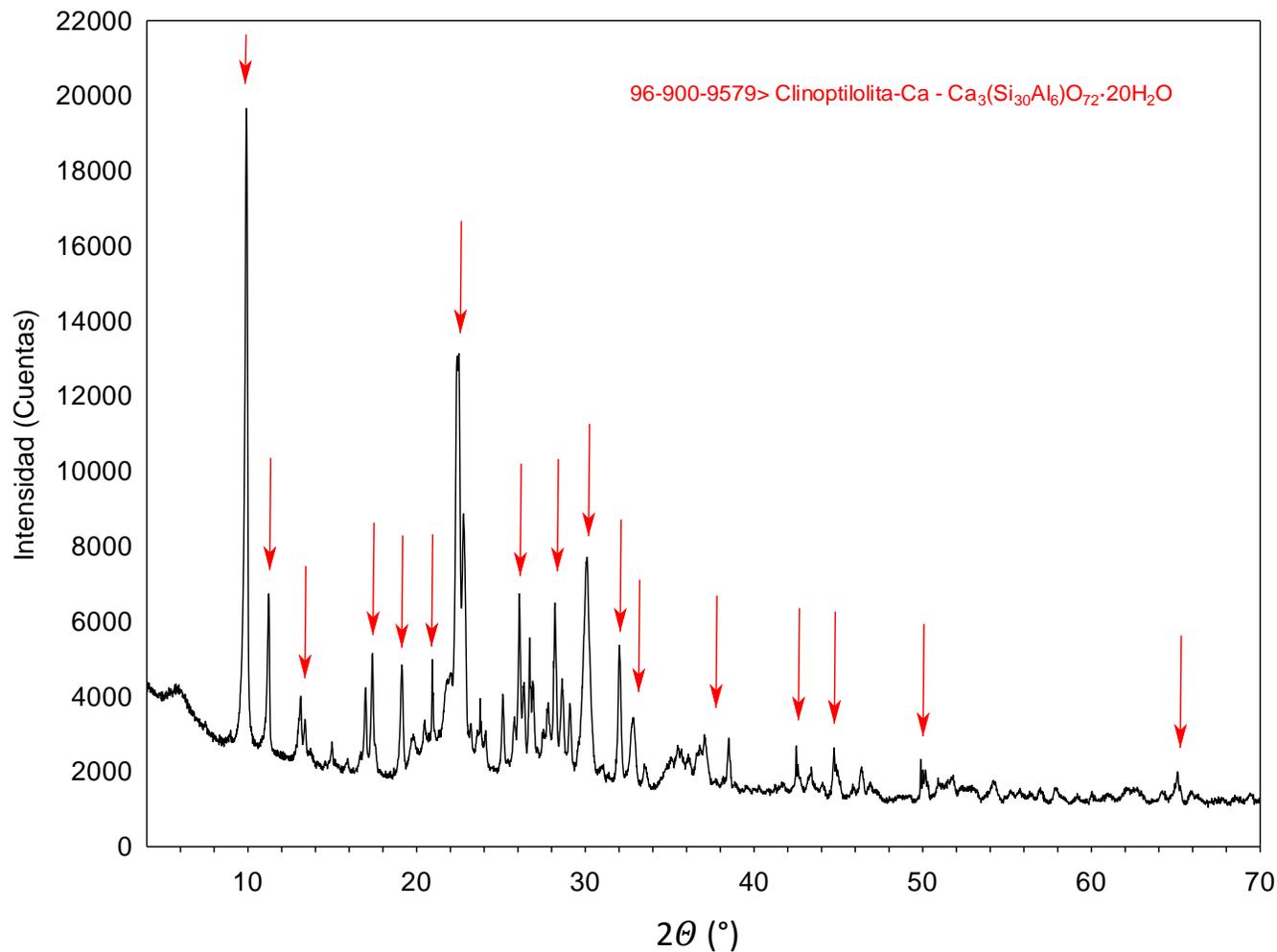


Figura 7.5. Difractograma muestra RA-1

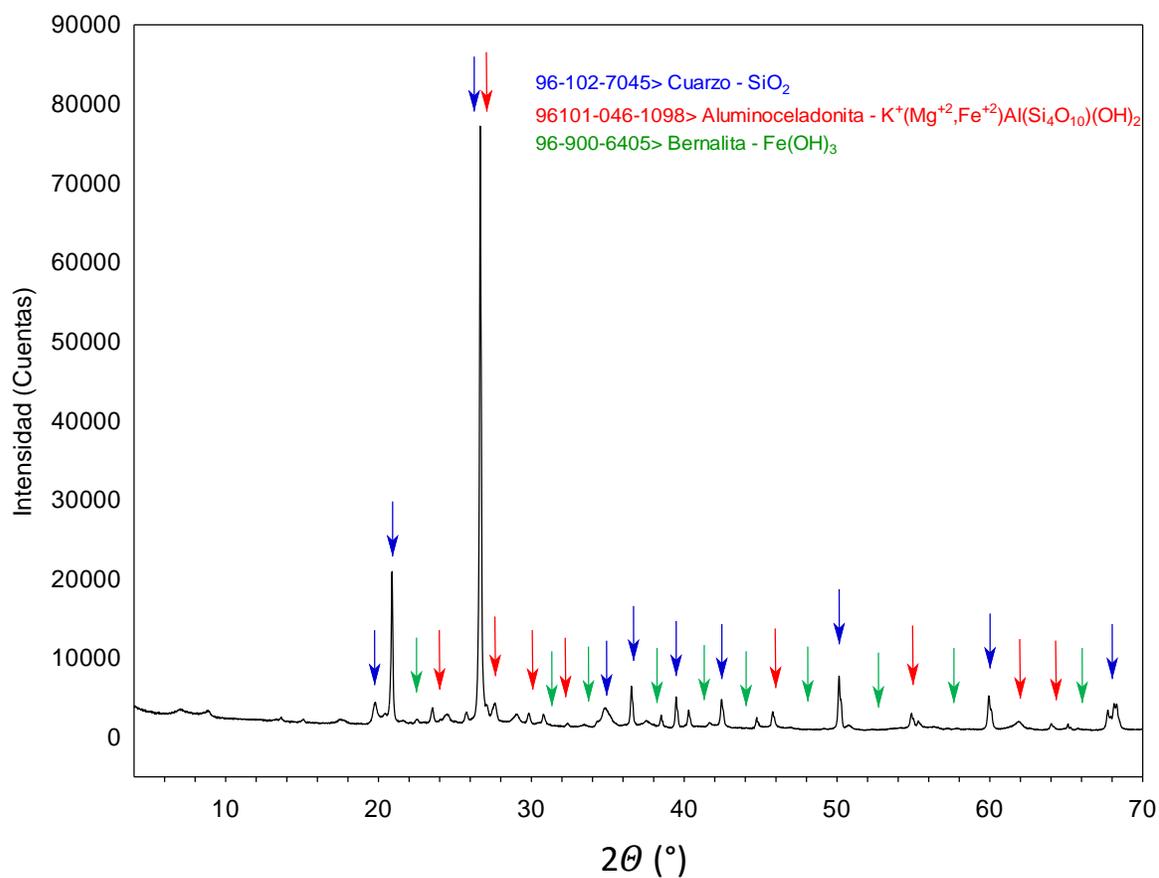


Figura 7.6. Difractograma muestra RV-1

Tabla 7.2. Distancia interlamilar de MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1.

Muestra	2θ	D (nm)
MNM-253	8.44	0.525
MNM-254	8.84	0.501
MNM-255	8.44	0.525
RA-1	9.88	0.449
RV-1	26.80	0.171

7.3. Carga superficial

La distribución de carga superficial de MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1 se muestra en la Figura 7.7 y las curvas representadas corresponden a modelos no lineales con valores de error muy cercanos a 1. No se pudo medir la carga superficial a pH menores de 2 ya que las arcillas se disuelven en soluciones muy ácidas. En las cinco muestras la carga de la superficie es negativa en el intervalo de pH de 2 a 9. De manera natural las arcillas en solución acuosa están cargadas negativamente debido a las sustituciones isomórficas del Al^{3+} por el Si^{4+} en las láminas tetraédricas y del Mg^{2+} por Al^{3+} en las láminas octaédricas que forman las arcillas. Estas sustituciones originan un exceso de carga electrostática negativa en las láminas (Domínguez y Schifter, 1992). La carga de la superficie de las cinco muestras es más negativa aumentando el pH. La carga superficial de MNM-253 decrece drásticamente de -35 a -60 mV en un intervalo de pH de 3 a 11. En el caso de la muestra MNM-254 la reducción de la carga superficial no es tan pronunciada como la muestra MNM-253, se redujo de -20 a -50 mV variando el pH de 3 a 11. La distribución de la carga superficial de la arcilla MNM-255 presentó un comportamiento muy similar a la de la muestra RA-1 y RV-1. En las muestras MNM-255, RA-1 y RV-1, la carga superficial disminuyó aumentando el pH, a excepción de la arcilla RA-1 que en un rango de pH de 7 a 11 tomó un ligero aumento de carga, además, la carga superficial de MNM-255, RA-1 y RV-1 es más alta comparada con las muestras MNM-253 y MNM-254 en un rango de pH de 3 a 11.

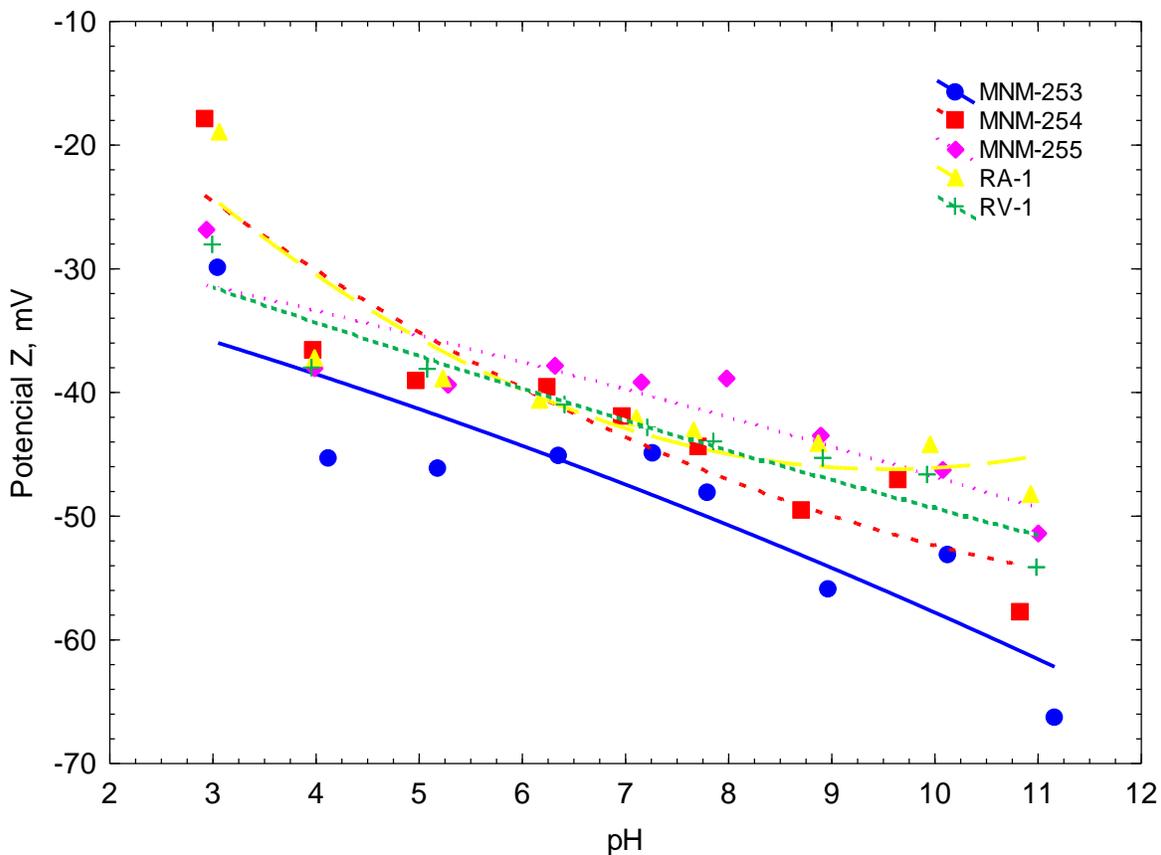


Figura 7.7. Distribución de carga superficial de las muestras MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1.

7.4. Capacidad de intercambio catiónico (CIC).

La CIC representa la capacidad de intercambiar cationes de la fracción arcillosa de una muestra con una solución. Este parámetro depende del número de cationes intercambiables que se encuentran en el espacio basal y en la superficie externa. La CIC relacionada al espacio basal se le llama CIC interna, siendo la más importante ya que representa la cantidad de cationes intercambiables, que se encuentran balanceando principalmente las sustituciones isomórficas características de estos minerales (Velde, 1992).

La CIC de las muestras bajo estudio se encuentran en la Tabla 7.3 y se observa que las CIC se encuentran en un intervalo de 59.23 a 275.44 meq/100 g de arcilla y decrecen en el orden siguiente: MNM-253 > MNM-254 > RA-1 > MNM-255 > RV-1.

En varios estudios se ha reportado que la CIC de la illita varía entre 15 y 25 meq/100g (Echeverría et al. 2002 y 2005). Cabe mencionar que en estas evaluaciones se propuso que el mecanismo principal efectuado en la CIC fue el intercambio de los iones Na^+ en la Illita y fue realizado en un intervalo de pH de 3.5 a 4.5 con valores de 15.66 meq/100g y 24.89 meq/100g respectivamente.

Por otro lado, la CIC de una illita de un yacimiento de Ordu, Turquía presentó valores de 24.8 meq/100g (Turan, 2011). Las CIC de las arcillas del presente estudio no se encuentra dentro del intervalo de valores reportados por otros autores (Echeverría et al. 2002 y 2005; Turan et al. 2011), esto es debido a que las arcillas presentaron además de Illita, la presencia de la fase mineral montmorillonita, la cual es una arcilla mucho más expansiva y por ende contribuye al incremento de la CIC.

Tabla 7.3 Capacidad de intercambio catiónico de las muestras bajo estudio.

Arcilla	Concentración de Na (I) final (mg/L)	CIC (meq/100g)	CIC (mg/g)
MNM-253 (1)	423	276	155
MNM-254 (2)	267	174	98
MNM-255 (3)	166	108	61
RA-1 (4)	253	165	93
RV-1 (5)	91	59	33

7.5. Isotermas de adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre MNM-253.

Los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich se utilizaron para interpretar los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253. Se consideró que la isoterma que mejor ajuste tuvo es aquella que presentó el menor porcentaje de desviación. Los valores de las constantes se estimaron por un método de mínimos cuadrados (ver Sección 3.4). Las constantes de ambos modelos, así como los porcentajes de desviación de cada caso, se muestran en las Tabla 7.4.

Es importante mencionar que el hecho de que un modelo de isoterma ajuste satisfactoriamente los datos experimentales, no significa que el mecanismo de adsorción cumplió con las suposiciones bajo las cuales se obtuvo el modelo de la isoterma. El ajuste de datos es un procedimiento estadístico y no la confirmación de que la adsorción ocurre de acuerdo a los fundamentos que sustentan el modelo que mejor ajustó los datos (Leyva-Ramos, 2007).

Los porcentajes de desviación promedio que se obtuvieron ajustando los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 se encuentran en los intervalos de 3.86 a 8.03% y 9.08 a 35.73% para las isotermas de Langmuir y Freundlich, respectivamente. Los porcentajes de desviación promedio de la isoterma de Langmuir fueron menores que los de la de Freundlich. Por esta razón, se seleccionó la isoterma de Langmuir para interpretar estos datos.

Era de esperarse que el modelo de la isoterma de Langmuir ajustara los datos del equilibrio de adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre arcillas, ya que éstas presentan características que cumplen con algunas suposiciones de este modelo; por ejemplo, los sitios de intercambio son específicos y limitados.

Tabla 7.4. Valores de los parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd(II).

Muestra	T (°C)	pH	Langmuir			Freundlich		
			q _m (mg/g)	K (L/mg)	%D	k (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	n	%D
MNM-253	25	7	15.96	0.043	8.03	2.67	3.17	35.73
		5	14.15	0.027	3.86	2.09	3.11	14.96
		4	12.00	0.013	4.97	0.84	2.28	11.27
	15	7	10.50	0.051	6.35	2.56	4.18	17.06
	45		10.42	0.041	4.08	2.07	3.52	9.08

7.6. Evaluación de la cinética de adsorción en diferentes tipos de muestras.

En la Figura 7.8 se muestran las curvas de disminución de la concentración de Cd(II) en diferentes arcillas obtenidas a partir de una concentración inicial de 10 mg/L y condiciones de operación de pH=7 y T=25°C. Con base a la caída de concentraciones se puede observar que las arcillas tuvieron un comportamiento decreciente de adsorción en el orden siguiente: MNM-253 > MNM-254 > RV-1 > RA-1 > MNM-255, siendo la muestra MNM-253 la que mayor cantidad de Cd (II) logró adsorber. Este comportamiento se puede atribuir a la distribución de carga superficial que poseen cada uno de los 5 diferentes materiales adsorbentes, como se mostró en la Figura 7.7, la muestra MNM-253 es quien tiene la mayor carga superficial negativa a pH=7, es por ello que dicha muestra tiene una mayor atracción del metal pesado Cd(II). Por otro lado, las cinéticas de adsorción demuestran que las arcillas alcanzaron un tiempo de equilibrio de adsorción a las 24 hrs, ya que después de dicho tiempo la cantidad removida de Cd (II) se mantuvo constante. Este comportamiento de cantidad máxima adsorbida y tiempos de equilibrio se podría atribuir principalmente a las diferentes propiedades texturales que posee cada arcilla. Por otro lado, Turan et al. (2011) encontraron un equilibrio de adsorción en un tiempo de 10 min., alargándose hasta 120 min de tiempo de contacto lo cual no influyó significativamente en la adsorción de Cd(II) en MNM-253. Con base a los resultados encontrados en la cinética de adsorción de Cd(II) sobre las diferentes tipos de arcillas, se eligió la arcilla MNM-253 así como un tiempo de equilibrio de 24 hrs

para efectuar los estudios del efecto de pH (4, 5 y 7) y Temperatura (15, 25 y 45 °C) en la adsorción de Cd(II).

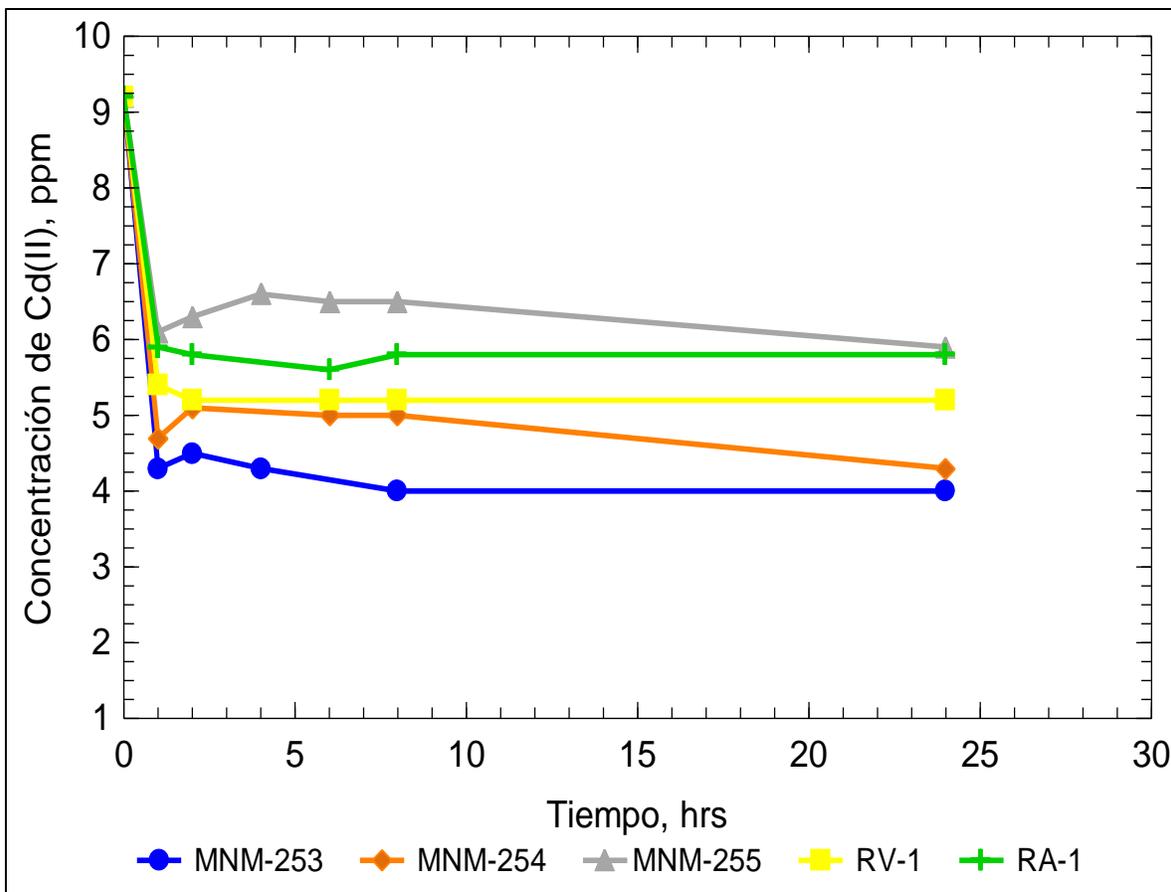


Figura 7.8. Cinética de adsorción en diferentes tipos de muestras.

7.7. Efecto del pH en la isoterma de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253.

El efecto de pH en el equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 se investigó obteniendo datos del equilibrio de adsorción a pH de 4, 5, 7 a T=25°C. Estas isotermas se muestran en la Figura 7.9 y revelan que la capacidad de adsorción se favoreció aumentando el pH de la solución. A una concentración de Cd(II) en el equilibrio de 300 mg/L, la masa de Cd(II) adsorbido sobre MNM-253 fue de 9.8, 12.5 y 15 mg/g a pH de 4, 5 y 7, respectivamente. Esto indica que la capacidad de adsorción de la arcilla incrementó 1.53 veces cuando se aumentó el pH de la solución de 4 a 7.

El comportamiento anterior se puede explicar analizando las interacciones entre la superficie de MNM-253 y la especie de Cd(II) presente en solución acuosa. La carga superficial de las arcillas es negativa en el intervalo de pH de 2 a 11 y la carga negativa se incrementa aumentando el pH (ver Figura 7.6). De acuerdo al diagrama de especiación, este metal se encuentra presente como Cd²⁺ en el intervalo de pH de 3 a 7. De este modo los iones metálicos son atraídos a la superficie de las arcillas y las atracciones electrostáticas juegan un papel importante en la adsorción de Cd²⁺ sobre MNM-253. Además, la superficie de las arcillas se hace más negativa incrementando el pH, esto ocasiona que la magnitud de la atracción electrostática entre los metales y la superficie de las arcillas sea mayor y que la capacidad de adsorción aumente incrementando el pH. Diferentes autores han estudiado el efecto del pH en las isotermas de adsorción de Cd(II) sobre diferentes arcillas como Echeverría et al. (2002) y (2005) estudiaron la adsorción de Cd(II) sobre una illita, evaluaron el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción y encontraron que la capacidad aumentó incrementando el pH. La adsorción máxima para el estudio de Cd(II) sobre illita fue de 50 meq/100g a valores de pH= 7 y 25°C y 49.79 meq/100g a valores de pH= 6 y 25°C respectivamente. Comparando los resultados de illita sobre Cd(II) a pH=7 y 25°C que obtuvieron autores pasados como Echeverría et al. (2002) y (2005) contra la muestra MNM-253 del presente estudio se reportan valores de 50 meq/100g para la illita y 28.4 meq/100g para la muestra MNM-253. Esta diferencia de resultados a favor de la illita puede ser atribuido a las diferentes propiedades fisicoquímicas que posee cada una de las arcillas, la illita tiene una área superficial de 28

m^2/g mientras que la muestra MNM-253 posee $23.48 m^2/g$, en otras palabras, la Illita tiene 1.19 veces más área superficial que la muestra MNM-253, lo cual le proporciona una mayor capacidad para adsorber Cd(II)"

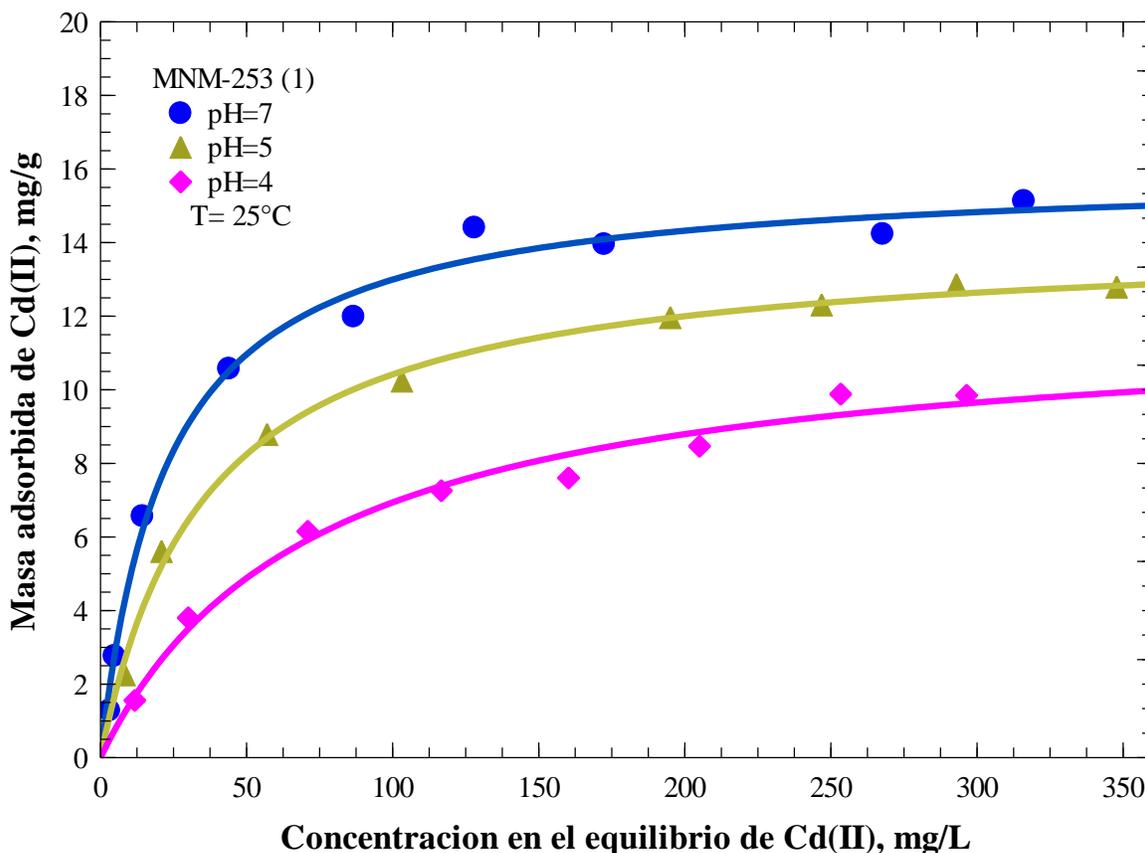


Figura 7.9. Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a diferentes condiciones de pH y T = 25°C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.

7.8. Efecto de la temperatura en la isoterma de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre MNM-253.

El equilibrio de adsorción se alcanza cuando el potencial químico del soluto adsorbido sobre el adsorbente es igual al potencial químico del soluto en la solución acuosa y por esta razón, es dependiente de la temperatura. La dependencia del equilibrio de adsorción con respecto a la temperatura se evaluó obteniendo datos de equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a las temperaturas de 15, 25 y 45°C y a pH de 7. Los datos de equilibrio de adsorción y las isotermas de Cd(II) sobre MNM-253 se muestran en la

Figura 7.10. Para una concentración de Cd(II) en el equilibrio de 300 mg/L, la masa adsorbida de Cd(II) fue de 9.99, 14.83, y 9.64 mg/L para las temperaturas de 15, 25 y 45 °C, respectivamente. Por lo cual, la capacidad de adsorción aumentó 1.48 veces cuando se incrementó la temperatura de 15 a 25 °C; sin embargo, la capacidad de adsorción se redujo 1.54 veces cuando se elevó la temperatura de 25 a 45 °C. Esto significa que la arcilla MNM-253 tiene un punto máximo de capacidad de adsorción a T=25 °C. Este doble efecto de temperatura sobre la capacidad de adsorción es inusual, ya que en la literatura sobre adsorción en fase líquida se ha reportado que la temperatura puede afectar el equilibrio de adsorción de las tres formas siguientes: i) El equilibrio de adsorción se favorece aumentando la temperatura, ii) El equilibrio de adsorción se favorece disminuyendo la temperatura y iii) El equilibrio de adsorción es independiente de la temperatura (Leyva-Ramos, 2007). En el caso particular del doble efecto de temperatura se podría atribuir a que cuando la temperatura se incrementó de 15 a 25 °C, los iones Cd(II) en solución poseen mayor energía y entonces, mayor cantidad de iones Cd(II) se pueden intercambiar sobre la MNM-253 ya que tienen la energía suficiente para hacerlo, sin embargo, cuando la temperatura se incrementó de 25 a 45 °C, es posible que se pueda atribuir a una energía vibracional excesiva de las moléculas adsorbidas de Cd(II) aumenta incrementando la temperatura, entonces más moléculas adsorbidas tendrán la energía suficiente para romper las fuerzas de atracción y se desorben de la superficie de la arcilla MNM-253. Para soportar la explicación de este comportamiento inusual de doble efecto de temperatura a continuación se calculará el calor de adsorción. El calor de adsorción, ΔH_{Ad} , se puede calcular con la ecuación de van't Hoff (Erdem et al. 2010):

$$K = K_0 e^{-\Delta H_{Ad}/RT} \quad (7.2.)$$

Donde K_0 es la constante de Langmuir (L/mg), T es la temperatura absoluta (K), y R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Los valores de K a 15, 25 y 45 °C están reportados en la Tabla 7.4, estos valores, junto a los datos de T se ajustaron a la ecuación (7.2). El valor de ΔH_{Ad} encontrado fue de -4.378 KJ/mol, lo cual indica que el proceso de adsorción es exotérmico. Además, si ΔH_{Ad} es menor que 42 KJ/mol (Froment y Bischoff, 1990), esto sugiere que la adsorción es de tipo física, es decir, adsorción reversible que puede ser favorecida por lo cambios de carga superficial de la

arcilla según sea el pH de la solución (potencial Z) o por un exceso de energía vibracional provocado por el incremento de la temperatura.

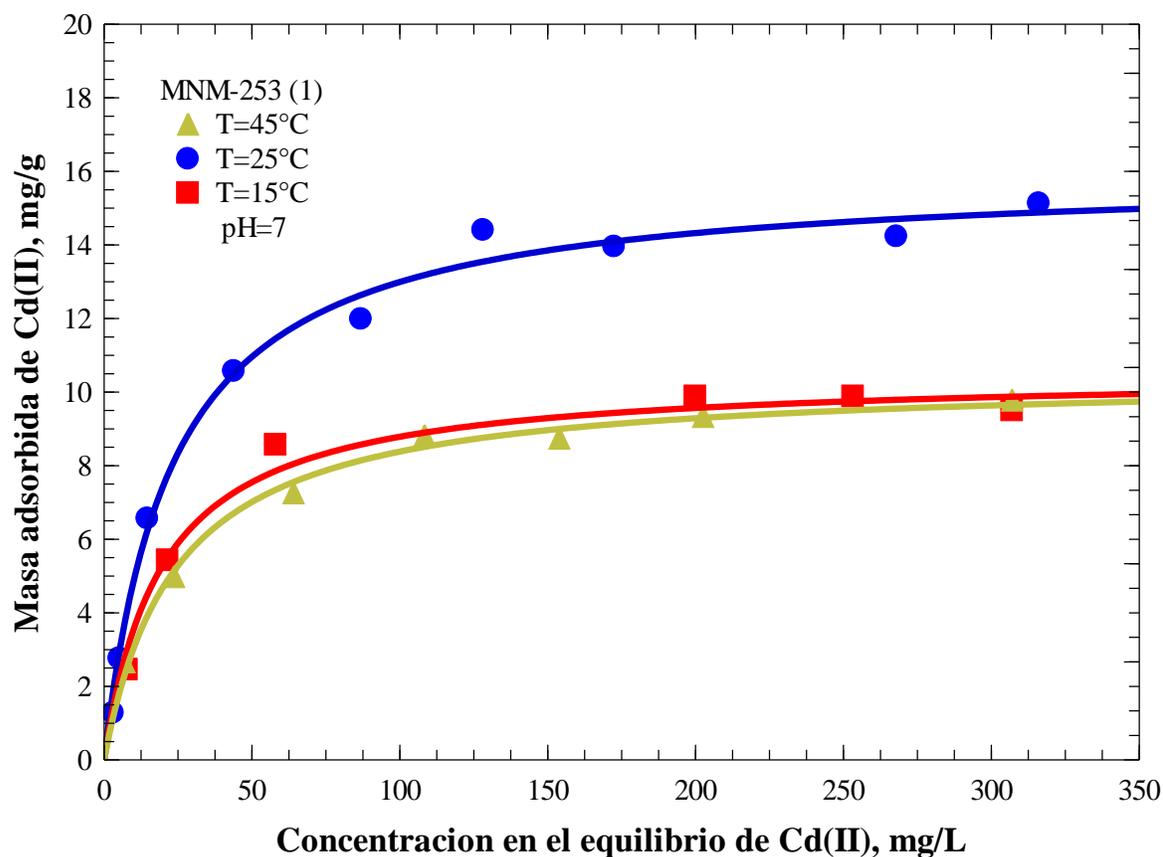


Figura 7.10. Isotermas de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a pH=7 y diferentes temperaturas. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.

7.9. Mecanismo de adsorción de las arcillas.

Durante la adsorción de Cd^{2+} en MNM-253, MNM-254 y MNM-255 el pH de la solución disminuyó. Este comportamiento indicó que los iones H^+ se intercambiaban o se liberaban de las arcillas. La adsorción de Cd^{2+} adsorbido, q_{Cd} , y la cantidad de H^+ intercambiado, q_H , se determinaron en los experimentos descritos en la sección 5.9 y los valores se reportan en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Cantidad de protones intercambiados durante la adsorción de Cd(II) en muestras.

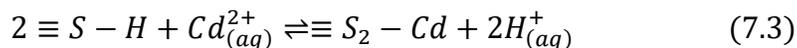
Muestra	pH_i	pH_f	$q_{Cd} \left(\frac{meq}{g}\right)$	$q_H \left(\frac{meq}{g}\right)$	$\frac{q_{Cd}}{q_H}$
MNM-253 (1)	7.07	7.04	0.63	2.41×10^{-6}	2.60×10^5
MNM-254 (2)	7.06	7.05	0.77	8.01×10^{-7}	9.61×10^5
MNM-255 (3)	7.00	6.96	0.77	3.80×10^{-6}	2.02×10^5

La relación q_{Cd}/q_H osciló entre 202,000 y 961,000. Por lo tanto, la cantidad de protones intercambiados es insignificante con respecto a la adsorción de Cd (II) adsorbido. La contribución de la cantidad de H^+ intercambiada en la estructura de la arcilla a la solución no es importante para la adsorción de Cd (II).

El principal mecanismo de adsorción de las arcillas es el intercambio catiónico entre los iones intercambiables (Na^+) presentes en la región interlamina de la arcilla y el Cd(II) presente en la solución acuosa. Dichos mecanismos de adsorción se explican mediante las ecuaciones siguientes:

A) Intercambio con iones hidronio (H^+):

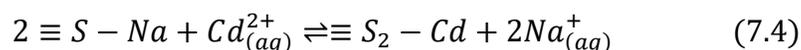
El Ion hidronio (H^+) presente en la superficie de la arcilla se puede intercambiar por el Cd^{2+} en solución acuosa:



Donde $\equiv S$ es el sitio activo.

B) Intercambio con iones de sodio (Na^+):

La arcilla contiene iones intercambiables como Na^+ que pueden ser intercambiados por el Cd^{2+} :



Las propiedades de textura de las muestras usadas en este trabajo se encuentran cercanas a los valores reportados en la literatura para materiales dominados por arcillas. El área específica disminuyó en el siguiente orden: MNM-253 > RA-1 > RV-1 > MNM-254 > MNM-255. Además, se encontró que las muestras tienen una estructura de poro que se caracteriza por poseer una forma tipo rendija, tamaño tipo meso y garganta tipo medio.

Los resultados de DRX mostraron los picos característicos de cada una de las fases principales de las cinco muestras. Para la arcilla MNM-253 se tuvieron porcentajes altos en cristobalita y montmorillonita de un 43% y un 40% respectivamente. La muestra MNM-254 se encuentra formada predominantemente por cuarzo e illita con un 52% y 25% respectivamente. En la muestra MNM-255 se presentaron cuarzo, montmorillonita e illita con un 30%, 23% y 15% respectivamente. La muestra RA-1 se compone de clinoptilolita con un 75% y 25% material amorfo. La muestra RV-1 se encuentra formada principalmente por cuarzo, aluminoceladonita y bernalita con un 45%, 40% y un 15% respectivamente.

Las distancias interlaminares se calcularon y obtuvieron valores de 0.525, 0.501, 0.525, 0.449 y 0.171 nm para MNM-253, MNM-254, MNM-255, RA-1 y RV-1, respectivamente. Los valores de distancia interlaminar de MNM-253 y MNM-255 correspondieron a los valores teóricos en tanto que los valores de MNM-253 y MNM-255 no correspondieron al valor teórico debido a que contenía humedad en el espacio interlaminar.

Los resultados de distribución de carga superficial de las muestras revelaron que es negativa en el intervalo de pH de 2 a 9 demostrando que las arcillas están cargadas negativamente debido a las sustituciones isomórficas del Al^{3+} por el Si^{4+} en las láminas tetraédricas y del Mg^{2+} por Al^{3+} en las láminas octaédricas que forman las arcillas. En las muestras MNM-255, RA-1 y RV-1, la carga superficial disminuyó aumentando el pH, a excepción de la muestra RA-1 que en un rango de pH de 7 a 11 tomó un ligero aumento de carga, además, la carga superficial de MNM-255, RA-1 y RV-1 es más alta comparada con las muestras MNM-253 y MNM-254 en un rango de pH de 3 a 11.

El estudio de la cinética de adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre las muestras bajo estudio, se efectuó a partir de una concentración inicial de 10 mg/L y condiciones de operación de pH=7, T=25°C y se encontró un tiempo de equilibrio de adsorción a 24 horas

de haber iniciado el tiempo de contacto. En este tiempo de equilibrio de 24 hrs, la capacidad de las muestras para adsorber Cd(II) disminuyó en el siguiente orden: MNM-253 > MNM-254 > RV-1 > RA-1 > MNM-255, siendo la muestra MNM-253 la que mayor cantidad de Cd(II) logró adsorber. Estos resultados se deben principalmente a la relación creciente de los valores de CIC de las muestras MNM-253, MNM-254, MNM-255, las cuales mantuvieron un orden creciente similar a la capacidad de adsorción, excepto para la muestra RV-1, la cual presentó un comportamiento distinto ya que su capacidad de adsorción no está relacionada con su CIC, posiblemente a la accesibilidad compleja hacia los sitios activos presentes en la estructura porosa en dicha arcilla. Adicionalmente, este orden de cantidad máxima adsorbida y tiempos de equilibrio se podría atribuir principalmente a las diferentes propiedades texturales que posee cada arcilla, entre más área específica posea la arcilla mayor será su capacidad de adsorción.

Los modelos de las isothermas de Langmuir y Freundlich se usaron para interpretar los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253. Se consideró que la isoterma que mejor ajustó es aquella que presentó el menor porcentaje de desviación. Los porcentajes de desviación promedio que se obtuvieron ajustando los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 se encontraron en los intervalos de 3.86 a 8.03% y 9.08 a 35.73% para las isothermas de Langmuir y Freundlich, respectivamente. Los porcentajes de desviación promedio de la isoterma de Langmuir fueron menores que los de la de Freundlich. Por esta razón, se seleccionó la isoterma de Langmuir para interpretar estos datos experimentales de equilibrio de adsorción.

El análisis del efecto del pH en la adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 se efectuó a valores de pH de 4, 5 y 7, y $T=25^{\circ}\text{C}$. Los resultados demostraron que al incrementar el pH de la solución de 4 a 7 se favoreció la capacidad de adsorción de la arcilla por un factor de 1.53 veces, por lo cual se encontró un pH óptimo de 7 y $T=25^{\circ}\text{C}$. Este comportamiento se atribuyó a que la carga superficial de las arcillas es más negativa a medida que se aumentó el pH de la solución, originando una mayor atracción entre la superficie negativa y el catión Cd(II).

El estudio del efecto de temperatura se evaluó obteniendo datos de equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a las temperaturas de 15, 25 y 45°C y a pH óptimo de 7. Se encontró un doble efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción ya que la capacidad de adsorción aumentó 1.48 veces cuando se incrementó la temperatura de 15 a

25 °C; mientras que la capacidad de adsorción se redujo 1.54 veces cuando se elevó la temperatura de 25 a 45 °C. Por lo cual, la muestra MNM-253 encontró un punto máximo de capacidad de adsorción a T=25 °C y pH=7. Este doble efecto de temperatura sobre la capacidad de adsorción es inusual y se atribuyó a que a medida que se incrementó la temperatura en el sistema, los iones Cd(II) en solución poseen una mayor energía que le permite interactuar sobre la superficie de la arcilla para adsorberse, sin embargo, si esta energía en el sistema es excesiva, los iones Cd(II) adsorbidos podrían tener una mayor energía vibracional que les permite vencer las fuerzas de atracción y desorberse de la superficie de la muestra MNM-253. Para soportar la explicación de este comportamiento inusual de doble efecto de temperatura se calculó el calor de adsorción (ΔH_{Ad}) y reveló que el valor de ΔH_{Ad} encontrado fue de -4.378 KJ/mol, el valor negativo indica que el proceso de adsorción es exotérmico.

La evaluación del mecanismo de adsorción se efectuó realizando experimentos en donde se cuantificó el intercambio los iones H^+ con los iones Cd^{2+} desde la superficie de la arcilla hacia el seno de la solución. Los resultados demostraron que la cantidad de H^+ intercambiada en la estructura de la arcilla a la solución no es relevante para la adsorción de Cd^{2+} , lo cual demostró que el principal mecanismo de adsorción de las arcillas es el intercambio catiónico entre los iones intercambiables (Na^+) presentes en la región interlaminar de la arcilla y el Cd^{2+} presente en la solución acuosa.

Debido a las propiedades fisicoquímicas de las muestras usadas en la presente investigación para la remoción de Cd(II) en solución acuosa como área específica e intercambio catiónico se demostró que material clástico que incluye minerales arcillosos es una opción potencial para la adsorción de metales pesados en solución acuosa, más aún que dichos materiales arcillosos se utilizaron de manera natural sin ningún tratamiento de activación previo que potencie su capacidad de adsorción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003, Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances. *Water Resources*, 37, 1619-1627.

Aladjem, A., Collins, J. A., Donagi, A., Forst, S. L., Hinkamp, D. L., Koehncke, N., Kurppa, K., Markkanen, P., Osinsky, D., Donovan Reh, B., Schwartz, M., Stellman, J.M., Stellman, S. D., 2001, Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo, Metales: Propiedades Químicas y Toxicidad, 3a edición, Ministerio de Trabajo y Asuntos sociales, España, 63, 63.2-63.51.

Baes, C.F., Mesmer, R.E., 1986, *The Hydrolysis of Cations*, Krieger Publishing Company, New York, U.S.A.

Barbier, F., Duc, G., Petit-Ramel, M., 2000, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface, *Colloid Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 166, 153-159.

Barboza-Gudiño, J.R., Zavala-Monsiváis, A., Venegas-Rodríguez, G., Barajas-Nigoche, L. D., 2010, Late Triassic stratigraphy and facies from northeastern Mexico: Tectonic setting and provenance. *Geosphere*, 6(5), 621-640.

Bautista, F., Campuzano, E., Delgado, C., Goguitchaichvili, A., 2017, Sorption indexes of heavy metals in urban soils: the case of Morelia, Michoacan. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 69(2), 433-445.

Berber-Mendoza, S., Leyva-Ramos, R., Alonso-Dávila, P., Fuentes-Rubio, L. Guerrero-Coronado, R.M., 2006, Comparison of isotherms for the ion exchange of Pb(II) from aqueous solution onto homoionic clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 40-45.

Bereket, G., Aroguz, A.Z., Özel, M. Z., 1997, Removal of Pb(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 338-343.

Bradl, H.B., Kim, C. Kramar, U., Stüben, D., 2005, Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation, *Interface Science and Technology*, 2 (4), 93-96.

Brooks, C.S., 1991, *Metal Recovery from Industrial Waste*, Lewis Publishers, Michigan, U. S. A., 27-111.

Cañizares, V.R., 2000, Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42, 131-143.

Castellan, G., 1987, *Fisicoquímica*, 2a edición, Addison-Wesley Iberoamericana,

Wilmington, Delaware, E.U.A.

Cervantes-Zamora, Y., Cornejo-Olgin, S. L., Lucero-Márquez, R., Espinoza-Rodríguez, J. M., Miranda-Viquez, E., Pineda-Velázquez, A., 1990, Provincias Fisiográficas de México, Clasificación de Regiones Naturales de México II, IV. 10.2, Atlas Nacional de México. V. II, scale, 1(4), 000-000.

Chakir, A., Bessiere, J., Kacemi, K.E.L., Marouf, B., 2002, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solution by bentonite and expanded perlite, *Journal of Hazardous Materials*, B95, 29-46.

Cooney, D.O., 1998, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishers, U.S.A.

Diario Oficial de la Federación, 1996, Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental. Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes naturales.

Diario Oficial de la Federación, 2000, Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental. Proyecto de Modificación a la Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. 1ª. Secc. 22 de Noviembre, México, D.F.

Diario Oficial de la Federación, 2002. Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental. Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. 1ª Secc. 18 de octubre, México, D.F.

Domínguez, J.M., Schifter, I., 1992, *Las arcillas: El barro noble*, Fondo de Cultura Económica, México.

Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., Cetisli, H., 2005, Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 43-52.

Duffus, J.H., 2002, Heavy metals - a meaningless term? *Pure and Applied Chemistry* 74, 793-807.

Echeverría, J.C., Churio, E., Garrido, J.J., 2002, Retention mechanisms of Cd on illite. *Clays and Clay Minerals*, 50, 614-623.

Echeverría, J. C., Zarranz, I., Estella, J., Garrido, J.J., 2005, Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite. *Applied Clay Science*, 30(2), 103-115.

Eguiluz de Antuñano, S., Aranda-García, M., Marrett, R., 2000, *Tectónica de la Sierra Madre*

Oriental, México. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 53, 1-26.

Emsley, J., 2001, Las Piezas de Construcción de la Naturaleza (Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements), Oxford University Press., U.S.A.

Erdem, B., Özcan, A.S., Özcan, A., 2010, Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran. Surface and Interface Analysis, 42(6-7), 1351-1356.

Fitz-Díaz, E., Lawton, T.F., Juárez-Arriaga, E., Chávez-Cabello, G., 2018, The Cretaceous-Paleogene Mexican orogen: Structure, basin development, magmatism and tectonics. Earth-Science Reviews, 183, 56-84.

Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1979, Metal Pollution in the Aquatic Environment, Ed. Springer-Verlag Berlín Heidelberg New York, Alemania.

Froment, G.F., Bischoff, K.B., 1990, Chemical reactor analysis and design. New York: Wiley.

Garay Díaz, R.A., 2007, Clasificación de Arcillas presentes en los bancos de Guatajiagua, departamento de Morazán, y Facultad Multidisciplinaria Oriental, Tesis de Licenciatura, Universidad de El Salvador, Escuela de Ingeniería y Arquitectura.

García, R.E., Suárez, B.M, 2001, Las Arcillas: Propiedades y Usos, Textos Universitarios, España.

Greenwood N.N., Earnshaw A., 1997, Química de los Elementos (Chemistry of the Elements), 2a edición. Elsevier Science Ltd. Press, Gran Bretaña.

Gupta, V.K., 1998, Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent, Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, 192-202.

Henley, E.J., Seader, J.D., 1990, Operaciones de Separación por Etapas de Equilibrio en Ingeniería Química, Editorial Reverte, Barcelona, España, 20-21.

Jenchen, U., 2007, Análisis sedimentológico, petrográfico y geoquímico de sedimentos clásticos en el Noreste de México. Reporte técnico anual (inédito), Proyecto CT, 1377, e06.

Kadirvelu, K., Faur-Brasquet, C., Le Cloirec, P., 2000, Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths, Langmuir, 16, 8404-8409.

Kaya, A., Hakan, O.A., 2005, Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, Journal of Hazardous Materials, B125, 183-189.

Khan, A.S., Rehman, R., Khan, A.M., 1995, Adsorption of chromium (III), chromium

(VI) and silver (I) on bentonite, *Waste Management & Research*, 15 (4), 271-282.

Komadel, P., 1999, Structure and chemical characteristics of modified clays. In *Natural Microporous Materials in Environmental Technology* (pp. 3-18). Springer, Dordrecht.

Kubier, A., Wilkin, R.T., Pichler, T., 2019, Cadmium in soils and groundwater: a review. *Applied Geochemistry*, 108, Article 104388.

Kubilay, S., Gürkan, R., Sahan, T., 2007, Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite, *Adsorption*, 13, 41-51.

Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Diaz-Flores, P.E., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J., Berber-Mendoza, M.S., 2008, Adsorption of chromium (VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330(1), 35-41.

Leyva-Ramos, R., 2007, *Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida: Sólidos Porosos, Preparación, Caracterización y Aplicaciones*, Ediciones Uniandes, Bogota, Colombia.

Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L.A., Acosta-Rodriguez, R., 2005, Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob, *Separation and Purification Technology*, 45, 41-49.

Leyva Soriano L.P., 2010, *Evaluación de TiO_2 /Clinoptilolita en Suspensión y Película en la Degradación Fotocatalítica de Metilvioleta*, Universidad de Sonora, Sonora, México.

Li, Z., Bowman, R.S., 2001, Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Research*, 35(16), 3771-3776.

Lin, S.H., Juang, R.-S., 2002, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, B120, 315-326.

Mansouri, N., Rikhtegar, N., Panahi, H. A., Atabi, F., Shahraki, B.K., 2013, Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite-clinoptilolite-as a sorbent. *Environment Protection Engineering*, 39(1), 139-152.

Michalzik, D., 1988, *Trias bis tiefste Unter- Kreide der Nordostlichen Sierra Madre Oriental, Mexiko* Fazielle Entwicklung eines passiven Kontinental randes, Tesis Doctoral, Technischen Hochschule Darmstadt, Darmstadt, Alemania, p. 247.

Mixon, R.B., Murray, G.E., Teodoro, D.G., 1959, Age and Correlation of Huizachal Group (Mesozoic), State of Tamaulipas, Mexico: ADDENDUM. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 43(4), 757-771.

Mohapatra, D., Mishra, D., Chaudhury, G.R., Das, R.P., 2007, Arsenic (V) adsorption mechanism using kaolinite, montmorillonite and illite from aqueous medium. *Journal of*

Environmental Science and Health, Part A, 42(4), 463-469.

Nightingale Jr, E.R., 1959, Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(9), 1381-1387.

Ozdes, D., Duran, C., Senturk, H.B., 2011, Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay, *Journal of Environmental Management*, 92, 3082–3090.

Padilla-Sánchez, R.J., 1982., Geologic evolution of the Sierra Madre Oriental between Linares, Concepcion del Oro, Saltillo, and Monterrey, Mexico: Texas, University of Texas at Austin, Tesis Doctoral, 217 pp.

Quiroz, K., Hernández, M. A., Portillo, R., Rojas, F., Rubio, E., Petranovskii, V., 2016, Comparación de la capacidad de secuestro de CO₂ en Clinoptilolita, Epistilbita, Erionita, Mordenita y Caolinita como constituyentes del suelo. *Superficies y Vacío*, 29(2), 55-61.

Rangel Méndez, J.R., 2001, Adsorption of toxic metals from water using commercial and modified granular and fibrous activated carbons, Tesis de Doctorado, Loughborough University, Loughborough, Inglaterra.

Reed, B.E., Nonavinakere, S.K., 1992, Metal adsorption by activated carbon: effect of complexing ligands, competing adsorbates, ion strength, and background electrolyte. *Separation Science and Technology*, 27 (14), 1985-2000.

Richardson, G. M., Garrett, R., Mitchell, I., Mah-Poulson, M., Hackbarth, T., 2001, Critical review on natural global and regional emissions of six trace metals to the atmosphere. Prepared for the International Lead Zinc Research Organisation, the International Copper Association, and the Nickel Producers Environmental Research Association.

Roth, W.J., Nachtigall, P., Morris, R.E., Cejka, J., 2014, Two-dimensional zeolites: current status and perspectives. *Chemical Reviews*, 114(9), 4807-4837.

Robards, K., Wordsfold, P., 1991, Cadmium: Toxicology and Analysis. *Analyst*, Vol. 116, 549-568.

Smith, J.A., Galan, A., 1995, Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water, *Environmental Science & Technology*, 29, 685-692.

Spark, K.M., Wells, J.D., Johnson, B.B., 1995, Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *European Journal of Soil Science*, 46(4), 633-640.

Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierrotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603-609.

Stanley, M. E., 1993, *Fundamentals of Environmental Chemistry*, Lewis Publishers, Florida, USA, 702.

Tahir, S.S., Naseem, R., 2003, Thermodynamics studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35, 2003-2009.

Tahir, S.S. Naseem, R., 2007, Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay, *Separation and Purification Technology*, 53, 312-321.

Tian, Y., Chen, Q., Yan, C., Deng, H., He, Y., 2020, Classification of Adsorption Isotherm Curves for Shale Based on Pore Structure. *Petrophysics-The SPWLA Journal of Formation Evaluation and Reservoir Description*, 61(05), 417-433.

Turan, N.G., Elevli, S., Mesci, B., 2011, Adsorption of copper and zinc ions on illite: Determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments. *Applied Clay Science*, 52(4), 392-399.

Ulmanu, M., Marañón, E., Fernández, Y., Castrillón, L., Anger, I., Dumitriu, D., 2003, Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents, *Water, Air and Soil Pollution*, 142, 357-373.

Valcárcel-Cases, M., Gómez-Hens, A., 1988, *Técnicas de Separación*, Editorial Reverte, Barcelona, España, 247-248.

Velde, B., 1992, *Introduction to Clay Minerals*, Editorial Chapman & Hall, London.

Veli, S., Alyüz, B., 2007, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 226-233.

Volesky, B., 2003, *Sorption and Biosorption*, BV Sorbex, Inc. McGill University, Montreal, Canada.

Wasay, S.A., Haron, M.J., Tokunaga, S., 1996, Adsorption of fluoride, phosphate and arsenate ions on lanthanum-impregnated silica gel, *Water Environment Research*, 68(3), 295-300.

Weber, W. J., 1972, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience Publication, New York.

Zhang, Y., Shao, D., Yan, J., Jia, X., Li, Y., Yu, P., Zhang, T., 2016, The Pore Size Distribution and Its Relationship with Shale Gas Capacity in Organic-Rich Mudstone of Wufeng Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China, *Journal of Natural Gas Geoscience*, 1(3), 213-220.

**APENDICE A DATOS EXPERIMENTALES DE LA CINÉTICA
Y EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE METALES
PESADOS**

A.1. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II).

Tabla A.1. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a pH=7 y T=25°C, volumen inicial=40mL y volumen de muestra= 10 mL.

Experimento No	Masa de Arcilla (g)	Tiempo (hrs)	Volumen agregado (μL)	Abs.	Factor de dilución	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
1-10 ppm	0.2023	0		0.334	50:5	9.5	1
		24	80	0.106	50:5	3	6
1-20 ppm	0.2007	0		0.329	50:2.5	18.8	1
		24	100	0.089	50:2.5	5	6
1-50 ppm	0.2006	0		0.334	50:50	47.5	1
		24	110	0.102	50:50	14.5	6
1-100 ppm	0.2004	0		0.342	50:0.5	97	1
		24	105	0.156	50:0.5	44	6
1-150 ppm	0.2000	0		0.309	50:0.3	146.66	1
		24	30	0.183	50:0.3	86.66	6
1-200 ppm	0.2000	0		0.349	50:0.25	200	1
		24	150	0.223	50:0.25	128	6
1-250 ppm	0.2008	0		0.340	50:0.2	242.5	1
		24	70	0.242	50:0.2	172.5	6
1-300 ppm	0.2018	0		0.308	50:0.15	293.3	1
		24	50	0.242	50:0.15	230	6
1-350 ppm	0.2005	0		0.334	50:0.14	339.3	1
		24	35	0.263	50:0.14	267.9	6
1-400 ppm	0.2010	0		0.343	50:0.125	392	1
		24	35	0.277	50:0.125	316	6

Tabla A.3. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a pH=5 y T=25°C, volumen inicial=40mL y volumen de muestra= 10 mL.

Experimento No	Masa de Arcilla (g)	Tiempo (hrs)	Volumen agregado (μ L)	Abs.	Factor de dilución	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
1-10 ppm	0.2031	0		0.428	50:5	9.9	3
		24	115	0.419	50:5	9.3	8
1-20 ppm	0.2005	0		0.420	50:2.5	19.4	3
		24	72	0.185	50:2.5	8.2	8
1-50 ppm	0.2037	0		0.429	50:50	49.5	3
		24	60	0.190	50:50	21	8
1-100 ppm	0.2008	0		0.436	50:0.5	101	3
		24	55	0.254	50:0.5	57	8
1-150 ppm	0.2020	0		0.401	50:0.3	155	3
		24	50	0.278	50:0.3	103.3	8
1-200 ppm	0.2032	0		0.443	50:0.25	206	3
		24	48	0.345	50:0.25	154	8
1-250 ppm	0.2008	0		0.443	50:0.2	255	3
		24	46	0.349	50:0.2	195	8
1-300 ppm	0.2061	0		0.400	50:0.15	310	3
		24	43	0.334	50:0.15	246.6	8
1-350 ppm	0.2003	0		0.432	50:0.14	357.1	3
		24	42	0.367	50:0.14	292.8	8
1-400 ppm	0.2004	0		0.445	50:0.125	412	3
		24	62	0.389	50:0.125	348	8

Tabla A.4. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a pH=4 y T=25°C, volumen inicial=40mL y volumen de muestra= 10 mL.

Experimento No	Masa de Arcilla (g)	Tiempo (hrs)	Volumen agregado (μ L)	Abs.	Factor de dilución	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
1-10 ppm	0.2011	0		0.446	50:5	9.8	4
		24	150	0.402	50:5	8.95	9
1-20 ppm	0.2006	0		0.439	50:2.5	19.4	4
		24	65	0.263	50:2.5	11.6	9
1-50 ppm	0.2006	0		0.445	50:50	49	4
		24	90	0.270	50:50	30	9
1-100 ppm	0.2017	0		0.462	50:0.5	102	4
		24	110	0.319	50:0.5	71	9
1-150 ppm	0.2018	0		0.417	50:0.3	153.3	4
		24	110	0.316	50:0.3	116.6	9
1-200 ppm	0.2002	0		0.449	50:0.25	198	4
		24	90	0.362	50:0.25	160	9
1-250 ppm	0.2005	0		0.449	50:0.2	247.5	4
		24	82	0.370	50:0.2	205	9
1-300 ppm	0.2024	0		0.413	50:0.15	303.3	4
		24	82	0.344	50:0.15	253.3	9
1-350 ppm	0.2030	0		0.442	50:0.14	346.4	4
		24	92	0.376	50:0.14	296.4	9
1-400 ppm	0.2029	0		0.446	50:0.125	392	4
		24	62	0.396	50:0.125	352	9

Tabla A.5. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a pH=7 y T=45°C, volumen inicial=40mL y volumen de muestra= 10 mL.

Experimento No	Masa de Arcilla (g)	Tiempo (hrs)	Volumen agregado (μ L)	Abs.	Factor de dilución	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
1-10 ppm	0.2018	0		0.430	50:5	9.9	10
		24	70	0.360	50:5	8.3	10
1-20 ppm	0.2024	0		0.438	50:2.5	20.2	10
		24	50	0.145	50:2.5	6.8	10
1-50 ppm	0.2044	0		0.426	50:50	49	10
		24	85	0.202	50:50	23.5	10
1-100 ppm	0.2038	0		0.437	50:0.5	101	10
		24	35	0.275	50:0.5	64	10
1-150 ppm	0.2044	0		0.400	50:0.3	153.3	10
		24	30	0.280	50:0.3	108.3	10
1-200 ppm	0.2010	0		0.430	50:0.25	198	10
		24	40	0.333	50:0.25	154	10
1-250 ppm	0.2034	0		0.433	50:0.2	250	10
		24	40	0.348	50:0.2	202.5	10
1-300 ppm	0.2018	0		0.396	50:0.15	303.3	10
		24	67	0.336	50:0.15	260	10
1-350 ppm	0.2042	0		0.433	50:0.14	357.1	10
		24	67	0.371	50:0.14	307.1	10
1-400 ppm	0.2027	0		0.436	50:0.125	404	10
		24	105	0.371	50:0.125	344	10

Tabla A.6. Datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre MNM-253 a pH=7 y T=15°C, volumen inicial=40mL y volumen de muestra= 10 mL.

Experimento No	Masa de Arcilla (g)	Tiempo (hrs)	Volumen agregado (μ L)	Abs.	Factor de dilución	Concentración de Cd(II) (mg/L)	Curva de calibración
1-10 ppm	0.2008	0		0.427	50:5	9.8	10
		24	60	0.322	50:5	7.5	10
1-20 ppm	0.2019	0		0.438	50:2.5	20.2	10
		24	20	0.167	50:2.5	7.8	10
1-50 ppm	0.2059	0		0.431	50:50	49.5	10
		24	15	0.184	50:50	21.5	10
1-100 ppm	0.2008	0		0.438	50:0.5	101	10
		24	22	0.251	50:0.5	58	10
1-150 ppm	0.2022	0		0.404	50:0.3	155	10
		24	25	0.273	50:0.3	105	10
1-200 ppm	0.2012	0		0.438	50:0.25	202	10
		24	45	0.326	50:0.25	150	10
1-250 ppm	0.2024	0		0.434	50:0.2	250	10
		24	42	0.348	50:0.2	200	10
1-300 ppm	0.2022	0		0.396	50:0.15	303.3	10
		24	52	0.329	50:0.15	253.3	10
1-350 ppm	0.2020	0		0.426	50:0.14	350	10
		24	40	0.372	50:0.14	307.1	10
1-400 ppm	0.2014	0		0.435	50:0.125	400	10
		24	55	0.379	50:0.125	352	10

**APÉNDICE B DATOS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN
PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES
PESADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA**

B.1. Datos de las curvas de calibración para la determinación de Cd(II) cinética de adsorción y concentraciones iniciales.

En la Tabla B.1 se presentan los datos experimentales de las curvas de calibración obtenidas en el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de concentración de Cd en solución acuosa para la cinética de adsorción de Cd en diferentes tipos de arcillas (MNM-253, MNM-254, MNM-255, RV-1 y RA-1) y para las concentraciones iniciales de Cd a pH 7 y T=25 °C sobre arcilla MNM-253.

Curva 1. Intervalo de concentración de Cd de 0.1 a 1 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	0.0340	0.087	12.97	6.96
0.25	0.0871	0.241	3.64	
0.5	0.1933	0.549	9.73	
0.75	0.2589	0.749	1.50	
1	0.3438	0.985	1.52	

$C = 2.8978x - 0.0115$, $R^2 = 0.9944$.

En la Tabla B.2 se presentan los datos experimentales de las curvas de calibración obtenidas en el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de concentración de Cd en solución acuosa para las concentraciones iniciales de Cd a pH 5 y T=25 °C sobre arcilla MNM-253.

Curva 2. Intervalo de concentración de Cd de 0.1 a 1 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	0.0371	0.095	5.23	3.23
0.25	0.1035	0.244	2.58	
0.5	0.2156	0.523	4.54	
0.75	0.3223	0.746	0.59	
1	0.4226	0.993	0.65	

$C = 2.3319x - 0.0055$, $R^2 = 0.9988$.

En la Tabla B.3 se presentan los datos experimentales de las curvas de calibración obtenidas en el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de concentración de Cd en solución acuosa para las concentraciones iniciales de Cd a pH 4 y T=25 °C sobre arcilla MNM-253.

Curva 3. Intervalo de concentración de Cd de 0.1 a 1 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	0.0470	0.089	11.31	4.09
0.25	0.1184	0.25	0.123	
0.5	0.2367	0.516	3.29	
0.75	0.3457	0.762	1.63	
1	0.4436	0.983	1.70	

$C = 2.255x - 0.0173$, $R^2 = 0.9984$.

En la Tabla B.4 se presentan los datos experimentales de las curvas de calibración obtenidas en el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de concentración de Cd en solución acuosa para las concentraciones iniciales de Cd a pH 7 y T=45 y 15 °C sobre arcilla MNM-253.

Curva 4. Intervalo de concentración de Cd de 0.1 a 1 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	0.0421	0.095	4.47	2.02
0.25	0.1081	0.248	0.82	
0.5	0.2197	0.506	1.14	
0.75	0.3308	0.762	1.63	
1	0.4288	0.989	1.14	

$C = 2.3094x - 0.0017$, $R^2 = 0.9992$.

B.2. Datos de las curvas de calibración para la determinación de Cd(II) para concentraciones finales.

En la Tabla B.5 se presentan los datos experimentales de las curvas de calibración obtenidas en el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de concentración de Cd en solución acuosa para las concentraciones finales de Cd a pH 7 y T=25 °C sobre arcilla MNM-253.

Curva 5. Intervalo de concentración de Cd de 0.1 a 1 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	0.0340	0.087	12.97	6.96
0.25	0.0871	0.241	3.64	
0.5	0.1933	0.549	9.73	
0.75	0.2589	0.749	1.50	
1	0.3438	0.985	1.52	

$$C = 2.8978x - 0.0115, R^2 = 0.9944.$$

En la Tabla B.6 se presentan los datos experimentales de las curvas de calibración obtenidas en el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de concentración de Cd en solución acuosa para las concentraciones finales de Cd a pH 5 y T=25 °C sobre arcilla MNM-253.

Curva 6. Intervalo de concentración de Cd de 0.1 a 1 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	0.0436	0.093	7.22	4.14
0.25	0.1115	0.245	1.98	
0.5	0.227	0.504	0.82	
0.75	0.3586	0.799	6.56	
1	0.4297	0.959	4.13	

$$C = 2.2427x - 0.005, R^2 = 0.9921.$$

En la Tabla B.7 se presentan los datos experimentales de las curvas de calibración obtenidas en el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de concentración de Cd en solución acuosa para las concentraciones finales de Cd a pH 4 y T=25 °C sobre arcilla MNM-253.

Curva 7. Intervalo de concentración de Cd de 0.1 a 1 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	0.048	0.089	10.67	3.81
0.25	0.1191	0.251	0.625	
0.5	0.2336	0.512	2.565	
0.75	0.3421	0.76	1.387	
1	0.4409	0.986	1.415	

$$C = 2.2818x - 0.0202, R^2 = 0.9989.$$

En la Tabla B.8 se presentan los datos experimentales de las curvas de calibración obtenidas en el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de concentración de Cd en solución acuosa para las concentraciones finales de Cd a pH 7 y T=45 y 15 °C sobre arcilla MNM-253.

Curva 8. Intervalo de concentración de Cd de 0.1 a 1 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	0.0427	0.097	3.23	1.90
0.25	0.1071	0.246	1.46	
0.5	0.2182	0.504	0.87	
0.75	0.3306	0.765	2.05	
1	0.4260	0.986	1.30	

$$C = 2.3225x - 0.0024, R^2 = 0.9992.$$

B.3. Datos de la curva de calibración para la determinación de Na(I) para concentraciones finales.

En la Tabla B.9 se presentan los datos de la curva de calibración obtenidas en el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de concentración de Na(I) en solución acuosa para concentraciones finales sobre las arcillas MNM-253, MNM-254, MNM-255, RV-1 y RA-1.

Curva 9. Intervalo de concentración de Cd de 0.1 a 1 mg/L.

Concentración experimental (mg/L)	Absorbancia	Concentración calculada (mg/L)	% Desviación	% Desviación promedio
0.1	0.0832	0.097	3.16	1.46
0.25	0.1989	0.255	2.17	
0.5	0.3755	0.497	0.50	
1	0.7422	1.000	0.01	

$C = 1.3707x - 0.0172$, $R^2 = 0.9999$.