



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**Unidad Profesional Interdisciplinaria de
Ingeniería campus Zacatecas**

Ingeniería Ambiental

***“Adsorción competitiva de metales pesados sobre
zeolita natural y/o modificada”***

Trabajo Curricular

Que para obtener el título de Ingeniera Ambiental

Presenta

Cintia Marlene Navarro Hernández

Asesor del proyecto

M. en C. Luis Mario González Rodríguez



Zacatecas, Zac., mayo del 2019



Folio
UPIIZ/ESA/279/2022

2022, Año de Ricardo Flores Magón
100 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura
50 Aniversario de la UPIICSA
50 Aniversario del CECyT 10 "Carlos Vallejo Márquez"
25 Aniversario del CIECAS, CIITEC y del CIIDIR, Unidad Sinaloa

Asunto
DESIGNACIÓN DE ASESORES

Zacatecas, Zac., a 24 de agosto de 2022

C. CINTIA MARLENE NAVARRO HERNÁNDEZ
INGENIERÍA AMBIENTAL
BOLETA: 2015670122
GENERACIÓN: 2014-2019
PRESENTE

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el **Dr. en C. Luis Mario González Rodríguez** sea **Asesor**, en el tema que propone usted a desarrollar como prueba escrita de la opción de titulación Curricular, con el título y contenido siguiente:

"Adsorción competitiva de metales pesados sobre zeolita natural y/o modificada".

Se concede un plazo de máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el jurado asignado.

ATENTAMENTE

"La Técnica al Servicio de la Patria"



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA
DE INGENIERÍA CAMPUS ZACATECAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN
SEGUIMIENTO ACADÉMICO

L.C. María Monserrat Saldaña Noriega
Jefa del Departamento de Evaluación
y Seguimiento Académico



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA
DE INGENIERÍA CAMPUS ZACATECAS
DIRECCIÓN

DR. Fernando Flores Mejía
Director de la UPIIZ





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"



Unidad Profesional Interdisciplinaria
de Ingeniería Zacatecas

Folio

UPIIZ/ESA/285/2022

2022, Año de Ricardo Flores Magón
100 Aniversario de la Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura
50 Aniversario de la UPIICSA
50 Aniversario del CECyT 10 "Carlos Vallejo Márquez"
25 Aniversario del CIECAS, CIITEC y del CIIDIR, Unidad Sinaloa

Asunto

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TRABAJO DE TITULACIÓN

C. CINTIA MARLENE NAVARRO HERNÁNDEZ

INGENIERÍA AMBIENTAL
BOLETA: 2015670122
GENERACIÓN: 2014-2019
PRESENTE

Zacatecas, Zac., a 25 de agosto de 2022

El suscrito tengo el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el trabajo de titulación que presenta con fines de titulación denominada:

"Adsorción competitiva de metales pesados sobre zeolita natural y/o modificada".

Se determinó que el citado **Trabajo de Titulación**, reúne los requisitos para **autorizar** la impresión y proceder a la presentación del Examen Profesional debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se hicieron.

DR. EN C. LUIS MARIO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ



Autorización de uso de obra

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Presente

Bajo protesta de decir verdad, la que suscribe, **Cintia Marlene Navarro Hernández**, estudiante del programa de **Ingeniería Ambiental**, con numero de boleta **2015670122**, adscrita a la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería campus Zacatecas; manifiesta ser autora y titular de los derechos morales y patrimoniales de la obra titulada ***“Adsorción competitiva de metales pesados sobre zeolita natural y/o modificada”***, en adelante “El Trabajo de Titulación” y de la cual se adjunta copia, por lo que por medio del presente y con fundamento en el Artículo 27 Fracción II, inciso b) de la Ley Federal del Derecho de Autor, otorga al Instituto Politécnico Nacional, en adelante el “IPN”, autorización no exclusiva para comunicar y exhibir públicamente total o parcialmente en medios digitales, **en la Plataforma de la Dirección de Bibliotecas del IPN y/o consulta directa en la Coordinación de Biblioteca de la UPIIZ “El Trabajo de Titulación”** por un periodo **indefinido** contado a partir de la fecha de la presente autorización, dicho periodo se renovará automáticamente en caso de no dar aviso expreso al “IPN” de su terminación.

En virtud de lo anterior, el “IPN” deberá reconocer en todo momento mi calidad de autora de “El Trabajo de Titulación”.

Adicionalmente, y en mi calidad de autora y titular de los derechos morales y patrimoniales de “El Trabajo de Titulación”, manifiesto que la misma es original y que la presente autorización no contraviene a ninguna otra otorgada por la suscrita respecto de “El Trabajo de Titulación”, por lo que deslindo de toda responsabilidad al “IPN” en caso de que el contenido de “El Trabajo de Titulación” o la autorización concedida afecte o viole derechos autorales, industriales, secretos industriales, convenios o contratos de confidencialidad o en general cualquier derecho de propiedad intelectual de terceros y asumo las consecuencias legales y económicas de cualquier demanda o reclamación que puedan derivarse del caso.

Zacatecas, Zac., a 01 de septiembre del 2022.

Atentamente



Cintia Marlene Navarro Hernández

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio de adsorción competitiva de metales pesados, cadmio y arsénico, en un medio acuoso utilizando zeolita clinoptilolita modificada por medio de un tratamiento químico con cloruro de amonio y un tratamiento térmico.

Se realizaron pruebas de adsorción con soluciones que contenían ambos metales para determinar cuál de ellos se adsorbe en mayor cantidad. Se variaron parámetros como el pH y la concentración inicial de los metales pesados.

La influencia del pH de las soluciones de metales en los niveles de adsorción se llevó a cabo entre pH 5 y pH 9. Y las concentraciones de los metales pesados fueron de 5, 10, 15 y 20 ppm, para obtener una concentración total de ambos metales de 25 ppm.

La máxima capacidad de adsorción del cadmio fue a pH de 8 con 2.51 mg/g, con un porcentaje de remoción del 89%, y la capacidad de adsorción para el arsénico fue a pH de 5 con 2.63 mg/g, obteniendo un porcentaje de remoción máximo del 54%.

Los resultados obtenidos señalan que la zeolita clinoptilolita modificada con cloruro de amonio y tratamiento térmico tiene potencial para remover metales pesados en un sistema de adsorción competitiva.

Palabras clave: Arsénico, cadmio, clinoptilolita, medio acuoso.

Abstract

In the present work, a competitive adsorption study of heavy metals, cadmium and arsenic was carried out in an aqueous medium using modified clinoptilolite zeolite by means of a chemical treatment with ammonium chloride and a thermal treatment.

Adsorption tests were carried out with solutions containing both metals to determine which of them is adsorbed in greater quantity. Parameters such as pH and initial concentration of heavy metals were varied.

The influence of the pH of the metal solutions on the adsorption levels was carried out between pH 5 and pH 9. And the concentrations of the heavy metals were 5, 10, 15 and 20 ppm, to obtain a total concentration of both metals of 25 ppm.

The maximum adsorption capacity of cadmium was at a pH 8 with 2.51 mg/g, with a removal percentage of 89%, and the adsorption capacity for arsenic was at a pH 5 with 2.63 mg/g, obtaining a percentage of maximum removal of 54%.

The results obtained indicate that clinoptilolite zeolite modified with ammonium chloride and heat treatment has the potential to remove heavy metals in a competitive adsorption system.

Key words: Aqueous medium, arsenic, cadmium, clinoptilolite.

ÍNDICE

Título	Página
Resumen	i
Abstract	i
Índice de cuadros	iv
Índice de figuras	iv
Simbología y/o notación utilizada	iv
1. INTRODUCCIÓN	1
2. REVISIÓN DE LITERATURA	2
2.1 Contaminación por metales pesados en agua	2
2.1.1 Contaminación del agua por cadmio	3
2.1.2 Contaminación del agua por arsénico	4
2.2 Daños a la salud por metales pesados	7
2.2.1 Daños a la salud por cadmio	8
2.2.2 Daños a la salud por arsénico	8
2.3 Regulación ambiental	9
2.4 Técnicas para la remoción de metales pesados	9
2.5 Adsorción como técnica para remover metales pesados	10
2.6 Zeolita como material adsorbente	10
2.6.1 Clinoptilolita	11
3. JUSTIFICACIÓN	13
4. HIPÓTESIS	14
5. OBJETIVOS	14
5.1 Objetivo general	14
5.2 Objetivos específicos	14
6. METODOLOGÍA	14
6.1 Modificación de la zeolita	14
6.2 Pruebas de adsorción	15
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
7.1 Modificación de la zeolita	17
7.2 Efecto del pH y de la concentración	18
7.3 Porcentaje de remoción	23
8. CONCLUSIONES	27
9. LITERATURA CITADA	29
10. ANEXOS	34

Índice de cuadros

Número	Título	Página
Cuadro 1.	Concentración de metales de las muestras.	16
Cuadro 2.	Características superficiales de la zeolita clinoptilolita.	18

Índice de figuras

Número	Título	Página
Figura 1.	Diagrama de especiación del Cadmio en solución acuosa.	4
Figura 2.	Diagrama de especiación del Arsénico (V) en función del pH.	5
Figura 3.	Diagrama de especiación del Arsénico (III) en función del pH.	6
Figura 4.	Unidad estructural básica de las zeolitas.	11
Figura 5.	Estructura y componentes principales de la zeolita clinoptilolita.	12
Figura 6.	Capacidad de adsorción de la clinoptilolita a pH 5.	19
Figura 7.	Capacidad de adsorción de la clinoptilolita a pH 6.	20
Figura 8.	Capacidad de adsorción de la clinoptilolita a pH 7.	21
Figura 9.	Capacidad de adsorción de la clinoptilolita a pH 8.	22
Figura 10.	Capacidad de adsorción de la clinoptilolita a pH 9.	22
Figura 11.	Porcentaje de remoción de Cd y As a pH de 5.	24
Figura 12.	Porcentaje de remoción de Cd y As a pH de 6.	25
Figura 13.	Porcentaje de remoción de Cd y As a pH de 7.	26
Figura 14.	Porcentaje de remoción de Cd y As a pH de 8.	26
Figura 15.	Porcentaje de remoción de Cd y As a pH de 9.	27

Simbología y/o notación utilizada

%	Por ciento
°C	Grados Centígrados
Å	Ángstrom
As	Arsénico
Cd	Cadmio
EPT	Elementos Potencialmente Tóxicos
g	Gramos
g/ha	Gramos por hectárea
HNO ₃	Ácido nítrico
mg	Miligramos
mg/L	Miligramos por litro
µg/dL	Microgramos por decilitro
µg/L	Microgramos por litro
µg/m ³	Microgramos por metro cúbico

μm	Micrómetros
NaOH	Hidróxido de sodio
pH	Potencial de Hidrógeno
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto

1. INTRODUCCIÓN

Los seres humanos realizan actividades industriales, mineras, agrícolas, que ocasionan la contaminación en suelos, agua y aire (Galán Huertos y Miras Ruiz, 2008).

Se estima una tasa de contaminación de 2,000 millones de metros cúbicos de agua diarios a nivel mundial (Reyes, Vergara, Torres, Díaz y González, 2016). Ante esta problemática, la Organización de las Naciones Unidas acordó como uno de los objetivos de Desarrollo del Milenio el “asegurar la disponibilidad y la gestión sostenible de agua y saneamiento para todos” (Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de las Naciones Unidas).

En México, la industria minera ha sido una de las actividades que ha tenido un mayor impacto económico (Ramírez Ramírez y Cruz Jiménez, 2015).

Por sus procesos se generan con gran cantidad de contaminantes que pueden llegar a las aguas subterráneas.

La contaminación del agua por metales pesados trae graves consecuencias a la salud por su elevada toxicidad, ya que puede producir severos daños, dependiendo del tipo de metal (Nava Ruíz y Méndez Armenta, 2011).

Específicamente el cadmio y el arsénico, que son elementos potencialmente tóxicos, ocasionan daños a los sistemas gastrointestinal, cardiovascular y respiratorio, afectando distintos órganos como los riñones, el hígado y los pulmones y provocando lesiones en la piel e incluso cáncer.

Galán Huertos y Miras Ruiz exponen que los elementos contaminantes “pueden ser acumulados en el organismo (bioacumulación) hasta tres, cuatro o cinco órdenes de magnitud mayores que la concentración del medio donde vive” (2008, pág. 49).

El Estado de Zacatecas es uno de los principales productores de plata, plomo y zinc a nivel nacional. Tiene 13 distritos mineros, de los cuales los más importantes son Fresnillo, Zacatecas, Concepción del Oro, Sombrerete, Chalchihuites y Mazapil (Benita Maldonado y Gaytán Alfaro, 2012), y los jales donde se depositan los residuos de la extracción contienen altas cantidades de elementos potencialmente tóxicos (Hernández Acosta, Mondragón Romero, Cristóbal Acevedo, Rubiños Panta y Robledo Santoyo, 2009).

Hay diferentes técnicas que permiten remover estos contaminantes de las aguas, como lo son la filtración por membranas, electrodiálisis, la ósmosis inversa,

intercambio iónico y la adsorción, entre otras. (Caviedes Rubio, Muñoz Calderón, Perdomo Gualtero, Rodríguez Acosta y Sandoval Rojas, 2015).

La adsorción remueve una gran variedad de contaminantes. Tiene una alta capacidad y una cinética rápida y selectiva dependiendo de la estructura física del adsorbente empleado, entre los cuales se encuentran los carbones activados y las zeolitas, entre otros (Wan Ngah, et al., citado en Caviedes Rubio et al., 2015).

Algunas ventajas que presentan las zeolitas frente a otro tipo de adsorbentes es que tienen una gran capacidad de intercambio iónico y grandes áreas superficiales, por lo que pueden ser utilizadas en los procesos de remoción de metales pesados. Además de que es de bajo costo, accesible y fácil de implementar.

En la naturaleza las aguas que están contaminadas por metales pesados contienen una variedad de estos por lo que en este trabajo de investigación se pretende evaluar la capacidad de adsorción competitiva de metales pesados entre el arsénico y el cadmio en un sistema competitivo anión-cación en medio acuoso utilizando zeolita natural modificada.

2. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 Contaminación por metales pesados en agua

Los metales pesados, en química, son aquellos elementos que tienen un peso atómico mayor al del hierro (55,85 g/mol). Pero en el ámbito de la Ingeniería Ambiental se les llama “metales pesados” a los contaminantes inorgánicos que causan daños al ambiente y a la salud, tales como bario, berilio, talio, vanadio, plata, plomo, cromo, cadmio, mercurio y níquel, aunque su peso atómico sea menor, así como a los elementos no metálicos como el selenio y el arsénico.

Hay autores como Galán Huertos y Romero Baena (2008) que mencionan que en lugar de decir contaminación por metales pesados se debería decir contaminación por elementos traza. Se les llama de esta forma ya que están presentes en cantidades muy pequeñas en los tejidos corporales de los organismos vertebrados. Algunos son esenciales para las funciones vitales y otros no, pero todos son tóxicos “si se ingieren o se inhalan en cantidades muy elevadas durante largos periodos de tiempo” (Alarcón Corredor, 2009, p.110).

Los elementos potencialmente tóxicos (EPT) son aquellos que, en toda su dinámica en el ambiente, provocan daños aún en concentraciones pequeñas, en mamíferos producen malformaciones e intoxicaciones (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007, citado en Hernández Acosta, Mondragón Romero, Cristóbal Acevedo, Rubiños Panta y Robledo Santoyo, 2009). Estos elementos clasificados como potencialmente

tóxicos son el plomo, cromo, arsénico, zinc, cadmio, cobre, mercurio y níquel. Todos los EPT se incluyen dentro de los metales pesados, a excepción del zinc y el cobre.

La industria minera genera residuos con altas concentraciones de EPT que se depositan a cielo abierto, en los cuales se pueden dar procesos de lixiviación hacia las aguas subterráneas (Ramírez Ramírez y Cruz Jiménez, 2015). De igual forma, los residuos de los procesos de extracción fueron arrojados durante cientos de años a los arroyos quedando acumulados en los depósitos de agua (Zetina Rodríguez, 2012).

Los metales pesados presentes en las aguas residuales son un riesgo para la salud de las personas ya que estas aguas pueden ser utilizadas para riego agrícola (Mancilla Villa et al., 2012). Hay estudios que muestran que el 55% de los niños menores de 15 años de Vetagrande, Zac. tienen niveles de plomo en la sangre superiores a 10 µg/dL, que son considerados tóxicos o de envenenamiento (González Valdez, González Reyes, Bedolla Cerdeño, Arrollo Ordaz y Manzanares Acuña, 2008).

La contaminación del agua por metales pesados está afectando no solo la salud pública, sino la seguridad alimentaria, pues debido a la bioacumulación, se reportan presencia de metales pesados en hortalizas, frutas, carnes, lácteos y peces (Reyes, Vergara, Torres, Díaz y González, 2016).

La Agencia Estadounidense para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades catalogó al arsénico y al cadmio entre los desechos tóxicos más peligrosos de acuerdo con su prevalencia y la gravedad de la intoxicación que originan (Pérez García y Azcona Cruz, 2012).

2.1.1 Contaminación del agua por cadmio

El cadmio es un componente natural de la corteza terrestre, se halla asociado a plomo, cobre y zinc. Se encuentra en el agua dulce superficial que contiene naturalmente 1 µg/L. Las principales fuentes antropogénicas que causan contaminación por este metal se relacionan a su uso en galvanoplastia, aleaciones, pigmentos, pinturas, fertilizantes y fungicidas.

El cadmio (Cd), generalmente se presenta en las aguas superficiales como ión libre, mostrando únicamente el estado de oxidación 2+ (Albert, 1999, citado en Cortés Martínez, 2007). Este ión forma complejos acuosos relativamente estables con el amonio, el cianuro, los haluros y los hidroxilos. La hidrólisis es significativa a valores de pH mayores de 7 (Figura 1).

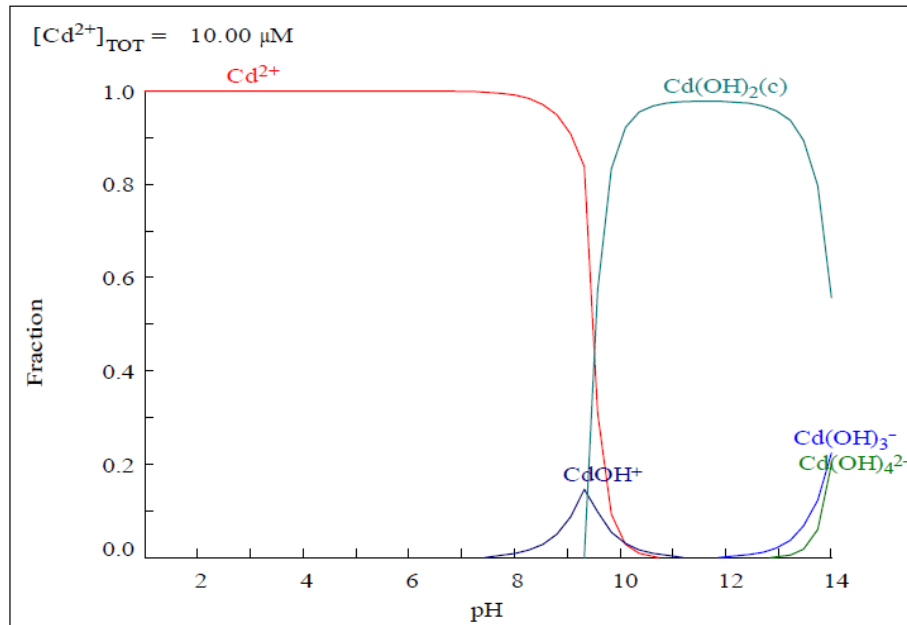


Figura 1. Diagrama de especiación del Cadmio en solución acuosa. (Cortés Martínez, 2007)

Además, también se llega a incorporar a los cultivos a partir del suelo y el riego acumulándose en los cereales como el arroz y el trigo. Asimismo se encuentra en moluscos y crustáceos donde se acumula rápidamente. (Organización Panamericana de la Salud). Y puede llegar a recorrer grandes distancias desde la fuente de emisión a través del aire (Organización Mundial de la Salud).

En 1996 se realizó un estudio en el Valle del Mezquital, Hidalgo, para diagnosticar el proceso de acumulación de cadmio, níquel y plomo en agua, suelo y cultivos de maíz, trigo y alfalfa, ya que desde hace más de 100 años se utiliza aguas residuales para el riego agrícola. Entre los resultados arrojados se obtuvo que la cantidad promedio de cadmio acumulado anualmente en el suelo es de 384 a 640 g/ha, que es considerada una tasa de acumulación alta (Justin Cajuste, Vázquez Alarcón, Sibe Grabch, Alcántar González, & de la Isla de Bauer, 2001).

2.1.2 Contaminación del agua por arsénico

El arsénico es un metaloide que está presente en el suelo, aire, agua y alimentos. Se encuentra en todos los organismos vivos aunque no es esencial para el hombre.

En el agua los estados de oxidación más comunes del arsénico inorgánico son As (V) (arsénico pentavalente, As^{+5} o arsenato), y As (III) (arsénico trivalente, As^{+3} o

arsenito). El As (V) predomina en las aguas superficiales mientras que en las subterráneas anaerobias es más probable encontrar especies de As (III).

En el intervalo de pH natural del agua, las especies de As (V) se encuentran cargadas negativamente y las de As (III) son eléctricamente neutras.

El As^{+5} se presenta como H_3AsO_4 ; sus productos de disociación (Figura 2) son H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . Para el caso del As^{+3} aparece como H_3AsO_3 ; sus correspondientes productos de disociación (Figura 3) son H_2AsO_3^+ , HAsO_3^+ , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} , considerado el más tóxico (Cullen y Reimer 1989, citado en Mejía-Zamudio, Valenzuela-García, Aguayo-Salinas y Meza-Figueroa, 2009).

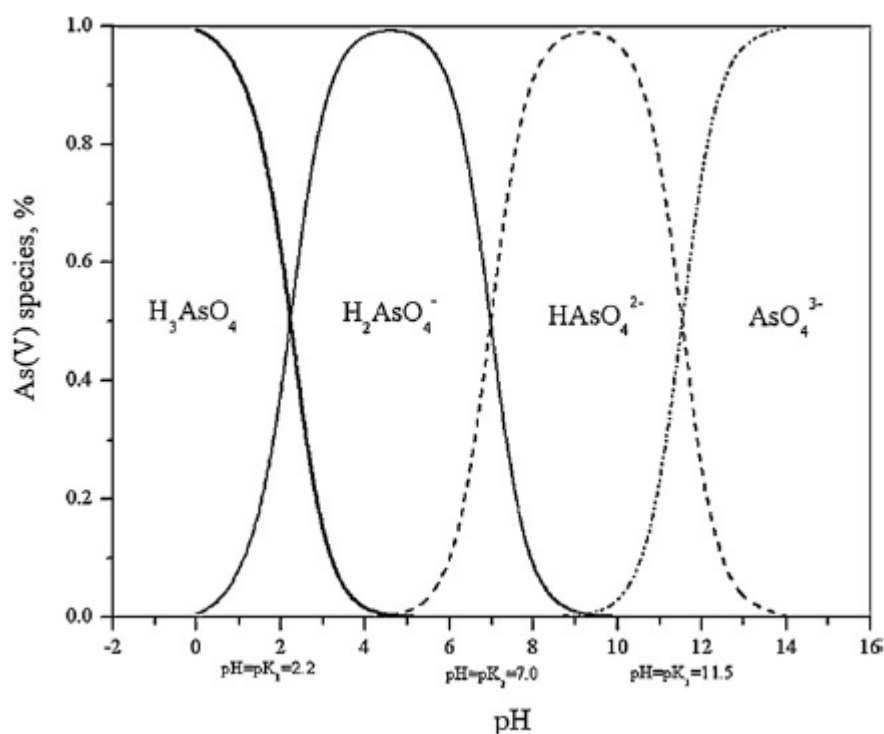


Figura 2. Diagrama de especiación del Arsénico (V) en función del pH. (Ben Issa, Rajakovi-Ognjanovi, Jovanovi y Rajakovi, 2010).

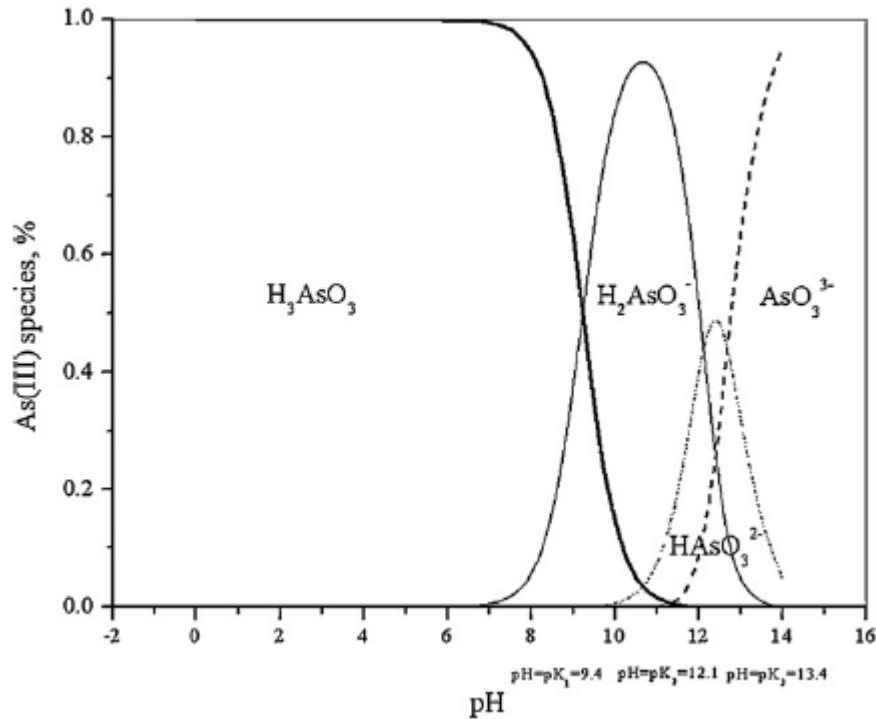


Figura 3. Diagrama de especiación del Arsénico (III) en función del pH. (Ben Issa, Rajakovi-Ognjanovi, Jovanovi y Rajakovi, 2010).

Entre los compuestos en los que se encuentra este contaminante están los pigmentos, refinadores de vidrio, en peletería y taxidermia, conservación de madera, herbicidas y desecantes, fármacos en medicina veterinaria, plaguicidas y aditivos en la alimentación (Organización Panamericana de la Salud).

El arsénico inorgánico es el más tóxico y se encuentra en el agua en forma de pentóxido de arsénico (As_2O_5) o trióxido de arsénico (As_2O_3) debido a la disolución de los minerales de manera natural y también por el uso de plaguicidas, la contaminación industrial o por la deposición atmosférica (Aragonés Sanz et al. 2001).

Las especies del arsénico dependen en gran medida del pH, y para optimizar el proceso es necesario ajustarlo (Silva Muñoz, 2017). A diferencia de otros metales tóxicos que son insolubles conforme aumenta el pH, el arsénico es soluble a pH neutro en el rango 6 a 8. (Vu et al, 2003).

En el Estado de Zacatecas, se encuentran acuíferos con presencia de arsénico por encima del límite recomendado para el consumo humano. De un estudio para medir

la calidad del agua del acuífero Guadalupe-Bañuelos, sólo una muestra obtenida en las inmediaciones de San Ramón rebasó el límite de la Norma, ya que obtuvo un valor de 0.3 mg/L, es decir, contiene seis veces más arsénico de lo permitido, pero como no se encuentra en una zona agrícola ni se realiza ninguna otra actividad humana, es posible que la contaminación sea de origen geogénico (Padilla-Reyes et al, 2012).

Otros estudios reportan que en acuíferos granulares y aluviales las concentraciones de arsénico inorgánico (iAs) se encuentran por arriba de los límites permitidos por organizaciones internacionales 0.01 mg/L (EPA, 2002; WHO, 2011) y nacionales 0.025 mg/L (SSA, 2000) Leal-Ascencio (2006) estima que 80% de los pozos están encima de 0.025 mg/L (Martínez Acuña, 2017).

En el 2011 se realizó un estudio para evaluar la calidad del agua subterránea del área de Fresnillo y en cuatro puntos de muestro ubicadas entre la ciudad de Fresnillo y la localidad de la Estación San José, las concentraciones de As superaron el límite máximo permitido (0.025 mg/L) (Mayorga Ávila, 2012).

El acuífero de Calera, Zac. se estudió en 2012 para conocer la cantidad y calidad del agua subterránea ya que abastece a la zona conurbada Guadalupe-Zacatecas. Se encontró que el arsénico se distribuye uniformemente sobre el acuífero, excepto en el sur, donde obtuvo un valor de 0.0905 mg/L, superior al límite permitido por la NOM-127-SSA1-1994 de 0.05 mg/L (Júnez-Ferreira, Bautista-Capetillo y González-Trinidad, 2013).

2.2 Daños a la salud por metales pesados

El uso de aguas residuales para riego agrícola es una de las principales causas de la acumulación de metales pesados en cultivos, no obstante, los metales pesados también se encuentran de forma natural como sales o compuestos minerales de la corteza terrestre y se incorporan a las cadenas tróficas al ser absorbidos por las plantas (Mancilla Villa, Ortega Escobar, Ramírez Ayala, Uscanga Mortera, Ramos Bello, & y Reyes Ortigoza).

La toxicidad de algunos metales como el plomo y el arsénico se conoce desde hace mucho tiempo, sin embargo, la del cadmio y el talio ha sido reconocida recientemente. Estos metales, al encontrarse en el aire y en el agua son contaminantes ambientales que provocan daños a la salud afectando a distintos órganos como los riñones, el hígado y los pulmones así como al sistema gastrointestinal y al sistema nervioso central y periférico. El grado de los daños ocasionados depende de la ruta por la cual fue absorbido el metal, el nivel y tiempo

de exposición, así como la susceptibilidad de cada persona (Nava Ruíz & Méndez Armenta, 2011).

Los metales pesados son tóxicos ya que afectan negativamente ciertas funciones biológicas (Galán Huertos y Miras Ruiz, 2008). Además, los organismos vivos son incapaces de manejar y eliminar de sus tejidos estas sustancias, por lo que se acumulan en su interior (González Valdez et al., 2008).

2.2.1 Daños a la salud por cadmio

De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud, el cadmio tiene efectos tóxicos en los riñones y en los sistemas óseo y respiratorio, además de que está clasificado como carcinógeno para los seres humanos (Organización Mundial de la Salud). Además de que reemplaza el calcio de los huesos y los vuelve quebradizos (Cortés Martínez, 2007).

Entre los daños a la salud que puede causar el cadmio, si se consumen hasta 100 mg produce síntomas gastrointestinales, pero más de 350 mg es mortal. Si se inhala concentraciones superiores a $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ provoca la “fiebre de los metales”; más de $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ocasiona neumonitis química y en cantidades superiores a los $5,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, es mortal (Pérez García y Azcona Cruz, 2012).

Ingerir alimentos contaminados con altas dosis de cadmio produce una intoxicación aguda que provoca vómitos, cólicos violentos y diarreas sanguinolentas. Sin embargo, la exposición crónica por medio de los alimentos o el agua contaminados ocasiona anemia, disfunción hepática, hipertensión, fotosensibilidad, entre otros síntomas de difícil diagnóstico (Organización Panamericana de la Salud).

2.2.2 Daños a la salud por arsénico

Los compuestos de arsénico inorgánico, como los que se encuentran en el agua, son considerablemente tóxicos. Su ingesta por un periodo prolongado de tiempo puede ocasionar intoxicación crónica cuyos efectos son lesiones en la piel, enfermedades cardiovasculares, diabetes y cáncer. Compuestos de arsénico orgánico, que son menos nocivos para la salud, se pueden encontrar en pescados y mariscos (Organización Mundial de la Salud).

Algunas causas de la contaminación de los alimentos con arsénico son los residuos de los plaguicidas, el destilado ilegal de bebidas embriagantes, así como el agua de consumo contaminada de manera natural o artificial. En algunas regiones Estados Unidos, México, Chile, Argentina, Hungría, Taiwán y Bangladesh se han detectado altas concentraciones de arsénico en el agua (Organización Panamericana de la Salud).

Según Castillo Bécar y Venegas Arancibia (2010), debido a la exposición al arsénico las principales enfermedades que presentan las personas por su inhalación son el cáncer de piel y de pulmón, y por su ingesta, cáncer de la vejiga, hígado, riñón y otras enfermedades gastrointestinales.

2.3 Regulación ambiental

En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 establece como límite máximo permisible de arsénico en agua potable 0.025 mg/L, y para cadmio 0.005 mg/L.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) establece que el límite máximo permisible para arsénico en agua potable es de 0.010 mg/L, y para el cadmio de 0.005 mg/L (Dozier y McFarland).

Según la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales tanto para arsénico como para cadmio, para ríos en promedio mensual para uso en riego agrícola es de 0.2 mg/L; para uso público urbano de 0.1 mg/L y para protección de la vida acuática de 0.1 mg/L. Para descargas en embalses naturales y artificiales, el límite para uso en riego agrícola es de 0.2 mg/L y para uso público urbano es de 0.1 mg/L para ambos metales.

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, el límite máximo permisible de arsénico y cadmio en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal es de 0.5 mg/L de promedio mensual.

2.4 Técnicas para la remoción de metales pesados

Existen diferentes métodos para remover metales pesados del ambiente. Las técnicas de tratamiento para la remoción de estos en aguas residuales se pueden clasificar en convencionales y no convencionales (Caviedes Rubio, et al., 2015).

Las convencionales son las que habitualmente se utilizan, y entre ellas se encuentran la filtración por membranas, electrodiálisis, la ósmosis inversa, la nanofiltración, la ultrafiltración, intercambio iónico, adsorción (carbón activado, nanotubos de carbono), precipitación química, electrocoagulación, coagulación-floculación, electrofloculación, flotación, fotocatalisis en la degradación de metales pesados. Algunas de estas técnicas presentan ciertas desventajas, como por ejemplo, en la filtración por membranas y en la precipitación química se genera una gran cantidad de lodos que contienen metales, por lo tanto su mantenimiento se vuelve costoso.

Las técnicas no convencionales son procesos innovadores en los cuales se incluyen los adsorbentes de bajo costo y nuevos adsorbentes, adsorción de metales pesados por materiales naturales agrícolas e industriales, fitorremediación, biopolímeros, hidrogeles y ceniza volante.

2.5 Adsorción como técnica para remover metales pesados

Como mencionan Liu y Lee (aparecido Caviedes Rubio, et al., 2015), la adsorción es una técnica que remueve una gran variedad de contaminantes. Tiene una alta capacidad y una cinética rápida y selectiva dependiendo de la estructura física del adsorbente empleado, del cual depende también su rendimiento. Algunos elementos que se usan como adsorbentes son, entre otros, los carbones activados, las zeolitas, las perlas de sílice, arcillas y biopolímeros, a los cuales se les realiza, por lo general, diferentes procesos de modificación química (Wan Nghah, et al., citado en Caviedes Rubio et al., 2015).

De acuerdo con Caviedes Rubio, et al., varios investigadores están utilizando los procesos de adsorción para eliminar los metales pesados. No obstante que en las industrias de tratamiento de aguas residuales se emplea el carbón activado, su costo es elevado, por lo que se hace necesario encontrar otras alternativas de menor costo.

2.6 Zeolita como material adsorbente

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de entre 3 y 10 Å (Bosch y Schifter, 1997).

Su estructura tridimensional está formada por tetraedros de SiO_4^{-4} y AlO_4^{-5} como se muestra en la Figura 4, por lo que tiene una carga negativa que es neutralizada por cationes de compensación intercambiables, de los cuales el Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} y NH^{+4} son los más comunes. Estos cationes a su vez pueden intercambiarse con otros cationes en solución, entre los cuales se encuentran el plomo, cadmio, zinc y manganeso, entre otros. Debido a su capacidad de intercambio catiónico, las zeolitas pueden ser utilizadas en los procesos de remoción de metales pesados indeseables en efluentes de desecho (Curkovic et al., 1997, citado en Cortés Martínez, 2007).

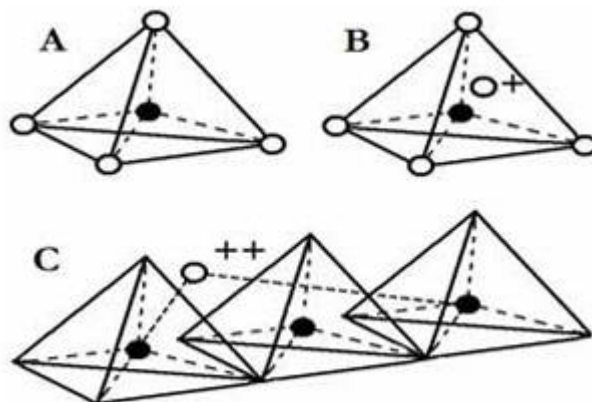


Figura 4. Unidad estructural básica de las zeolitas. (Curi, Granda, Lima y Sousa, 2006)

La estructura de la zeolita forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua, ambos con gran libertad de movimiento, que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. De igual manera poseen grandes áreas superficiales internas y externas de varios cientos de m^2/g (Vaca-Mier et al., 200, citado en Cortés Martínez, 2007).

2.6.1 Clinoptilolita

La clinoptilolita es una de las zeolitas de mayor abundancia en la naturaleza, es la más abundante en suelos y sedimentos, gracias a sus propiedades únicas y diversas aplicaciones se han desarrollado distintas investigaciones con este tipo de material (Cortés Martínez, 2007).

Pertenece a la familia de la heulandita (HEU), este grupo de minerales se forman a baja temperatura y se encuentra en una amplia variedad de ambientes geológicos: volcánicos, metamórficos, pegmatitas y sedimentos marinos profundos. Este grupo de zeolitas suele ser de colores amarillo, blanco, blanco rojizo, blanco grisáceo o blanco pardusco.

La clinoptilolita tiene estabilidad térmica hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ en aire y posee además estabilidad química en medios ácidos. Sin embargo, en medios alcalinos es inestable inclusive a bajas temperaturas. (Breck, 1974, citado en Saucedo Delgado, 2018).

La estructura general de la clinoptilolita es la siguiente: $\text{Na}_6 [(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, donde además del sodio, se puede encontrar calcio, potasio y magnesio (Saucedo Delgado, 2018).

Su estructura consta de una red tridimensional de tetraedros, que es la unidad fundamental, de SiO_4^{-4} y AlO_4^{-5} , con los átomos de silicio y aluminio en el centro, y los oxígenos en los vértices. Los tetraedros se enlazan por sus átomos de oxígeno originando así estructuras poliédricas que constituyen las estructuras secundarias.

Debido a la carga negativa en su estructura, puede ser neutralizada por los cationes de compensación que a su vez pueden ser desplazados o sustituidos de acuerdo a su radio iónico y concentración de carga. A esto se le conoce como capacidad de intercambio catiónico (CIC), y está relacionada con la cantidad de Al presente en la red zeolítica como iones AlO_4^- y depende directamente de su composición química. Una alta CIC corresponde a zeolitas con baja relación SiO_2/Al .

Existen diferentes factores que propician el intercambio catiónico, entre ellos están la valencia de los iones y su solvatación. Para el caso de la valencia, algunos autores mencionan que los iones con valencias de mayor valor desplazan a los de valencias más pequeñas, debido a que proporcionan mayor estabilidad a la parte con la que interaccionan. El radio atómico de los iones, está relacionado directamente con la solvatación del mismo, ya que a mayores tamaños, los iones están en contacto con mayor superficie del complejo inorgánico y su solvatación es más efectiva en el material.

La estructura porosa de la clinoptilolita presenta tres canales huecos: un canal formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso libre de 0.26 x 0.47 nm, y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.33 x 0.46 nm y un canal de 10 miembros con acceso de 0.3 x 0.76 nm (Montes-Luna et al, 2015) (Figura 5).

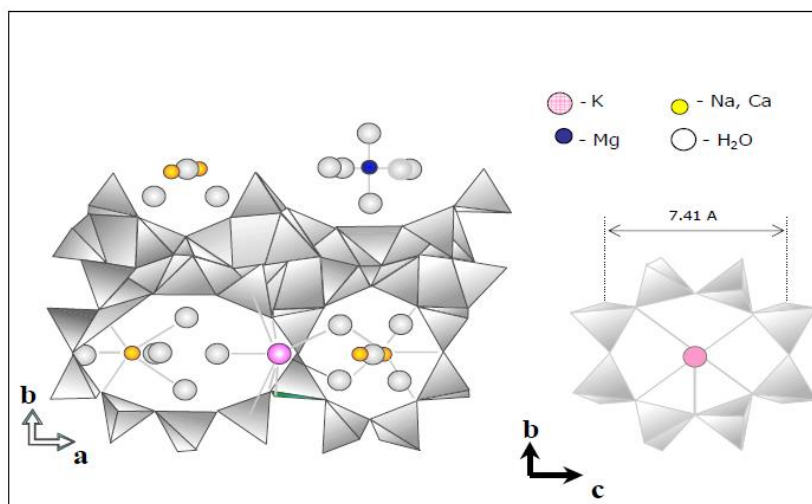


Figura 5. Estructura y componentes principales de la zeolita clinoptilolita. (Cortés Martínez, 2007)

Se han realizado estudios de remoción de fluoruros en medio acuoso usando zeolita natural clinoptilolita modificada con cloruro de amonio y sometida a tratamiento térmico. Donde ninguno de los tratamientos utilizados alteró de manera significativa la cristalinidad de la zeolita, además de que la modificación con el tratamiento térmico provoca un aumento en el área superficial, lo que se traduce en una mayor capacidad de adsorción de los fluoruros (Saucedo Delgado, 2018).

3. JUSTIFICACIÓN

Esta propuesta de investigación surge debido a la escasez de agua para uso y consumo humano en el Estado de Zacatecas, ya que por su ubicación geográfica y a su clima de templado semiseco a árido, no dispone del vital líquido para cubrir las necesidades de la población.

Por tal motivo, los acuíferos se encuentran sobreexplotados y cada vez es necesario perforar el subsuelo a niveles más profundos donde hay más presencia de minerales y/o metales pesados en las aguas. De hecho, hay acuíferos con niveles de arsénico por encima de los niveles permitidos por normas nacionales e internacionales.

De los diferentes metales pesados que contaminan los cuerpos de agua, esta investigación servirá para determinar si el cadmio y el arsénico estudiados en pruebas de laboratorio pueden ser removidos mediante la adsorción utilizando zeolita natural modificada con un tratamiento químico y térmico.

Por su estructura, la zeolita contiene grupos aluminato que le permiten atraer a grupos cargados positivamente, como lo son los cationes, de tal forma que se busca realizar el tratamiento de la modificación superficial de la zeolita con cloruro de amonio para proporcionar sitios positivos para que le permita atraer aniones.

La zeolita, además de ser barata, accesible y fácil de implementar, tiene varios beneficios para su empleo como medio adsorbente para los metales pesados, pues es un material que tiene una buena capacidad de adsorción y sólo requiere un tratamiento sencillo y económico. Existen diferentes tipos de zeolita, en este trabajo se hará uso de la clinoptilolita por su alta disponibilidad.

En sistemas naturales, las aguas pueden estar contaminadas por una variedad de metales pesados, los cuales, al ser tratados mediante la adsorción, pueden competir por los sitios en la superficie de la zeolita. Los estudios de adsorción competitiva son necesarios para una estimación precisa de la adsorción para su uso en ambientes naturales.

El alcance de este trabajo es a nivel laboratorio, para investigar el potencial de la clinoptilolita modificada como material adecuado para la remoción de metales pesados en sistemas competitivos anión-cación en medios acuosos, y determinar si puede contribuir a disminuir el problema de las aguas contaminadas.

4. HIPÓTESIS

El tratamiento químico con cloruro de amonio y el tratamiento térmico de modificación superficial de la zeolita natural (clinoptilolita) favorecerán la adsorción de aniones en un sistema de adsorción competitiva anión-cación.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de adsorción de arsénico y cadmio en un sistema competitivo anión-cación en medio acuoso utilizando zeolita natural modificada.

5.2 Objetivos específicos

- Modificar la superficie de la zeolita natural (clinoptilolita) mediante un tratamiento químico utilizando cloruro de amonio y un tratamiento térmico.
- Determinar el efecto del pH sobre la adsorción competitiva en la mezcla anión/cación.
- Realizar pruebas de adsorción variando la relación en la concentración de anión/cación en medio acuoso.
- Determinar el porcentaje de remoción del cadmio y el arsénico.

6. METODOLOGÍA

6.1 Modificación de la zeolita

Se preparó una solución de 1 L de cloruro de sodio 2M, con 116.8 g de cloruro de sodio con agua desionizada, se agregó a 100 g de zeolita natural de un tamaño de 125 - 250 μm y se dejó en agitación constante durante 24 horas.

Posteriormente se dejó sedimentar, se decantó y se retiró el sobrenadante con una pipeta de transferencia de plástico. Después se le realizaron lavados con agua desionizada a temperatura ambiente en agitación constante, se dejó sedimentar y se decantó. Se llevaron a cabo tres lavados en total.

A continuación se secó la zeolita en un horno a 105 °C durante 24 horas aproximadamente, y se esperó a que se enfriara y se pulverizó en un mortero.

Se preparó una solución de 2 L de cloruro de amonio 1M con 107 g de cloruro de amonio. Se colocaron en dos vasos de precipitado 50 g de la zeolita seca en cada uno, y se le agregó 1 L de la solución de cloruro de amonio a cada vaso. Se puso en agitación constante por 24 horas.

Pasado este tiempo se decantó y se retiró el sobrenadante con una pipeta de transferencia de plástico. Posteriormente se realizaron lavados con agua desionizada a 40°C en agitación constante, se dejó sedimentar, se decantó y se retiró el sobrenadante. Se realizaron estos lavados tres veces.

Se dejó secar la zeolita durante tres días y después de este tiempo se colocó en la mufla a 500 °C por tres horas. Se dejó secar la zeolita.

6.2 Pruebas de adsorción

Para la curva de arsénico y de cadmio se prepararon soluciones de 1, 5, 10, 15, 20 y 25 ppm, a partir de una solución de 1000 ppm, utilizando la fórmula de $C_1V_1=C_2V_2$.

Para las pruebas de adsorción se prepararon soluciones de cadmio y de arsénico de 1.25, 5, 10, 15, 20 y 23.75 ppm y se ajustó su pH a 5 con HNO_3 y/o $NaOH$.

En tubos de 50 mL se añadió 0.05 g de zeolita clinoptilolita modificada y se agregó 5 mL de una solución de cadmio y 5 mL de una solución de arsénico a las concentraciones que se señalan en el Cuadro 2 para obtener un volumen total de 10 mL de muestra, y tener una concentración total de los dos metales de 25 ppm. Las pruebas se realizaron con su respectivo duplicado.

Cuadro 1. Concentración de metales de las muestras.

Muestra	Concentración de Cadmio (ppm)	Composición Cadmio	Concentración de Arsénico (ppm)	Composición Arsénico
1	23.75	0.95	1.25	0.05
2	20	0.80	5	0.20
3	15	0.60	10	0.40
4	10	0.40	15	0.60
5	5	0.20	20	0.80
6	1.25	0.05	23.75	0.95

Fuente: Elaboración propia

Los tubos se colocaron en una incubadora a agitación constante de 100 rpm y a temperatura ambiente de 25 °C. Después de 24 horas se sacaron las muestras y se colocaron en una centrifuga durante 10 minutos a 4,500 rpm a 25 °C.

A continuación se obtuvo la fase líquida con una pipeta para su posterior análisis en un equipo de espectroscopia de emisión óptica mediante plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).

Con las lecturas correspondientes se calculó la capacidad de adsorción en mg de Cd y/o As por g de zeolita utilizando la ecuación 1.

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} * V \quad (1)$$

Donde

q = Capacidad de adsorción (mg/g)

C_o = Concentración inicial de Cd o As en la solución (mg/L)

C_f = Concentración final de Cd o As en la solución (mg/L)

m = Masa utilizada de la zeolita (clinoptilolita) modificada (g)

V = Volumen de la solución (L)

Posteriormente se obtuvo el porcentaje de remoción de cadmio y de arsénico a partir de la ecuación 2.

$$\% = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} * 100 \quad (2)$$

Donde

C_o = Concentración inicial de Cd o As en la solución (mg/L)

C_f = Concentración final de Cd o As en la solución (mg/L)

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Modificación de la zeolita

En diversos estudios se ha comprobado que la zeolita se puede modificar para que mejore sus características de intercambio iónico. La red cristalina de las zeolitas usualmente proporciona ambientes intracristalinos para los cationes. Se utiliza el cloruro de sodio para acondicionar la zeolita de tal forma que en su estructura se reemplacen sus cationes naturales por iones de sodio.

Como los cationes tienen propiedades diferentes de intercambio, es recomendable realizar un pretratamiento que le permita a la zeolita obtener un estado homoiónico que facilite el intercambio iónico y alcance una mayor eficiencia (Díaz-Nava et al., 2005).

Las características superficiales de la zeolita clinoptilolita natural, así como las tratadas con distintos tratamientos se presentan en el Cuadro 2, donde de acuerdo a los tratamientos aplicados, en este trabajo se utilizó la tratada con cloruro de amonio y tratamiento térmico.

Cuadro 2. Características superficiales de la zeolita clinoptilolita.

Zeolita	Área superficial	Volumen del poro	Tamaño del poro	Referencia
Zeolita natural clinoptilolita	20.8839 m ² /g	0.0775094 cm ³ /g	13.798 nm	(Hernández Mata, s.f.)
Zeolita natural tratada con cloruro de sodio	5.41 m ² /g	0.051 cm ³ /g	7.504 nm	(Saucedo Delgado, 2018)
Zeolita con alta concentración de cloruro de amonio y tratamiento térmico	10.04 m²/g	0.062 cm³/g	6.363 nm	(Saucedo Delgado, 2018)
Zeolita con alta concentración cloruro de amonio y sin tratamiento térmico	6.89 m ² /g	0.029 cm ³ /g	7.154 nm	(Saucedo Delgado, 2018)

Fuente: Elaboración propia.

7.2 Efecto del pH y de la concentración

El pH de la solución tiene un impacto significativo en la adsorción de metales pesados, ya que determina la carga superficial del adsorbente y el grado de ionización y especiación del adsorbato (Abdel Salam, Reiad y ElShafei, 2011).

En los resultados obtenidos se observa el efecto del pH para la adsorción de cadmio y arsénico en clinoptilolita modificada, en términos de la capacidad de adsorción.

Ambos metales fueron adsorbidos eficazmente en el rango de pH estudiado (5-9), la máxima adsorción del cadmio fue a pH de 8, seguido del pH de 6, sin tomar en cuenta el pH 9 que es cuando el cadmio precipita en hidróxido de cadmio Cd(OH)₂, con 2.51 mg/g y 2.32 mg/g respectivamente, y la del arsénico fue a pH de 5, seguido del pH de 9 con 2.63 y 2.59 mg/g respectivamente.

Estos resultados son similares a los obtenidos por Rivera Huerta y Piña Soberanis, que utilizaron zeolita clinoptilolita natural modificada con óxidos de hierro para remover arsénico de agua y analizaron los efectos que tienen diversos factores, como el pH, la cantidad de zeolita y el tiempo de contacto, mencionan que el pH

tiene una mayor influencia, ya que a valores de pH ácidos entre 5.5 y 6.5 se producen las mayores eficiencias de tratamiento.

De igual forma, en el estudio realizado por Mejía-Zamudio, Valenzuela-García, Aguayo-Salinas y Meza-Figueroa (2009), los resultados muestran que el pH óptimo para la adsorción de arsénico utilizando zeolita natural (chabazita) modificada con óxidos de magnesio, es entre 5 y 9.

Tanto el cadmio como el arsénico presentan una tendencia en cuanto a la capacidad de adsorción de la clinoptilolita modificada para un pH de 5 (Figura 6), ya que cuando se encuentran en una mayor concentración (23.75 ppm) se adsorben en mayor cantidad a la zeolita; y cuando están a la menor concentración (1.25 ppm) se adsorben en menor cantidad.

La mayor capacidad de adsorción del cadmio, se tuvo cuando está a una concentración de 23.75 ppm, y fue de 2.17 mg/g. Para el caso del arsénico fue de 2.63 mg/g también a una concentración de 23.75 ppm.

Sin embargo, puede notarse que cuando los dos metales se encuentran en la misma concentración, el arsénico es adsorbido en una mayor cantidad que el cadmio, debido a la modificación que se le realizó a la zeolita para favorecer la adsorción de los aniones.

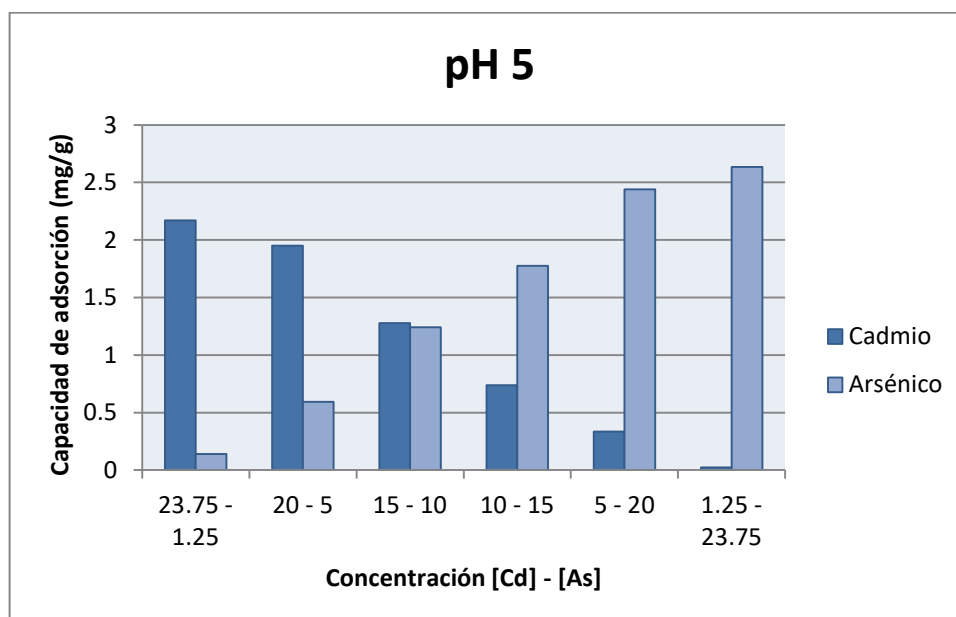


Figura 6. Capacidad de adsorción de la clinoptilolita a pH 5.

A un pH de 6 (Figura 7) se aprecia la misma tendencia que a pH de 5, donde ambos metales muestran una mayor capacidad de adsorción cuando se encuentran en una mayor concentración. Y se evidencia que el arsénico se adsorbe más que el cadmio.

La mayor capacidad de adsorción para el cadmio a pH de 6 fue de 2.32 mg/g y para el arsénico fue de 2.58 mg/g.

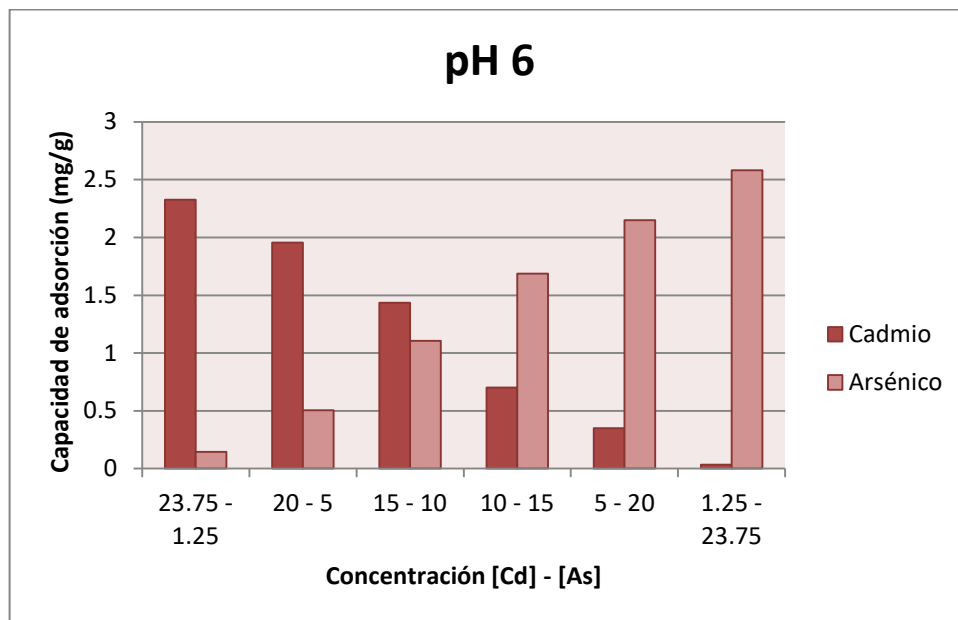


Figura 7. Capacidad de adsorción de la clinoptilolita a pH 6.

Cuando se tiene un pH de 7 (Figura 8), el arsénico fue el que presenta una mayor capacidad de adsorción que el cadmio, de 2.58 mg/g y 2.27 mg/g respectivamente, cuando se encuentran a 23.75 ppm. No obstante, cuando están a una concentración de 20 ppm, el cadmio fue el que se adsorbió en mayor cantidad.

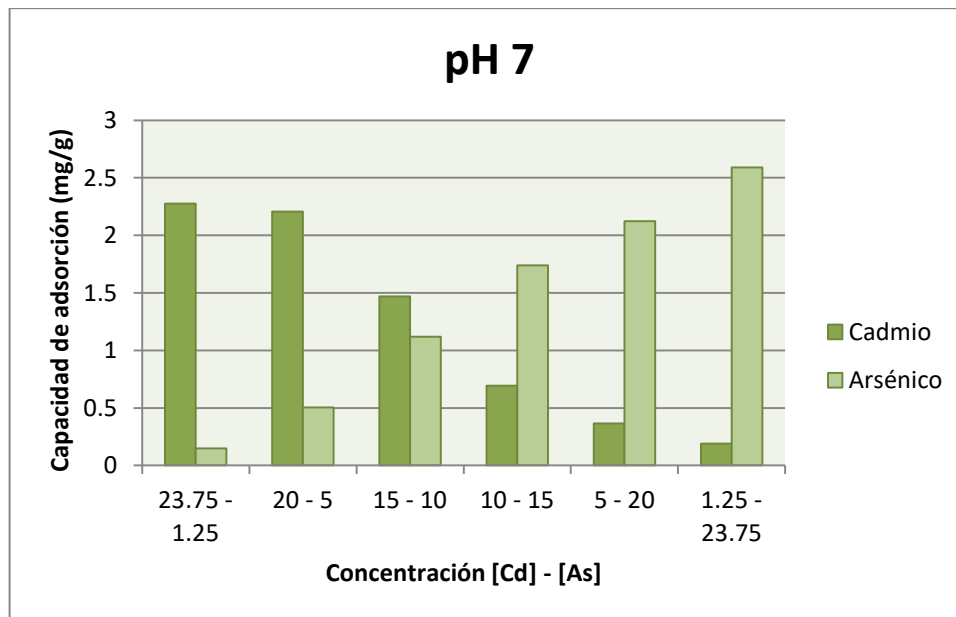


Figura 8. Capacidad de adsorción de la clinoptilolita a pH 7.

En el caso del pH 8 (Figura 9), se muestra el mismo comportamiento que a pH de 7. El arsénico presenta la mayor capacidad de adsorción con 2.55 mg/g, en cambio el cadmio llega a 2.51 mg/g, pero también cuando ambos están a concentración de 20 ppm, el cadmio se adsorbe en mayor proporción.

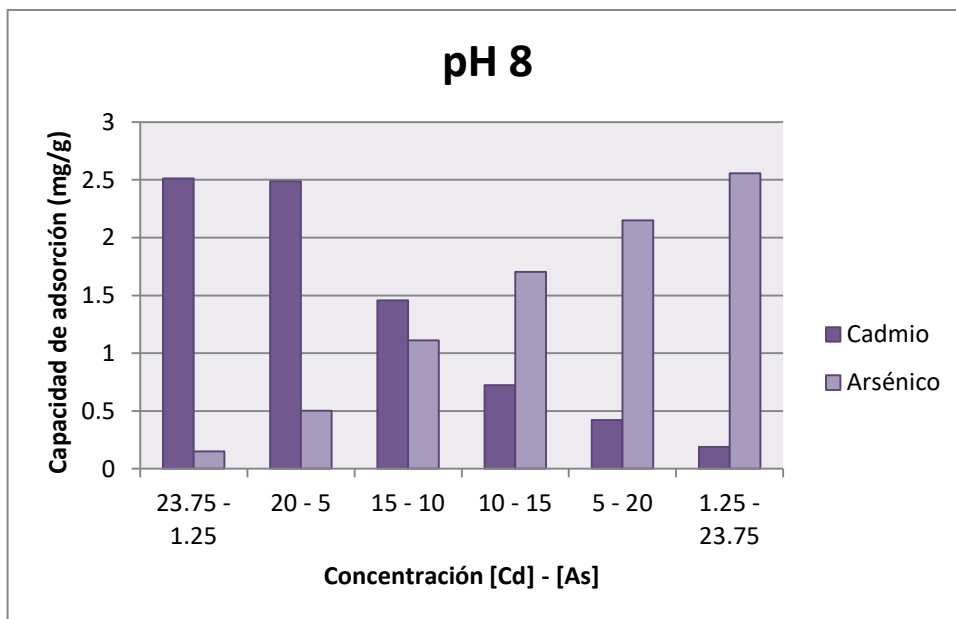


Figura 9. Capacidad de adsorción de la clinoptilolita a pH 8.

Cuando el pH es de 9 (Figura 10), el cadmio presenta una mayor capacidad de adsorción que el arsénico, pero esto puede deberse a la precipitación del cadmio en los materiales zeolíticos. El diagrama de especiación del cadmio (Figura 1) muestra la formación de un precipitado de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, conforme aumenta el pH y va disminuyendo la concentración de los iones Cd^{2+} . (Cortés Martínez, 2007)

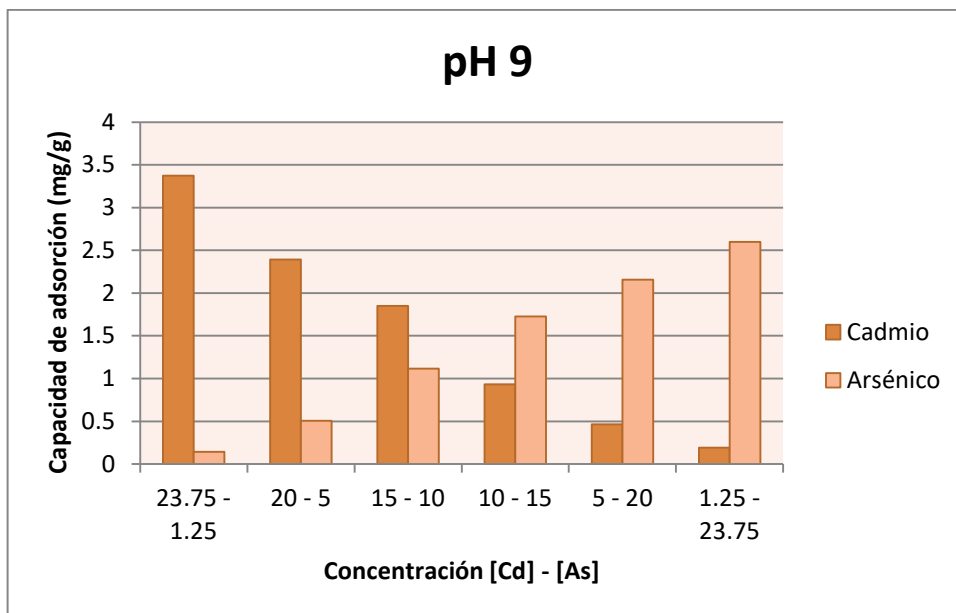


Figura 10. Capacidad de adsorción de la clinoptilolita a pH 9.

Se ha determinado que en rangos de pH de entre 3 y 6 el As^{+5} se mantiene en forma de H_2AsO_4^- . En valores de pH entre 8 y 10.5 el que predomina es el HAsO_4^{2-} mientras que ambas especies coexisten en la región intermedio, es decir, en un pH entre 6 y 8 (Xu et al. 2002).

Si bien los resultados obtenidos muestran esta tendencia, podría no ser así. Pudiera formarse un complejo entre el anión y el catión, o entre algún otro compuesto presente en la solución, y que éste se pueda haber quedado en la solución.

El cadmio y el arsénico no compiten por los mismos sitios activos dentro de la estructura de la zeolita, por lo tanto no hay una adsorción competitiva como tal, puesto que el cadmio es positivo, se intercambia por los cationes de la estructura de la zeolita, que puede ser el sodio o el potasio, o por los sitios negativos de la estructura natural de la zeolita.

Mientras tanto el arsénico se adsorbe en los sitios positivos que produce el cloruro de amonio en el tratamiento químico de la zeolita, cuya finalidad fue proveer sitios positivos para promover la selectividad aniónica.

Lo que determina que una molécula pueda o no ser adsorbida por una zeolita es el tamaño o apertura del poro hacia el interior de la zeolita.

La capacidad de adsorción del cadmio debe ser mayor en la zeolita natural (Anexo 1), porque además de que la estructura de la zeolita tiene una carga naturalmente negativa, la molécula del cadmio es de un tamaño pequeño (radio atómico de 161 pm, $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$), por lo que es más fácil que entre a la estructura de la zeolita y se adsorba.

En cuanto al arsénico, su capacidad de adsorción es menor porque su molécula es más grande, puesto que de acuerdo al diagrama de especiación (Figura 2) está acompañada de oxígenos e hidrógenos, lo que hace que tenga un mayor tamaño y no entre con tanta facilidad dentro de la estructura porosa de la zeolita.

7.3 Porcentaje de remoción

A continuación se presentan los porcentajes de remoción para el cadmio y el arsénico. Dichos porcentajes fueron calculados a partir de la concentración inicial del metal en la solución, y no tomando en cuenta el total de la concentración de ambos metales.

A un pH de 5 (Figura 11), el porcentaje de remoción fue entre 42% y 55% para el cadmio, a excepción de cuando se encuentra en la concentración más pequeña, y entre 51% y 54% para el arsénico, siendo más constante para este último, ya que el

porcentaje de remoción del cadmio disminuye conforme disminuye su concentración en la solución.

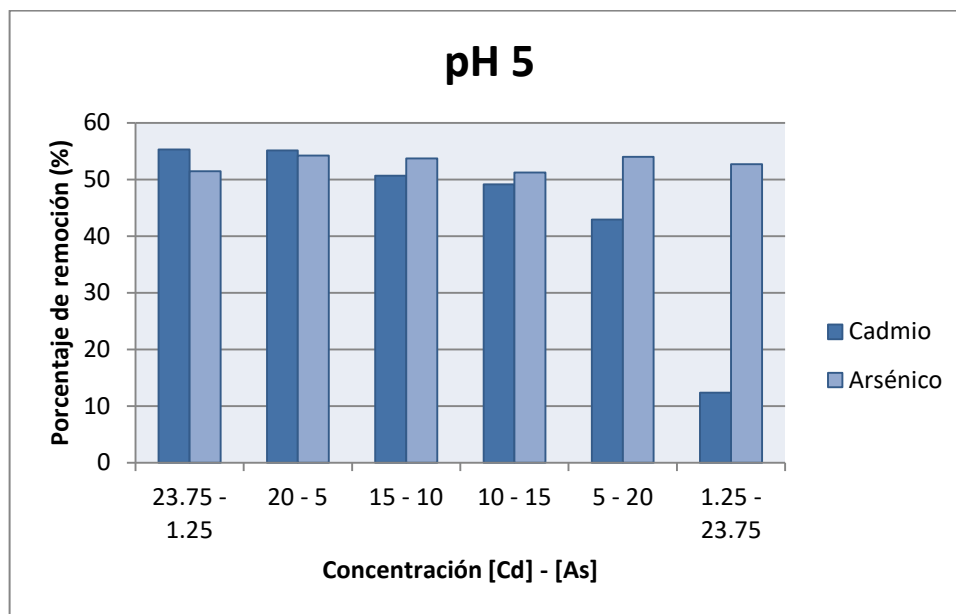


Figura 11. Porcentaje de remoción de Cd y As a pH de 5.

Con un pH de 6 (Figura 12), el porcentaje de remoción de cadmio se mantuvo constante entre 56% y 57% a concentraciones mayores, y entre 45% y 46% a concentraciones menores, al igual que a pH 5, cuando se encuentra a la menor concentración, su porcentaje de remoción disminuye considerablemente. El arsénico, sin importar la concentración a la que se encontrara, se mantuvo entre 46% y 53% de remoción, siendo mayor su remoción cuando se encuentra a la mayor y a la menor concentración dentro de la solución.

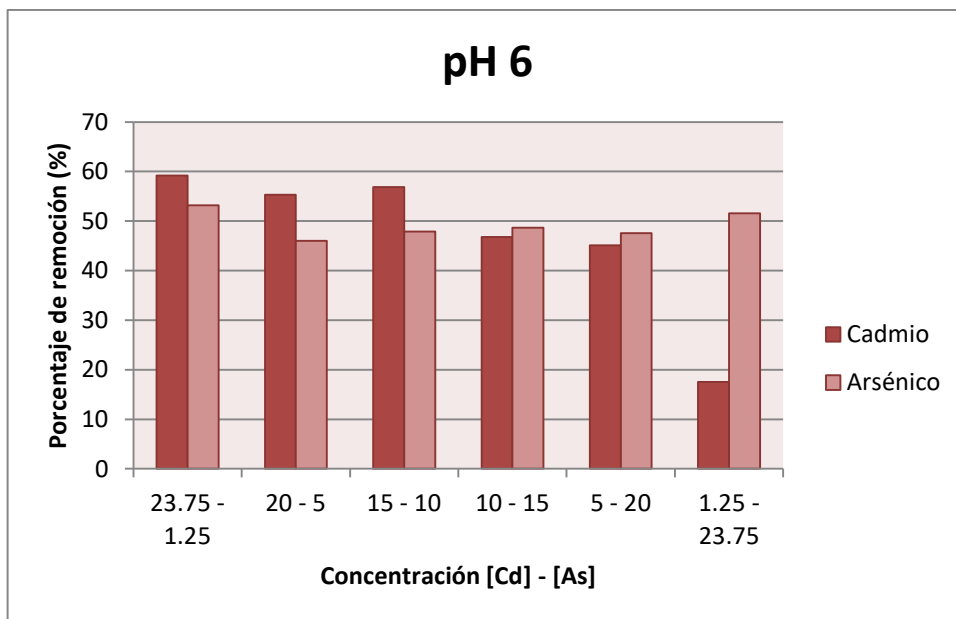


Figura 12. Porcentaje de remoción de Cd y As a pH de 6.

En un pH de 7 (Figura 13), el mayor porcentaje de remoción lo tuvo el cadmio con 89% cuando se encontraba en una concentración muy pequeña. Lo mismo ocurrió a los pH de 8 y 9, donde se tuvo este porcentaje tan alto ya que en la medición en el ICP, la concentración final para el cadmio estuvo por debajo del límite de detección.

Para el caso del arsénico se mantuvo constante el porcentaje de remoción entre el 45% y 54%, presentando la misma tendencia que en el pH 6, donde su remoción fue mayor cuando se encuentra a la más grande y más pequeña concentración.

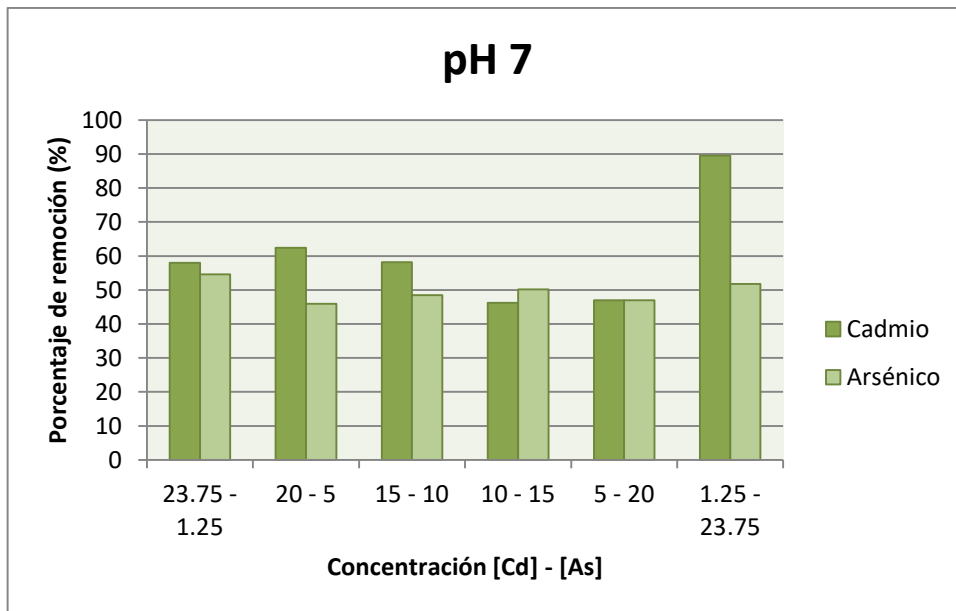


Figura 13. Porcentaje de remoción de Cd y As a pH de 7.

A pH de 8 se obtuvo un porcentaje de remoción de cadmio del 85% cuando se encuentra a la mayor concentración, y en las demás concentraciones se mantuvo entre 48% y 60%. Sin embargo, el porcentaje de remoción del arsénico se mantuvo nuevamente entre el 45% y 54%.

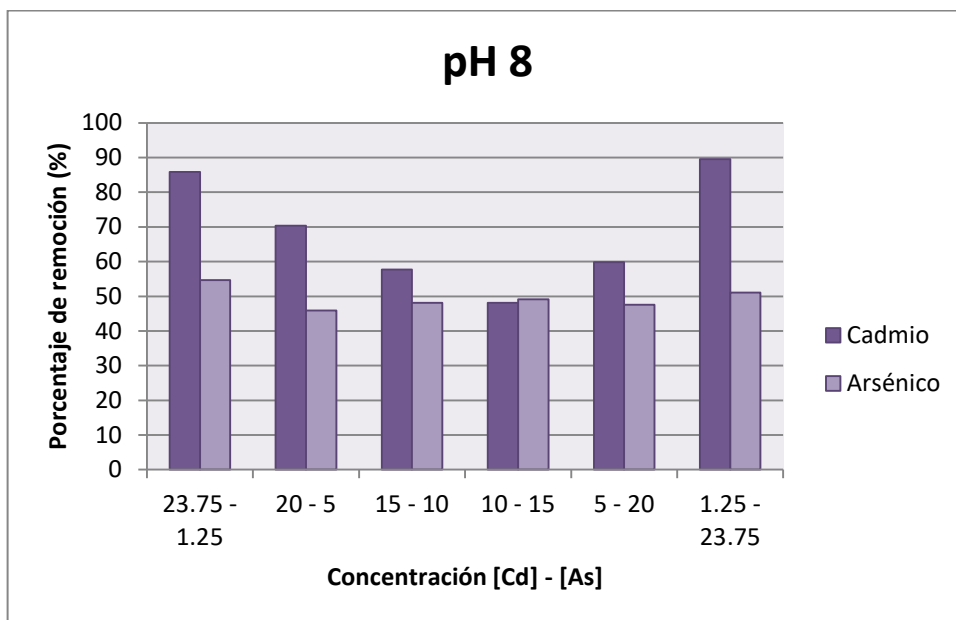


Figura 14. Porcentaje de remoción de Cd y As a pH de 8.

A un pH de 9, el mayor porcentaje de remoción de cadmio fue del 85% cuando se encuentra a la mayor concentración, pero esta medición puede deberse a la precipitación de este metal a dicho pH. Nuevamente el arsénico se mantuvo constante entre el 46 y 52% de remoción.

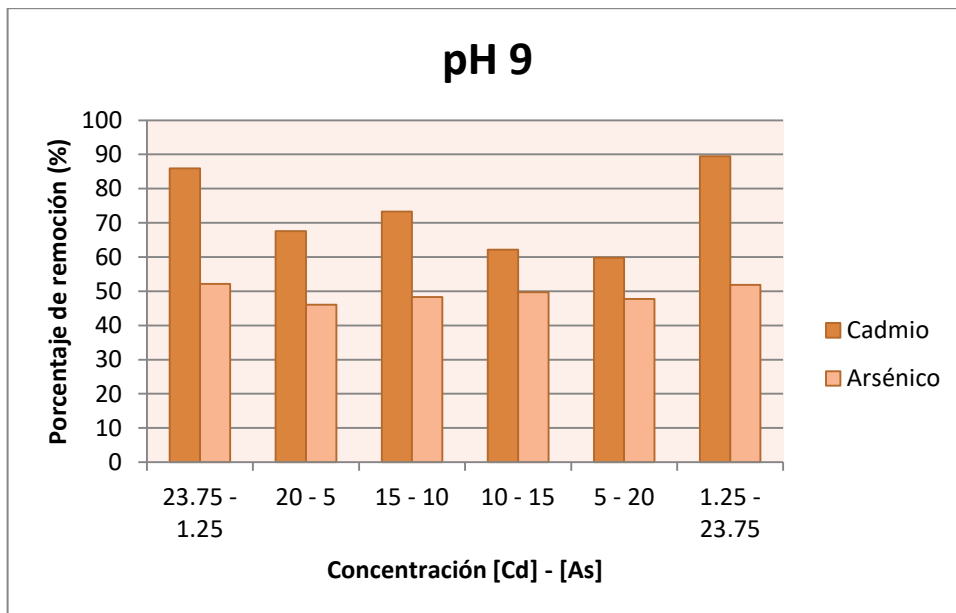


Figura 15. Porcentaje de remoción de Cd y As a pH de 9.

El arsénico se adsorbe en mayor cantidad a pH 5 y conforme se va aumentando el pH, su capacidad de adsorción disminuye y permanece relativamente constante. A diferentes concentraciones muestra esta misma tendencia. En cambio, el cadmio va aumentando su capacidad de adsorción a partir del pH 5 y hasta el pH 9, donde precipita.

8. CONCLUSIONES

Se realizó la modificación de la zeolita natural clinoptilolita, aunque haría falta realizar un análisis de difracción de rayos X para observar la estructura cristalina de la misma.

Se determinó el efecto del pH sobre la adsorción en las muestras con ambos metales, siendo mejor la adsorción de arsénico a pH de 5, mientras que en los demás pH disminuye y permanece relativamente constante. Para el caso del cadmio, su capacidad de adsorción va aumentando conforme aumenta el pH hasta pH 8. En tanto que en el pH 9 se precipita en hidróxido de cadmio.

El cadmio presentó una mayor capacidad de adsorción a pH de 8 con 2.51 mg/g, y después a pH de 6 con 2.32 mg/g, por tal motivo se puede utilizar la zeolita para remover este metal de las aguas contaminadas, puesto que el pH de éstas se encuentra entre 6.5 y 9.

El arsénico presenta a pH de 5, una mayor capacidad de adsorción con 2.63 mg/g y después a pH de 9 con 2.59 mg/g, en tanto que su capacidad de adsorción disminuye conforme aumenta el pH.

Se obtuvo un porcentaje de remoción para el cadmio de 89% a partir de un pH de 7, cuando éste se encuentra a una concentración de 1.25 ppm. Para el arsénico, el mayor porcentaje de remoción fue de 54% a un pH de 5 cuando se encuentra a una concentración de 5 ppm.

Los mayores porcentajes de remoción del arsénico se obtuvieron a pH de 5, y en los demás pHs se mantuvo constante entre 45% y 55% sin importar la concentración a la que se encuentra en solución.

De acuerdo a los resultados obtenidos, cuando los dos metales se encuentran a la misma concentración, el arsénico presenta generalmente una mayor capacidad de adsorción que el cadmio, por lo que se acepta la hipótesis de que la modificación superficial de la zeolita natural (clinoptilolita) favorecerá la adsorción de aniones en un sistema de adsorción competitiva anión-catión.

Por lo anterior se puede utilizar la clinoptilolita modificada con cloruro de amonio y tratamiento térmico como alternativa para remover metales pesados de aguas residuales que contengan una variedad de estos, ya sean aniones o cationes.

Prospectivas o recomendaciones

Realizar nuevamente la modificación de la zeolita, teniendo especial cuidado en las soluciones empleadas, el tiempo de secado y la modificación térmica, midiendo además el pH en cada uno de los lavados realizados.

Evaluar la capacidad de adsorción del arsénico solo a distintas concentraciones en la zeolita modificada.

Examinar con un microscopio electrónico de barrido la zeolita natural y la modificada para observar la morfología de la superficie, forma, distribución de los tamaños del cristal y presencia de material amorfo.

Realizar un análisis FTIR para observar los enlaces entre el cadmio y el arsénico con un oxígeno de la estructura de la zeolita para determinar si estos metales fueron adsorbidos.

9. LITERATURA CITADA

- Abdel Salam, O. E., Reiad, N. A., y ElShafei, M. M. (2011). A study of the removal characteristics of heavy metals. *Journal of Advanced Research* (2), 297-303.
- Alarcón Corredor, O. M. (2009). Los elementos traza. *Revista Médica de Extensión Portuguesa. ULA*, 4(3).
- Aragonés Sanz, N., Palacios Diez, M., Avello de Miguel, A., Gómez Rodríguez, P., Martínez Cortés, M. y Rodríguez Bernabeu, M. J. (2001). Nivel de arsénico en abastecimientos de agua de consumo de origen subterráneo en la comunidad de Madrid. *Revista española de Salud Pública*, 75, 421-432.
- Ben Issa, N., Rajakovi-Ognjanovi, V. N., Jovanovi, B. M. y Rajakovi, L. V. (2010). Determination of inorganic arsenic species in natural waters—Benefits of. *Analytica Chimica Acta*, 185-193.
- Benita Maldonado, F. J. (2012). Un estudio no paramétrico de eficiencia para la minería de Zacatecas, México. *Revista de Métodos Cuantitativos para la Economía y la Emores*, 54-75.
- Bohström, Z. y Petter Lillerud, K. (2018). Crystal growth kinetics of unseeded high silica chabazite. *Journal of Crystal Growth*, 498, 154-159.
- Bosch, P. y Schifter, I. (1997). *La zeolita. Una piedra que hierve*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Briceño, N. O., Guzmán, M. Y. y Díaz, J. d. (2007). *Revista Colombiana de Química*. 36(1), 121-130.
- Castillo Bécar, H. y Venegas Arancibia, G. (2010). Impacto y consecuencias del arsénico en la salud y el medio ambiente en el Norte de Chile. *Revista Interamericana de Ambiente y Turismo*, 6(1), 53-60.
- Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D. y Sandoval Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Ingeniería y Región*, 13(1), 73-90.

- Cortés Martínez, R. (2007). *Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorfenol*. Toluca, Estado de México: Tesis Pregrado. UAEM.
- Cortés, J. C., Giraldo, L., García, A. A., García, C. y Moreno, J. C. (2008). Oxidación de un carbón activado comercial y caracterización del contenido de grupos ácidos superficiales. *Revista Colombiana de Química*, 37(1), 55-65.
- Cozmuta, M., Peter, A., Nicula, C., Tutu, H., Silipas, D. e Indrea, E. (2014). Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies. *Journal of Environmental Management*, 137, 69-80.
- Curi, A. G. (2006). Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros. *Información Tecnológica*, 111-118.
- Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de las Naciones Unidas. (s.f.). *Decenio Internacioanl para la Acción "El agua fuente de vida" 2005-2015*. Obtenido de <http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/>
- Dozier, M., & y McFarland, M. (s.f.). *Estándares del agua potable*. Recuperado el 15 de 02 de 2019, de AfriLife Extension: https://oaktrust.library.tamu.edu/bitstream/handle/1969.1/87331/pdf_2163.pdf?sequence=1
- EPA. (1999). Environmental Protection Agency. *Current Drinking Water Standards*. Office of Groundwater and Drinking Water. USA: United States Environmental Protection Agency.
- Galán Huertos, E. y Miras Ruiz, A. (2008). Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 48-60.
- González Valdez, E. G. (2008). Niveles de plomo en sangre y factores de riesgo por envenenamiento de plomo en niños mexicanos. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquía* (43), 114-119.
- Guzmán López, F. (2016). Impactos ambientales causados por megaproyectos de minería a cielo abierto en el estado de Zacatecas, México. *Revista de Geografía Agrícola* (57), 7-26.
- Hernández Acosta, E., Mondragón Romero, E., Cristóbal Acevedo, D., Rubiños Panta, J. E. y Robledo Santoyo, E. (2009). Vegetación, Residuos de Mina y Elementos Potencialmente Tóxicos de un Jal del Pachuca, Hidalgo, México. *Revista Chapingo serie Ciencias Forestales y del Ambiente*, 15(2), 109-114.
- Hernández Mata, K. M. (s.f.). *Tesis Pregrado*. Sonora: Universidad de Sonora.

- Júnez-Ferreira, H. E., Bautista-Capetillo, C. F. y González-Trinidad, J. (2013). Análisis geoestadístico espacial de cuatro iones mayoritarios y arsénico en el acuífero Calera, Zacatecas. *Tecnología y Ciencias del Agua*, IV(I), 179-185.
- Justin Cajuste, L., Vázquez Alarcón, A., Sibe Grabch, C. D., Alcántar González, G., y de la Isla de Bauer, M. d. (2001). Cadmio, níquel y plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Agrociencia*, 35(3), 267-.
- Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska Zieba, J., Vrublevska, T., Gun'ko, V., y Ryczkowski, J. (2006). Structural and physicochemical properties of natural zeolites: . *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 243-254.
- Mancilla Villa, O. R., Ortega Escobar, H. M., Ramírez Ayala, C., Uscanga Mortera, E., Ramos Bello, R. y Reyes Ortigoza, A. L. (s.f.). Metales pesados totales y arsénico en el agua para riego de Puebla y Veracruz, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 28(1), 39-48.
- Martínez Acuña, M. I. (2017). *Determinación de biomarcadores de exposición, efecto y susceptibilidad para evaluar riesgos en salud por exposición a fluoruro y arsénico en población infantil del estado de Zacatecas*. San Luis Potosí: Tesis Doctorado en Ciencias Ambientales.
- Mayorga Ávila, R. E. (2012). *Evaluación de la contaminación por arsénico y metales pesados en el distrito minero Fresnillo (Zacatecas, México)*. San Luis Potosí, México: Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales.
- Mejía-Zamudio, F., Valenzuela-García, J. L., Aguayo-Salinas, S. y Meza-Figueroa, D. (2009). Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Revista Interamericana de Contaminación Ambiental*, 25(4), 217-227.
- Nava Ruíz, C. y Méndez Armenta, M. (2011). Efectos neurotóxico de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Rch Neurocien (Mex)*, 16(3), 140-147.
- NOM-001-SEMARNAT-1996. (1996). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. *Diario Oficial de la Federación*. México, 6 de Enero de 1997.
- NOM-002-SEMARNAT-1996. (1996). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. *Diario Oficial de la Federación*. México, 3 de Junio de 1998.

- NOM-127-SSA1-1994. (1994). Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles, calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. *Diario Oficial de la Federación*. México, 30 de Noviembre de 1995.
- Organización Mundial de la Salud. (s.f.). *Notas descriptivas*. Obtenido de Arsénico: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
- Organización Mundial de la Salud. (s.f.). *Programa internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas*. Obtenido de Impacto de las sustancias químicas en la salud: https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/cadmium/es/
- Organización Mundial de la Salud. (s.f.). *Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas*. Obtenido de Impacto de las sustancias químicas de la salud: https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/arsenic/es/
- Organización Panamericana de la Salud. (s.f.). *Diagnóstico e investigación epidemiológica de las enfermedades transmitidas por los alimentos*. Obtenido de <http://new.paho.org/arg/publicaciones/publicaciones%20virtuales/libroetas/modulo5/modulo5j.html>
- Padilla-Reyes, D., Núñez-Peña, E. P., Escalona-Alcázar, F. d. y Vluhm-Gutiérrez, J. (2012). Calidad del agua del acuífero Guadalupe-Bañuelos, Estado de Zacatecas, México. *GEOS*, 32(2).
- Pedro Bosch, I. S. (2010). *La zeolita una piedra que hierve*. Ciudad de México: La ciencia para todos.
- Pérez García, P. E. y Azcona Cruz, M. I. (2012). Los efectos del cadmio en la salud. *Revista de Especialidades Médico-Quirúrgicas*, 17(3), 199-205.
- Ramírez Ramírez, F. S. y Cruz Jiménez, G. (2015). Cuantificación de elementos potencialmente tóxicos en especies vegetales de un sitio minero de Guanajuato: identificación de especies potencialmente fitorremediadoras. *Jóvenes en la Ciencia. Revista de Divulgación Científica*, 1(2), 1984-1989.
- Reyes, Y. C., Vergara, I., Torres, O. E., Díaz, M. y González, E. E. (2016). Contaminación por metales pesados: implicaciones en salud. ambiente y seguridad alimentaria. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 16(2), 66-77.

- Rivera-Castañeda, P. y Vázquez-González, L. B. (2014). Entre crecimiento poblacional y deterioro ambiental: el caso de Zacatecas, Guadalupe y Fresnillo. *Ra Ximhai*, 10(6), 23-43.
- Saucedo Delgado, B. G. (2018). *Modificación y caracterización de zeolita natural para la remoción de fluoruros en agua*. Zacatecas, Zac.: Tesis Pregrado. UPIIZ-IPN.
- Saucedo Delgado, B., De Haro Del Rio, D. y González Rodríguez, L. (2017). Fluoride adsorption from aqueous solution using a protonated clinoptilolite and its modeling with artificial neural network-based equations. *Journal of Fluorine Chemistry*, 4-5.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., R. y Crouch, S. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. México, D. F.: Cengage Learning Editores.
- Zetina Rodríguez, M. C. (2012). La historia de un tesoro que se convirtió en un desastre ambiental , la Zacatecana, ejido de Guadalupe, Zacatecas. *Revista de El Colegio de San Luis*, 160-194.

10. ANEXOS

Anexo 1. Capacidad de adsorción de la clinoptilolita natural sin modificar a pH 5.

