



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



MCIAM
Maestría en Ciencias
en Ingeniería Ambiental
UMSNH

**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**Evaluación del efecto de la modificación de la superficie de una
zeolita natural mexicana para la remoción de iones Pb^{+2} , Cu^{2+} y
degradación de fenol**

TESIS

que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta la

I.Q. Mariana Romero Arcos

Directora de Tesis

Dra. Ma. Guadalupe Garnica Romo

Co-Director de Tesis

Dr. Raúl Cortés Martínez

Morelia, Michoacán.

Febrero 2011.

RESUMEN

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE UNA ZEOLITA NATURAL MEXICANA PARA LA REMOCIÓN DE IONES Pb^{+2} , Cu^{2+} Y DEGRADACIÓN DE FENOL

Por

Mariana Romero Arcos

Febrero de 2011

Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental

Dirigida por: Dra. Ma. Guadalupe Garnica Romo y Dr. Raúl Cortés Martínez

Desde hace algunas décadas, la investigación sobre zeolitas se ha incrementado de manera importante, debido a que este tipo de materiales zeolíticos se utilizan como catalizadores, adsorbentes, suavizantes de agua, entre otras, además de poseer propiedades de adsorción y de intercambio iónico. El intercambio iónico es una de las propiedades más importantes que presenta la zeolita, debido a que por un lado esta propiedad de intercambio tiene aplicación en los procesos de remoción de iones metálicos en aguas contaminadas, y por otra parte, se pueden llevar a cabo modificaciones de las zeolitas para cambiar sus propiedades superficiales (afinidad por compuestos orgánicos).

Debido a lo anterior el presente trabajo tiene como objetivo principal evaluar el efecto que tiene la modificación de la superficie de una zeolita natural mexicana con agentes modificadores para la remoción de iones Pb^{2+} , Cu^{2+} y degradación de fenol. Para llevar a cabo lo anterior, se utilizó una roca zeolítica tipo clinoptilolita proveniente del estado de Jalisco, México. Se molió, tamizó y caracterizó mediante las siguientes técnicas DRX, MEB, IR y RAMAN, se modificó su superficie con cloruro de sodio (proceso de homoionización) para aumentar su capacidad de sorción para iones

metálicos y con óxido de titanio para darle un efecto fotocatalítico para la degradación de compuestos orgánicos, posteriormente se evaluó su selectividad en la remoción de iones metales pesados (plomo y cobre) de soluciones acuosas, así como también si presenta efecto fotocatalítico en la degradación de fenol.

Los resultados mostraron que la muestra modificada con NaCl tiene una mayor capacidad de sorción en comparación con la zeolita natural para iones de plomo y cobre, con la zeolita modificada con TiO_2 se tiene una remoción similar que con la zeolita con NaCl, pero en un menor tiempo. En el caso de la degradación de fenol en el cual solamente se utilizó la zeolita impregnada con TiO_2 , se obtuvo que esta presenta una buena actividad fotocatalítica para la degradación de este contaminante.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ÍNDICE DE TABLAS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	7
AGRADECIMIENTOS	12
Capítulo I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo General	3
1.1.2 Objetivos Particulares	3
1.2 Justificación	4
1.3 Hipótesis	4
Capítulo II. MARCO TEORICO	5
2.1 Contaminación del agua	5
2.2 Contaminación por metales pesados	6
2.2.2 Plomo	7
2.2.2.1 <i>Fuentes naturales</i>	7
2.2.2.2 <i>Toxicidad</i>	7
2.2.2.3 <i>Aplicaciones</i>	8
2.2.3 Cobre	8
2.2.3.1 <i>Fuentes naturales</i>	9
2.2.3.2 <i>Toxicidad</i>	9
2.2.3.3 <i>Aplicaciones</i>	9

2.3 Contaminación por fenoles	10
2.4 Zeolitas	11
2.4.1 Definición de Zeolita	11
2.4.2 Estructura y clasificación de las zeolitas.....	12
2.4.3 Propiedades de las zeolitas	13
2.4.4 Aplicación de las zeolitas para el control de la contaminación	15
2.5 Proceso de adsorción	17
2.5.1 Adsorción física.....	18
2.5.2 Quimisorción.....	18
2.6 Modelos empíricos de cinética.....	19
2.6.1 Modelo de Lagergren.....	19
2.6.2 Modelo de Elovich.....	20
2.6.3 Modelo de pseudo segundo orden	20
2.7 Isotermas	21
2.7.1 Isotherma de Langmuir	21
2.7.2 Isotherma de Freundlich	22
2.8 Fotocatálisis	23
2.8.1 Fundamentos de los procesos fotocatalíticos	23
2.8.2 Mecanismo de reacción en la fotocatálisis.....	25
2.8.3 Generalidades del dióxido de titanio.....	26
2.8.4 Fuente de luz.....	26
2.9 Ventajas de la fotocatálisis	29
2.10 Técnicas de Caracterización.....	30

2.10.1 Difracción de rayos X.....	30
2.10.2 Microscopía electrónica de barrido	33
2.10.3 Espectroscopia de Infrarrojo	35
2.10.4 Espectroscopia RAMAN	38
2.10.4.1 Fundamento de la espectroscopia RAMAN.....	38
Capítulo III. METODOLOGÍA	41
3.1 Tamizado de zeolita natural.....	41
3.2 Acondicionamiento con sodio	41
3.3 Impregnación con óxido de titanio	42
3.4 Caracterización de zeolita.....	42
3.4.1 Difracción de rayos-X.....	42
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis elemental	43
3.4.3 Espectroscopia RAMAN	43
3.4.4 Espectroscopia de Infrarrojo	43
3.5 Pruebas de Cinética.....	43
3.5.1 Cinética de intercambio iónico de plomo y cobre.....	43
3.6 Remoción a diferentes valores de pH	44
3.6.1 Remoción de iones plomo y cobre a diferentes valores de pH	44
3.7 Isotermas de sorción.....	45
3.7.1 Isotermas de intercambio iónico de plomo y cobre	45
3.8 Prueba de degradación fotocatalítica de fenol	45
Capítulo IV. RESULTADOS	47
4.1 Caracterización	47

4.1.2 Espectroscopia Raman.....	50
4.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo.....	51
4.1.4 Microscopia electrónica de barrido	52
4.2 Cinética de intercambio iónico de plomo y cobre.....	55
4.3 Modelos cinéticos	57
4.3.1 Modelo de Pseudo Primer Orden.....	58
4.4 Influencia del pH	63
4.5 Isoterma de sorción	67
4.6 Curva de Calibración de absorbancia contra concentración de fenol.	73
CAPITULO V. Conclusiones.....	77
Capitulo VI. Bibliografía	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Clasificación de Zeolitas.....	13
Tabla 4.1. Composición química y propiedades físicas de la muestra de Zeo.....	47
Tabla 4.2. Constantes cinéticas de los modelos de sorción de Cu^{2+} sobre Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO ₂	63
Tabla 4.3. Constantes cinéticas de los modelos de sorción de Pb^{2+} sobre Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO ₂	63
Tabla 4.4. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para sorción decobre en Zeo, Zeo-Na, y Zeo-TiO ₂	73
Tabla 4.5. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para sorción de plomo en Zeo, Zeo-Na, y Zeo-TiO ₂	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Fragmento de zeolita en forma de corona.....	12
Figura 2.2 Representación esquemática del mecanismo de la actividad fotocatalítica (activación fotoquímica de electrones y formación de agujeros).....	26
Figura 2.3. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.....	31
Figura 2.3. Principales Componentes de un difractor de Rayos X.....	33
Figura 2.4. Señales que producen cuando el haz de electrones interacciona con la muestra e imagen representativa del microscopio electrónico de barrido (MEB).....	35
Figura 2.5. Modos vibracionales por absorción Infrarrojo.....	36
Figura 2.6. Interferómetro de Michelson.....	37
Figura 2.7. Transiciones espectroscópicas bajo diferentes tipos de espectroscopia vibracional. ν_0 indica la frecuencia del láser y ν es el número cuantitativo vibracional....	39
Figura 2.8. Espectrómetro RAMAN, mostrando sus componentes: láser, y colectores ópticos, analizador de longitud, detector y computadora.....	40
Figura 4.1 Modelos de DRX: a) Zeo 60°C, b) Zeo 110°C y c) Zeo 500°C. Símbolos: clinoptilolita (◆), cuarzo (●).....	48
Figura 4.2 Modelos de DRX de Zeo-Na y Zeo-TiO ₂ . Símbolos: clinoptilolita (◆), TiO ₂ (▲), cuarzo (●).....	49
Figura 4.3. Espectro Raman de las muestras zeolíticas.....	50
Figura 4.4. Espectro IR de las muestras zeolíticas.....	52

Figura 4.5. Micrografías MEB de las muestras zeolíticas.....	53
Figura 4.6. Microanálisis elemental de las diferentes muestras: a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO ₂	55
Figura 4.7. Efecto del tiempo en la sorción de iones Cu ²⁺ sobre Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO ₂	56
Figura 4.8. Efecto del tiempo en la sorción de iones Pb ²⁺ sobre Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO ₂	57
Figura 4.9. Capacidad de sorción de Cu ²⁺ (qt) como una función del tiempo (t), en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO ₂ , ajustada al modelo de Pseudo 1 ^{er} Orden.....	58
Figura 4.10. Capacidad de sorción de Pb ²⁺ (qt) como una función del tiempo (t), en: a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO ₂ , ajustada al modelo de pseudo 1 ^{er} Orden.....	59
Figura 4.11. Capacidad de sorción de Cu ²⁺ (qt) como una función del tiempo (t), en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO ₂ , ajustada al modelo de Elovich.....	60
Figura 4.12. Capacidad de sorción de Pb ²⁺ (qt) como una función del tiempo (t), en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO ₂ , ajustada al modelo de Elovich.....	60
Figura 4.13. Capacidad de sorción de Cu ²⁺ (qt) como una función del tiempo (t), en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO ₂ , ajustada al modelo de Pseudo 2 ^{do} Orden.....	61
Figura 4.14. Capacidad de sorción de Pb ²⁺ (qt) como una función del tiempo (t), en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO ₂ , ajustada al modelo de Pseudo 2 ^{do} Orden.....	62
Figura 4.15. Efecto del pH sobre la sorción de iones Cu ²⁺ sobre Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO ₂	64
Figura 4.16. Diagrama de distribución de especies del cobre en solución acuosa.....	65
Figura 4.17. Efecto del pH sobre la sorción de iones Pb ²⁺ sobre Zeo y Zeo-TiO ₂	66

-
- Figura 4.18.** Diagrama de distribución de especies del cobre en solución acuosa..... 66
- Figura 4.19.** Capacidad de intercambio iónico de Cu^{2+} (q_e), en a) Zeo, b) Zeo-Na, y c) Zeo-TiO₂, como una función de la concentración al equilibrio en la solución (C_e)..... 67
- Figura 4.20.** Capacidad de intercambio iónico de Pb^{2+} (q_e), en a) Zeo, b) Zeo-Na, y c) Zeo-TiO₂ como una función de la concentración al equilibrio en la solución (C_e)..... 68
- Figura 4.22.** Capacidad de intercambio iónico de Cu^{2+} (q_t) , en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO₂ como una función de la concentración al equilibrio en la solución (C_e),ajustada por regresión lineal al modelo de Langmuir.....70
- Figura 4.23.** Logaritmo de la capacidad de intercambio iónico de Pb^{2+} ($\text{Log } q_t$) como una función del logaritmo de la concentración al equilibrio en la solución ($\text{Log } C_e$), en: a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO₂, ajustada por regresión lineal al modelo de Freundlich.....71
- Figura 4.24.** Capacidad de intercambio iónico de Pb^{2+} (q_t) , en Zeo (a), Zeo-Na (b) y Zeo-TiO₂ (c) como una función de la concentración al equilibrio en la solución (C_e),ajustada por regresión lineal al modelo de Langmuir.....72
- Figura 4.25.** Curva de calibración en función de la absorbancia y concentración..... 74
- Figura 4.26.**Espectro de absorción UV-VIS de la degradación de fenol con TiO₂ sintetizado por sol-gel.....74
- Figura 4.27.**Espectro de absorción UV-VIS de la degradación de fenol con Zeo-TiO₂....75
- Figura 4.28.** Degradación fotocatalítica de fenol en las muestras TiO₂ (sintetizado) y Zeo-TiO₂ durante 6 h de irradiación.....76

NOMENCLATURA

C_e . Concentración de soluto en el equilibrio, (mg/L)

q_e . Concentración de soluto adsorbido en el equilibrio, (mg/g)

q_t . Concentración de soluto adsorbido a un tiempo dado, t (mg/g)

R. Coeficiente de correlación.

Zeo. Zeolita natural.

Zeo-Na. Zeolita acondicionada con sodio.

Zeo-TiO₂. Zeolita impregnada con óxido de titanio.

TiO₂. Dióxido de titanio.

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por haberme dado la oportunidad de concluir ésta Tesis y lograr mis otras metas en la vida, y por haber puesto en mi camino a las personas que lo hicieron posible.

A mi familia

A mi madre y hermanos, por su apoyo incondicional en las circunstancias más adversas y venideras. Por estar conmigo a lo largo de mi formación personal y profesional.

A mis amigos

Xochit, Gaby, Edgar, Omar, por brindarme su apoyo incondicional.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

A través de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, de la Facultad de Ingeniería Civil y a la Facultad de Biología por el apoyo me brindaron durante mi estancia en este programa.

A la Dra. Ma. Guadalupe Garnica Romo

Asesor de este proyecto de tesis, siendo principal participe en su desarrollo, gracias a sus aportaciones y apoyo para su conclusión. Porque sin su valiosa colaboración esto no pudo haber sido posible.

Al Dr. Raúl Cortés Martínez

Por su valiosa y colaboración y aportaciones en la realización de este proyecto.

Capítulo I.INTRODUCCIÓN

La presencia de sustancias tóxicas y contaminantes refractarios en la descarga de aguas residuales y en algunos casos en los suministros de agua es un tema de interés mundial [Bali y col.,2003].Una gran parte de estas descargas son generadas por la industria química, la minería, la fundición de bronce, el recubrimiento de metales, refineries de plata, galvanoplastia, otras actividades industriales y urbanizaciones [Kocaoba y col., 2005], están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, además, contienen compuestos orgánicos y metales pesados en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable, pero lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios (a la degradación química) y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible [García y Santos 2005].

Este es el caso de los iones de metales pesados y compuestos fenólicos,siendo los más comunes Pb (II), Cu (II), Fe (III) y Cr (III) [Gondal 2000].Por otra parte, los compuestos fenólicos se generan a partir de muchas fuentes, como el textil, el cuero, las industrias petroquímicas, plastificantes, antioxidantes, aditivos, drogas, plaguicidas, así como por los procesos aplicados en los lavados de los hornos de coque, entre otros [Vaca 2001].

Los métodos disponibles más comunes para reducir la concentración de este tipo de contaminantes de las aguas residuales son:la precipitación química, floculación, adsorción por carbón activado granular,fitoextracción, ultrafiltración, ósmosis inversa, extracción por solvente, y electrodiálisis. Estos métodos, si bien suelen ser eficaces, no están libres de inconvenientes, tales como: complejidad técnica, limitación de bajos volúmenes de efluentes,adición de sustancias químicas, altos costos de operación, eliminación de los lodos residuales o son difíciles de aplicar en los países en desarrollo [Minceva 2008].

Por lo cual, hay un gran interés en encontrar alternativas de bajo costo en adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales con metales pesados, tal es el caso de las zeolitas las cuales han sido recientemente estudiadas debido a su aplicabilidad en la eliminación de iones en solución y algunos compuestos orgánicos en solución acuosa utilizando el fenómeno de intercambio iónico [Panneersel 2009], aunado a que este tipo de materiales presentan: bajo costo de extracción, disponibilidad de grandes volúmenes, excelente estabilidad a los procesos químicos y térmicos que permiten su reactivación y utilización en varios ciclos [Coombs 1998].

Por otra parte, las zeolitas pueden ser modificadas por la introducción de nuevos grupos funcionales con el fin de mejorar su actividad y selectividad para la eliminación de varios contaminantes. Diversos autores estudiaron el uso de zeolitas naturales principalmente en aplicaciones ambientales para eliminar los iones de aguas residuales por procesos de adsorción y de intercambio iónico [Panayotova 2010, Wingenfelde 2005; Biškup y Subotić 2000]. Lo anterior, brinda la posibilidad de utilizar este tipo de materiales zeolíticos para la remoción o eliminación simultánea de diferentes tipos de contaminantes en las aguas residuales, principalmente de origen industrial.

El presente trabajo tiene el propósito de desarrollar y caracterizar materiales basados en la modificación de zeolitas naturales mediante el proceso sol-gel para evaluar su uso en la remoción de Pb^{2+} , Cu^{2+} y degradación fotocatalítica de compuestos fenólicos, los cuales son considerados como unos de los contaminantes más tóxicos presentes en aguas residuales.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

Evaluar el efecto que tiene la modificación de la superficie de una zeolita mexicana con cloruro de sodio y óxido de titanio para la sorción de iones Pb^{2+} , Cu^{2+} y degradación de compuestos orgánicos.

1.1.2 Objetivos Particulares

- Caracterizar el mineral zeolítico natural mexicano, para su empleo en los experimentos de sorción.
- Modificar la superficie de la zeolita natural con cloruro de sodio y mediante el proceso sol-gel impregnarla con óxido de titanio.
- Determinar las propiedades estructurales de las zeolitas modificadas mediante técnicas de caracterización (Rayos X, MEB, IR y RAMAN).
- Evaluar la influencia del pH de la solución sobre el proceso de remoción de plomo y cobre.
- Determinar la cinética de remoción de plomo y cobre para obtener las constantes mediante modelación.
- Establecer las relaciones de equilibrio de remoción de plomo y cobre mediante la aplicación de modelos de isotermas.
- Degradación de fenol con zeolita modificada con agente fotocatalítico.

1.2 Justificación

Actualmente existe un creciente interés mundial por encontrar métodos eficientes para el tratamiento de los contaminantes de aguas residuales industriales principalmente metales pesados y compuestos fenólicos, en los cuales el objetivo principal es reducir los niveles de concentración de estos contaminantes. Uno de los aspectos importantes en estas investigaciones es tratar de retener estos contaminantes en materiales con alta capacidad de adsorción, para lo cual se han realizado constantes investigaciones con el propósito de determinar las capacidades de remoción y degradación de estos contaminantes en el agua mediante diferentes tipos de zeolitas debido a su capacidad de adsorción, selectividad, bajo costo, a su compatibilidad con el medio ambiente y a su abundancia en la naturaleza.

Debido a que los metales pesados y compuestos fenólicos están generalmente en las aguas residuales industriales es necesario modificar la superficie de las zeolitas con agentes para aumentar su afinidad y selectividad para la remoción y degradación de este tipo de contaminantes.

El presente trabajo tiene la finalidad de modificar la superficie de una zeolita natural para su utilización en la remoción de iones de metales pesados como Pb^{2+} y Cu^{2+} y degradación de compuestos fenólicos para la descontaminación de aguas residuales industriales.

1.3 Hipótesis

Las zeolitas naturales tienen una alta capacidad de intercambio iónico aunado a su capacidad de adsorción y remoción de iones de metales pesados y compuestos orgánicos tales como Pb^{2+} , Cu^{2+} y fenol, respectivamente. Al incorporar a la estructura de la zeolita natural algún agente como el cloruro de sodio y óxido de titanio, éstas aumentan su capacidad de intercambio iónico y adsorción de este tipo de contaminantes.

Capítulo II. MARCO TEORICO

2.1 Contaminación del agua

El uso racional del agua constituye una prioridad fundamental. La disponibilidad de agua en cantidad, calidad y oportunidad es un requisito indispensable para el bienestar de la población y el desarrollo económico. Sin este vital recurso no puede concebirse la existencia de niveles adecuados en salud, producción agrícola e industrial y alimentación; así mismo, el agua es un elemento esencial para conservar la diversidad biológica, la estabilidad del clima y la calidad de vida [CNA, 2000].

El desarrollo tecnológico e industrial ha contribuido al aumento de la contaminación del agua, los efluentes que las industrias generan contienen una gran variedad de contaminantes, como los metales pesados (plomo, cobre, cadmio, zinc y arsénico entre otros), además de algunos compuestos orgánicos e inorgánicos que son en general sustancias consideradas como tóxicas y merecen que se les preste una atención especial, ya que algunos de ellos presentan carácter cancerígeno o bien pueden ocasionar otro tipo de daños a la salud de los seres vivos, en especial del ser humano. El incremento en los niveles de metales pesados tóxicos que están siendo descargados en el ambiente acuático provenientes de las aguas residuales industriales, representan una seria amenaza para la salud humana, los organismos vivos y los ecosistemas en general. Aun cuando existen distintas fuentes de este tipo de contaminantes, el sector industrial es el que contribuye en mayor medida a la contaminación ambiental con estos contaminantes, como es el caso del plomo y el cobre [Stylianou 2007].

2.2 Contaminación por metales pesados

Los problemas ambientales han adquirido una importancia mundial con el continuo aumento de la contaminación del aire, el suelo y los recursos hídricos, en la lista de los más importantes grupos de contaminantes se encuentran los metales pesados. Debido a la limitación de los recursos hídricos, la eliminación de metales pesados de aguas residuales está tomando una especial importancia. Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para el ser humano. Metales pesados son aquellos cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor que la del agua. Tienen aplicación directa en numerosos procesos de producción de bienes y servicios. Los más importantes son: cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), estaño (Sn) y zinc (Zn).

El término de metal pesado refiere, generalmente, a cualquier elemento químico metálico que posea una densidad relativamente alta y sea tóxico o venenoso en concentraciones bajas. Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre. No pueden ser degradados o ser destruidos. En un grado pequeño se incorporan a nuestros cuerpos vía el alimento, el agua potable y el aire. Como elementos traza, algunos metales pesados (como cobre, selenio, zinc, entre otros) son esenciales para mantener el metabolismo del cuerpo humano. Sin embargo, en concentraciones más altas pueden conducir al envenenamiento [Martín 2008]. Los metales pesados son considerados entre los contaminantes más problemáticos en los sistemas de agua, ya que normalmente no se eliminan a través de procesos naturales como lo son los contaminantes orgánicos. Metales tóxicos como Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, entre otros, tienden a acumularse en los organismos provocando intoxicaciones agudas y crónicas [Ávila 2000].

La contaminación por metales pesados a los cuerpos de agua proviene principalmente de los procesos metalúrgicos, producción de baterías, galvanoplastias, metalurgia extractiva, tenerías, tiendas de construcción de maquinaria de las fábricas, soluciones de colorantes, etc. En particular, iones de metales pesados (Pb^{2+} y Cu^{2+})

pueden ser acumulados a través de un proceso típico de la cadena alimentaria y, finalmente, causar graves problemas de salud humana.

2.2.2 Plomo

El plomo es un metal pesado cuya densidad es 11.4 g/cm^3 a 16°C , de color azulado, que al empañarse adquiere un color gris mate. Es flexible, inelástico y se funde con facilidad. Su fundición se produce a 327.4°C , hirviendo a 1725°C . Sus valencias químicas normales son 2 y 4. El plomo es anfótero, ya que forma sales de plomo de los ácidos, así como sales metálicas del ácido plúmbico. Tiene la capacidad de formar muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos [SNMPE 2006].

2.2.2.1 Fuentes naturales

El plomo rara vez se encuentra en su estado elemental, obteniéndose básicamente de la galena (PbS) y, en menor proporción, de otros minerales de plomo asociados a la galena y a los sulfuros complejos como la anglesita (PbSO_4), cerusita (PbCO_3), crocoita (PbCrO_4), etc. [SNMPE 2006].

2.2.2.2 Toxicidad

En la exposición de los seres humanos al plomo pueden dar lugar a una amplia gama de efectos biológicos dependiendo el nivel y duración de la exposición. Los diferentes efectos ocurren sobre una amplia gama de dosis ($10\text{-}100\mu\text{g/dL}$). Los altos niveles de la exposición pueden dar lugar a efectos bioquímicos tóxicos en los seres humanos que alternadamente causan problemas en la síntesis de la hemoglobina, efectos sobre los riñones, aparato gastrointestinal, sistema reproductivo y daños agudos o crónicos al sistema nervioso [Martín 2008; SNMPE 2006].

2.2.2.3 Aplicaciones

El mayor uso del plomo en la actualidad se da para la fabricación de baterías para autos. La primera batería de plomo fue creada por Gaston Plante en 1859. Actualmente, alrededor del 71% de todo el plomo se destina a esta aplicación.

Otro de sus usos es en la medicina. El plomo, que debido a su elevada densidad, es un buen protector contra la radiación producida por las máquinas de Rayos X. Por otra parte debido a su efecto anti-corrosivo el plomo es también usado en el sector químico. Su resistencia a los ácidos lo convierte en un elemento ideal para la fabricación y manejo de compuestos como el ácido sulfúrico y el ácido nítrico. De acuerdo con las nuevas tecnologías se han venido desarrollando compuestos órgano-plúmbicos para ser usados, por ejemplo, como catalizadores en la fabricación de espuma de poliuretano, para evitar la incrustación en los cascos de los barcos a través de las pinturas navales, en la protección de la madera contra el ataque de hongos marinos, como preservador del algodón contra la descomposición y el moho, inhibidor de la corrosión del acero, etc. Finalmente, al combinar el plomo con otros metales (como el estaño, cobre, arsénico, antimonio, bismuto, entre otros) se obtienen los denominados compuestos del plomo, como los arsenatos de plomo que son utilizados como insecticida para la protección de cultivos, silicatos de plomo que se emplean en la fabricación de cerámicas y vidrios, etc. [SNMPE 2000].

2.2.3 Cobre

Es un metal de transición de color rojizo, posee buenas propiedades mecánicas tanto puro como en las aleaciones por lo que se emplea en una gran variedad de aplicaciones técnicas. Una de sus mejores propiedades físicas es que es un buen conductor de la electricidad, lo cual junto con su ductilidad lo hace la materia prima que más se utiliza en la fabricación de cables eléctricos [Martin2008].

2.2.3.1 Fuentes naturales

Se encuentran pequeñas cantidades de cobre nativo en muchos lugares, en las zonas oxidadas de los depósitos de cobre, asociado a cuprita, malaquita y azurita. Los depósitos de cobre nativo más importantes en el mundo se encuentran en la Península de Keweenaw, al noroeste de Michigan, en la orilla sur del lago superior [Klein y Hurlbut 1998].

2.2.3.2 Toxicidad

El cobre es una sustancia esencial a la vida humana, pero en altas dosis puede causar anemia, daño del hígado y del riñón y la irritación del estómago e intestino. La gente con la enfermedad de Wilson tiene mayor riesgo para los efectos en su salud por la sobreexposición al cobre. El cobre aparece normalmente en agua potable de las tuberías de cobre [Martin 2008].

2.2.3.3 Aplicaciones

Se emplea principalmente para usos eléctricos, especialmente cables. Viene utilizándose extensamente en aleaciones, tales como latón (cobre y zinc), bronce (cobre y estaño con algo de zinc) y lata alemana (cobre, zinc y níquel). Algunos de los principales usos industriales de las aleaciones metálicas de cobre son: acuñación de monedas, bisutería, bombillas y tubos fluorescentes, electroimanes, instrumentos musicales de viento, interruptores eléctricos y enchufes, radiadores de automóviles, sistemas de calefacción y aire acondicionado, fontanería, motores eléctricos, etc.

Dentro de los tratamientos más utilizados para remover y eliminar metales pesados se encuentran la neutralización, precipitación, osmosis inversa, intercambio iónico, adsorción por carbón activado, recuperación electrolítica de metales, etc. De todas las técnicas anteriores las más comunes son la neutralización y el intercambio iónico por su bajo costo [Pavón y col., 2000]; siendo el carbón activado el adsorbente más común. La adsorción por carbón activado se considera un proceso competitivo y eficaz para la remoción de metales pesados en concentraciones bajas y los

contaminantes orgánicos; sin embargo, el uso de este adsorbente no es viable en los países en desarrollo debido a los altos costos asociados con la producción y regeneración de este material. El alto costo de este material de adsorción, ha llevado a los investigadores a continuar la exploración sobre alternativas más baratas de adsorbentes. Nuevas investigaciones acerca de la adsorción no-convencional de materiales se ha centrado principalmente en el material de desecho, tales como la cáscara de coco carbonizado, la madera, el carbón, la paja y principalmente sobre las zeolitas naturales [Baker y col., 2008; Klein y Hurlbut 1998].

2.3 Contaminación por fenoles

Una gran parte de los vertidos residuales que genera la industria química, y otras industrias relacionadas con ella, están en forma de corrientes acuosas que, en muchos casos, contienen compuestos orgánicos en una concentración demasiado baja para que su recuperación sea rentable, pero es lo suficientemente elevada para constituir una fuente de contaminación importante. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos, refractarios (a la degradación química) y poco biodegradables, por lo que el tratamiento biológico convencional no es factible [García y Santos, 2005]. Este es el caso de los compuestos fenólicos, que se emplean en una gran variedad de industrias, como es la producción de resinas, nylon, plastificantes, antioxidantes, aditivos del aceite, drogas, pesticidas, y colorantes, explosivos, desinfectantes, pinturas y tintes [Gil-Pavas y col., 2007]. El ingreso de estos compuestos en mantos acuíferos se traduce en la alteración de la cadena alimenticia por el crecimiento anormal de algas y flora acuática que a su vez requiere de una mayor demanda bioquímica de oxígeno provocando la muerte de la fauna acuática. Para el hombre significa un potencial de riesgo importante debido a la exposición continua de estos compuestos provocando la muerte del individuo [Rodríguez y col., 2008].

Los compuestos fenólicos pueden tener efectos tóxicos, de persistencia y bioacumulación en vegetales, así como también en los seres humanos y la vida acuática. Sus efectos tóxicos se presentan principalmente sobre el sistema nervioso central y pueden ocasionar la muerte en cortos tiempos de exposición. El

envenenamiento agudo por fenol puede causar disturbios gastrointestinales severos, insuficiencia renal, fallas en el sistema circulatorio, edema pulmonar y convulsiones. Dosis letales de fenol pueden ser absorbidas a través de la piel. Algunos de los órganos dañados con mayor frecuencia por exposición crónica al fenol son el páncreas y los riñones [Cortés-Martínez, 2007]. Debido a esto, el estudio y desarrollo de procesos de remoción eficientes para el tratamiento de aguas residuales que contengan este tipo de compuestos es un asunto de gran importancia para proteger al ambiente y la salud humana.

2.4 Zeolitas

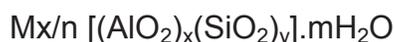
2.4.1 Definición de Zeolita

Una zeolita mineral es una sustancia cristalina con una estructura caracterizada por una red de tetraedros entrelazados, cada uno compuesto por cuatro átomos de oxígeno alrededor de un catión. Esta red contiene cavidades abiertas en forma de canales y cajas. Estas suelen ser ocupadas por moléculas de H₂O y cationes intercambiables. Los canales son lo suficientemente grandes como para permitir el paso de distintas especies. En la fase hidratada de este mineral la deshidratación ocurre a temperaturas por debajo de los 400 °C y su rehidratación es reversible, definida así por la International Mineralogical Association. Por otra parte, Leyva (2002), define a las zeolitas naturales como aluminosilicatos cristalinos microporosos, con estructuras bien definidas que constan de un armazón formado por tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ y [AlO₄]⁵⁻, unidos a través de los átomos de oxígeno en los vértices. El armazón contiene canales y cavidades con dimensiones moleculares de 3 a 10 Å y ocupadas por cationes metálicos alcalinos y alcalinotérreos, y moléculas de agua. Los tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional como el cuarzo. Sin embargo, la sustitución de Si (IV) por Al(III) crea un desequilibrio de carga, y ocasiona que cada tetraedro de [AlO₄]⁵⁻ tenga una carga negativa (sitio catiónico). La neutralidad total de la estructura de la zeolita se preserva equilibrando cada tetraedro de [AlO₄]⁵⁻ con una carga positiva que la proporcionan los cationes intercambiables (K⁺, Na⁺, Ca⁺², Mg⁺², etc.) unidos electrostáticamente a la estructura de

la zeolita. Estos cationes tienen una gran libertad de movimiento y pueden ser intercambiados por otros cationes.

2.4.2 Estructura y clasificación de las zeolitas

La estructura de las zeolitas (Figura 2.1) consiste de un armazón de aluminosilicatos que se basa en una estructura tridimensional de tetraedros de moléculas de SiO_4 y AlO_4 unidas entre sí por un oxígeno compartido. Ya que cada ion es compartido por dos tetraedros, las estructuras hechas exclusivamente de silicio y oxígeno pueden ser neutras. Sin embargo, las zeolitas muestran una sustitución parcial de silicio tetravalente por aluminio trivalente, en ocasiones por iones de hierro, lo que da a la estructura un electro-neutralidad mediante la adición de los cationes en los intersticios. La siguiente fórmula empírica representa la estructura química de la zeolita en un contexto general [Kesraoui-Ouki 1994].



Donde M es un catión de valencia n [(Na, K, Li) y/o (Ca, Mg, Ba, Sr)], m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y, indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria.

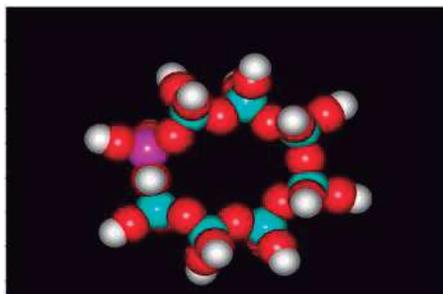


Figura 2.1. Fragmento de zeolita en forma de corona.

Las zeolitas ocurren en la naturaleza como minerales, existen unas 40 zeolitas naturales y más de 150 sintéticas. Algunas zeolitas naturales incluyen [Higueras y Oyarzun]:

Tabla 2.1. Clasificación de Zeolitas

Zeolitas	Formula Química
Laumontita	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{Na Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2} (\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Faujazita	$(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Chabazita	$\text{Ca Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{Na Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na}, \text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

2.4.3 Propiedades de las zeolitas

- Propiedades mecánicas: son resistentes a la pulverización, tienen baja resistencia al desgaste por fricción (abrasión) y no se convierten en terrones. Tienen un bajo peso volumétrico (menor de $1.7 - 1.8 \text{ g/cm}^3$).
- Deshidratación e hidratación: la deshidratación y la hidratación de estos minerales no producen cambios en su estructura, por lo que pueden llenarse de líquidos o gases en ciclos repetidos.
- Estabilidad térmica: la estabilidad térmica de las zeolitas varía a lo largo de la temperatura. La temperatura de descomposición de zeolitas con contenidos bajos en silicio es alrededor de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que zeolitas completamente silíceas, son estables hasta $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. [Briz y col., 2000].
- Porosidad: las zeolitas son formadas por canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares (entre 3 a 13 nm) que son medidas

similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño (Singy *col.*, 1985). Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos. Cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas) [Curiy *col.*, 2006].

- Adsorción: La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido que es, en definitiva, responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos. A distancias suficientemente grandes no existe una interacción apreciable entre una molécula acercándose a una superficie, por lo tanto, la energía de este sistema es próxima a cero. A medida que la molécula se acerca a la superficie la energía del sistema comienza a disminuir debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie empiezan a verse compensadas. En otras palabras, el potencial de adsorción origina una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie. Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión (debidas a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre) comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. La alta eficiencia de adsorción de

las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que ésta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida [Curiy col., 2006].

- Propiedades de intercambio catiónico: debido a su rígida estructura tridimensional, las zeolitas no sufren ningún cambio dimensional apreciable durante el intercambio catiónico. El comportamiento que presentan las zeolitas, frente al intercambio catiónico, dependen en particular de:
- la naturaleza de las especies catiónicas, la carga y el tamaño del catión (anhidro e hidratado);
 - la temperatura;
 - la concentración de las especies catiónicas en solución;
 - la especie aniónica asociada al catión en solución;
 - el solvente (la mayoría de los intercambios se realizan en medio acuoso; sin embargo, se han reportado algunos trabajos en solventes orgánicos);
 - las características estructurales de la zeolita.

El intercambio catiónico, en algunos casos, está acompañado de importantes modificaciones en estabilidad, capacidad de adsorción, selectividad y propiedades catalíticas [Briz y col., 2000; Curiy col., 2006].

2.4.4 Aplicación de las zeolitas para el control de la contaminación

Las zeolitas exhiben una alta selectividad para varios metales pesados y son consideradas para la remoción de metales pesados en las descargas de aguas industriales y residuales, por su abundante disponibilidad. Las zeolitas naturales han sido utilizadas para la remoción de cadmio, plomo, cobre, zinc, y otros metales de las aguas residuales. Las zeolitas han sido investigadas para la separación de metales pesados de soluciones acuosas y se constató que el proceso depende del tamaño de

los cristales, el tipo de zeolita, los cationes intercambiables, el tiempo de tratamiento, la hidratación de los radios iónicos, iones disueltos y la temperatura, entre otras cosas [Llanes-Monter y *col.*, 2007].

Faghihiyany *col.*, 1998, realizaron estudios con diferentes muestras de clinoptilolita en su estado natural y modificada con nitrato de sodio para la adsorción de diferentes cationes, concluyendo que tanto la zeolita en su forma natural o en su forma de sodio es recomendada para la remoción de Cs^+ , Ni^+ , Sr^{2+} y Ba^{2+} radioactivos de las aguas residuales municipales, debido a que la afinidad de estos minerales hacia los cationes es relativamente alta.

Por otra parte, Bosso y Enzweiler (2002), realizaron un estudio con otro tipo diferente de zeolita llamada escolecita para la remoción de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y Cd^{2+} de soluciones acuosas, sus resultados mostraron que la remoción de cationes de metales pesados por escolecita ocurre por intercambio catiónico combinado con la adsorción en las cavidades internas del mineral. Por otra parte, encontraron que la escolecita puede utilizarse como un material alternativo para la remoción de metales pesados como Pb^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , de soluciones acuosas. La remoción de Ni^{2+} , Co^{2+} y Cd^{2+} es menos favorable por lo que para incrementar la selectividad hacia estos metales pesados una mezcla de escolecita con otro tipo de zeolita (clinoptilolita o chabazita, las cuales son más eficientes para la remoción de Ni^{2+} , Co^{2+} y Cd^{2+}) puede ser una alternativa.

Por otra parte, las zeolitas pueden ser modificadas por la introducción de nuevos grupos funcionales con el fin de mejorar su actividad y selectividad para la eliminación de metales (Pb^{2+} y Cu^{2+}) y compuestos orgánicos (compuestos fenólicos). Sin embargo, investigaciones han demostrado que hay un aumento significativo de la adsorción de contaminantes cuando zeolitas naturales son pre-tratados con soluciones acuosas que contengan cationes de sodio (fase de activación) que mejoren la reactividad de los materiales [Oliveira y Rubio, 2006]. Las zeolitas naturales debido a su comportamiento de adsorción también han sido estudiadas para determinar su comportamiento en el tratamiento de drenajes ácidos de minas, Motsiy *col.*, (2009), estudiaron la eficiencia de

adsorción de la zeolita (clinoptilolita) utilizándola en su estado natural y modificada térmicamente para la remoción de iones Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} y Zn^{2+} de muestras de agua de drenaje ácido de la Mina Jane. Sus resultados indicaron que la tasa de adsorción es proporcional al valor del pH de la solución esto debido a la competencia de los iones hidrógeno, también encontraron que la eficiencia de extracción del metal de la solución es inversamente proporcional a la concentración inicial de la solución. Por otra parte, encontraron que la adsorción de iones sobre la clinoptilolita sigue la siguiente secuencia: Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y Mn^{2+} . Los datos experimentales que ellos obtuvieron para las isothermas se ajustaron a los modelos de Langmuir y de Freundlich. Además de que la clinoptilolita tiene el potencial de eliminar los metales pesados de manera efectiva del drenaje ácido de minas relativamente diluido.

Por otra parte, Granados y Jiménez (2000), demostraron que si se trata a la zeolita con sales cuaternarias de amonio, se observa una mejora en su capacidad de adsorción para compuestos orgánicos. Además, también se ha reportado que el TiO_2 puede ser soportado en zeolitas naturales como fotocatalizador en eliminación de compuesto orgánicos mediante fotocatalisis [SubbaRaoy *col.*, 2003].

2.5 Proceso de adsorción

La adsorción es la remoción, por adherencia, de las impurezas (líquidos, gases, materia suspendida, y coloides, moléculas, átomos e iones disueltos) de la sustancia en la superficie (que incluye los poros o superficie interna) del sorbente (interfase entre las dos fases). Se trata de una operación de transferencia y de partición mediante la cual los contaminantes se distribuyen entre la masa de una fase líquida y la superficie de una fase sólida. El término sorción incluye la adsorción y absorción conjuntamente, es una expresión general para un proceso en el cual el componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en los casos en que la segunda fase es sólida [Weber 2005; Smith 2001].

2.5.1 Adsorción física.

El primer tipo de adsorción no es específica y es similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles. El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del fluido se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños. La adsorción física sirve para concentrar las moléculas de una sustancia en una superficie. El grado de adsorción física disminuye con rapidez a medida que la temperatura aumenta.

Los estudios de adsorción física son útiles para la determinación de las propiedades de los catalizadores sólidos. De esta forma, las propiedades de área superficial y distribución de tamaños de poros de los adsorbentes, pueden evaluarse en base a mediciones de adsorción física [Smith 2001].

2.5.2 Quimisorción

Este segundo tipo de adsorción es específica e involucra fuerzas mucho más grandes que la adsorción física. De acuerdo con Langmuir, las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre átomos en las moléculas.

Taylor(1931)sugirió el nombre de quimisorción para describir y distinguir este segundo tipo de combinación de moléculas gaseosas con superficies sólidas. Debido al alto calor de adsorción, la energía de las moléculas que se encuentran adsorbidas mediante un proceso de quimisorción, puede ser muy diferente a la correspondiente a las propias moléculas. Por consiguiente la energía de activación para reacciones con moléculas quimisorbidas puede ser apreciablemente inferior a la de un proceso homogéneo. Una característica importante de la quimisorción es que su magnitud no excederá de manera apreciable a la que corresponde a una capa monomolecular. Esta limitación se debe al hecho de que las fuerzas de valencia que retienen a las moléculas en la superficie disminuyen rápidamente con la distancia. Estas fuerzas son demasiado

pequeñas para formar un compuesto de adsorción, cuando las distancias a la superficie son mucho mayores que las distancias usuales [Smith 2001].

La relación entre la cantidad de contaminante adsorbido y la presión de equilibrio a temperatura constante se llama isoterma de adsorción. Las más comunes se obtienen para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la deposición de una capa simple de moléculas de soluto en la superficie del sólido[Mackenzie y col., 2004].

2.6 Modelos empíricos de cinética

2.6.1 Modelo de Lagergren

Actualmente, existen ciertos modelos matemáticoempíricos que se utilizan en la obtención de parámetroscinéticos que pueden ser útiles en cálculos posteriores.

Uno de ellos es el propuesto por Lagergren(1898), que consiste en una ecuación de pseudo primer-orden basada en una reacción superficial, la cual está representada por:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_L t \quad (2.1)$$

Dónde:

K_L .-constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden (L/h)

q_e .- capacidad de adsorción en el equilibrio, (mg/g)

q_t .- capacidad de adsorción en un momento dado, t (mg/g)

2.6.2 Modelo de Elovich

Se utiliza para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, pero también se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas, se expresa generalmente con la siguiente ecuación [Herrejón y col., 2008; Jiménez y col., 2008; Torres y col., 2007].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.2)$$

q_t .- capacidad de adsorción en un momento dado, t (mg/g)

α .- tasa inicial de adsorción (mg/ g h).

β .- constante de desorción durante el experimento

2.6.3 Modelo de pseudo segundo orden

La ecuación de pseudo-segundo orden se utiliza para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular [Herrejon y col., 2008; Jiménez y col., 2008; Torres y col., 2007].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.3)$$

En donde:

q_t .- es la cantidad de metal adsorbido (mg/g).

q_e .- capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g).

K_2 .- constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo

2.7 Isotermas

2.7.1 Isoterma de Langmuir

Un modelo de adsorción de aplicabilidad general es la isoterma de Langmuir. Este modelo, aplicable tanto a la interfase sólido-líquido como al sólido-gas, se basa en la siguiente hipótesis:

1. La superficie del sólido contiene un número determinado de sitios de adsorción (lugares de la superficie del adsorbente donde se acomodan moléculas de adsorbato). En el equilibrio, una determinada fracción de sitios están ocupados (θ , grado de recubrimiento), mientras que el resto, permanecen vacíos.
2. El calor de adsorción, consecuencia directa de la fuerza de las interacciones adsorbato-adsorbente, no dependen de la fracción de superficie recubierta. Ello significa que todos los sitios de adsorción son equivalentes, es decir, que la superficie es uniforme.
3. No se establecen interacciones entre moléculas vecinas. Los sitios de adsorción están suficientemente alejados entre sí, de manera que las moléculas de adsorbato contiguas no se ejercen ninguna influencia. Como consecuencia de ello, la probabilidad de ocupación de un sitio de adsorción no depende de la fracción recubierta.

El modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre en sitios de superficie donde la energía es igual en cada sitio. El modelo de Langmuir es representado con la siguiente ecuación:

$$q = \frac{K_L * C_f}{1 + a_L * C_f} \quad (2.4)$$

Dónde:

q .- concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente.

C_f .- concentración de soluto en el equilibrio.

a_L .- constante relacionada con el calor de adsorción, Q .

K_L .- constante de Langmuir, (L/g).

En el análisis de los datos experimentales, la ecuación 2 se replantea como sigue [Oliveira y Rubio 2006]:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_L * C_f} + \frac{a_L}{K_L} \quad (2.5)$$

En este arreglo, una gráfica de $(1/q)$ en función de $1/C_f$ debe ser una recta con pendiente y ordenada al origen igual a

2.7.2 Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich es normalmente aplicado a procesos de adsorción en monocapa (químisorción), multicapa (fuerzas de van der Waals) y la adsorción en superficies heterogéneas. La isoterma de Freundlich es representada por la ec. (2.6), donde los parámetros K_F y n corresponden a la capacidad de Freundlich y al parámetro de intensidad Freundlich, respectivamente [Oliveira y Rubio 2006; Ulmanu y col., 2003].

$$q_t = K_F * C_f^{1/n} \quad (2.6)$$

En el análisis de los datos experimentales, la ecuación se replantea como sigue:

$$\log q_t = \log K_F + (1/n) \log C_f \quad (2.7)$$

2.8Fotocatálisis

La fotocatalisis es un proceso promovido por energía de determinada longitud de onda mediante la cual se excita a un material semiconductor transformándolo en conductor en cuya superficie se desarrollan reacciones del tipo redox que promueven la generación de radicales libres muy reactivos, estos radicales reaccionan con las especies orgánicas que se encuentran a su alrededor ocasionando la ruptura de los enlaces moleculares y reduciendo u oxidándolas hasta convertirlas en compuestos menos complejos o mineralizándolas completamente en CO₂ y H₂O. La fotocatalisis con dióxido de titanio es un proceso promovido por energía UV, capaz de excitar a este semiconductor (catalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollan reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos (OH[°], O₂[°], HO₂[°]) [García y col., 2006]; mismos que reaccionan con las especies a su alrededor, rompiendo enlaces moleculares y reduciendo u oxidando las moléculas hasta convertirlas en compuestos menos complejos, destruyen las bacterias e impiden su recuperación al causar daño celular irreversible [Arriaga y col., 2003; Gelover y col., 2004; Fujishima, 1997].

2.8.1Fundamentos de los procesos fotocatalíticos

La materia puede interactuar con la luz en un amplio rango de longitudes de onda y con diversos cambios en la estructura de las moléculas. Las radiaciones cerca al espectro visible o ultravioleta (240-700nm) interactúan con los electrones de una molécula creando reacciones del tipo redox; las cuales son las más importantes desde el punto de vista ambiental para la degradación de compuestos orgánicos.

La interacción de la luz con materia se da a escala molecular, donde ésta interactúa con un fotón entregado por la luz (ec. 2.8), excitándose. En esta ecuación A representa el estado fundamental de la molécula, es el fotón absorbido y A^o la molécula en estado excitado [Garcés y col., 2004].



Como se ha mencionado anteriormente, en los procesos de oxidación avanzada tradicionales se cree que el radical OH° es la principal especie oxidante, responsable de la degradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados; en el caso del empleo del TiO_2 el proceso de degradación mediante transferencia electromagnética ha sido de mucho interés por los huecos (h^+) producidos en la banda de valencia del semiconductor. El proceso fotocatalítico comienza con la generación de pares electrón/hueco en las partículas del semiconductor por efecto de la luz. Así, cuando sobre el semiconductor incide un fotón con una energía $h\nu$ igual o superior al salto de banda del mismo, se produce el salto de un electrón (e^-) de la banda de valencia a la de conducción, generándose un hueco (h^+) en la primera. Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse a través de la red de semiconductor y del mismo modo pueden hacerlo los huecos generados en la banda de valencia [Bordes y col., 2007].

Los semiconductores son principales absorbentes de luz. Se utilizan en la fotocatalisis debido a una combinación favorable de la estructura electrónica, las propiedades de absorción de la luz, las características del transporte de carga y tiempos de vida estado excitado. El principal mecanismo de una reacción de semiconductores fotocatalíticos (Figura. 2.2) es como sigue. Cuando una superficie fotocatalítica es iluminada por la luz con una energía igual o mayor que la energía banda gap (energías banda prohibida de los semiconductores comunes se dan en la Tabla 2.2, que excita a los electrones en la banda de valencia a la banda de conducción, lo que resulta en la formación de un agujero positivo (p^+) en la banda de valencia y un electrón (e^-) en la banda de conducción [Thiruvengkatachary col., 2007].

Tabla 2.2 Energías de banda gap de algunos semiconductores comunes a 0 K [Thiruvengkatachari y col., 2008].

Semiconductor	Energía de banda gap (eV)	Semiconductor	Energía de banda gap (eV)
Diamante	5.4	WO ₃	2.76
CdS	2.42	Si	1.17
ZnS	3.6	Ge	0.774
ZnO	3.436	Fe ₂ O ₃	2.3
TiO ₂	3.03	PbS	0.286
CdS	2.582	PbSe	0.165
SnO ₂	3.54	ZrO ₂	3.87
CdSe	1.7	Cu ₂ O	2.172

2.8.2 Mecanismo de reacción en la fotocatalisis

Para el caso del TiO₂, sometido a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h⁺ en la banda de valencia (ec. 2.9) [Garcés y col., 2004].



En la superficie del TiO₂, los huecos reaccionan tanto con H₂O absorbida (ec. 2.10) como con grupos OH⁻ (ec. 2.11) para formar radicales hidroxilo (OH^o).



Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (ec. 2.12) y peróxido de hidrógeno (ec. 2.13).





Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones [Peñuelas y *col.*, 2005]:

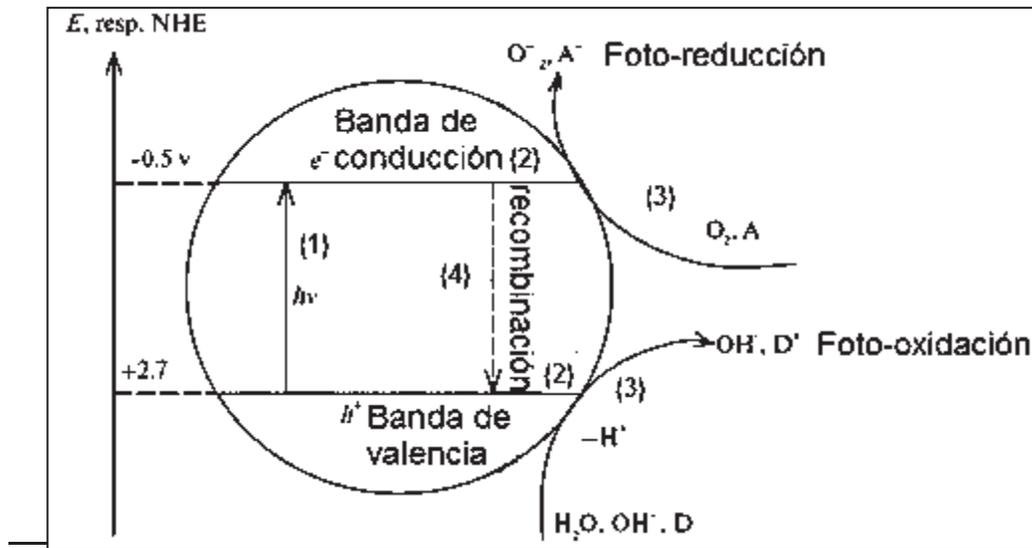
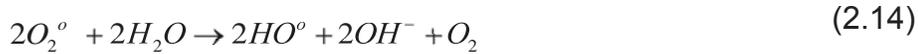


Figura 2.2 Representación esquemática del mecanismo de la actividad fotocatalítica (activación fotoquímica de electrones y formación de agujeros).

2.8.3 Generalidades del dióxido de titanio.

El TiO_2 como un semiconductor fotocatalizador ha atraído la atención gracias a su importancia tecnológica y científica. La titania ha promovido su aplicación en muchos campos, como fotocatalizador para la purificación ambiental, conversión de energía

solar, sensores, autolimpieza y distinguidos materiales super-hidrofilicos[Yuany Col., 2006; Zhuy Col., 2005]. Una de los aspectos más importantes de TiO_2 es su actividad fotocatalítica de degradación de varios contaminantes orgánicos. La actividad fotocatalítica de la titania depende de su fase cristalina, tamaño de partícula, área superficial reactiva y cristalinidad [Balasubramaniany Col., 2003]. La morfología del cristal además de otros factores, puede influir en la actividad del catalizador [Fernándezy Col., 2007]. Se sabe que el área superficial del soporte está ligada a la cantidad de catalizador que se puede fijar, siempre y cuando exista afinidad entre ambos materiales (soporte y especie soportada). Por lo tanto variables como el área superficial, si bien son importantes para aumentar la cantidad de sitios catalíticamente reactivos, pueden existir variables que influyan considerablemente en la actividad del catalizador. Esas variables son: la morfología del cristal, el tamaño del cristal, prevención de las recombinaciones del electrón-hueco, potencial zeta y energía de banda gap [Okamoto y Col., 1985; Tanaka y Col., 1991].

Entre los catalizadores industriales, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio (en una de sus estructuras), ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso [Fujishima 1997]. Adicionalmente el dióxido de titanio es un sólido semiconductor, por lo que al ser activado por la absorción de la luz acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de la aparición de pares electrón-hueco (e^- y h^+). Así los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado.

2.8.3.1 Aplicaciones de la titania

El dióxido de titanio ha sido utilizado por muchos años como pigmento de pinturas y recubrimientos ópticos resistentes a rayaduras[Fujishima, 1997]. Desde el trabajo pionero para la obtención de H_2 y O_2 , mediante el rompimiento de la molécula de agua utilizando TiO_2 la fotocatalisis usando polvos semiconductores ha recibido mucha atención por su potencial en la utilización de la luz como fuente de energía para

la excitación del material, promoviendo la formación de pares electrón-hueco. Particularmente pequeñas partículas semiconductoras de fotocatalizadores de TiO_2 han sido extensamente estudiadas debido a su alta reactividad y estabilidad, y muchos de los trabajos han sido dedicados al estudio de reacciones asociadas con la fotodescomposición de H_2O en H_2 y O_2 [Anpo, 1997]. La titania (TiO_2) es capaz de catalizar la foto-oxidación de moléculas orgánicas. La foto-oxidación de la titania puede ser usada para remediar el ambiente, donde materiales tóxicos a bajas concentraciones son fotocatalíticamente convertidos, en una serie de pasos químicos, para obtener productos en un proceso de oxidación sin daño alguno, tales como CO_2 y H_2O [Fernández y Col., 2005].

El dióxido de titanio (TiO_2) en películas delgadas ha sido utilizado para una variedad de aplicaciones incluyendo purificación de agua, purificación de aire, sensores de gas y celdas solares fotovoltaicas (Lee y Col, 2005). Estas películas delgadas de TiO_2 son sintetizadas por una variedad de métodos como sol-gel, deposición química de vapor (CVD), electrodeposición y electroforesis. La ruta del sol-gel para la síntesis de películas es ventajoso sobre los otros métodos debido a que no se requiere de equipo u otro material especial para su elaboración; además de que las propiedades de la película pueden ser precisamente determinadas por control de los parámetros de preparación como lo son la concentración y naturaleza del precursor, viscosidad, temperatura de inmersión, velocidad de extracción, temperatura y duración del tratamiento de calentamiento [Balasubramanian y Col., 2003].

2.8.4 Fuente de luz

El TiO_2 absorbe la radiación por debajo del rango visible del espectro de luz. Por lo tanto, la fotoactivación del TiO_2 requiere la radiación con luz de longitud de onda ≤ 384 nm, con un máximo de absorción a aproximadamente 340 nm. La gran mayoría de los estudios citados en la literatura se han llevado a cabo entre las longitudes de onda 320 a 380 nm. La luz que da lugar al campo de radiación requerida puede ser producida por las luces artificiales o por irradiación solar [Thiruvengkatacharyi col., 2008].

La porción del espectro electromagnético en la cual la radiación UV ocurre es entre 100 y 400 nm. El rango de radiación ultravioleta es caracterizado de acuerdo a la longitud de onda como onda larga (UV-A), también conocido como radiación ultravioleta cercana, onda mediana (UV-B), y onda corta (UV-C), también conocido como UV lejano. La porción germicida de la banda de radiación UV es entre 220 y 320 nm principalmente el rango UV-C [Serrano- Rosales y *col.*, 2008].

2.9 Ventajas de la fotocatalisis

De acuerdo con Garcésy *col.*,(2004), la fotocatalisis con TiO₂, puede ofrecer ciertas ventajas:

- ✓ Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua, CO₂ y simples ácidos inorgánicos.

- ✓ El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas. En este sentido, es capaz de descomponer incluso sustancias difíciles o peligrosamente tratables por otros métodos, como es el caso de dioxinas, bieniospoli clorados, disolventes, plaguicidas, y colorantes, entre otras.

- ✓ Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas.

- ✓ El aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C, sin que su variación apenas si le afecte. Esta energía procede, además, de una fuente limpia y abundante como el sol.

- ✓ Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.

- ✓ En muchos casos, consumen mucho menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).

2.10 Técnicas de Caracterización

2.10.1 Difracción de rayos X

La aplicación de la difracción de rayos X a la investigación de la estructura de la materia, tuvo su origen en 1912, cuando los primeros materiales cristalinos fueron expuestos a este tipo de radiación, dando lugar a un diagrama de difracción característico de la muestra (llamado patrón de difracción).

En la actualidad, a casi 100 años de ese descubrimiento, la difracción de rayos X es un método de análisis estructural que ha revolucionado el entendimiento de la química, la física, la mineralogía y la biología.

La difracción de rayos X (Figura 2.3), está basada en la dispersión (scattering), que consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por y colisión con electrones. Cuando sobre un átomo incide un haz de rayos X, puede considerarse, desde un punto de vista geométrico, que éste se comporta como un radiador puntual que dispersa elásticamente (sin modificar su longitud de onda) la radiación en todas las direcciones del espacio[Albellay col., 2000]

Si ahora el haz de rayos X se incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones, serán del tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente. Este fenómeno de refuerzo recibe el nombre de difracción. Para comprender mejor esto supóngase que el haz de radiación que incide sobre un cristal determinado, está compuesto por un número muy grande de ondas denominado frente de ondas. Antes de impactar el cristal, todas las ondas están en fase entre sí, es decir, los máximos y mínimos de amplitud coinciden en la misma ubicación de la trayectoria

del flujo. Una vez que los rayos inciden sobre el cristal se puede producir interferencia constructiva o destructiva. Las condiciones necesarias para que se produzca difracción vienen determinadas por la ley de Bragg. Como en las sustancias cristalinas se pueden considerar distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí. Consideremos una de estas familias con índices de Miller (hkl) y espaciado d_{hkl} (ver figura 2.3).

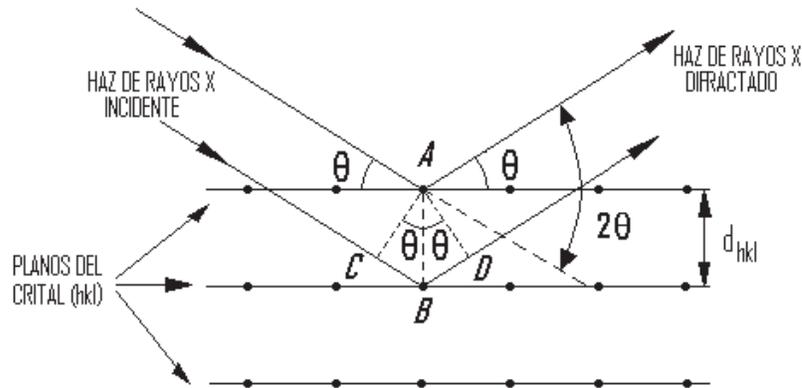


Figura 2.3. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.

Si sobre estos planos incide un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda λ (de algunos Angstroms), en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, solo se producirá refuerzo cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación, el espaciado de la familia de planos cumplan la siguiente relación, llamada ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (2.17)$$

Dónde:

n .- es un número entero (lo que indica que solo para números enteros de longitudes de onda ocurre la difracción)

λ .- la longitud de onda de los rayos X.

d_{hkl} .- la distancia entre los planos de la red cristalina.

θ .- el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Dicho de manera sencilla, la interferencia entre las dos ondas que se muestran

en la Figura 2.4 es constructiva cuando la diferencia de trayectoria entre las dos ondas (que llamaremos Δt , la cual es la suma de las distancias CB y BD), es igual a un número entero (n) de longitudes de onda. Entonces si se analizan los triángulos formados ACB Y ABD obtenemos que $\Delta t = CB + BD = 2d \sin \theta$, que es lo que deduce la ley de Bragg.

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos, que difractan.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Al ser el conjunto de espaciados de un cristal característico para cada especie cristalina, entonces si no hay dos sustancias cristalinas que tengan todos sus espaciados iguales, podemos decir, que no existen dos sustancias cristalinas que tengan un diagrama de difracción idéntico. Se dice que el diagrama de difracción es la huella dactilar de las sustancias cristalinas.

Estos principales componentes son:

- a) Un generador de rayos X (del tipo tubo de cátodo caliente), el cual es un tubo al alto vacío que está formado por un filamento de tungsteno (instalado en el cátodo de una fuente de alto voltaje), el cual se calienta hasta la incandescencia por el paso de una corriente eléctrica a través de él, creando un enorme flujo de electrones que impactan en el ánodo. El ánodo consta normalmente de un bloque pesado de cobre con un blanco de metal empotrado en la superficie del cobre. Los blancos pueden ser de tungsteno, cobre, cromo, molibdeno, entre otros. Se usan dos circuitos separados uno para calentar el filamento y para acelerar los electrones hacia el blanco.
- b) Un filtro que aparte de filtrar los rayos X nos permiten enfocar éstos hacia la muestra.
- c) Un soporte para la muestra (un tipo de hendidura), la cual tiene

movimiento para fijar el ángulo de incidencia de los rayos X.

d) Un detector de rayos X, el cual es del tipo contador de centelleo, el cual básicamente lo que hace es contar los destellos que se producen por el choque de los fotones individuales con una pantalla de sulfuro de zinc. Los destellos producidos se convierten en impulsos eléctricos que mediante ciertos componentes son convertidos como señal de salida la cual nos proporciona el difractograma de rayos X.

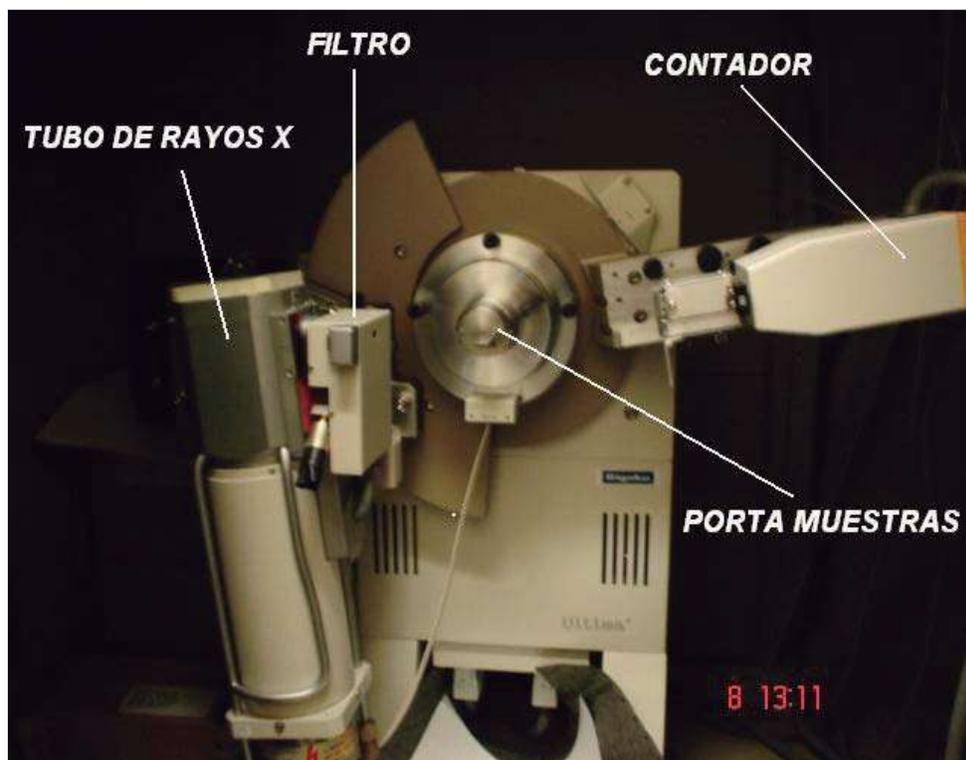


Figura 2.3. Principales Componentes de un difractómetro de Rayos X

2.10.2 Microscopia electrónica de barrido

En 1933 fue inventado el microscopio electrónico convencional en Alemania por E. Ruska y M. Knoll, el cual fundo las bases necesarias para que se inventara dos años después el microscopio electrónico de barrido, aunque lamentablemente tuvieron que pasar 30 años para su utilización comercial

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis que se emplea para obtener información superficial de las muestras, mediante el empleo de electrones [Allen y col.,1993].

El microscopio electrónico de barrido es hoy en día una herramienta esencial para la investigación ya que se utiliza para varios propósitos como por ejemplo: para el estudio de la morfología y topografía de elementos, un análisis químico de la muestra a analizar, etc. Este instrumento utiliza voltajes cercanos a los 20.000 voltios, las lentes magnéticas utilizan un haz muy fino de electrones para penetrar repetidamente la muestra y se produce una imagen ampliada de la superficie observada en la pantalla del monitor.

Este tipo de microscopio se caracteriza por producir imágenes tridimensionales, y se puede tener una ampliación de 100,000 veces o más. Otra característica es en que la imagen no es obtenida una sola vez, sino que un estrecho haz de electrones va barriendo la muestra en sentido longitudinal.

En el microscopio electrónico de barrido, dos partes son fundamentales, la y columna y la cámara para y colocar las muestras, el emisor de electrones es un filamento que se calienta de acuerdo a las necesidades de la muestra, el cual emite un haz de electrones que viajan a través de la y columna en un ambiente de alto vacío, hasta incidir con la superficie de la muestra, ocasionando una interacción entre dichos electrones y los átomos de la muestra, generando varios tipos de señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x característicos, electrones Auger, luz visible, etc. Todas estas señales eléctricas se producen simultáneamente pero cada una de ellas es captada por diferentes detectores (Figura 2.4).

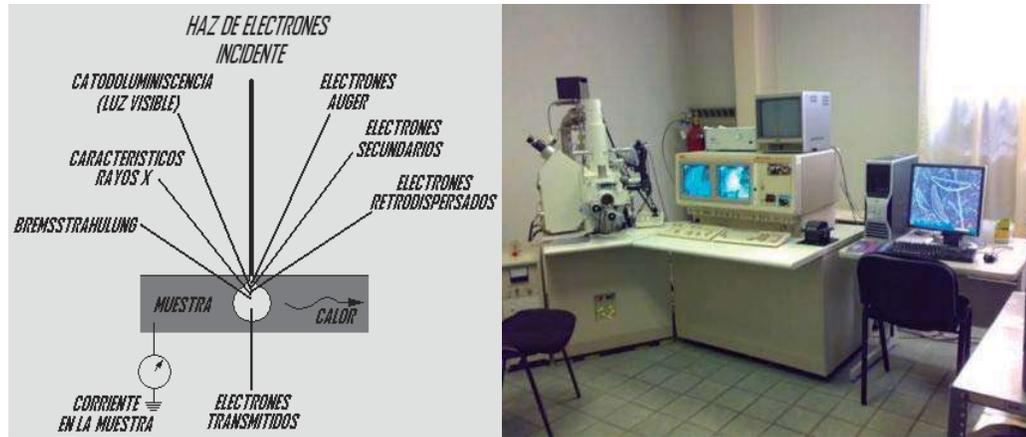


Figura 2.4. Señales que producen cuando el haz de electrones interacciona con la muestra e imagen representativa del microscopio electrónico de barrido (MEB).

2.10.3 Espectroscopia de Infrarrojo

Una de las técnicas de caracterización estructural más empleadas en el estudio de materiales, es la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), debido a que proporciona información del tipo de enlaces químicos involucrados en la estructura del material, esta información la proporciona por medio de bandas de absorción debido a los diferentes modos vibracionales de los grupos funcionales, facilitando así la identificación de estos mismos.

La región infrarroja del espectro incluye radiación comprendidas entre los números de onda 12800 y 10 cm^{-1} aproximadamente, lo que corresponde a longitudes de onda de 0.78 a $1000\text{ }\mu\text{m}$. Desde el punto de vista de las aplicaciones, así como de los instrumentos, la región infrarroja se divide en: infrarrojo cercano, medio y lejano, de las cuales la más usada en la caracterización de materiales es la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y 670 cm^{-1} [Hobart y col., 1998]. La espectroscopia de IR mide los cambios vibracionales que experimentan las moléculas al absorber la energía electromagnética, estos cambios o movimientos pueden clasificarse en modos de estiramiento, donde la longitud del enlace cambia de una manera periódica durante la vibración; o modos de doblamiento, donde el ángulo entre los enlaces cambia de forma periódica durante las vibraciones [Nakamoto 1997].

Como se observa en la Figura 2.5, los modos de estiramiento se dividen a su vez en simétricos y asimétricos, por otra parte los modos de doblamiento se dividen en:

- ✓ Mecimiento: que ocurre cuando la unidad estructural se balancea en el plano de simetría de la molécula.
- ✓ Tijereteo: que es cuando los dos átomos unidos a un átomo central se alejan y se acercan uno respecto de otro, deformando el ángulo de valencia.
- ✓ Alabeo: se presenta cuando la unidad estructural se balancea en el plano perpendicular al de simetría de la molécula.
- ✓ Torsión: manifestándose cuando la unidad estructural gira en vaivén alrededor del enlace que la une con el resto de la molécula.
- ✓ Acoplamiento vibracional: Además de las vibraciones mencionadas, se puede dar el caso de una interacción entre ellas, si los enlaces vibrantes están unidos a un átomo central.

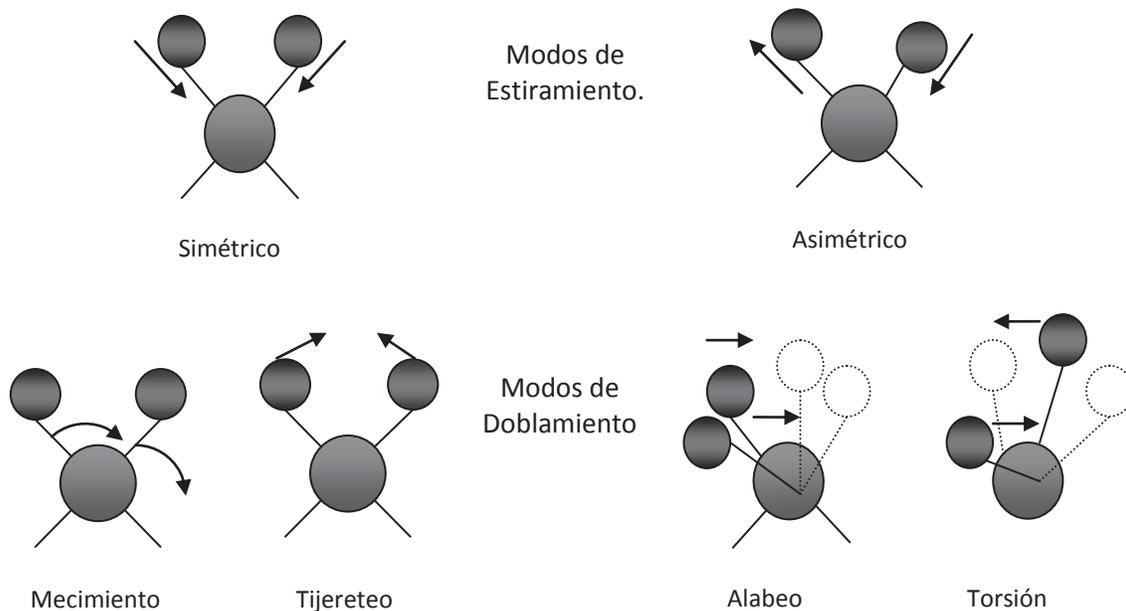


Figura 2.5. Modos vibracionales por absorción Infrarroja.

Los espectros vibracionales se deben a la elasticidad del enlace covalente entre dos átomos, cuya rigidez está determinada a través de la constante característica (k) para cada enlace.

Para la obtención de los espectros infrarrojos, se utilizan espectrómetros con interferómetros y transformada de Fourier (IR-FT). La radiación de infrarrojo es analizada por medio de un interferómetro de Michelson (Figura 2.6), que consiste en un montaje óptico en el que se produce el fenómeno de interferencia de ondas electromagnéticas.

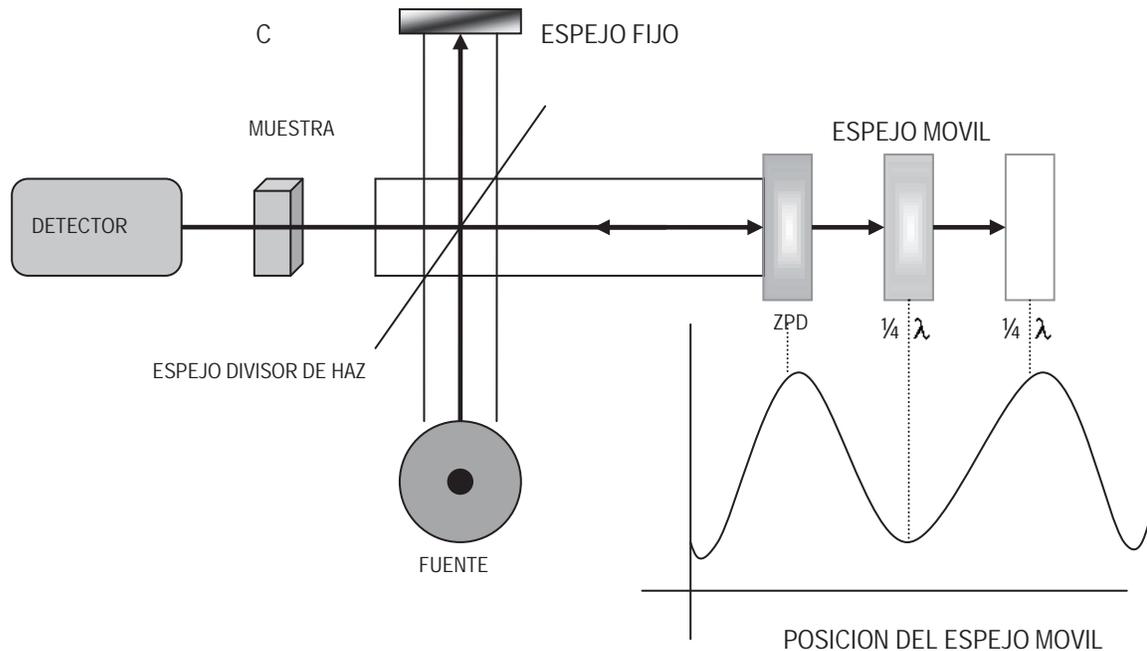


Figura 2.6. Interferómetro de Michelson.

En la operación del espectrómetro IR-FT, la radiación policromática de la fuente de infrarrojo (la cual consta de un filamento de Nernst) es y colimada por un espejo y el haz resultante se divide en el espejo divisor; la mitad del haz pasa al espejo fijo y la otra mitad se refleja en el espejo móvil. Después de reflejarse los dos haces se recombinan nuevamente en el divisor del haz. Cuando el espejo móvil está posicionado de tal manera que los dos caminos ópticos son iguales, simultáneamente todas las longitudes de onda de la luz proporcionan una interferencia constructiva. Si el espejo móvil se encuentra en alguna otra posición, una longitud de onda dada puede interferir

constructiva o destructivamente, dependiendo si los haces de los dos caminos ópticos están o no en fase.

2.10.4 Espectroscopia RAMAN

El descubrimiento del análisis de RAMAN por Krishna y Raman fue en 1928. Aproximadamente en el año de 1986 la literatura RAMAN fue dominada por las investigaciones físicas y estructurales, con pocos reportes sobre la espectroscopia RAMAN aplicada a análisis químicos.

La aplicación de la espectroscopia RAMAN para el análisis químico en el “mundo real” fue impedido por varios problemas fundamentales y técnicos como los picos de intensidad, la interferencia de la fluorescencia y la ineficiencia de la y colección y detección de luz. Los prospectos para los análisis químicos de rutina tomaron mayor importancia para el año de 1986 con la introducción del método de transformación de Fourier-RAMAN, servicios de carga, computadoras pequeñas y los láseres de infrarrojo cercano. Con la introducción de todo esto, vinieron a quitar los impedimentos anteriores y a hacer que la espectroscopia RAMAN renaciera en el contexto del análisis químico.

2.10.4.1 Fundamento de la espectroscopia RAMAN

Cuando la luz monocromática con $h\nu_0$ se encuentra con materia (gas, sólido o líquido) hay una pequeña probabilidad de que sea dispersada a la misma frecuencia. Si el objeto en cuestión (por ejemplo, una molécula) es mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz, la dispersión es una dispersión de Raleigh, (como se muestra en la Figura 2.7). El “estado virtual” no es necesariamente un estado cuántico real de la molécula, pero es considerado una pequeña distorsión de la nube electrónica, causada por el campo eléctrico de la luz. La luz azul es mejor en la dispersión que la luz roja y la dispersión de Raleigh es responsable del y color azul del cielo. La nube electrónica de la molécula es afectada también por la vibración molecular y también es posible por la interacción de las oscilaciones vibracionales y ópticas, que conducen a la dispersión RAMAN.

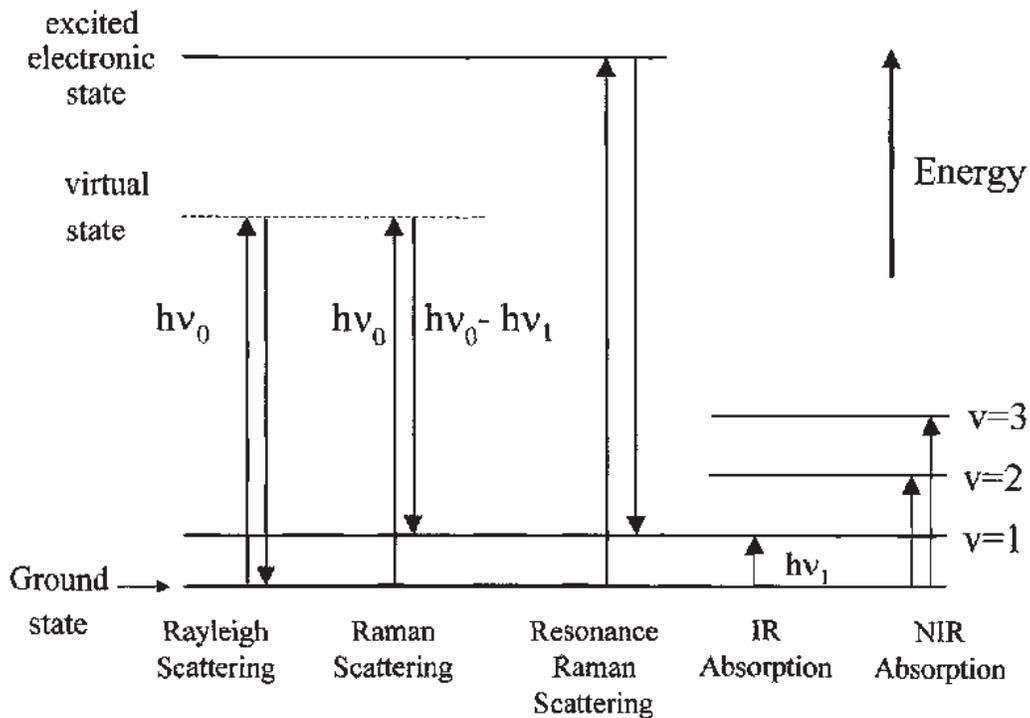


Figura 2.7. Transiciones espectroscópicas bajo diferentes tipos de espectroscopia vibracional. ν_0 indica la frecuencia del láser y ν es el numero cuantitativo vibracional.

Un espectro RAMAN consiste en la dispersión de la intensidad detectada contra la energía (Figura 2.8). Cada pico consiste en un cambio dado RAMAN por la energía de la luz incidente. Si sucede que la molécula se encuentre en un estado vibracional excitado cuando un fotón incidente es dispersado, el fotón gana energía cuando es dispersado, que conduce a la dispersión RAMAN antimovimientos. Los picos RAMAN de movimiento y los antimovimiento son posicionados simétricamente a los picos Raleigh, pero sus intensidades son muy diferentes, excepto por las vibraciones de energía bajas.

En 1986 la evolución de la instrumentación RAMAN fue evolucionando. Al ir obteniendo mayores resultados, fue la necesidad de integrar a los espectrómetros RAMAN láseres, espectrómetros, accesorios para las muestras y software que complementara el sistema. Estos nuevos instrumentos no fueron más capaces que los sistemas previos, pero eran más fáciles de utilizar. En la Figura 2.8 se muestra un espectrómetro RAMAN.

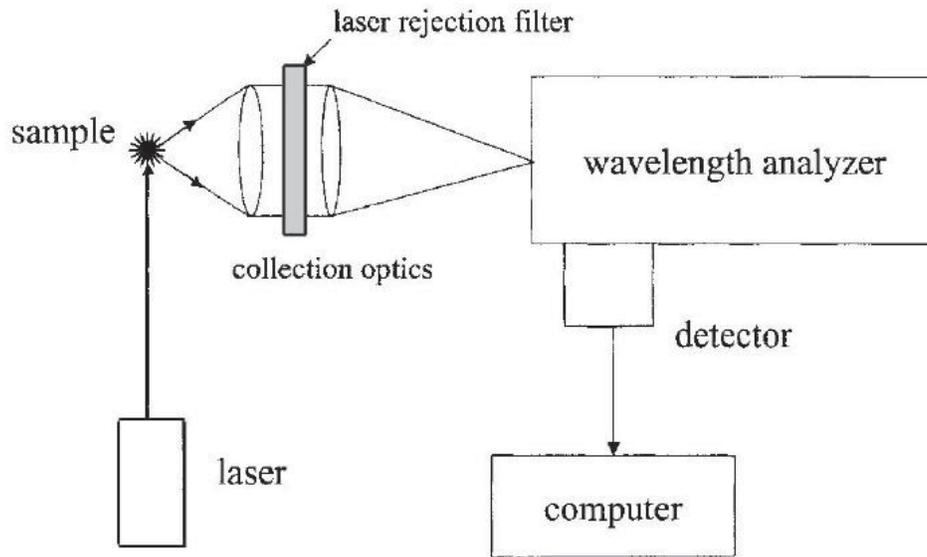


Figura 2.8. Espectrómetro RAMAN, mostrando sus componentes: láser, y colectores ópticos, analizador de longitud, detector y computadora.

En adición a la reducción de la fluorescencia, el análisis RAMAN también provee precisión en la frecuencia y muchos otros beneficios. Antes de 1986 los espectrómetros RAMAN utilizaban láseres de Argón o Kriptón, que requería una energía eléctrica de 208 a 480 V y un sistema de enfriamiento. Como los costos de mantenimiento eran muy altos y como los láseres utilizados eran muy imprácticos para análisis de rutina, se implementó el uso de láseres de diodo de Nd:YAG (Itrio-Aluminio-G), ya que son más pequeños, tienen sistema de aire enfriador, necesitan un consumo eléctrico de 110 V y su costo de mantenimiento es mucho más bajo. Ejemplos comunes son: Nd:YAG (1064 nm), Doble Nd:YAG (532 nm) y láser de diodo Al:GaAs (750 a 900 nm). No solo estos láseres son utilizados para los análisis de rutina en instrumentos analíticos, también operan en infrarrojo cercano donde la fluorescencia es menos prominente [Richard 2000].

Capítulo III. METODOLOGÍA

3.1 Tamizado de zeolita natural

Para la realización de este proyecto, se utilizó una zeolita clinoptilolita proveniente de un yacimiento del estado de Jalisco, ésta fue tamizada seleccionando un tamaño de grano de 50 mm. Cierta cantidad de material fue lavada con agua desionizada varias veces. El material fue secado a 60 °C por 6 horas.

3.2 Acondicionamiento con sodio

El material zeolítico permite la introducción de nuevos grupos funcionales a través del proceso de acondicionamiento mejorando su actividad y selectividad en la remoción de varios contaminantes. En varios trabajos se ha encontrado que la capacidad de intercambio de la zeolita natural se puede aumentar tratándola por intercambio catiónico y la capacidad de intercambio de la zeolita modificada depende del catión que se use en el tratamiento [Cortés 2007; Oliveira y *col.*, 2006; Leiva-Ramos y *col.*, 2004]. En la modificación por intercambio catiónico, los iones intercambiables de la zeolita natural se intercambian por un solo ión, por esta razón a estas zeolitas se les conoce como homioónicas.

Para la homoionización de la zeolita natural se siguió un método reportado anteriormente por [Cortés 2007; Oliveira y *col.*, 2006], en el cual se pusieron en contacto 25 g de muestra con una solución 1M de NaCl a reflujo durante 3 horas, en dos contactos consecutivos dejando enfriar la solución durante 1 día, para dar un total de 6 h de reflujo. Posteriormente se decantó la muestra y el sólido se lavó con agua destilada para la eliminación de iones cloruro.

3.3 Impregnación con óxido de titanio

El material fotocatalítico fue preparado por la mezcla del sol de TiO_2 con la zeolita, posteriormente el sólido seco fue calcinado a 500°C . El sol de TiO_2 fue preparado por el método ácido catalítico [Xu y Langford 1995]. Para la preparación del sol se pusieron en contacto 28.1 g de isopropóxido de titanio con 30 mL de etanol en agitación constante durante 1 h, posteriormente se adicionó 1 mL de ácido acético manteniendo la mezcla en agitación durante 30 min, finalmente se adicionaron 200 mL de agua destilada, la mezcla resultante se dejó reposar durante 8 h. Para el fotocatalizador soportado, 5 g de zeolita fueron puestos en contacto con 20 mL del sol de TiO_2 durante 8 h, posteriormente, el fotocatalizador fue secado por evaporación durante 12 h a 110°C , finalmente la muestra fue calcinada a 500°C por 8 h.

3.4 Caracterización de zeolita

El proceso de caracterización de las muestras, Zeo, Zeo-Na y Zeo- TiO_2 se llevó a cabo para determinar las características estructurales y texturales de los materiales obtenidos. Para lo cual, se utilizaron las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX) para determinar su estructura cristalina, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para observar las características texturales y morfológicas de las muestras, Espectroscopia RAMAN para determinar la presencia de la fase anatasa en la muestra y Espectroscopia de Infrarrojo (IR) para determinar las principales bandas de las muestras.

3.4.1 Difracción de rayos-X

Se utilizó difracción DRX para determinar la presencia de las fases cristalinas de la zeolita natural, homioónica e impregnada con TiO_2 . Se utilizó un difractómetro de rayos X marca RIGAKU modelo DMAX/1200, el cual trabaja con línea de cobre $\text{Cu-K}\alpha$ con longitud de onda $\lambda=1.5406$ ángstroms, para realizar estos análisis y determinar la presencia de la fase anatasa del material sintetizado.

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis elemental

El sistema que se utilizó para realizar las caracterizaciones es un microscopio electrónico de barrido modelo xl30 ESEM Philips y un microscopio JEOL modelo JSM-6400 y un detector de rayos X Bruker de 133 eV. Para lo anterior, se tomaron muestras de los diferentes minerales y se colocaron en un porta muestras para posteriormente ser bañadas con cobre y de esta manera poder hacer las observaciones sin dificultad. A las mismas muestras se les realizó un microanálisis elemental mediante una sonda acoplada al microscopio. Este análisis se realizó a la zeolita natural, homoiónica e impregnada con TiO_2 .

3.4.3 Espectroscopia RAMAN

Para las realizar el análisis de espectroscopia Raman se realizó bajo las siguientes condiciones: Equipo: Marca DilorLampram, temperatura 21 °C, humedad relativa 37 %, potencia 20 mW, tiempo de integración 120 segundos, objeto de 100x, Spot de 1 μm , Laser Helio-neón y Corrección = 0

3.4.4 Espectroscopia de Infrarrojo

El equipo que se utilizó para realizar los espectros de Infrarrojo fue un Nicolet modelo 205-FT-IR en el modo de reflectancia difusa usando KBr para homogenizar la muestra.

3.5 Pruebas de Cinética

3.5.1 Cinética de intercambio iónico de plomo y cobre

Para determinar la cinética de remoción de iones cobre y plomo se realizaron experimentos con las muestras de Zeo, Zeo-Na y Zeo- TiO_2 , con soluciones de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, por separado, a diferentes tiempos de contacto para establecer el tiempo en el cual el equilibrio es alcanzando en el proceso. Para llevar a cabo lo anterior se colocaron 100 mg de las diferentes muestras en tubos de centrifuga con 10 mL de

solución 0.002N de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, se dejaron en contacto a diferentes tiempos de exposición que van desde 5, 10, 20, 30 min, hasta 1, 2, 4, 6, 8, 12, 18, 24, 30 y 36 horas; transcurrido el tiempo la solución fue decantada para su posterior análisis mediante espectroscopia de absorción atómica, las pruebas se realizaron por triplicado.

La adsorción de iones (q_t), expresada como remoción de contaminante por unidad de masa de material adsorbente (mg de adsorbato/g de adsorbente), fue calculado de los datos experimentales (C_o , V , W y C_f) de cada muestra de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{V(C_o - C_f)}{m} \quad (3.1)$$

Donde, V es el volumen del soluto en la solución, C_o es la concentración inicial del soluto, C_f concentración final de soluto y m es la masa del material adsorbente [Oliveira y Rubio, 2007].

3.6 Remoción a diferentes valores de pH

3.6.1 Remoción de iones plomo y cobre a diferentes valores de pH

El pH es un factor importante en la remoción de plomo y cobre por lo cual es necesario determinar el valor óptimo de pH en el cual se tiene una mayor remoción de ambos metales, para lo cual se realizaron pruebas tipo lote con las tres diferentes muestras y soluciones 0.002 N tanto de nitrato de plomo como de cobre a diferentes valores de pH. Los valores de pH para realizar estos experimentos fueron: 3, 4, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.7 y 8 para plomo, para cobre se utilizaron los siguientes valores: 2, 3, 4, 5, 6, 6.5, 7, 7.5 y 8. Estos valores fueron ajustados añadiendo la cantidad necesaria de soluciones 0.1 M de HCl y NaOH, según el caso, una vez ajustados los valores se puso en contacto la solución, tanto de plomo como de cobre, con la zeolita por un tiempo de 18 horas. Los valores de pH se seleccionaron de acuerdo al diagrama de distribución de especies de iones cobre y plomo en solución acuosa (Figuras 4.16 y 4.18 respectivamente) con el propósito de determinar el efecto que tiene dicha distribución

respecto a este parámetro sobre el proceso de intercambio iónico de plomo y cobre con ambos materiales en estudio.

3.7 Isotermas de sorción

3.7.1 Isotermas de intercambio iónico de plomo y cobre

Las isotermas de intercambio iónico de plomo y cobre, se obtuvieron realizando experimentos de adsorción tipo lote con zeolita natural (Zeo), zeolita homoiónica (Zeo-Na) y zeolita impregnada con TiO_2 (Zeo- TiO_2), para lo cual se prepararon soluciones desde 10 mg/L hasta 6000 mg/L de nitrato de plomo y cobre, tomando 10 mL de cada solución y poniéndola en contacto con 100 mg de zeolita, agitando a temperatura ambiente por 18 horas. El pH de las soluciones fue de 6.3. Los sobrenadantes fueron utilizados para analizar plomo y cobre por espectrofotometría de absorción atómica. Los experimentos se realizaron por triplicado.

Los datos de equilibrio obtenidos (isoterma) fueron ajustados mediante regresiones lineales a los modelos de Langmuir y Freundlich, para obtener los parámetros básicos de equilibrio de cada sistema en particular.

3.8 Prueba de degradación fotocatalítica de fenol

Esta prueba de degradación fotocatalítica de fenol, fue realizada con la finalidad de evaluar el nivel de degradación que se alcanza. Estas pruebas se realizaron en un fotoreactor reactor de fotoquímica (Foto Q 200). Los experimentos consistieron en cargar el reactor con una solución de fenol de 35 ppm con el catalizador (óxido de titanio sintetizado por el método sol-gel), 2 mL/L de H_2O_2 como oxidante, se puso en marcha el reactor dejando agitar la solución durante una hora sin encender la lámpara esto con la finalidad de observar si existe adsorción por parte del catalizador y por otra parte para homogenizar la solución, posteriormente se encendió la lámpara para dar inicio a la fotorreacción, tomando muestras cada hora durante 6 h, filtrándolas para su posterior análisis por espectrofotometría de UV-VIS.

Una segunda reacción se llevó a cabo manteniendo constante la concentración de fenol (35 ppm) y agregando la muestra Zeo-TiO₂ manteniendo la misma cantidad de agente oxidante (2 mL/L), de igual manera la solución se dejó agitando durante una hora sin encender la lámpara, transcurrido el tiempo se encendió la lámpara tomando muestras a intervalos de 1h durante 6 h para su posterior análisis por espectrofotometría de UV-VIS.

Capítulo IV. RESULTADOS

4.1 Caracterización

Los resultados del análisis químico y físico de la zeolita natural son presentados en la Tabla 4.1. Estos resultados fueron obtenidos de un análisis previo a la zeolita natural (Zeo), proporcionado por el proveedor del material.

Tabla 4.1. Composición química y propiedades físicas de la muestra de Zeo.

Composición Química	%	Propiedades Física	
Al ₂ O ₃	7.91	Tamaño (mm)	1.18
SiO ₂	71.78	Porosidad (%)	35
CaO	1.8	Área superficial (m ² /g)	25
MgO	0.47	Densidad específica (Kg m/m ³)	1830
K ₂ O	0.78	Dureza Mosh	3
Na ₂ O	0.45	Estabilidad Térmica	Hasta 500 °C
Fe ₂ O ₃	1.51	Retención de humedad	31.4
Perdida por ignición	11.9	Peso volumétrico (kg/m ³)	725

4.1.1 Difracción de Rayos X

A partir del análisis de difracción de rayos-X de la Zeo secada a 60°C (Figura 4.1), presenta un corrimiento en las bandas debido a la cantidad de agua de la zeolita natural, también se puede observar que los picos de mayor intensidad corresponden a la clinoptilolita; además, se observa también que el sodio y calcio son dos de los principales componentes de la roca zeolítica, estando presentes otras especies como feldespatos y cuarzo en menor proporción. Para comprobar lo anterior se utilizaron las tarjetas JCPDS 00-039-1383 para clinoptilolita de calcio y JCPDS 00-047-1870 para clinoptilolita de sodio. La muestra secada a 110 °C (Figura 4.1b) presenta los mismos picos característicos de la Zeo secada a 60 °C. Al incrementar la temperatura se aprecia que la zeolita natural no presenta ningún cambio en su estructura cristalina (Figura 4.1c).

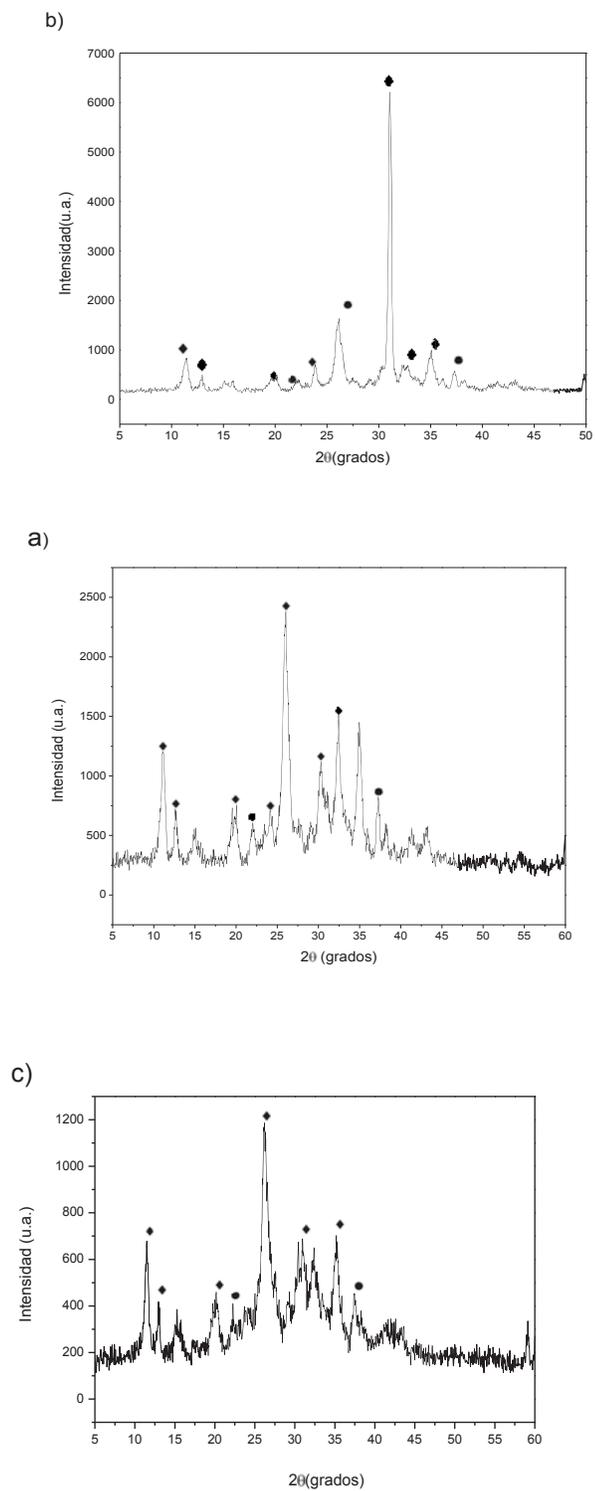


Figura 4.1 Modelos de DRX: a) Zeo 60°C, b) Zeo 110°C y c) Zeo 500°C. Símbolos: clipnotilolita (◆), cuarzo (•).

Los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X, en donde se observan los picos representativos de las muestras Zeo-Na y Zeo-TiO₂ son mostrados en la Figura 4.2. En la cual podemos observar que al realizar la homoionización con NaCl e impregnación con TiO₂ en la superficie de la zeolita natural esta no se ve modificada en su estructura cristalina, manteniendo sus picos característicos en 22, 26 y 30; por otra parte, en la muestra Zeo-TiO₂ se observan los picos característicos de la fase anatasa del TiO₂ a 25, 48 y 54, con lo cual comprobamos que al realizar la impregnación con óxido de titanio sobre la superficie de la zeolita natural por el proceso sol-gel se obtiene la fase anatasa.

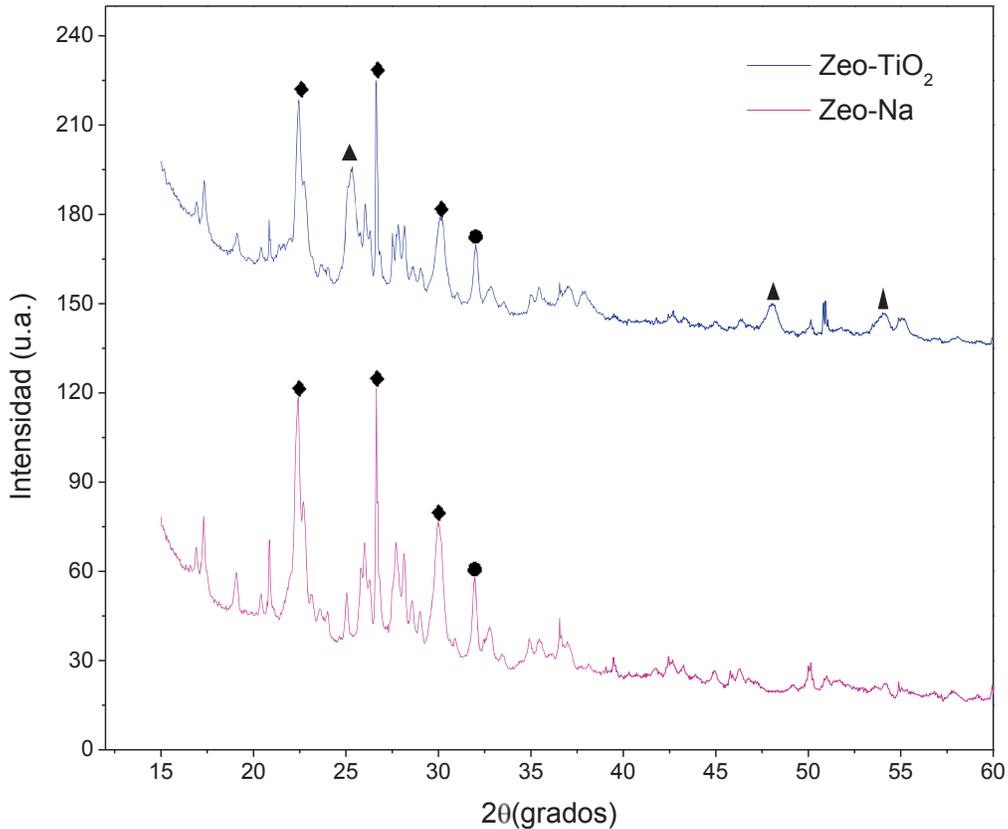


Figura 4.2 Modelos de DRX de Zeo-Na y Zeo-TiO₂. Símbolos: clinoptilolita (◆), fase Anatasa (▲), cuarzo (●).

4.1.2 Espectroscopia Raman

La presencia de la fase anatasa en la muestra de mineral zeolítico fue corroborada mediante espectroscopia de Raman. En la Figura 4.3 se observa el pico característico que presenta la fase anatasa en una longitud de 140 cm^{-1} para la muestra Zeo-TiO₂, mientras que las otras dos muestras no presentan este pico.

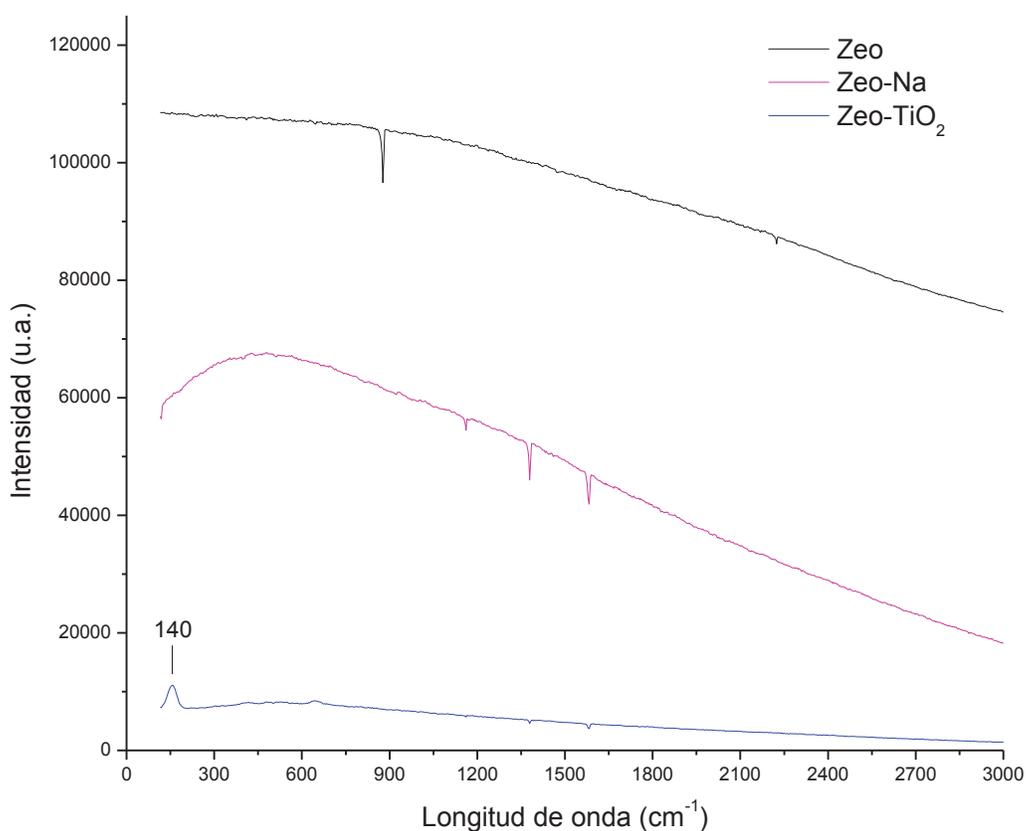


Figura 4.3. Espectro Raman de las muestras zeolíticas.

4.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 4.4 se presentan los espectros de infrarrojo para las muestras; a) Zeo-TiO₂, b) Zeo-Nay c) Zeo. En la Figura 4.4a, se muestra el espectro de Zeo-TiO₂ en la cual se encuentran que las bandas alrededor de 453, 794 y 1065-1207 cm⁻¹ las cuales corresponden a las vibraciones de balanceo, flexión y estiramiento del SiO₂, la banda alrededor de 600cm⁻¹ se puede asociar a un modo vibracional del enlace Ti-O, en la banda de 870 cm⁻¹se encuentra el grupo Ti-OH.

Entre la banda 950 y 1500 cm⁻¹ se encuentran los picos principales de la zeolita natural y del óxido de titanio, por lo cual, se realizó una deconvolución en la cual podemos observar que se generan las bandas 1059, 1193 cm⁻¹ que se asocian a los modos vibracionales del grupo funcional Ti-O-C, y la banda a 1635cm⁻¹ corresponde a los modos vibracionales del agua.

El espectro de la muestra Zeo-Na (Figura 4.4b) presenta la banda principal de la zeolita de 1075-1207 cm⁻¹ que representa la vibración asimetría de estiramiento del enlace silicio-oxígeno en la red tetraédrica de SiO₄. Por otra parte, un bajo contenido de alúmina en el mineral zeolítico es visible en las bandas 700-900 cm⁻¹ del tetraedro condensado AlO₄. El pico intenso a 458 cm⁻¹ se atribuye a la vibración oscilante de Si-O-Si y las vibraciones de flexión de los enlaces Al-O-Si y Al-O-Al, la banda en 1644 corresponde a la vibración del agua. De igual manera, la Figura 4.4c presenta las bandas principales de la Zeo, en la cual se observan también los modos vibracionales deflexión y estiramiento del SiO₄, las vibraciones de flexión de los enlaces Al-O-Si y Al-O-Al se encuentran en la banda 538 cm⁻¹ y la banda a 1683 cm⁻¹ es la que corresponde a la flexión máxima del agua, esta banda aparece más intensa debido a la cantidad de agua contenida en la matriz del material zeolítico y debido a que la muestra de Zeo solamente se secó a 60 °C durante 6 horas (Mincevay *col.*, 2008).

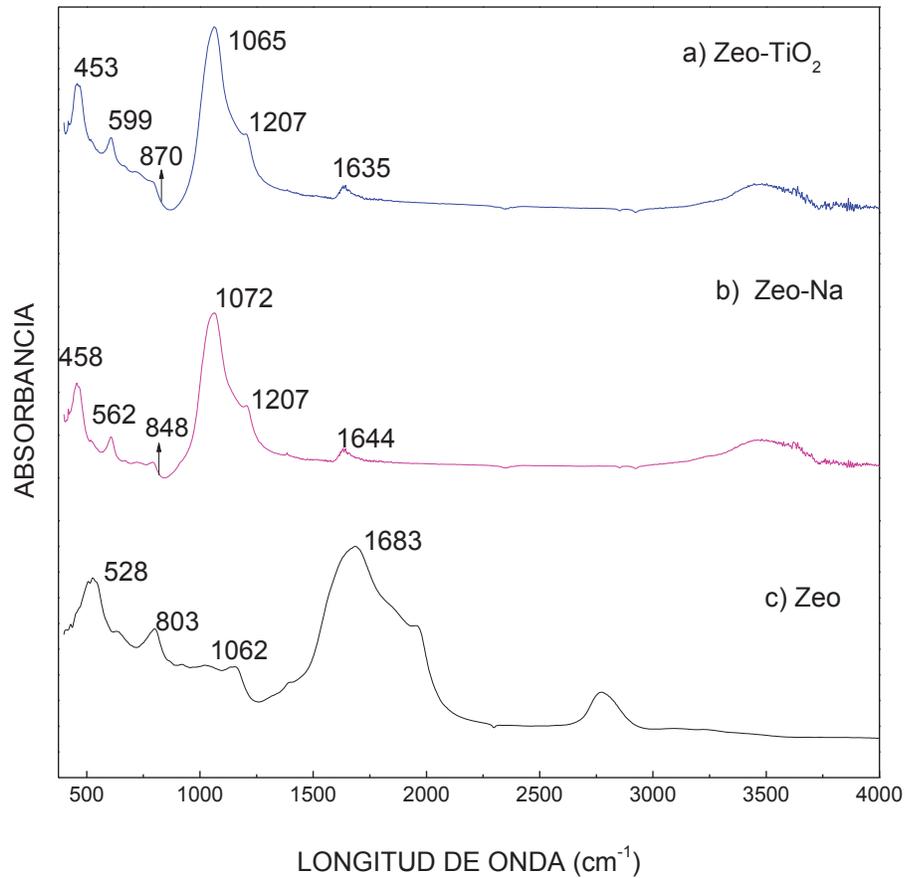


Figura 4.4. Espectro IR de las muestras zeolíticas.

4.1.4 Microscopia electrónica de barrido

Las imágenes de Microscopia Electrónica de barrido de las tres diferentes muestras de zeolita (Figura 4.5) muestran un gran número de aperturas y poros los cuales permiten que la solución pase a través de ella mejorando la adsorción. Además, muestran una morfología típica de las zeolitas (Figura 4.5 d), con cristales delgados de forma cúbica y poliédrica o en forma de “ataúd” [Llanes-Monter 2007].

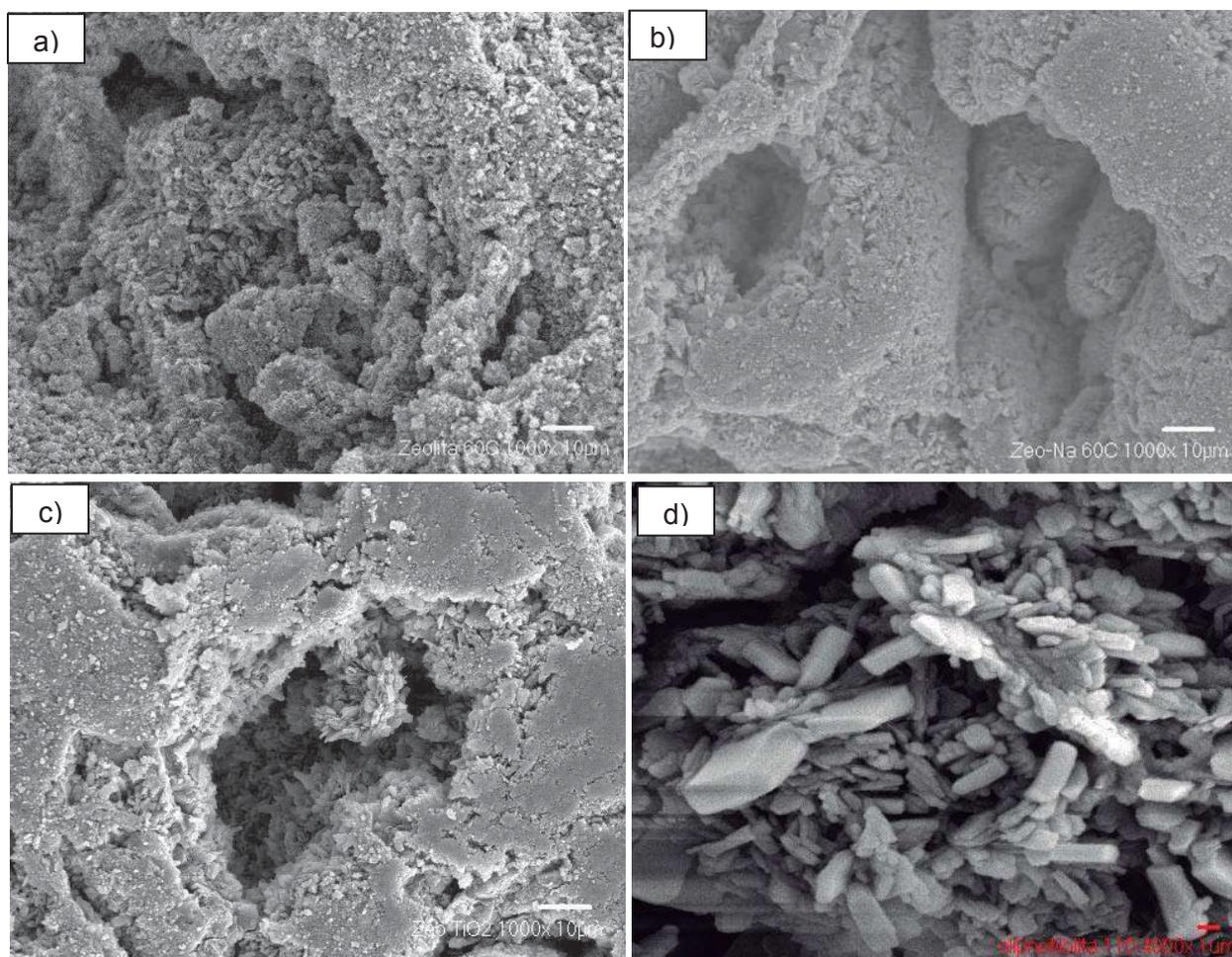
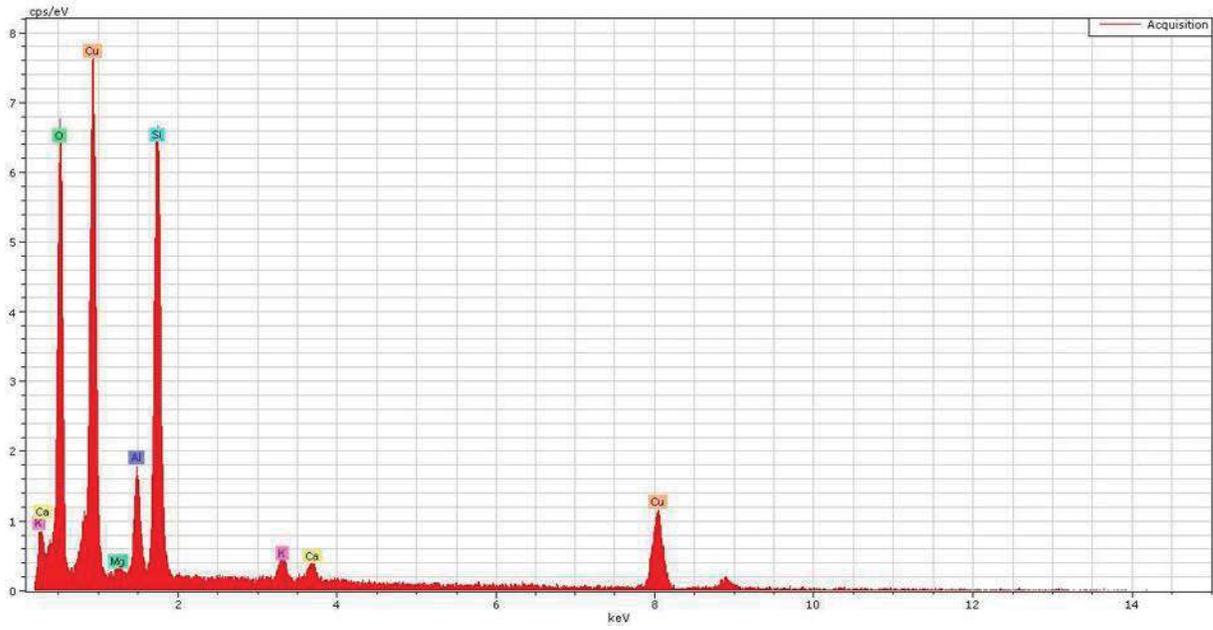


Figura 4.5. Micrografías MEB de las muestras zeolíticas: a) Zeo, b) Zeo-Na. c) Zeo-TiO₂ y d) Morfología típica de Zeo.

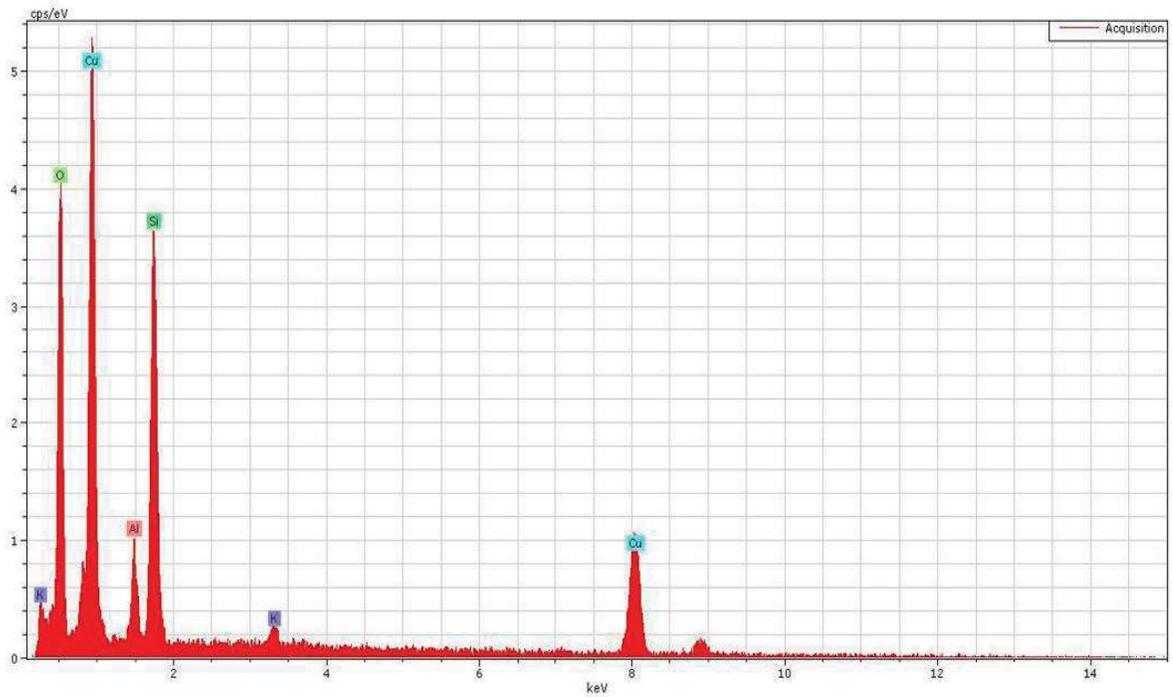
Para completar el análisis se realizó un EDS (Espectroscopia por Dispersión de Energía) el cual proporciona la información acerca de los elementos químicos que se encuentran en la muestra. En el EDS de la muestra Zeo (Figura 4.6a) están presentes los siguientes elementos: oxígeno, aluminio, silicio, magnesio, potasio y calcio. Todos, exceptuando el cobre, se encuentran en la matriz del material zeolítico, la presencia de metal se debe al método de preparación de la muestra.

Los EDS de las muestras de Zeo-Na y Zeo-TiO₂ se muestran en las figuras 4.6b y 4.6c respectivamente. En el EDS de las muestras Zeo-Na se observan los mismos elementos que la muestra de zeolita natural, a diferencia de la muestra Zeo-TiO₂ en la cual se tiene la presencia de titanio.

a)



b)



c)

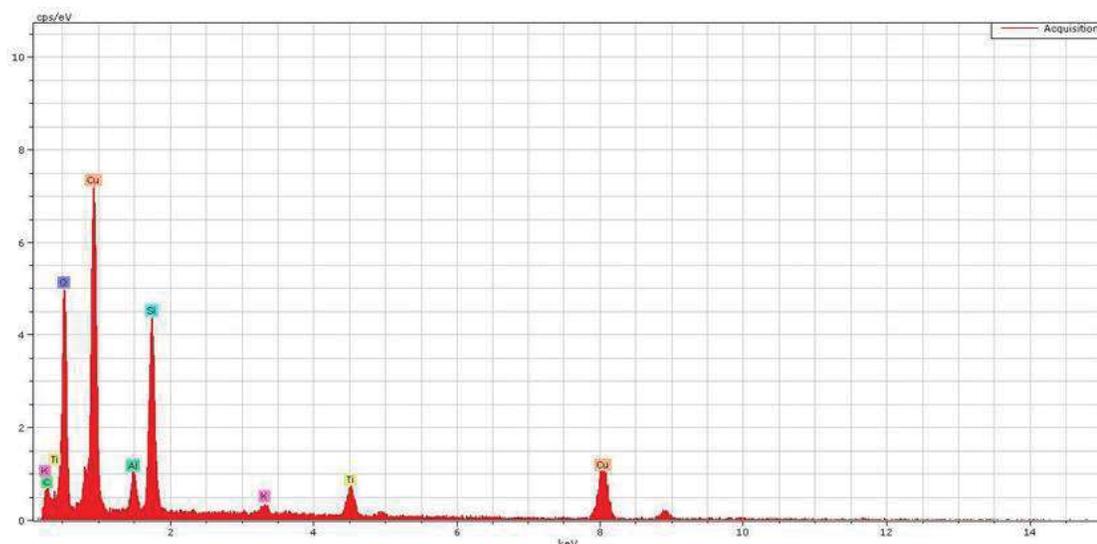


Figura 4.6. Microanálisis elemental de las diferentes muestras; a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO₂.

4.2 Cinética de intercambio iónico de plomo y cobre.

Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran los resultados obtenidos de los experimentos de cinética de adsorción de cobre y plomo, respectivamente, en los tres materiales. De acuerdo a lo observado en las figuras, las curvas de remoción obtenidas para los tres materiales presentan una forma caracterizada por un aumento rápido en la retención de ambos iones metálicos en los primeros minutos de contacto, seguido por un aumento lento hasta llegar al equilibrio.

Respecto a la remoción de cobre (Figura 4.7), se observa que el porcentaje de sorción alcanzado por las muestras Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO₂ aumenta con el incremento en el tiempo de contacto para los tres diferentes materiales, alcanzando más rápidamente el equilibrio en la muestra Zeo-TiO₂, teniendo los máximos valores de sorción de 26.40, 99.45 y 99.64% para Zeo, Zeo-Na, y Zeo-TiO₂ respectivamente. Además, se observa que después de las 2 horas de contacto con la Zeo-TiO₂ se obtiene una remoción mayor de este metal, lo cual representa una mejor eficiencia en el intercambio comparado con la zeolita natural y la zeolita homoiónica. Por otra parte, puede apreciarse que el equilibrio fue alcanzado aproximadamente a las 6 horas para la muestra Zeo-Na, mientras que, en la muestra Zeo los iones fueron adsorbidos gradualmente alcanzando el equilibrio a las 18 horas.

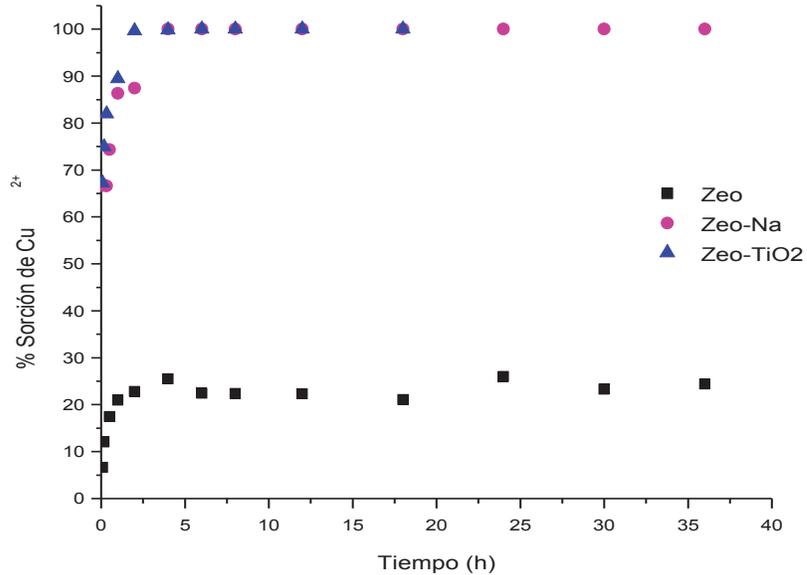


Figura 4.7. Efecto del tiempo en la sorción de iones Cu^{2+} sobre Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO₂.

En la Figura 4.8 se observa el porcentaje de sorción de plomo removido por los materiales Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO₂. La adsorción de iones plomo aumenta con el incremento en el tiempo de contacto, de igual manera que con el cobre, teniendo los máximos valores de adsorción de 90.39, 99.67 y 99.89% para Zeo, Zeo-Na, y Zeo-TiO₂ respectivamente. El equilibrio fue alcanzado aproximadamente a las 2 horas para la muestra Zeo-TiO₂, mientras que, en las otras dos muestras Zeo-Na y Zeo los iones fueron adsorbidos gradualmente alcanzado el equilibrio a las 13 y 18 horas respectivamente.

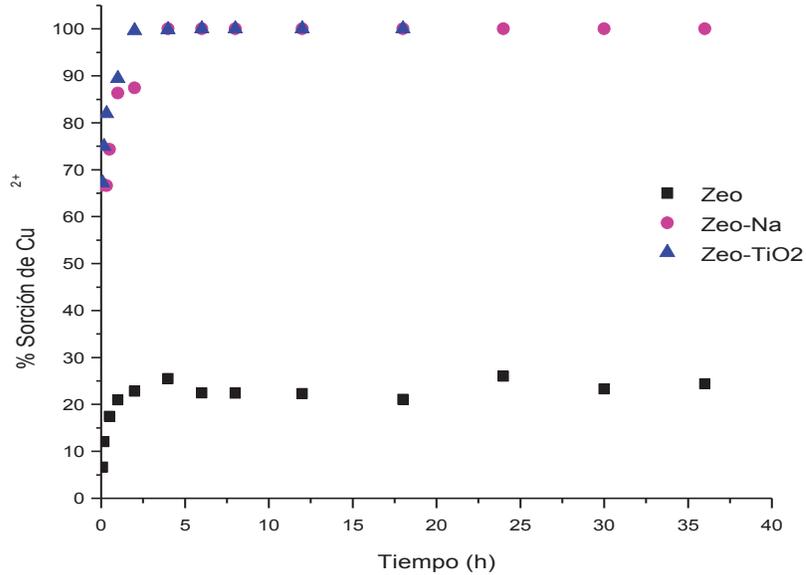


Figura 4.8. Efecto del tiempo en la sorción de iones Pb^{2+} sobre Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO₂

Con base en lo anterior, se puede establecer que la muestra Zeo-TiO₂ presenta una mayor afinidad para la remoción de ambos iones metálicos en solución acuosa comparada con la Zeo. Las tres diferentes muestras presentan una mayor selectividad hacia el Pb, con respecto al Cu. Otros investigadores han encontrado que la selectividad de la clinoptilolita basándose en la máxima capacidad de adsorción fue $Pb > Zn > Cu > Ni$ (Haeng Lee y Moon 2001, Panayotova y Velikov 2009). Ouki y Kavannag(1999) encontraron que la chabazita presentaba el mismo comportamiento que la clinoptilolita al tener mayor selectividad hacia el plomo que hacia el cobre. El tipo de zeolita, la distancia entre los sitios aniónicos y los espacios disponibles en los principales canales son algunos de los factores que tiene influencia en la selectividad de la zeolita.

4.3 Modelos cinéticos

Los estudios cinéticos implican el efecto de algunos parámetros importantes, la concentración inicial en la solución acuosa, velocidad de agitación y tamaño de las partículas en la adsorción de iones Pb^{2+} y Cu^{2+} en el material zeolítico. Los modelos de

la cinética de sorción correlacionan la adsorción de soluto, por lo que estos modelos son importantes en el diseño de procesos de tratamiento de agua (Minceva y col., 2008). Los datos experimentales de cinética de sorción de Pb^{2+} y Cu^{2+} en las muestras zeolíticas, fueron ajustados a los modelos empíricos descritos anteriormente (ecuaciones 2.1-2.3) por regresión lineal, con el objetivo de obtener las constantes cinéticas de cada sistema en estudio.

4.3.1 Modelo de Pseudo Primer Orden

En las Figuras 4.9 y 4.10 se muestra el ajuste de los datos de sorción de plomo y cobre para el modelo de pseudo primer orden, los datos para las muestras Zeo-Na y Zeo-TiO₂ no tienen un buen ajuste para este modelo para ningún metal, lo cual nos indica que para estos materiales la difusión de película no es un paso dominante en la cinética de sorción. Por otra parte, para la zeolita natural (Zeo), este modelo presenta un buen ajuste para ambos iones metálicos, lo cual podría implicar que la difusión de película podría ser la dominante en la cinética de sorción.

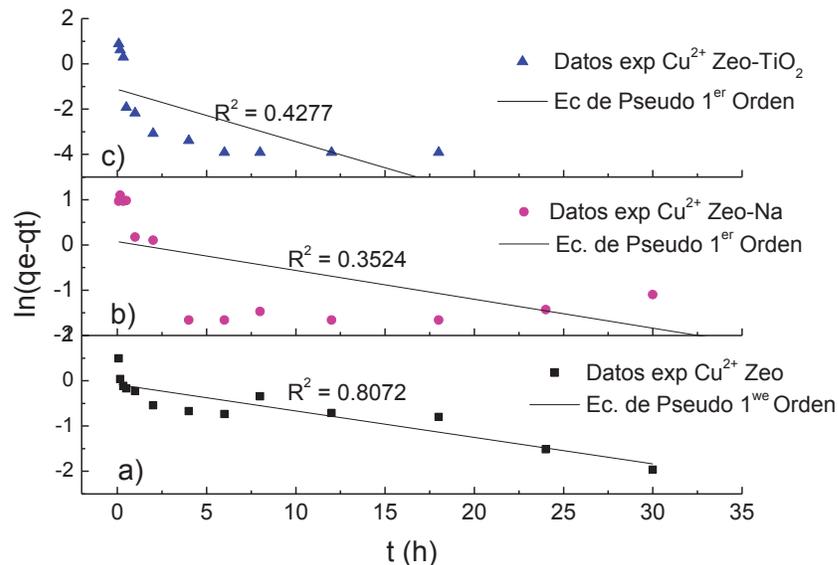


Figura 4.9. Capacidad de sorción de Cu^{2+} (q_t) como una función del tiempo (t), en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO₂, ajustada al modelo de Pseudo 1^{er} Orden.

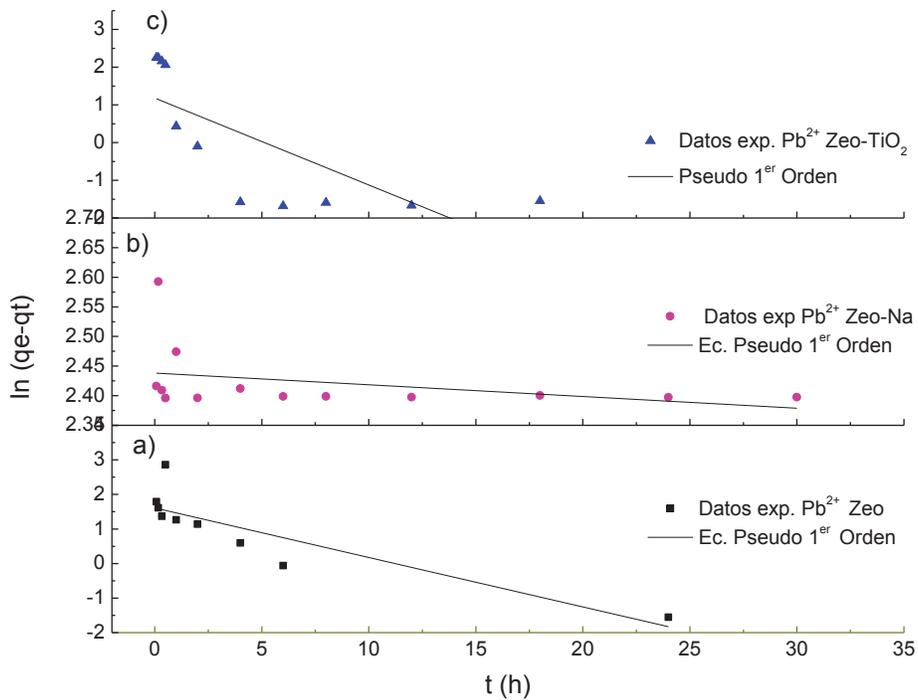


Figura 4.10. Capacidad de sorción de Pb^{2+} (qt) como una función del tiempo (t), en: a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo- TiO_2 , ajustada al modelo de pseudo 1^{er} Orden.

El modelo de Elovich (Figuras 4.11 y 4.12), muestra una buena correlación para los datos experimentales de plomo y cobre en la muestra de Zeo, por lo cual se puede asumir que este modelo describe la cinética de remoción para este sistema, para el cual se puede corroborar que existe una interacción del tipo quimisorción entre los iones metálicos de plomo y cobre en la zeolita natural, y no así para las otras dos muestras.

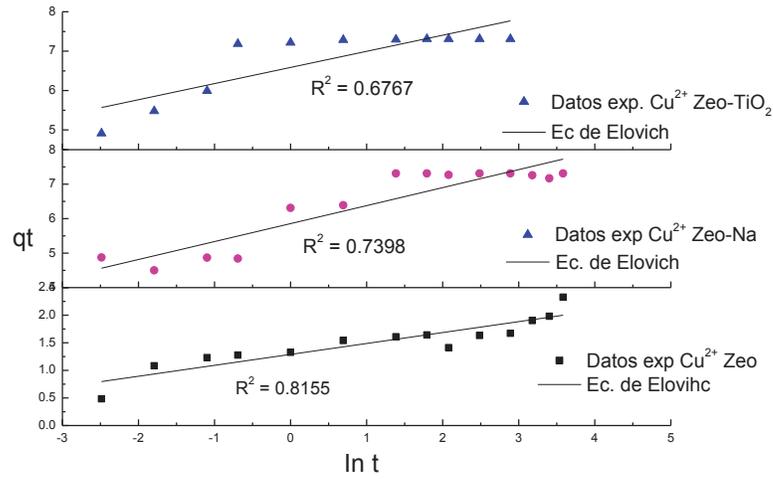


Figura 4.11. Capacidad de sorción de Cu^{2+} (q_t) como una función del tiempo (t), en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo- TiO_2 , ajustada al modelo de Elovich.

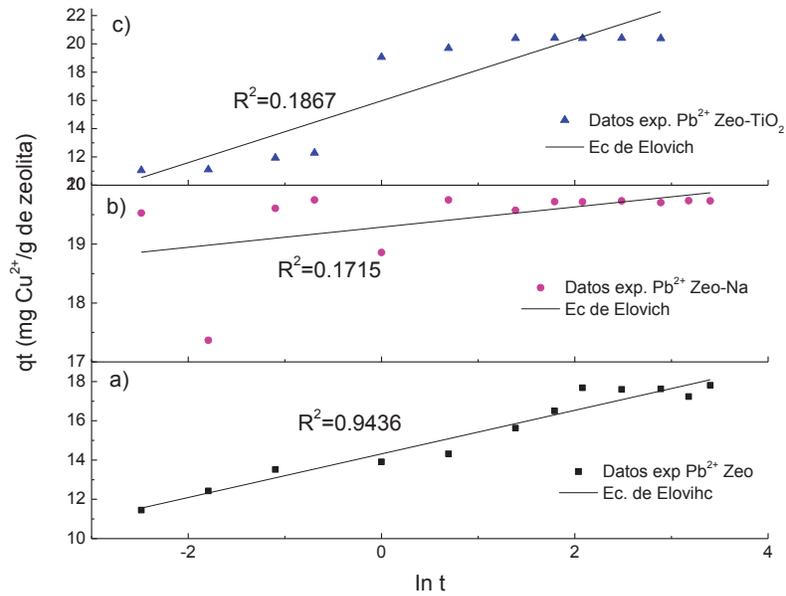


Figura 4.12. Capacidad de sorción de Pb^{2+} (q_t) como una función del tiempo (t), en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo- TiO_2 , ajustada al modelo de Elovich.

Las Figuras 4.13 y 4.14, muestran los gráficos obtenidos de los datos experimentales ajustados al modelo de pseudo segundo orden para ambos iones metálicos en las muestras zeolíticas, los cuales muestran una mejor correlación comparando con los otros dos modelos. Esto indica que la interacción que existe para los tres sistemas es una quimisorción.

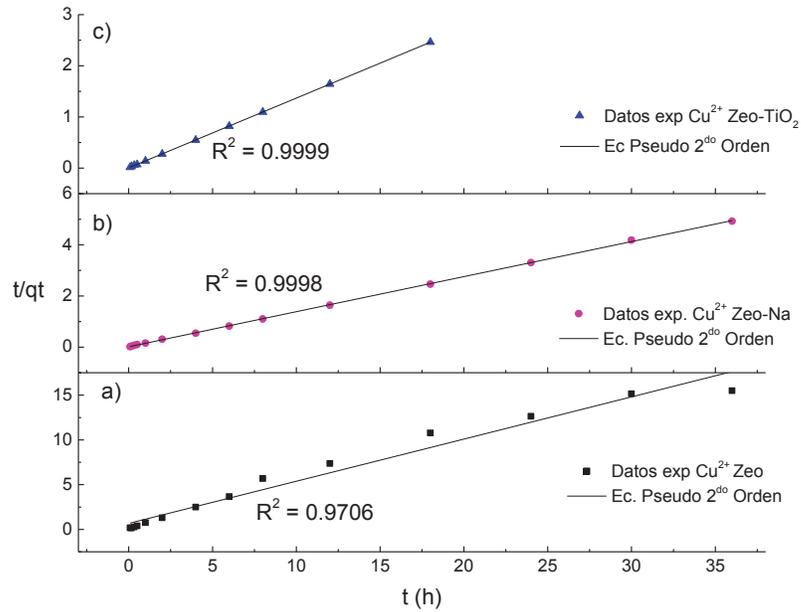


Figura 4.13. Capacidad de sorción de Cu^{2+} (qt) como una función del tiempo (t), en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO₂, ajustada al modelo de Pseudo 2^{do} Orden.

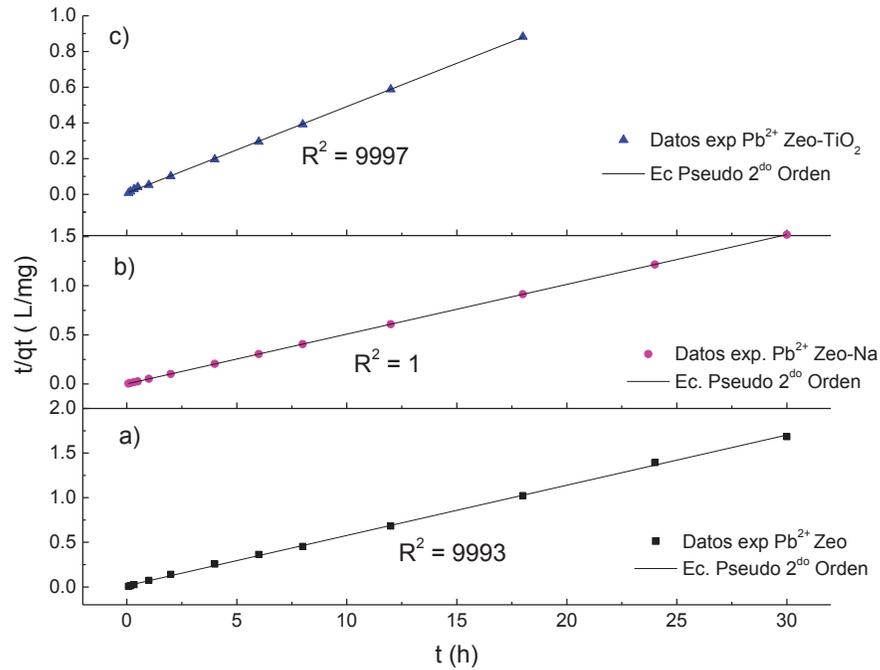


Figura 4.14. Capacidad de sorción de Pb^{2+} (qt) como una función del tiempo (t), en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO₂, ajustada al modelo de Pseudo 2^{do} Orden.

Las Tablas 4.3 y 4.4 contienen los parámetros obtenidos de cobre y plomo a partir de la pendiente e intercepto de cada gráfica construida de acuerdo a sus respectivas ecuaciones cinéticas, así como sus coeficientes de correlación (R^2), para las muestras Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO₂. En las cuales se observa que la cinética de sorción de iones cobre y plomo está controlada por el modelo de pseudo segundo orden, lo cual corrobora lo anteriormente mencionado que considera como un proceso de quimisorción de iones metálicos sobre adsorbentes, este tipo de reacciones son consideradas como procesos rápidos.

Tabla 4.3. Constantes cinéticas de los modelos de sorción de Cu^{2+} sobre Zeo, Zeo-Na y Zeo- TiO_2 .

Zeolita	Pseudo 1 ^{er} Orden		Elovich			Pseudo 2 ^{do} Orden	
	K_L (h^{-1})	R^2	α (g/mg)	β (mg/g.h)	R^2	K_2 (g/mg.h)	R^2
Zeo	0.058	0.8072	1.2892	0.1983	0.8155	0.6398	0.9706
Zeo-Na	0.076	0.3524	5.856	.5214	0.8398	1.30	0.9998
Zeo- TiO_2	0.2306	0.4277	6.586	0.4088	0.6767	0.1365	0.9999

Tabla 4.4. Constantes cinéticas de los modelos de sorción de Pb^{2+} sobre Zeo, Zeo-Na y Zeo- TiO_2 .

Zeolita	Pseudo 1 ^{er} Orden		Elovich			Pseudo 2 ^{do} Orden	
	K_L (h^{-1})	R^2	α (g/mg)	β (mg(g.h)	R^2	K_2 (g/mg.h)	R^2
Zeo	0.1437	0.7417	15.96	2.18	0.8235	0.229	0.9993
Zeo-Na	0.0019	0.04782	19.28	0.1715	0.1867	3.67	1.00
Zeo- TiO_2	0.2308	0.5197	14.314	1.11	0.9435	2.79	0.9997

4.4 Influencia del pH

La reacción de hidrólisis de un catión de metal divalente puede ser representada por la reacción general:

Sin embargo, basados en los valores las constantes de equilibrio, solamente la primer reacción de hidrólisis ($n=1$) se considera importante para los iones del metal.

El pH de la solución es uno de los parámetros más importantes a controlar en el proceso de sorción. El efecto del pH de la solución original sobre la remoción de cobre con las diferentes muestras, en un rango de pH de 2 a 7 es mostrado en la Figura 4.15. La remoción de iones cobre aumenta al incrementar el pH para las tres diferentes muestras. La máxima remoción para los tres materiales zeolíticos fue alcanzada a un $\text{pH} > 5$, esto coincide con los resultados obtenidos por Barakat (2008). El incremento rápido en la remoción a partir de este pH se puede atribuir a la formación de diferentes especies óxido con el aumento en el pH de la solución, de acuerdo con el diagrama de distribución de especies (Figura 4.16). Por otra parte, a valores bajos de pH se tiene una mayor cantidad de iones hidrógeno los cuales compiten con los iones cobre por los sitios de intercambio en el sistema; esto puede explicar la disminución en la remoción de cobre a bajos valores de pH. De acuerdo con Ozlem (2007), el cobre puede ser adsorbido como Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$ y $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ cuando el pH es aproximadamente 5. Un pH entre 5-6 fue considerado como el óptimo para obtener la máxima remoción.

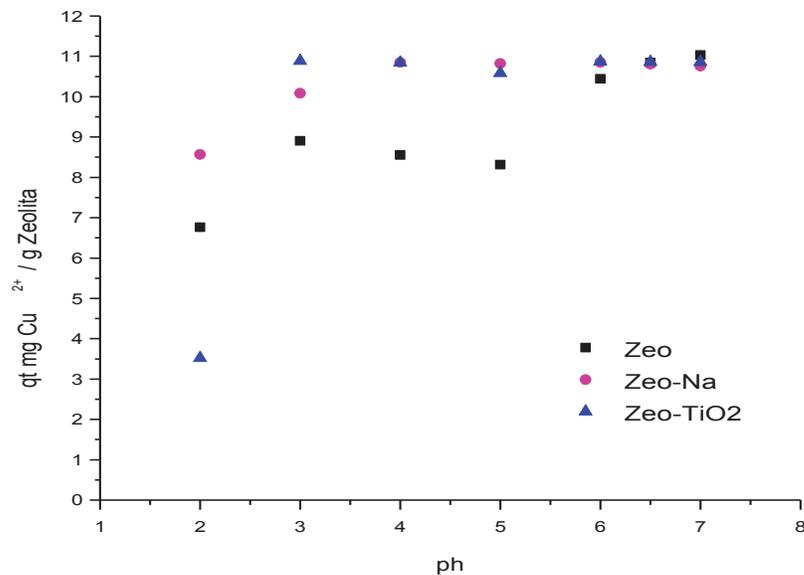


Figura 4.15. Efecto del pH sobre la sorción de iones Cu^{2+} sobre Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO₂.

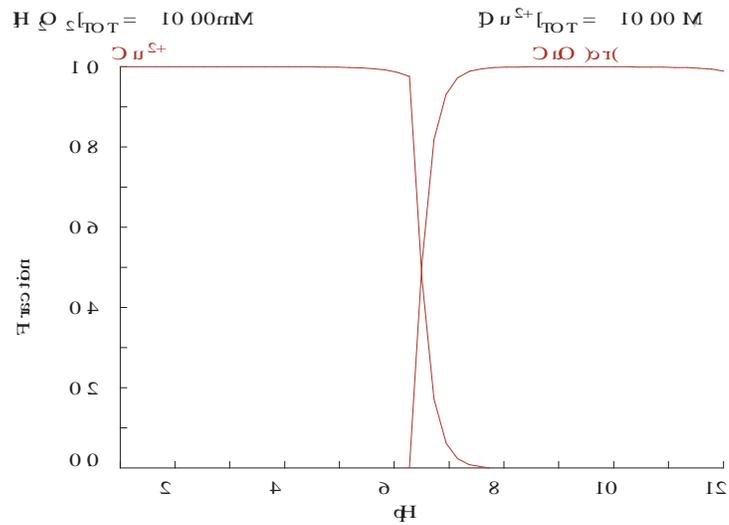


Figura 4.16. Diagrama de distribución de especies del cobre en solución acuosa.

El efecto del pH de la solución original de iones plomo sobre la remoción de las muestras Zeo, con una concentración inicial de 204 mg/L, en un rango de pH de 3 a 8 fue analizado (Figura 4.17). La remoción de iones plomo aumenta rápidamente con el incremento del pH para ambas muestras, este comportamiento puede ser debido a la precipitación de Pb(OH)_2 , lo cual puede observarse en el diagrama de distribución de especies de Pb en solución acuosa (Figura 4.18); la máxima remoción fue alcanzada a un $\text{pH} > 6$. Por otra parte, a valores bajos de pH se tiene una mayor cantidad de iones hidrógeno los cuales pueden competir con los iones plomo por los sitios de intercambio en el sistema, lo cual puede explicar la disminución en la remoción de iones plomo. De igual forma que para el cobre un pH entre 5-6 fue considerado como el óptimo para obtener la máxima remoción.

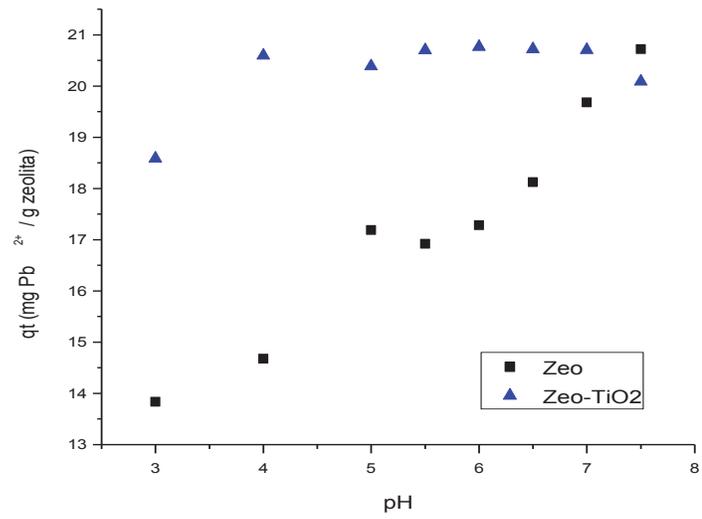


Figura 4.17. Efecto del pH sobre la sorción de iones Pb²⁺ sobre Zeo y Zeo-TiO₂.

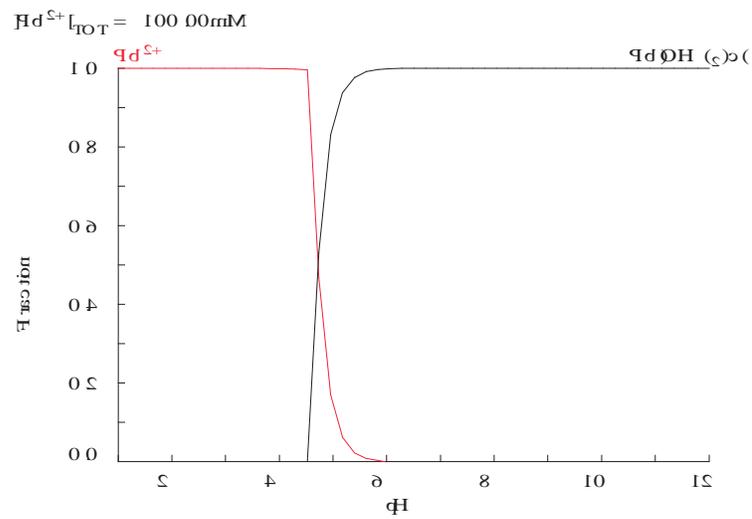


Figura 4.18. Diagrama de distribución de especies del cobre en solución acuosa.

4.5 Isoterma de sorción

Los datos experimentales de equilibrio de sorción de Cu y Pb en Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO₂ se presentan en las Figuras 4.19 y 4.20, respectivamente. Para el caso del cobre (Figura 4.19), se puede observar que la Zeo-Na y la Zeo-TiO₂ tienen una mayor capacidad de sorción comparada con la Zeo, y para el plomo se presenta un comportamiento similar (Figura 4.20). En la Figura 4.19a se observa que la Zeo tiene una capacidad de sorción de 17 mg Cu/g Zeolita, mientras que la Zeo-Na y Zeo-TiO₂ tienen semejante sorción de aproximadamente 40 mg Cu²⁺/g zeolita; ambas presentan mayor sorción que la zeolita natural. Para plomo (Figura 4.20), las muestras de Zeo y Zeo-Na (Figuras 4.20 a y b, respectivamente) presentan una capacidad de sorción similar de 120 mg Pb²⁺/gr zeolita, en cambio la Zeo-TiO₂ disminuyó su capacidad de sorción respecto de las otras dos muestras a 96 mg Pb²⁺/gr zeolita. Las tres diferentes muestras presentan una mayor capacidad de sorción para iones plomo que para los iones de cobre.

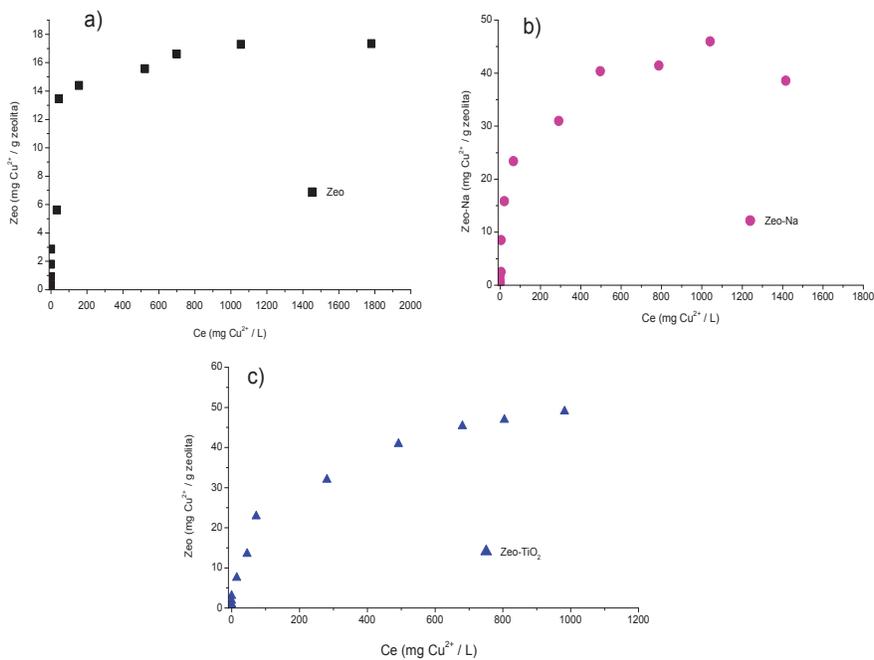


Figura 4.19. Capacidad de intercambio iónico de Cu²⁺ (qe), en a) Zeo, b) Zeo-Na, y c) Zeo-TiO₂, como una función de la concentración al equilibrio en la solución (Ce).

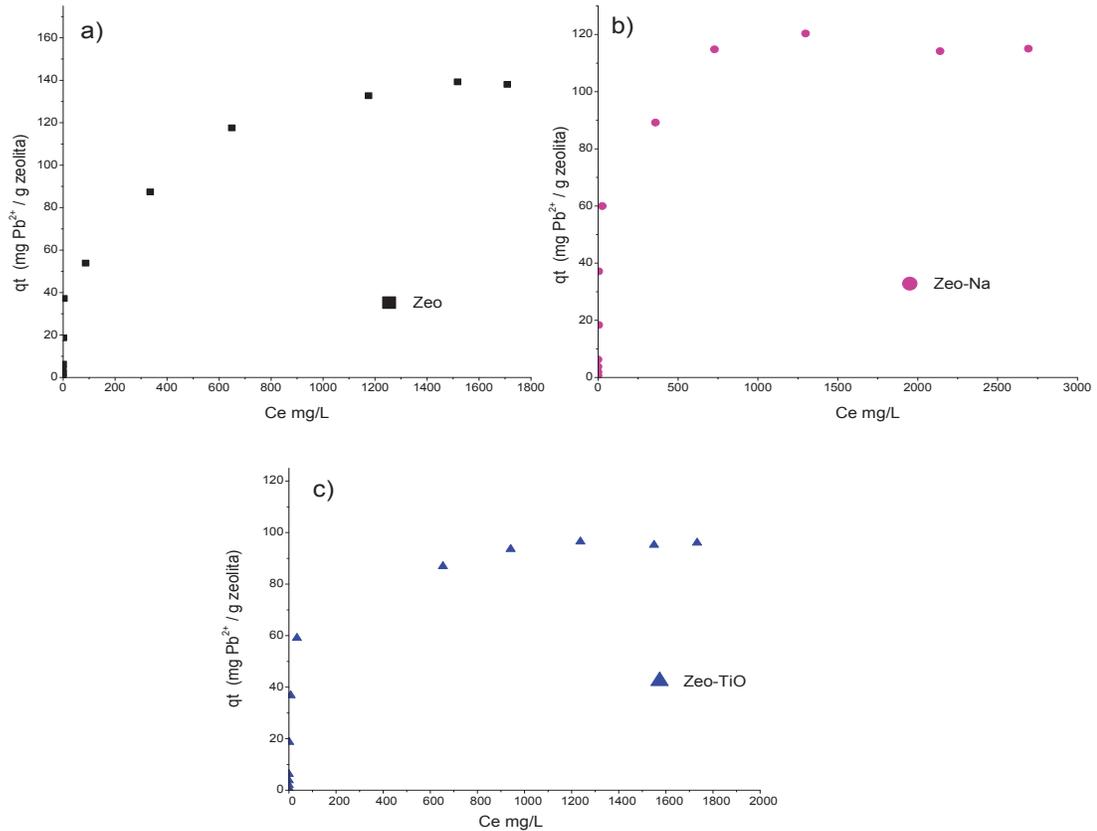


Figura 4.20. Capacidad de intercambio iónico de Pb^{2+} (q_e), en a) Zeo, b) Zeo-Na, y c) Zeo-TiO₂ como una función de la concentración al equilibrio en la solución (C_e).

Sorción es el término utilizado para describir los materiales metálicos u orgánicos correspondientes a un adsorbente (los procesos químicos y físicos de adsorción que tienen lugar en equilibrio). Se consigue cuando se alcanza la capacidad del material adsorbente y la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción. La capacidad de adsorción de un adsorbente teórico se puede calcular con una isoterma de adsorción [Payne y Abdel-Fattah, 2004]. Los modelos de Langmuir y Freundlich utilizados para este estudio son los modelos más comúnmente utilizados para soluciones acuosas. La constante de Langmuir (K_L) y la constante de Freundlich (K_f) son indicadores de la capacidad de adsorción.

En la Figura 4.21 se muestra ajuste de los datos experimentales en la isoterma de Freundlich, para la sorción de iones cobre sobre las muestras Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO₂. El ajuste de los datos experimentales en la isoterma de Freundlich (Figuras 4.21 a, b y c), sugiere que esta ecuación describe adecuadamente el intercambio de iones cobre sobre las tres muestras, debido a que presentan coeficientes de correlación altos.

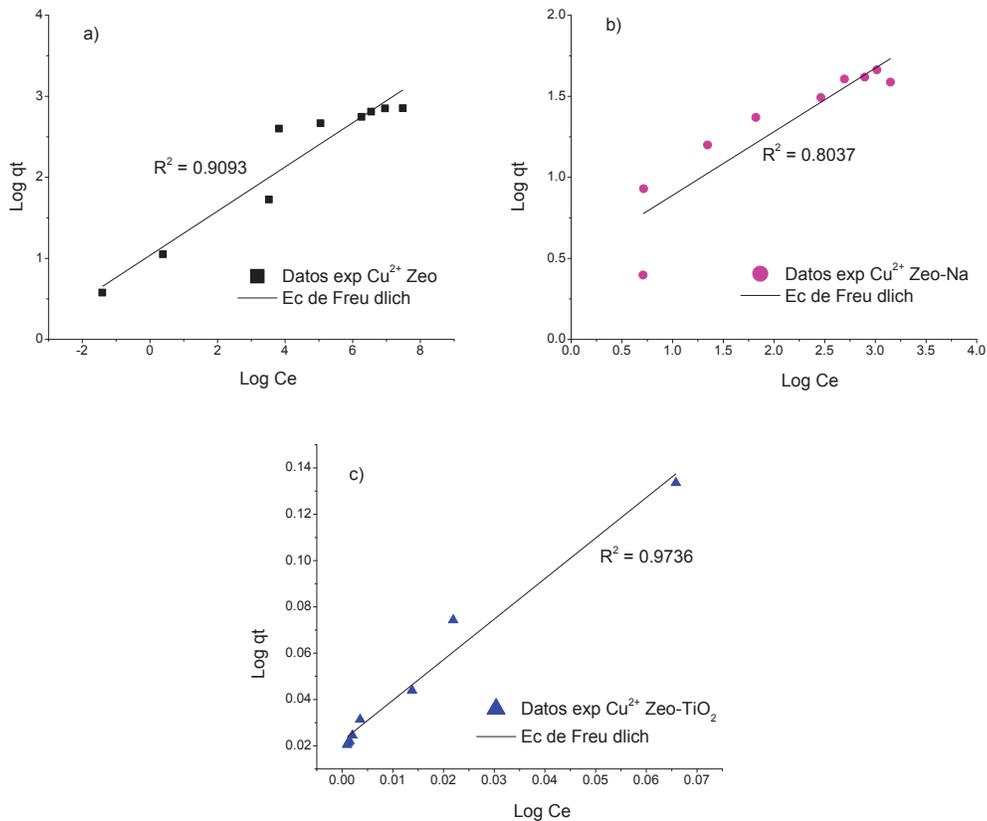


Figura 4.21. Logaritmo de la capacidad de intercambio iónico de Cu^{2+} ($\text{Log } qt$) como una función del logaritmo de la concentración al equilibrio en la solución ($\text{Log } C_e$), en: a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO₂, ajustada por regresión lineal al modelo de Freundlich.

De igual manera se realizó el ajuste de los datos experimentales en la isoterma de Langmuir (Figura 4.22), en la cual se observa que se tiene un coeficiente de correlación menor comparado con la isoterma de Freundlich, estos coeficientes nos

evidencian que esta isoterma no es la más adecuada para describir el proceso de sorción de los iones cobre sobre las muestras de zeolitas.

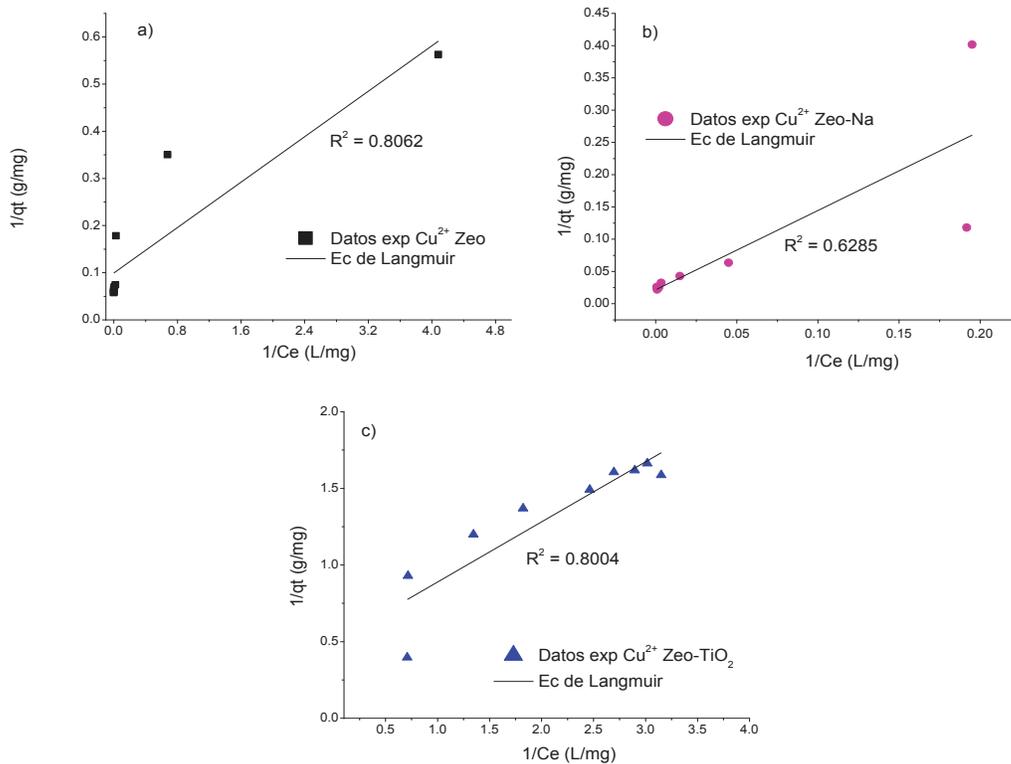


Figura 4.22. Capacidad de intercambio iónico de Cu^{2+} (q_t), en a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO₂ como una función de la concentración al equilibrio en la solución (C_e), ajustada por regresión lineal al modelo de Langmuir.

Para los datos experimentales obtenidos para plomo se hicieron los ajustes con las mismas isotermas de Freundlich y Langmuir, Figuras 4.23 y 4.24 respectivamente, obteniendo el mismo comportamiento que con los datos de cobre. En las Figuras 4.24 a, b y c, se observa que con la isoterma de Langmuir se obtiene un menor coeficiente de correlación por lo cual este modelo no es el que mejor para describir la sorción de iones plomo sobre las muestras de Zeo, Zeo-Na y Zeo-TiO₂, en comparación con el modelo de Freundlich con el cual se obtiene coeficientes de correlación mayores, (Figuras 4.23 a, b y c).

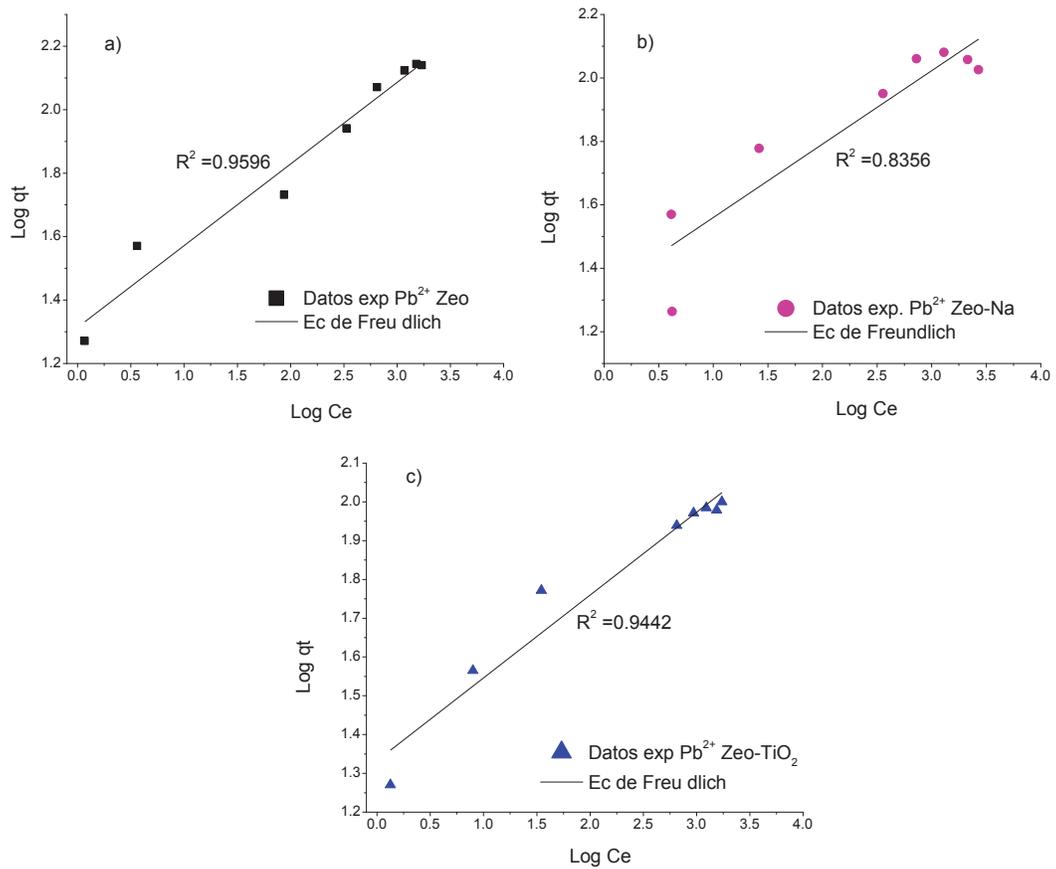


Figura 4.23. Logaritmo de la capacidad de intercambio iónico de Pb^{2+} (Log qt) como una función del logaritmo de la concentración al equilibrio en la solución (Log Ce), en: a) Zeo, b) Zeo-Na y c) Zeo-TiO₂, ajustada por regresión lineal al modelo de Freundlich

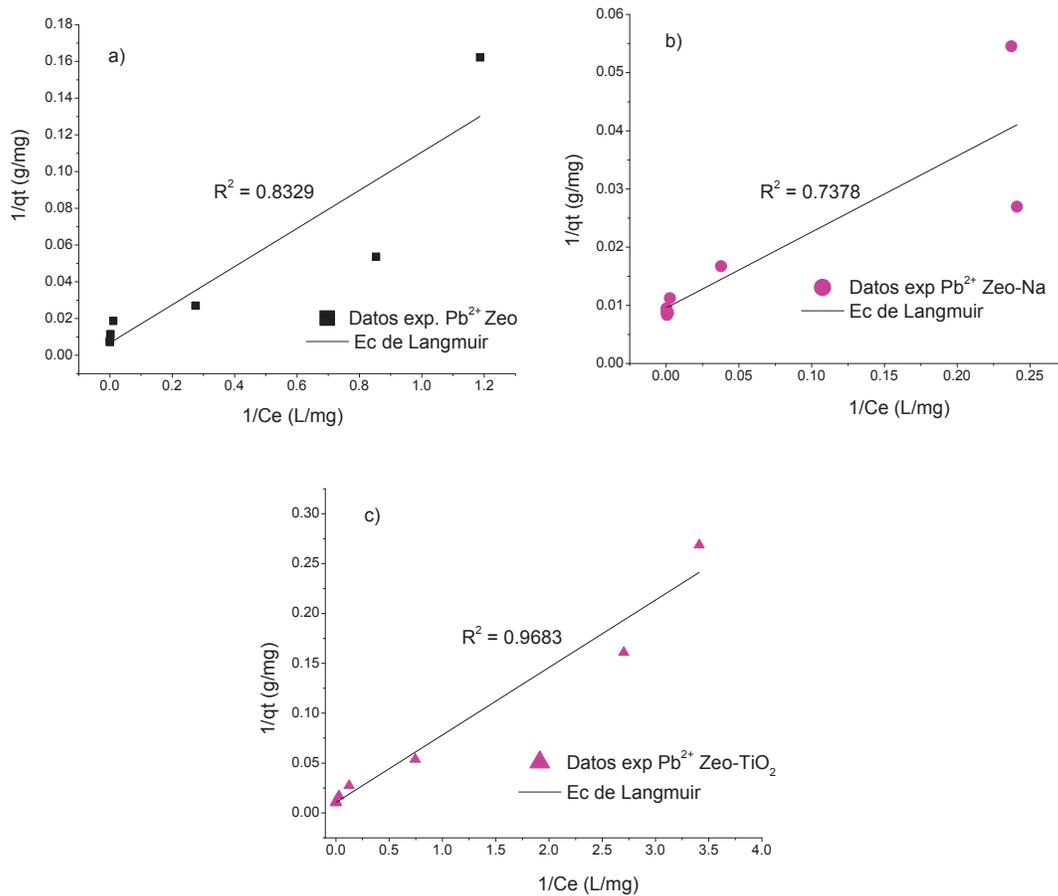


Figura 4.24. Capacidad de intercambio iónico de Pb^{2+} (q_t), en Zeo (a), Zeo-Na (b) y Zeo-TiO₂ (c) como una función de la concentración al equilibrio en la solución (C_e), ajustada por regresión lineal al modelo de Langmuir.

En las tablas 4.5 y 4.6 se muestran las constantes K_F , n y el coeficiente de correlación (R^2) valores que determinan la isoterma de Freundlich; y K_L , a y el coeficiente de correlación (R^2), valores determinados para la isoterma de Langmuir en la sorción de iones cobre y plomo respectivamente. Los valores K_L y K_F en las ecuaciones de Langmuir y Freundlich respectivamente, están relacionados con la capacidad de adsorción, en este caso la Zeo-TiO₂ muestra la mayor capacidad de sorción para ambos iones. De acuerdo, al coeficiente de correlación obtenido para ambos materiales (Tabla 4.5), el sistema presenta características de sorción heterogénea, esto quiere decir que la adsorción no es igual en los sitios activos del

material. Por otra parte, la constante n depende de la heterogeneidad de los sitios de sorción, por lo que, para valores de n mayores de 2, representa una buena adsorción. La isoterma de adsorción Freundlich da un mejor ajuste en comparación a la isoterma de Langmuir.

Tabla 4.5. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para sorción de cobre en Zeo, Zeo-Na, y Zeo-TiO₂.

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	K _L	a _L	R ²	K _F	n	R ²
Zeo	1.29	0.8236	0.8062	1.22	3.66	0.9093
Zeo-Na	1.8136	0.01761	0.6285	1.64	2.5	0.8037
Zeo-TiO ₂	2.54	1.2608	0.8004	2.022	3.66	0.9736

Tabla 4.6. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para sorción de plomo en Zeo, Zeo-Na, y Zeo-TiO₂.

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	K _L	a _L	R ²	K _F	n	R ²
Zeo	9.62	0.06445	0.8329	2.72	3.88	0.9596
Zeo-Na	7.66	0.0727	0.7378	3.77	4.32	0.8656
Zeo-TiO ₂	14.79	0.2218	0.8638	3.79	4.68	0.9442

4.6 Curva de Calibración de absorbancia contra concentración de fenol.

Con base en los datos de concentración contra absorbancia se generó la curva de calibración la cual se muestra en la Figura 4.25. En esta figura, se observa que la interpolación de los correspondientes puntos genera una línea recta, lo que indica que el seguimiento de la reacción se puede realizar correctamente utilizando esta correlación de concentración con la variable absorbancia.

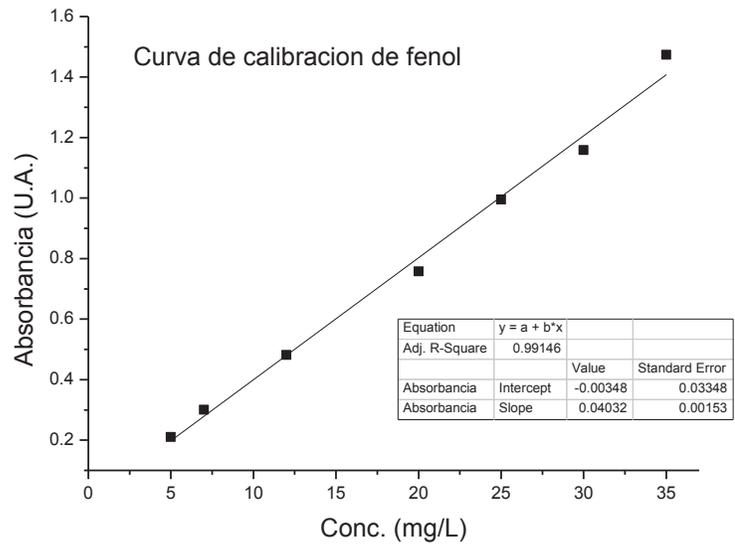


Figura 4.25. Curva de calibración en función de la absorbancia y concentración.

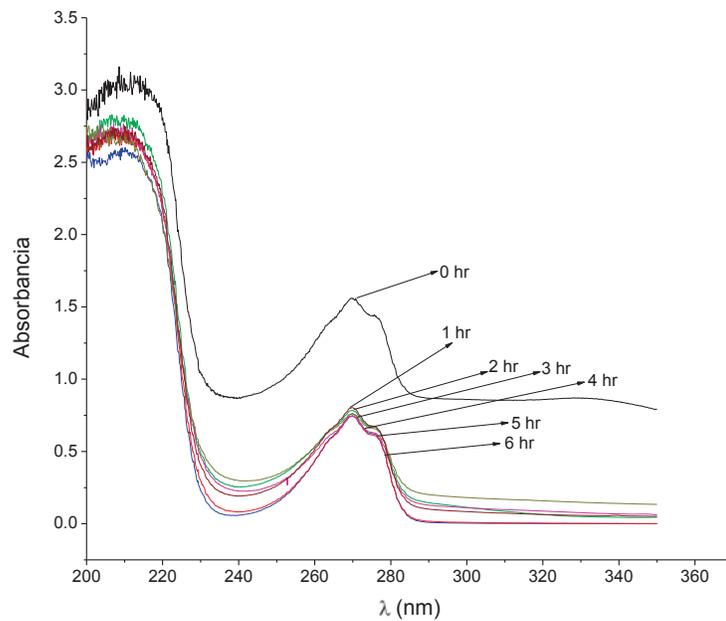


Figura 4.26. Espectro de absorción UV-VIS de la degradación de fenol con TiO₂ sintetizado por sol-gel.

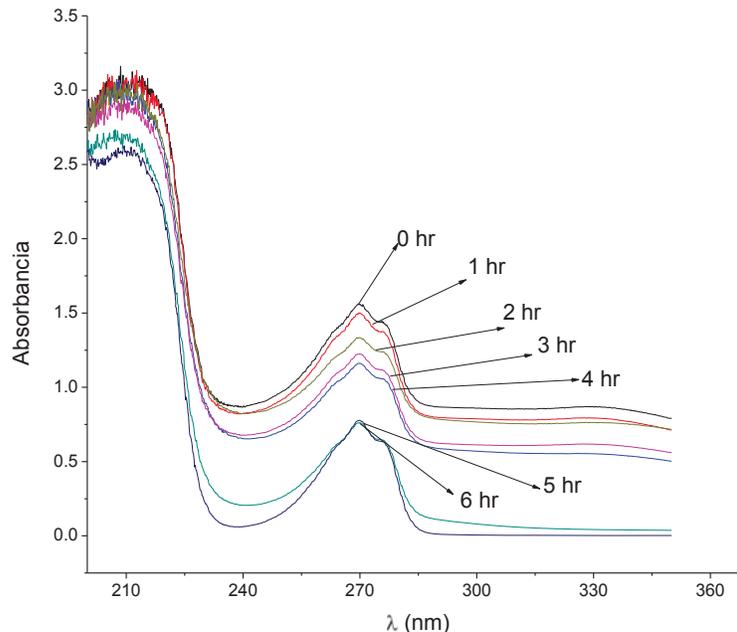


Figura 4.27. Espectro de absorción UV-VIS de la degradación de fenol con Zeo-TiO₂.

Los espectros de absorción UV-VIS obtenidos a partir de la solución del fenol en función del tiempo de irradiación en presencia de TiO₂ (sintetizado por sol-gel) y Zeo-TiO₂ se muestran en las Figuras 4.26 y 4.27 respectivamente, en las cuales se observa que con el aumento en el tiempo de irradiación de la luz la intensidad en el pico de absorción del fenol (a 270 nm) va disminuyendo paulatinamente.

La cantidad de fenol remanente como una función del tiempo de radiación es mostrada en la Figura 4.28. Después de 6 h de radiación se removieron entre 21.36 y 38.9 mg/L para TiO₂ (sintetizado) y Zeo-TiO₂ respectivamente. También se observa que con la Zeo-TiO₂ se tiene una menor remoción al inicio de la reacción aumentando ésta paulatinamente hasta lograr una mayor remoción que con la muestra TiO₂ (sintetizado). Esta tendencia podría ser explicada con base en que mientras mayor sea el tiempo de exposición de irradiación de la luz de la solución fenólica, más fotones son absorbidos y hay una mayor generación de radicales hidroxilo (•OH) altamente

reactivos que toman lugar sobre la superficie del catalizador y así más radicales (OH) degradan más moléculas de fenol [Gondaley *col.*, 2010].

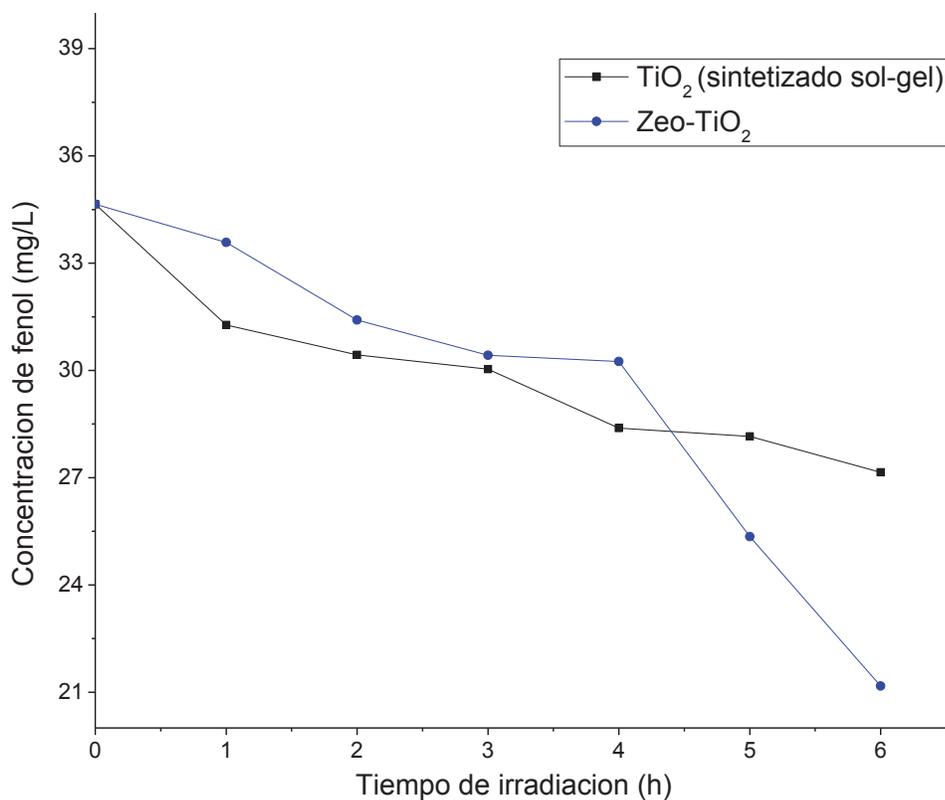


Figura 4.28. Degradación fotocatalítica de fenol en las muestras TiO₂ (sintetizado) y Zeo-TiO₂ en función del tiempo de irradiación.

CAPITULO V. Conclusiones

- La caracterización de las muestras modificadas (Zeo-Na y Zeo-TiO₂) mostraron que la matriz de la zeolita natural no sufre ningún cambio.
- Los experimentos realizados a varios valores de pH muestran que el valor óptimo para la remoción de estos cationes en solución está entre 5 y 6.5.
- Los resultados indican que la clinoptilolita presenta un buen potencial como una alternativa en la remoción de iones Pb²⁺ y Cu²⁺ de soluciones acuosas, teniendo una mayor selectividad hacia plomo.
- La capacidad de sorción de la zeolita natural aumenta al modificar su superficie con cloruro de sodio y al impregnarla con óxido de titanio para este trabajo.
- Los materiales zeolíticos son heterogéneos, ya que los resultados experimentales de sorción se ajustaron al modelo de Freundlich.
- La zeolita impregnada por medio del proceso sol-gel muestra una buena actividad en reacciones fotocatalíticas de degradación de fenol con respecto a la TiO₂ sintetizado por el proceso sol-gel.
- La degradación de fenol aumenta cuando el material es soportado en la zeolita.

Capítulo VI. BIBLIOGRAFÍA

- Albella J. M., Cintas A. M., Miranda T. y Serratosa J. M. (2000). Introducción a la Ciencia de Materiales “Técnicas de preparación y caracterización”, Consejo Superior de Investigaciones y Ciencias.
- Allen J., Bard y Michel U. Mrikin. (1993). Scanning Electrochemical Microscopy. Marcel Dekker, Inc. 200.
- Anpo, M. (1997). Photocatalysis on titanium oxide catalysts Approaches in achieving highly efficient reactions and realizing the use of visible light. Catalysis Surveys from Japan 1, 169 – 179.
- Arriaga, M. S. (2003). Degradación fotocatalítica de clorofenoles con TiO₂ por sol-gel, influencia de la temperatura y pH. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Vol. 4. 191-200.
- Ávila P. (2002). Distribución de mercurio en agua y sedimento de una presa mexicana. Environment and Pollution: 174-186.
- Baker H., Massadeh A., Younes H. (2008). Natural Jordanian zeolite: removal of heavy metal ions from water samples using column and batch methods. Environment Monit Assess. 187-199.
- Balasubramanian, G., Dionysiou, D., Suidan, M., Subramanian, B., Baudin, I., & Lainé, J. (2003). Titania powder modified sol-gel process for photocatalytic applications. J. Of Mat. Sc. 38, 823-831.
- Bali U., Catalkaya E., Sengül F. (2003). Photochemical Degradation and Mineralization of Phenol: A Comparative Study. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 38: 10, 2259 -2275.

- Biškup B., Subotić B. (2000). Removal of Heavy-Metal Ions from Solutions by Means of Zeolites. II. Thermodynamics of the Exchange Processes Between Zinc and Lead Ions from Solutions and Sodium Ions from Zeolite A. *Separation science and technology*, 35(14), pp. 2311–2326.
- Bordes M. C., Moreno A., Bou E. y Sanz V. (2007). Determinación de la función fotocatalítica de recubrimientos sobre soporte cerámico. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vol. 46*.273-279.
- Bosso S. T., Enzweiler J. (2002). Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water research*, 47.96-4800.
- Briz Q. A. Paredes X., V. C., Clavo P. B., Catelló M. R. (2000). Adsorción de Contaminante Orgánico por medio de Zeolitas Naturales de la Provincia del Guayas. *Información Tecnológica-Vol. 17*. 1-9.
- CNA, 2000. Boletín de la Red Nacional de Monitoreo de la Calidad del Agua. 4-15.
- Coombs D., Alberti A., Armbruster T. (1998). Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *American Mineralogist Special Feature*. 123-133.
- Cortés M. R., (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Ingeniería Centro Interamericano de Recursos del Agua. 7-8.
- Cortés M. R., Solache R. M., Martínez M. V., Alfaro C. V. R. (2007). Sorption Behavior of 4-Chlorophenol from aqueous solutions by a surfactant-modified Mexican zeolitic rock in batch and fixed bed systems. *Water Air Soil Pollut.* 85-94.
- Curi A, Granda W, Lima H y Sousa W. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. *Información Tecnológica*: 111-118.

- Faghihian F., Ghannadi M. M., Kazemian H. (1998). The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater. *Elsevier Science Ltd.* 655-660.
- Fernández, M., Wang, X., Belver, C., Hanson, J., & Rodriguez, J. (2007). Anatase-TiO₂ Nanomaterials: Morphological/Size Dependence of the Crystallization and Phase Behavior Phenomena. *J. Phys. Chem. C.* 111, 674-682.
- Fernández, P., Blanco, J., Sichel, C., & Malato, S. (2005). Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today* 101, 345-352.
- Fujishima, A., & Narasinga, T. (1997). Recent advances in heterogeneous TiO₂ photocatalysis. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, Vol. 109 No.6 471-486.
- Fujishima, A., y Narasinga, T. (1997). Recent advances in heterogeneous TiO₂ photocatalysis. *Proc. Indian Acad. Sci.* Vol. 109 No.6. 471-486.
- Galindo, F. (2003). Propiedades Físicoquímicas y Catalíticas de Óxidos Mixtos de TiO₂-CeO₂Sol-gel. México: Tesis Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.
- Garcés, L. M. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación* 1, 83-92.
- García A. R., Marielena R. A., Sandoval R. G., Rosas J. y Urueta J. (2006) Fotodegradación de fenol utilizando titania y Titania sulfatada obtenidas por sol-gel. *Ingenierías.* 1-11.
- Gelover, S. L. (2004). Desinfección de agua mediante fotocatalisis solar. *Anuario IMTA,* 77-82.

- Gil-Pavas E, Betancourt A, Ángulo (2000). Optimización del proceso de electro-oxidación para el tratamiento de aguas residuales de la industria de resinas fenólicas. Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos.
- Gondal M. A., Sayeed M., N., Yamani Z. H., y Rahman A. A. (2009). Efficient removal of phenol from water using Fe_2O_3 semiconductor catalyst under UV laser irradiation. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Vol. 44. 345-354.
- Granados S. R., Granados C. F., Jiménez B. J. (2000). Retención de fenol en solución acuosa sobre carbón activado y zeolita X. *Revista Internacional de contaminación Ambiental*. 37-40.
- Haeng-Lee D, Jai Kim S y Moon H. (1999). Preparation of a Clinoptilolite-Type Korean Natural Zeolite. *J Chem. Eng*: 225-231.
- Herrejón L. M., Limón R. B. Martínez M. V. (2008). Cinética e isothermas de adsorción de Pb (II) en suelo de Monterrey. *Información Tecnológica-Vol. 17*. 111-118.
- Higuera P. y Oyarzun R. Mineralogía y geoquímica ambiental http://images.google.com.mx/imgres?imgurl=http://www.uclm.es/users/higuera/MGA/Tema09/Tema_09_OtrosMin_1_archivos/image004.jpg&imgrefurl=http://www.uclm.es/users/higuera/MGA/Tema09/Tema_09_OtrosMin_1.htm&usq=iP45MVicsRJ4x6NypVF8ZHP58x0=&h=145&w=185&sz=8&hl=es&start=12&btnid=3Hcz2bRs8k6ojM:&tbnh=80&tbnw=102&prev=/images%3Fq%3Dzeolitas%26gbv%3D2%26hl%3Des%26sa%3DG. (Accesada en agosto 2009).
- Horbart H. Willard, Lynne L., Merritt Jr., John a. Dean, Frank A. Settle Jr. (1998). *Métodos Instrumentales de Análisis*. Grupo Editorial Iberoamérica. México.
- Jiménez C. M.J., Olgúina M.T. (2008). Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron–manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 23.345-351.

- Kesraoui-Ouki, Christopher R. y Perry R. (1993). Natural Zeolita utilisation in pollution control: a review of applications to metal's effluents. *Journal Chemical Technology Biotechnol.* 121-126.
- Klein C., Hurlbut C.S. (1998). *Manual de Mineralogía II*. Editorial. Reverté. 375-376.
- Kocaoba S. y Orhan Y. (2005). Heavy metal adsorption by clinoptilolite from aqueous solutions. *Water Research* 36.2999-3008.
- Lee, M., Park, S., Lee, G., Ju, G., & Hong, S. (2005). Synthesis of TiO₂ particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity. *Catalysis Today* 101, 283-290.
- Leyva-Ramos R., Berber M. S., Mendoza J. y Aragón A. (2004). Intercambio Iónico de Pb (II) en solución acuosa sobre Clinoptilolita modificada por intercambio catiónico. *Sociedad Química de México*. 130-136.
- Llanes-Monter M., Olgún T. y Solache- Ríos J. (2007). Lead Sorption by a Mexican, Clinoptilolite-Rich Tuff. *EnvSciPollut Res* 14 (6). 397 – 403.
- Mackenzie I. Davies S. Masten J. (2004). *Ingeniería y Ciencias Ambientales*. Mc Graw Hill. Pp 499-500.
- Martín Lara. M. A. (2008). Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. España. 16-17.
- Minceva M., Fajgar R., Markovska L. y Meshko V (2007). Comparative Study of Zn²⁺, Cd²⁺, y Pb²⁺ removal from water solution using natural Clinoptilolitic Zeolite and commercial granulated activated carbon. Equilibrium of adsorption. *Republica Checa. Separation Science and Technology*, Vol. 43. 1404-1412.

- Motsi T., Rowson N.A., Simmons M.J.H. (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int. J. Miner. Process.* 1-7.
- Okamoto, K. Y. (1985). Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 58, 2015-2022.
- Oliveira C.R. y Rubio J. (2006). New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. *Minerals Engineering.* 552-558.
- Oter O., Akcay H. (2007). Use of natural clinoptilolite to improve water quality: sorption and selectivity studies of Lead (II), Copper (II), Zinc (II), and Nickel (II). *Water environmental research.* Vol. 79.329-335.
- Ouku S.K., Kavannagh M. (1999). Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Elsevier Science Ltd.* 115-122.
- Panayotova M., Velikov B. (2010). Influence of Zeolite Transformation in a Homoionic Form on the Removal of Some Heavy Metal Ions from Wastewater. *Journal of Environmental Science and Health, Part A.* 545-554.
- Panneersel V., V. Selva B.S., Thinakaran N., Baskaralingam P., Palanichamy M. y Sivanes S. (2009). Removal of Nickel(II) from Aqueous Solutions by Adsorption with Modified ZSM- 5 Zeolites. *Journal Chemistry, Vol. 6.* 729-736.
- Pavón T, Campos E y Olgúin T. (2000). Remoción de Níquel Cadmio y Zinc del agua, utilizando Clinoptilolita Heulandita. *Ciencia Ergo Sum:* 251-258. Peñuelas, G. L. (2005). Destrucción del plaguicida malatión utilizando y colector solar. Universidad de Antioquía, grupo de Energía Alternativa, 1-16.
- Richard L. McCreery (2000). *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis.* Editorial Wiley-Interscience. USA

- Serrano R. B., Moreira R. J., Talavera L. A., Salinas G. J., Lerma T. H., Flores G. J., Incchaurregui M. H., Gómez R. F., Paúl L. N., Contretas G., Salaices M. y De Lasa H. (2006). Degradación fotocatalítica de fenol y plata y estudio de la hidrodinámica del reactor y campo de irradiación. *Ed. Reverté* 1-39.
- Smith J. M. Ingeniería de la Cinética Química. *Ed. Continental*, México. 364-368.
- SNMPE, (2006). Informe quincenal de la SNMPE.
- Stylianou M.A., Inglezakis V.J., Moustakas K.G., Malamis S.Ph., Maria D. Loizidou M.D. (2007). Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. *Desalination* 210.133-142.
- SubbaRao K, Srinivas B y Subrahmanyam M. (2003). Titanium oxide loaded zeolites as photocatalysts for the cyclization of ethylenediamine with propylene glycol., *Catalysis Letters*: 95-102.
- Tanaka, K. C. (1991). Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters*, 187 73-76.
- Thiruvenkatachari R., Vigneswaran S. y Moon S. (2007) A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. *Korean J. Chem. Eng.*, 25, 64-72.
- Torres-Pérez T, Solache-Ríos M, Olguín M. (2007). Sorption of Azo Dyes onto a Mexican Surfactant-Modified Clinoptilolite-Rich. *Separation Science and Technology*: 299–318.
- Ulmanu M., Marañón E., Fernández Y., Castrillón L., Anger I. y 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.
- Vaca M. M., López C. R., Gehr R., Jimenez C. B. y Alvarez P. J. 2001. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. *Elsevier Science*.

- Weber W.J. (2005). Control de la Calidad del agua. Procesos fisicoquímicos. *Ed. Reverté*. 210-211.
- Wingenfelde U, Furrer G y Schulin R. 2005. Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites. *Environmental Science & Technology*: 4606-4613.
- Xu Y. y Langford C.H. (1997). Photoactivity of Titanium Dioxide Supported on MCM41, Zeolite X, and Zeolite Y. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(16): 3115-3121.
- Yuan, Z., Li, B., Zhang, J., & Xu, C. (2006). Synthesis of TiO₂ thin film by a modified sol-gel method and properties of the prepared films for photocatalyst. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 39, 249–253.
- Zhu, J. Z. (2005). High activity TiO₂ photocatalysts prepared by a modified sol-gel method: characterization and their photocatalytic activity for the degradation of XRG and X-GL. *Topics in Catalysis*, 35 261-268.