



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ADSORCIÓN DE PLOMO (II) EN UN ADSORBENTE IRRADIADO CON RAYOS  
GAMMA

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

**BELEN CAROLINA ORTA RESENDIZ**

DIRIGIDA POR:

DR. JULIÁN CRUZ OLIVARES

ASESOR ADJUNTO:

DR. GONZALO MARTÍNEZ BARRERA

TOLUCA MÉXICO, MARZO 20 DE 2015





**8.8 Asignación de Jurado para la Evaluación Profesional: Evaluación Profesional**

Facultad de Química  
Subdirección Académica  
Departamento de Evaluación Profesional



Versión Vigente No. 04

Fecha: 22/05/2014

Toluca, Méx., 23 de febrero de 2015

**A QUIEN CORRESPONDA  
PRESENTE**

Sirva este medio para enviarle un cordial saludo, y hacer de su conocimiento que ha sido nombrado integrante del sínodo para la evaluación profesional del trabajo:

Opción	<b>TESIS</b>		
Nombre del trabajo para evaluación profesional	"Adsorción de plomo(II) en un adsorbente con rayos gamma"		
Nombre del pasante	Belen Carolina Orta Resendiz		
Licenciatura	Ingeniera Química	Nº de cuenta	0249094
Fecha del examen	20 de marzo de 2015	Hora	17:00

De acuerdo a la siguiente estructura del:

**Jurado para la Evaluación Profesional**

CARGO	GRADO ACADÉMICO Y NOMBRE	FIRMA DE ENTERADO
PROPIETARIO	DRA. ROSALVA LEAL SILVA	
PROPIETARIO	DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ	
PROPIETARIO	DR. JULIÁN CRUZ OLIVARES	
SUPLENTE	DR. ARTURO COLÍN CRUZ	

Por lo que solicito a usted ratifique su asistencia, de no acudir favor de avisar con dos días de anticipación, en términos del artículo 105 y 106 del Reglamento de Evaluación Profesional; cabe hacer mención que los integrantes del sínodo deberán estar 15 minutos antes de la hora indicada, con la finalidad de iniciar puntualmente.

Sabedor de su compromiso institucional, le reitero la consideración de mi estima.

**ATENTAMENTE**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**  
**"2015, Año del Aniversario Luctuoso de José María Morelos y Pavón"**

U.A.E.M.  
FACULTAD DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE  
EVALUACIÓN PROFESIONAL

Firma de Enterado del Sustentante

## AGRADECIMIENTOS

### **A DIOS**

Por haberme dado la vida con retos y darme una familia, un hijo, una pareja, amigos. Por estar conmigo en todo momento pero sobre todo por ayudarme en los momentos más difíciles de mi vida.

### **A MIS PADRES (Lilia, Catalina y Ángel)**

Por enseñarme en esta vida a trascender, a arriesgar lo poco que se tiene para conseguir algo mejor dándome el ejemplo. Por alentarme, aconsejarme y ayudarme a concluir mis estudios, por su apoyo incondicional que siempre me hacen sentir segura. Gracias por confiar en mí para iniciar un nuevo trayecto y un sueño que comienza.

### **A LAURA**

Por darme el ejemplo de superación, de perseverancia y por enseñarme a corregir inteligentemente los errores con los verdaderos valores. Por ver que con ética y humildad uno logra todo lo que se desea.

### **A GONZALO Y LEONARDO**

Por apoyarme en todo momento dándome la mano para continuar con mis metas deseadas y no dejarme caer en ante ninguna situación. Por darme más motivos en la vida para superarme y ser un buen ejemplo, porque me aman y los amo con todo mi corazón.

### **A MIS PROFERORES**

Por haberme compartido sus conocimientos y por motivarme a tener objetivos en mi vida profesional.

### **A MIS AMIGOS**

Por haberme acompañado en este camino y concluirlo porque a pesar de nuestras diferencias siempre estamos juntos y apoyándonos. Gracias

### **DR. JULIÁN CRUZ OLIVARES**

Por brindarme su apoyo y comprensión para concluir este trabajo y proyecto que con cada uno de sus consejos, disposición, paciencia y tiempo otorgado, lo he culminado. Gracias.

## CONTENIDO

### RESUMEN

1

---

### CAPÍTULO 1

<b>1.1</b>	<b>Introducción</b>	3
1.1.1	Contaminación del agua	3
1.1.2	Contaminación del agua por metales pesados	4
<b>1.2</b>	<b>Descripción del elemento Plomo</b>	5
1.2.1	Principales parámetros físicos	6
1.2.2	Principales parámetros químicos	7
1.2.3	Toxicidad del Plomo	7
<b>1.3</b>	<b>Tecnologías tradicionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales pesados</b>	8
<b>1.4</b>	<b>Irradiación Gamma</b>	13
1.4.1	Diferencia entre irradiación y radiación	13
1.4.2	Tipos de Irradiadores	15
1.4.3	Ventajas y Desventajas de los sistemas de irradiación	17
1.4.4	Influencia de la irradiación gamma sobre materiales	18
<b>1.5</b>	<b>Normatividad</b>	19
1.5.1	Niveles permitidos de plomo en el agua	19
1.5.2	Normativa en México	19
1.5.2.1	Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.	19
1.5.2.2	Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996.	21
1.5.2.3	Norma Oficial Mexicana NOM-002-CNA-1995.	21
1.5.3	Normativa en el extranjero	22

---

### CAPÍTULO 2

<b>2.1</b>	<b>Definición</b>	25
<b>2.2</b>	<b>Propiedades Físicas de los adsorbentes</b>	26
<b>2.3</b>	<b>Tipos de Adsorción</b>	27
<b>2.4</b>	<b>Adsorción de Plomo</b>	28
2.4.1	Caracterización del adsorbente	29
<b>2.5</b>	<b>¿Qué es adsorción atómica?</b>	30
<b>2.6</b>	<b>Mecanismo</b>	31
2.6.1	Ecuación de Pseudo primer orden	31
2.6.2	Ecuación de Pseudo segundo orden	31
<b>2.7</b>	<b>Parámetros Termodinámicos</b>	32
<b>2.8</b>	<b>Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)</b>	34
2.8.1	Principales Aplicaciones	34
2.8.2	Diferencia entre Microscopia óptica vs MEB	35
<b>2.9</b>	<b>Interacción del haz de electrones en la materia</b>	35
<b>2.10</b>	<b>Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)</b>	36
2.10.1	Características del EDS	37
2.10.2	Requisitos y Limitaciones	37
2.10.3	Tiempo estimado para realizar un análisis	38
<b>2.11</b>	<b>Difracción de Rayos X (DRX)</b>	38

2.11.1	Difracción de rayos X con el mineral	38
2.11.1.1	Cristalinidad del mineral	39
2.11.2	Comparación detallada de los procesos con la Interacción de los R-X	40
<hr/>		
<b>CAPÍTULO 3</b>		
<hr/>		
<b>3.1</b>	<b>Objetivos</b>	42
3.1.1	Objetivo General	42
3.1.2	Objetivos Específicos	42
<b>3.2</b>	<b>Justificación</b>	42
<b>3.3</b>	<b>Hipótesis o Pregunta de Investigación</b>	43
<b>3.4</b>	<b>Meta</b>	43
<hr/>		
<b>CAPÍTULO 4</b>		
<hr/>		
<b>4.1</b>	<b>Material y Métodos</b>	45
4.1.1	Materiales, reactivos y equipos utilizados.	45
<b>4.2</b>	<b>Métodos</b>	45
4.2.1	Preparación del adsorbente	45
4.2.1.1	Preparación de las soluciones de Plomo	46
4.2.1.2	Cinética del Proceso de adsorción	46
4.2.2	Caracterización Morfológica y Elemental (SEM y EDS)	47
4.2.3	Difracción de Rayos X	48
<hr/>		
<b>CAPÍTULO 5</b>		
<hr/>		
<b>5.1</b>	<b>Porcentaje de remoción de Plomo en función del nivel de radiación</b>	50
<b>5.2</b>	<b>Capacidad de adsorción del Plomo en función del nivel de radiación</b>	52
<b>5.3</b>	<b>Proceso de adsorción del Plomo en función de la Temperatura</b>	52
5.3.1	Cinética del proceso de adsorción	54
5.3.2	Termodinámica del proceso de adsorción	58
<b>5.4</b>	<b>Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)</b>	59
5.4.1	Mineral sin irradiar	59
5.4.2	Mineral irradiado con rayos gamma	61
<b>5.5</b>	<b>Análisis elemental (EDS)</b>	62
<b>5.6</b>	<b>Difracción de Rayos X</b>	64
<hr/>		
<b>CAPÍTULO 6</b>		
<hr/>		
<b>6.1</b>	<b>Conclusiones</b>	67
<hr/>		
<b>CAPÍTULO 7</b>		
<hr/>		
<b>7.1</b>	<b>Bibliografía</b>	70
<hr/>		
ANEXOS		
	Glosario de Términos	77
	Relación de Tablas	78
	Relación de Figuras	79

## RESUMEN

El agua es un elemento indispensable para la vida, desafortunadamente por razones naturales pero principalmente antropogénicas, este vital líquido se contamina. La presencia de contaminantes en el agua es muy variada, pero la contaminación por metales pesados y tóxicos requiere un tratamiento especial.

Particularmente en la remoción de iones de  $Pb^{2+}$  de las aguas residuales industriales, el proceso de adsorción es una alternativa tecnológica viable. Para tal fin, se han probado como adsorbentes una gran cantidad de materiales orgánicos e inorgánicos, naturales y modificados. Algunos minerales como las zeolitas se proponen como materiales capaces de remover metales pesados del agua proveniente de efluentes industriales, gracias a que son materiales que poseen una considerable capacidad de intercambio iónico, alta porosidad y gran resistencia mecánica.

En el presente trabajo se muestran los resultados de la capacidad de adsorción y del porcentaje de remoción de plomo en agua, utilizando como material adsorbente un mineral natural y un mineral irradiado a diferentes dosis de radiación gamma (0, 10, 50, y 150 kGy, se presentan también el estudio cinético y los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción en un sistema tipo batch.

Los resultados muestran que la máxima capacidad de adsorción en el proceso con el mineral sin irradiar fue de 9.47 mg de plomo/g de adsorbente, que corresponde a un porcentaje de remoción de 94.7 % y la máxima capacidad de adsorción en el proceso con el mineral a la radiación más alta de 150K Gy fue de 9.75 mg de plomo/g de adsorbente, que corresponde a un porcentaje de remoción de 97.5 %.

El proceso de adsorción de plomo en este material se lleva a cabo mediante el mecanismo de quimisorción, los resultados se ajustaron a un modelo cinético de pseudo segundo y los parámetros termodinámicos sugieren que se trata de un proceso espontáneo, endotérmico e irreversible.

# CAPÍTULO 1

## MARCO TEÓRICO

---

## **1.1 Introducción**

El ser humano desde sus inicios, ha hecho uso del agua para cubrir sus necesidades biológicas, pero hoy en día, también hace uso de la misma para desarrollar actividades que le permiten mejorar su calidad de vida. Muchas de esas actividades denominadas, “actividades industriales”, tales como la minería, la industria de pigmentos y recubrimientos, la fabricación de tuberías y partes automotrices, etc., incorporan al agua, grandes cantidades de metales pesados, entre ellos el plomo, que es altamente tóxico para la flora y la fauna.

Particularmente, la descarga de elevadas concentraciones de plomo bivalente en el agua de consumo, proviene de la utilización de sus sales solubles, que son materia prima en la fabricación de pigmentos y recubrimientos. Estas altas concentraciones de plomo en el agua de consumo, provoca la intoxicación de animales y plantas que consume el ser humano. Hoy en día esto se ha convertido en un tema recurrente que ha motivado el interés por desarrollar nuevos métodos y técnicas para su remoción. Algunas de las técnicas de mayor uso son: la precipitación química, la adsorción con carbón activado y la osmosis inversa. (Acar y Malkoc, 2003).

La zeolita denominada clino, es un mineral natural y de bajo costo, que está conformado por Aluminio-Silicatos cristalinos que poseen la capacidad de retener cationes en solución, gracias a una carga negativa presente en su estructura, ocasionada por la formación de los tetraedros aluminio-oxígeno y silicio-oxígeno.

### **1.1.1 Contaminación del Agua**

La contaminación del agua es una modificación que por lo general es causada directa o indirectamente por las acciones del ser humano. La contaminación del agua provoca que la misma se vuelva peligrosa tanto para su consumo como para uso en general, ya sea a nivel personal o industrial. El agua contaminada también resulta peligrosa para el resto de las especies de animales y para las plantas y prácticamente todas las formas de vida que dependan de ella.



La contaminación del agua puede ser originada de forma natural o artificial. El agua puede ser contaminada naturalmente cuando un volcán entra en erupción y deposita sus cenizas en un cuerpo de agua, mientras que la contaminación artificial es la más común de todas y es la causada por la mano del hombre.

Debido al desarrollo y a la industrialización del hombre, una cantidad mayor de agua tiende a ser utilizada en distintas actividades industriales. La generación de residuos es cada vez mayor y una buena parte de ellos terminan en el agua, contaminándola. La gran mayoría de barcos y cruceros también provocan contaminación en los distintos cuerpos de agua, ya sean mares, océanos o ríos. (*Ecología, 2013*)

Algunos de estos son residuos son detergentes, minerales, sales metálicas, productos agrícolas, residuos de los animales y ciertos compuestos químicos que son usados como plaguicidas y fertilizantes, derivados del petróleo.

Los residuos que proceden de los derivados del petróleo van formando una película. De ésta se van desprendiendo ciertas sustancias tóxicas que van intoxicando el plancton, los peces y los diversos organismos acuáticos.

### **1.1.2 Contaminación del agua por metales pesados.**

El término metal pesado suele utilizarse para hacer referencia a metales cuyo peso específico es mayor de a  $5 \text{ g/cm}^3$  o que tienen un número atómico superior a 20 (*Ramos, 2012*).

Algunos de los metales pesados están entre los más dañinos de los contaminantes elementales y son de gran interés por su toxicidad para los humanos. Estos elementos son, en general, los metales de transición, así como algunos elementos representativos, como el plomo y el estaño. Los metales

pesados incluyen a elementos esenciales como el hierro y también a metales tóxicos como el cadmio y el mercurio. (Stanley, 2007)

Los metales pesados provienen generalmente de aguas residuales comerciales e industriales. Aunque algunos de estos metales son necesarios para el desarrollo de la vida biológica, las concentraciones elevadas de estos pueden interferir en los procesos de depuración. (Ramón Sans y Joan de Pablo, 1989)

El peligro que los metales pesados causa a los humanos y al medio ambiente, ha provocado que las autoridades ambientales exijan controles más estrictos sobre los límites máximos permisibles de estos metales en el agua potable (Lu y Wilkins, 1995) y en las descargas de aguas residuales (NOM-001-ECOL-1996 y NOM-002-ECOL-1996). Sin embargo, las regulaciones actuales solo pueden prevenir futuras contaminaciones y la única respuesta para los desastres ambientales del pasado, es la remediación.

El plomo que adversamente afecta las células de los glóbulos rojos, el sistema nervioso y los riñones de quienes están expuestos a este metal (Gupta, 2001), está siendo objeto de estudio de diversos grupos científicos, a fin de reducir su concentración en las aguas residuales industriales que son descargadas cerca de las áreas densamente pobladas.

La concentración de Pb(II) en las aguas residuales es de alrededor de 200-500 mg/L, este valor es muy alto en relación a los estándares de calidad del agua de cualquier país. La concentración de Pb(II) en aguas residuales debería ser reducida a valores de 0.1–0.05mg/L (Ucunet *al.*, 2003; NMX-AA-057, 1981).

## **1.2 Descripción del elemento Plomo**

El plomo es un elemento químico que no proviene en ningún proceso metabólico esencial en las reacciones bioquímicas de los seres vivos. Es flexible, inelástico, resistente al ataque de ácidos sulfúrico y clorhídrico. Es un elemento anfótero ya

que forma sales de plomo de los ácidos así como sales metálicas del ácido plúmbico.

Los compuestos de plomo son tóxicos y han producido envenenamiento de trabajadores por uso inadecuado y por exposición excesiva. El mayor peligro proviene de la inhalación de vapor o polvo.

El Plomo es un metal que se oxida. Se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, siendo sulfuro de plomo o galena su forma más frecuente de presentación.

Es un metal resistente a la acción del ácido sulfúrico, pero se disuelve con facilidad en el ácido nítrico y en los ácidos orgánicos. El plomo es un contaminante ambiental importante que, por diversos mecanismos, llega a producir el agua, el aire y la cadena alimenticia, hasta llegar al hombre. Los 4 millones de toneladas de plomo que anualmente se manejan en el mundo lo hacen muy peligroso, ya que este metal se recicla íntegramente y no sufre proceso alguno de biodegradación. (*José Fernández, 2001*)

### **1.2.1 Principales Parámetros Físicos**

Densidad: La densidad del plomo es de  $11.85 \text{ g/cm}^3$ , este valor es el más alto dentro de la familia IV A, lo cual lo define como un metal pesado, tóxico y acumulativo en el medio ambiente.

- Número Atómico: 82
- Símbolo: Pb
- Peso atómico: 207.21
- Solubilidad: Poco soluble en agua
- Punto de fusión:  $326.9 \text{ }^\circ\text{C}$
- Punto de ebullición:  $1613 \text{ }^\circ\text{C}$
- Estados de oxidación: +2 y +4.

### **1.2.2 Principales Parámetros Químicos.**

El agua químicamente pura casi no lo ataca, pero como está siempre contiene anhídrido carbónico y oxígeno libre, hay siempre un ataque cuando se halla en contacto, este proceso es continuo.

En cambio con el agua ordinaria o destilada no ocurre esta reacción ya que como esta contiene sulfatos libres, estos reaccionan con el plomo, formando sulfato de plomo, el que es insoluble y evita el ataque químico posterior del plomo, pero cuando las aguas son escasas o pobres de sulfatos y ricas en dióxido de carbono, es factible que se puedan producir reacciones químicas.

### **1.2.3 Toxicidad del Plomo**

El plomo se absorbe mediante inhalación o ingestión, causando interferencia con el sistema enzimático intracelular. Las crisis agudas, tal como traumas, enfermedad grave, transgresiones dietéticas y los trastornos emocionales pueden precipitar los síntomas de intoxicación de plomo en las personas cuyo metabolismo del plomo este en equilibrio inestable. (*Plunkett, 1978*).

El consumo de aguas contaminadas con plomo por parte del ser humano, provoca si bioacumulación en el organismo, lo cual provoca severos daños a su salud. Por tal motivo las aguas de consumo son consideradas, como una de las fuentes más importantes de acceso del plomo al cuerpo humano, ya que se hace uso del agua para actividades como la agricultura y la alimentación. (*Martin-Lara, 2006*).

Una ingesta prolongada de plomo por el cuerpo humano, produce efectos agudos o crónicos dependiendo de la concentración, pero en general, el plomo es considerado como veneno metabólico y un inhibidor de enzimas. Los síntomas que anteceden a una grave intoxicación por plomo, se han descrito como: cólicos, nauseas, trastornos renales, delirio, hipertensión arterial, alteración nerviosa y cáncer.

La dosis letal de plomo absorbida es de unos 0.5 gramos. El riesgo de intoxicación crónica se considera a partir de 0.5 mgrs/ día. La concentración máxima permisible en el aire, en los puestos de trabajo es de 0.15 (*Toxicología- Sustancias*)

Ante esta problemática, en la actualidad se han desarrollado legislaciones bastante amplias y exigentes que limitan la cantidad de plomo y sus compuestos que puede ser descargada en afluentes provenientes de industrias que utilizan a este metal y sus compuestos como materia prima.

El plomo tiene gran afinidad por grupos imidazol, sulfhídrico, amino, carboxilo y fosfato, y como consecuencia de ello presenta una fuerte unión a las membranas biológicas, proteínas y numerosas vías metabólicas como la fosforilación oxidativa y la síntesis de la hemoglobina. (*Toxicología- Sustancias*).

### **1.3 Tecnologías Tradicionales para el Tratamiento de Efluentes que Contienen Metales Pesados.**

Tradicionalmente, la práctica más utilizada para evitar riesgos ambientales relacionados con la toxicidad de los metales pesados, ha sido la contención de los efluentes contaminados en estanques. Sin embargo, esta práctica tiene serios efectos negativos en el ambiente cuando suceden derrames que devastan grandes extensiones de tierra (*Volesky, 2004, Ibrahim et al. 2012*).

La precipitación de metales pesados es el proceso que procede en forma natural o inducida en los estanques de contención de los efluentes contaminados, pero normalmente en este proceso no se alcanzan los estándares ambientales actuales de contenido mínimo de metales en aguas residuales, además de que se generan grandes cantidades de lodos con elevadas concentraciones de metales pesados provocando serios problemas de riesgo ambiental en los rellenos sanitarios donde tienen su disposición final.

En la actualidad existen otras tecnologías más competitivas en la remoción de metales pesados, las dos más importantes son la ósmosis inversa y el intercambio iónico.

La ósmosis inversa es un proceso con un adecuado desempeño en muchas aplicaciones, pero es comercialmente más cara que los sistemas de intercambio iónico porque en este proceso se usan membranas específicas y altas presiones.

Los sistemas de intercambio iónico son apropiados para remover metales pesados de soluciones de baja concentración. Si consideramos que las resinas sintéticas utilizadas en estos sistemas son derivadas de los hidrocarburos, materia prima susceptible a las fluctuaciones del precio del petróleo que siempre tiene una tendencia a la alza, esto ocasiona que su costo sea relativamente elevado y su uso a gran escala limitado.

Otras tecnologías convencionales, que se ha desarrollado a nivel laboratorio son los tratamientos electroquímicos y de microfiltración (*Voleskyop. cit., 2004*).

Polprasert *et al.* (2005) llevaron a cabo la remoción de plomo de aguas residuales industriales, utilizando un sistema de tratamiento electroquímico. Con este proceso se logró reducir la concentración de plomo de muestras que contenían entre 35 – 100 mg/L a menos de 1 mg/L. Las condiciones de operación del proceso electroquímico fueron de 20 minutos de operación, 5 a 10 de Amperes y un área específica del electrodo de  $46.5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Los lodos residuales formados se analizaron por microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X, encontrándose que éstos contenían principalmente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{PbClOH}$  y fueron depositados adecuadamente en rellenos sanitarios.

Meunier *et al.* (2006a, 2006b) hicieron la comparación cuantitativa entre los procesos de electrocoagulación y precipitación química, utilizados en la remoción de metales pesados tales como cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo y zinc. Las

soluciones utilizadas en este estudio tenían una concentración igual a 100mg/L, lográndose remover alrededor del 99% en los casos del plomo, cromo, cobre y zinc con ambos procesos, mientras que para el cadmio el proceso electroquímico fue más efectivo, para el níquel la precipitación química resultó la más adecuada.

En el caso particular del plomo con muestras de concentración de 250 – 2000 mg/L y utilizando el proceso de electrocoagulación, se logró remover el 99.5% alcanzando en todos los casos reducir la concentración hasta 1.44 mg/L.

Jirarojet *al.* (2006) estudiaron la degradación del complejo Pb-EDTA por medio de la adición de peróxido de hidrógeno y la aplicación de luz ultravioleta. En este proceso descubrieron que al mismo tiempo que el complejo Pb-EDTA se desintegra, se genera un precipitado de plomo a valores de pH por arriba de 6. Si durante este proceso de remoción de metales pesados se agrega una solución diluida de nitratos, la degradación del complejo y la precipitación del plomo se inhiben.

Los experimentos también los llevaron a cabo acomplejando con EDTA además del plomo, el cadmio y el zinc, y concluyen que el proceso de remoción depende principalmente de la naturaleza del metal ya que para los complejos de Cd-EDTA y Zn-EDTA los resultados muestran que éstos, se descomponen rápidamente pero el proceso de desintegración no está acompañado de la precipitación como en el caso del plomo.

Escobar *et al.* (2006) mencionan que el proceso de electrocoagulación para remover metales pesados, como el cobre, el plomo y el cadmio de aguas residuales utilizando un reactor electroquímico a escala industrial, es un proceso viable. Esto después de llevar a cabo experimentos de remoción de estos metales en un proceso electroquímico, donde se usó un electrodo construido con lámina de acero y soluciones de cobre (12mg/L), de plomo (4mg/L) y de cadmio (4mg/L). La remoción máxima de estos metales fue de 80% bajo las siguientes condiciones;

un pH igual a 7, una velocidad de flujo de  $6.3 \text{ cm}^3/\text{min}$  y una densidad de corriente de 31 y  $54 \text{ A/m}^2$ .

Fatin-Rouge *et al.* (2006) reportan la remoción de metales pesados de aguas duras provenientes de un proceso galvánico por medio de un proceso de microfiltración, donde se utiliza una membrana polimérica y alginato de calcio como material ligante con los metales divalentes. El alginato mostró una afinidad por los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  pero no por el  $\text{Ni}^{2+}$ , y su capacidad óptima para remover estos metales se alcanzó satisfactoria y fácilmente cuando la concentración de alginato en el agua contaminada fue de  $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

Aunque las tecnologías tradicionales como la precipitación, filtración, ósmosis inversa, óxido – reducción y separaciones con membranas son adecuadas para remover la mayoría de los metales pesados en concentraciones elevadas en las aguas residuales, éstas muchas veces son inapropiadas para reducir la concentración y alcanzar estándares regulatorios aceptables (*Xuet al., 2002*), y en ocasiones no son prácticamente aplicadas a gran escala en las industrias (*Ghoreishi y Haghghi, 2003*). En la siguiente tabla se muestran las características de cada una de las tecnologías que se utilizan para remover metales pesados de efluentes de aguas residuales (*Romero-González et al., 2009*).



Tabla 1.1 Características de las metodologías utilizadas en la remoción de metales pesados

Tecnología	Selectividad	Flujo	Concentración	Rango de pH	Costo de capital	Producción de material de desecho	Consumo de energía por m <sup>3</sup> de efluente (kWh)
Neutralización-Precipitación	Baja	Alto	Baja	Estrecho	Alto	Muy alta	2.1 – 3.7
Intercambio iónico	Alta	Bajo	Baja	Estrecho	Bajo	Baja	0.3
Adsorción con carbón activado	Baja	Bajo	Baja	Estrecho	Bajo	Baja	0.3
Separación por membranas	Baja	Bajo	Baja	Amplio	Alto	Baja	201 -2.6
Electroseparación	Alta	Alto	Alta	Estrecho	Muy alto	Baja	2 – 10
Sorción de metales con microbios	Alta	Bajo	Baja	Estrecho	Bajo	Baja	0.3
Biosorción	Alta	Bajo	Baja	Amplio	Muy bajo	Baja	0.3

En muchos procesos de la industria automotriz, aeronáutica, del acero y de la galvanoplastia, se generan grandes cantidades de aguas residuales contaminadas con diferentes concentraciones de plomo. La concentración de plomo en estas aguas es generalmente muy baja para ser tratada por métodos de uso general. La precipitación química conlleva a la formación de lodos tóxicos, las técnicas de extracción con solventes no son recomendables para efluentes que contienen metales en concentraciones inferiores a 1 g/L, y los procesos de intercambio iónico son muy caros debido a los altos costos de las resinas sintéticas utilizadas (*Selatniaet al., 2004*).

La necesidad de proveer a la industria de métodos efectivos y de bajo costo para remover metales pesados de sus aguas residuales, ha dado por resultado el desarrollo de nuevas tecnologías de *separación* (*Veglio y Beolchini 1997; Can et al., 2006*).

Los procesos de adsorción también han sido utilizados para remover metales pesados en aguas contaminadas. *Jang-Soonet al. (2009)* utilizaron la escoria de un mineral para remover por medio de un proceso de adsorción metales pesados contenidos en soluciones acuosas, ellos encontraron que la eficiencia de este material fue de 94, 70, 63, 59, y 14%, para Pb, Cu, Zn, Cd, y As respectivamente. El tiempo de contacto fue de 24 h, la concentración de los metales de 1mM y soluciones con pH de 5.0.

## **1.4 Irradiación Gamma**

### **1.4.1 Diferencia entre radiación e irradiación**

La radiación puede definirse como una forma de manifestación de la energía que se transmite a través del espacio en forma de partículas u ondas electromagnéticas (como la luz, el calor, las microondas, los rayos X y los rayos gamma).

Cuando la radiación tiene la energía suficiente para provocar cambios en los átomos de la materia con que reacciona, se llama radiación ionizante. (Rangel Urrea, 2012).

La radiación gamma es de naturaleza similar a la luz visible o a las ondas de radio, la única diferencia es que tiene una longitud de onda muy corta, y por tanto, un nivel de energía más alto que la luz.

La irradiación es el proceso mediante el cual se expone deliberadamente de forma controlada un material a la acción de una fuente de radiación, como pueden ser los rayos gamma o un haz de electrones.

Por sus beneficios a importantes sectores de la población la irradiación gamma se ha consolidado como una de las aplicaciones pacíficas de la energía nuclear más importantes de nuestra época.

La irradiación gamma constituye un proceso eficiente para sanitizar, desbacterizar y esterilizar diversos productos como alimentos deshidratados, productos herbolarios, cosméticos, materiales y dispositivos desechables de uso médico y quirúrgico, envases diversos, medicamentos y productos veterinarios, entre otros artículos.

Los materiales se exponen a una dosis específica de radiación gamma provenientes de una fuente radiactiva de cobalto 60 de tal manera que la energía que reciba sea la suficiente para desbacterizarlo o esterilizarlo, sin que esto afecte su estado físico o sus características organolépticas. Se trata de un proceso en frío y sin reacciones químicas que puedan afectar al producto.

Ventajas de la técnica de irradiación gamma:

- No deja residuos en el material.
- No se requiere periodo de cuarentena.
- No se necesita sacar el producto de su empaque y así se previene la contaminación bacteriana posterior.
- No requiere empaques especiales.
- La irradiación es un método físico comparable con la pasteurización, enlatado o congelación.
- Su costo es competitivo.
- El proceso está avalado por diversos organismos, tales como: la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Administración de Alimentos y Drogas (FDA), la Organización de la Alimentación y de la Agricultura (FAO) y el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA).
- El proceso se practica en más de 50 países, incluyendo México.

La irradiación gamma tiene la propiedad de romper las cadenas de ADN de insectos y microorganismos, por lo que quedan eliminados o se inhibe su desarrollo.

### 1.4.2 Tipos de irradiadores

Existen diversos tipos de irradiadores, los hay muy pequeños con fines de investigación, hasta aquellos de procesar grandes cantidades de producto. Las diferencias radican en el nivel de actividad de la fuente radioactiva.

Los principios de diseño básico son: maximizar el aprovechamiento de la energía de radiación, proporcionar al material una dosis relativamente uniforme y lograr una operación segura y sencilla.

El Organismo Internacional de Energía Atómica los clasifica en función del almacenamiento de la fuente en:

- Autocontenidos: Categoría I (almacenamiento en seco) y categoría III (almacenamiento húmedo), los cuales se destinan a aplicaciones que requieren niveles de radiación bajo y una cantidad de procesamiento pequeña: irradiación de sangre y esterilización de insectos.
- Panorámicos: Categoría II (almacenamiento en seco) y categoría IV (almacenamiento húmedo), los cuales se destinan a plantas piloto o de escala comercial y pueden procesar mayores cantidades de materiales, dependiendo de su diseño.

Algunos ejemplos de irradiadores son:

- Irradiador gamma con cámara de irradiación: La fuente de irradiación en Cobalto-60 encapsulado en pequeños cilindros de acero inoxidable, que a su vez se introducen en una vaina o lápiz de acero inoxidable. En esta forma se asegura una fuente herméticamente sellada. La radiación (fotones) atraviesan el encapsulado para incidir en el material que se va a irradiar en la cámara, pudiendo penetrar más de 60 cm.

El Cobalto-60 emite radiación sin interrupción, para que una persona pueda estar en la cámara el Cobalto-60 debe estar en su blindaje o bien

descender a una piscina con agua para su almacenamiento, generalmente cuentan con blindajes de acero o concreto y con un sistema que no permite entrar a la cámara cuando la fuente está expuesta; el proceso puede ser por lotes o de manera continua y el material se coloca en contenedores o se distribuye alrededor de la fuente.

- Irradiador gamma en inmersión: Utiliza como fuente Cobalto-60, la diferencia es que la fuente permanece dentro de la piscina con agua y el material a ser irradiado se coloca en dispositivos herméticos que por medio de elevadores se sumergen hasta la fuente, no requiere de blindajes ni de dispositivos de seguridad pues el agua ejerce esta función.
- Irradiador de electrones: es un dispositivo capaz de acelerar las partículas a velocidades cercanas a la luz, este torrente es conocido como haz de electrones, al poseer masa los electrones no pueden penetrar profundamente el material a tratar, escasos 3.5 cm o bien 7 cm si se irradia por ambos lados, la ventaja radica en que pueden ser orientados al material a irradiar debido a su carga eléctrica a través de campos magnéticos. El blindaje usado es generalmente concreto, acero o plomo y con dispositivos de seguridad que impidan que una persona esté dentro de la cámara cuando el material está siendo expuesto, los hay de baja, media y alta energía.
- Irradiadores de Rayos-X: Consiste en aceleradores de electrones de alta energía a los cuales se les adiciona un dispositivo para generar rayos X, que son fotones y tienen propiedades a los rayos gamma emitidos por Cobalto-60. El haz de electrones se hace incidir en un material de alta densidad como Tungsteno, Acero o Tantalio, los electrones al desacelerarse repentinamente provocan la emisión de rayos X (fotones). La ventaja sobre el haz de electrones es su mejor penetración irradiando de ambos lados se

logran más de 60cm, la desventaja es el costo debido a la pérdida de energía.

- Irradiadores de rayos X con cámara de irradiación: Se basa en un acelerador de gran energía y de gran potencia, la transportación del material se realiza en contenedores que se exponen frente a las boquillas de dispersión de rayos X; cuenta con blindajes y enclavamientos de seguridad para no estar dentro de la cámara cuando el material este siendo expuesto.

### 1.4.3 Ventajas y desventajas de los sistemas de irradiación.

En la tabla 2.1 se muestran las ventajas y las desventajas de cada sistema de irradiación.

Tabla 2.1 Ventajas y desventajas de los sistemas de irradiación

FUENTE	VENTAJAS	DESVENTAJAS
GAMMA	Hasta el 95% de su energía está disponible Buena penetración Confiable Capacidad ajustable  Tecnología probada Buena uniformidad en la dosis  Fuentes de Cobalto-60	Alta energía e intensidad Emisión continua Requiere recarga Licenciamiento estrictamente controlado  La irradiación de alimentos es relativamente lenta Pocos proveedores  Se conoce erróneamente como nuclear no como radioactiva
HAZ DE ELECTRONES	Alta eficiencia e intensidad El haz solo se utiliza cuando se necesita, se interrumpe cuando se desea No genera desechos radioactivos	Penetración limitada Los parámetros de la máquina no son fáciles de utilizar Mantenimiento caro y complejo Rango limitado de operación Consume mucha energía
RAYOS X	Es un híbrido entre rayos gamma y haz de electrones Buena penetración Dirección de irradiación controlada Área de irradiación pequeña Sistema de transportadores sencillo Tiempos de irradiación menores	De mayor costo de fabricación que el haz de electrones Baja eficiencia de conversión Temperatura muy elevada en la placa de conversión

#### **1.4.4 Influencia de la irradiación gamma sobre materiales**

La irradiación es el proceso mediante el cual se expone deliberadamente en forma controlada un material a la acción de una fuente de radiación, como pueden ser los rayos gamma o un haz de electrones (*Walter Rangel Urrea, ININ*)

La radiación Gamma es energía en forma de ondas electromagnéticas, tal como lo es la luz, las microondas, las ondas de radio o los rayos X.

Estas formas de energía pueden ser controladas y usadas para cubrir importantes necesidades de los seres humanos, y son de hecho utilizadas cotidianamente en un amplio espectro de aplicaciones, tales como telecomunicaciones, hornos de microondas, diagnóstico y tratamiento de enfermedades (Rayos-X y Gammas), ó para el procesamiento de productos y sustancias que requieren un medioambiente libre de microorganismos (Rayos Gamma).

Los procesos de irradiación de la Comisión Nacional de Energía Atómica emplean la radiación Gamma, que es radiación ionizante. La cual provoca en el material la formación de partículas cargadas eléctricamente, llamadas "iones".

La ionización actúa interrumpiendo los procesos que conducen a la descomposición de las sustancias orgánicas.

El tratamiento con radiaciones ionizantes es un método físico utilizado para lograr la esterilización de materiales empleados en el cuidado de la salud, para la descontaminación de alimentos, de materias primas y productos industriales, además de sus aplicaciones en otros campos.

Se estima que hoy en día existen más de 200 irradiadores gamma en operación en 55 países, entre los cuales se incluye México.

Sus campos de aplicación son diversos: esterilización de organismos para control de población, como es el caso de la mosca del mediterráneo (moscamed), procesamiento de productos para el consumo humano (frescos y deshidratados), control bacteriológico o eliminación de agentes patógenos, esterilización de productos biomédicos como sangre y tejidos, y los de cuidado a la salud como:

recipientes, jeringas, guantes, ropa de quirófano y equipos diversos. Otro campo es el ordenamiento molecular (cross-linking) de polímeros con el fin de mejorar las características físicas y químicas de productos como el aislamiento de cables eléctricos.

## **1.5 Normatividad**

### **1.5.1 Niveles Permitidos de Plomo en el Agua.**

El problema de la contaminación por plomo de las aguas de consumo, ha sido el principal objetivo en la definición y el establecimiento de normas y leyes de carácter ambiental, tanto en México como en el resto del mundo. En las últimas décadas, la legislación existente en materia de aguas y de control de vertidos de plomo y sus compuestos al medio acuático se ha incrementado, lo cual la ha convertido en una legislación muy amplia y variada, por lo que se ha generado un marco legal que en ocasiones resulta muy complejo y difícil de interpretar.

Hoy en día se está tratando de unificar criterios y de homogeneizar este marco de referencias para conseguir un mayor campo de aplicación y un mayor control de las medidas previstas, con el objeto de que se facilite su cumplimiento y que, paulatinamente, se puedan aplicar castigos más severos que conduzcan a un beneficio social y a un mejor ambiente. (*Das y col., 2000*); (*solicio y col., 2000*) (*Demirbas y col., 2004*) y (*Park y col., 2004*).

### **1.5.2 Normatividad en México.**

#### **1.5.2.1 Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.**

Límites máximos permisibles de plomo en las descargas de aguas residuales y en aguas y bienes nacionales”. Mostrados en la tabla 1.2, establece un límite máximo permisible para el uso público urbano de 0.2 mg de plomo /L.



Tabla 1.2 Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
PARÁMETROS (*)  (miligramos por litro)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO		HUMEDALES NATURALES (B)	
	Uso de riego agrícola		Uso público urbano		Protección de vida acuática		Uso de riego agrícola		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		Estuarios (B)		Uso de riego agrícola (A)			
	(A)	(B)	(B)	(B)	(C)	(C)	(B)	(B)	(C)	(C)	(A)	(A)	(B)	(B)	(B)	(B)	(A)	(A)		
	P.M	P.D.	P.M	P.D.	P.M	P.D.	P.M	P.D.	P.M	P.D.	P.M	P.D.	P.M	P.D.	P.M	P.D.	P.M	P.D.	P.M	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1	3	1	2	1	2	2	3	1	2	1	2	2	3	1	2	2	3	1	2
Cobre	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6	4	6
Cromo	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.5	1	1	1.5	0.5	1	0.5	1	0.5	1
Mercurio	0.01	0.02	0.01	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0	0.02	0.05	0	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	2	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

(\*) Medidos de manera total P.D. = Promedio Diario P.M. = Promedio mensual  
 N.A. = No es aplicable (A), (B), (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

### 1.5.2.2 Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996.

Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Mostrados en la tabla 1.3 Establece para el caso de plomo total un límite máximo de 2.0 mg de plomo/L instantáneo.

Tabla 1.3 Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES			
PARÁMETROS (mg/L, excepto cuando se especifique otra)	Promedio Mensual	Promedio Diario	Instantáneo
Grasa y aceites	50	75	100
Sólidos Sedimentables (ml/L)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

### 1.5.2.3 Norma Oficial Mexicana NOM-002-CNA-1995.

Toma domiciliaría para abastecimiento de agua potable-especificaciones y métodos de prueba”. Establece un límite de 0.05 mg de plomo/L.

### 1.5.2.4 Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002.

Protección al ambiente. “Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final”. Establece una valor de 300 a 840 mg/Kg en base seca.

Tabla 1.4 Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final

CONTAMINANTE (determinados en forma total)	EXCELENTES mg/kg en base seca	BUENOS mg/kg en base seca
Arsénico	41	75
Cadmio	39	85
Cromo	1200	3000
Cobre	150	4300
Plomo	300	840
Mercurio	17	57
Níquel	420	420
Zinc	2800	7500

### 1.5.3 Normatividad en el Extranjero.

La directiva 76/464/CEE del Consejo Europeo, celebrada el 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas entre ellas el plomo, vertidas en el medio acuático de la comunidad.

Establece las bases para el vertido de plomo, cadmio, cromo y sus compuestos al medio acuático y se ha convertido en la referencia para todo el desarrollo normativo posterior, desde el nivel europeo al internacional.

En ella se clasificaban en dos listas las sustancias peligrosas en función de una serie de criterios como la toxicidad, la persistencia, etc.

La lista 1 comprende determinadas sustancias individuales escogidas principalmente por su toxicidad, persistencia y bioacumulación, con excepción de las sustancias biológicamente inofensivas o que se transformaban rápidamente en sustancias biológicamente inofensivas.

La lista 2 comprende las sustancias enumeradas en la lista 1 para las que no se han determinado los valores límites previstos en el artículo 6 de esta Directiva y determinadas sustancias que tienen efectos perjudiciales sobre el medio acuático, entre ellas el plomo que no obstante pudieran limitarse a determinada zona según las características de las aguas receptoras y su localización.

- La directiva 80/68/CEE del Consejo Europeo, celebrada el 17 de Diciembre de 1995, relativa a la protección de aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas.
- La directiva 98/83/CE del Consejo Europeo, efectuada el 3 de Noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
- La directiva 2000/60/CE Del Parlamento Europeo y del Consejo Europeo, llevada a cabo el 23 de Octubre del 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de política de aguas.

Todas estas directivas tuvieron como objetivo fijar las bases para establecer conjuntamente un valor límite de concentración de plomo que puede ser descargado al agua, este valor límite a su vez, fue aceptado por todos los países que conforman la Unión Europea.

En este sentido, y tras llegar a un acuerdo, la directiva 98/83 de la Unión Europea y la Organización Mundial de la Salud fijaron, para el periodo de 2003 a 2013, un valor límite máximo de 25  $\mu\text{g/L}$  para la descarga de plomo al agua de consumo. Cabe señalar, que este valor se irá reduciendo hasta llegar a un valor de 10  $\mu\text{g/L}$  después del 2013.

CAPÍTULO 2  
ADSORCIÓN Y  
MATERIALES ADSORBENTES

---

## 2.1 Definición

Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie; la sustancia que se adsorbe es definida como adsorbato y el material sobre el cual se adsorbe es el adsorbente o sustrato. Existe un proceso inverso a la adsorción y se define como desorción (*Atkins, 1991*).

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. La adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie interfacial. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido.

En la siguiente figura se muestran los diferentes tipos de sorción, como la adsorción, absorción e intercambio iónico.

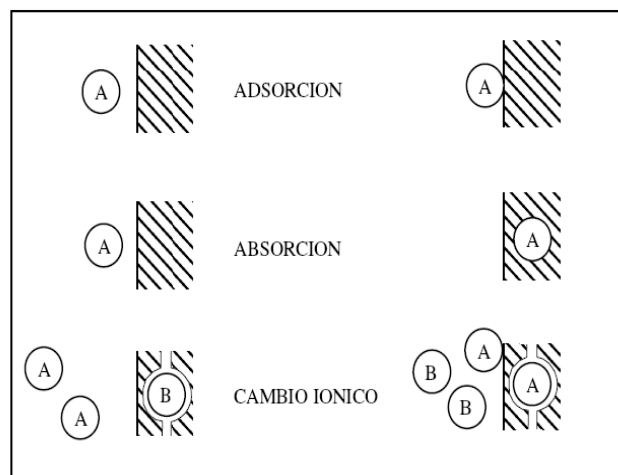


Figura 2.1 Procesos de sorción.

La absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase penetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda.

## 2.2 Propiedades físicas de los adsorbentes

Se han desarrollado muchos adsorbentes para una amplia gama de separaciones. Por lo común los adsorbentes tienen forma de pelotitas, pequeñas cuentas o gránulos cuyo tamaño va cerca de 0.1 mm a 12 mm, y las partículas más grandes se usan en lechos empacados. Una partícula de adsorbente tiene una estructura muy porosa, con numerosos poros muy finos, cuyo volumen alcanza hasta el 50 % de volumen total de partícula. (Geankoplis, 2009)

Existen varios adsorbentes comerciales. Todos se caracterizan por grandes áreas superficiales de los poros, que van desde 100 hasta más de 2 000 m<sup>2</sup>/ g; algunos de los principales son:

- Carbón activado. Éste es un material microcristalino que proviene de la descomposición térmica de madera, cortezas vegetales, carbón, etc., y tienen áreas superficiales de 300 a 1 200 m<sup>2</sup>/ g con un promedio de diámetro de poro de 10 a 60 Å.
- Gel de Sílice. Este adsorbente se fabrica tratando con ácido una solución de silicato de sodio y luego secándola. Tiene un área superficial de 600 a 800 m<sup>2</sup>/ g y un promedio de diámetro de poro de 20 a 50 Å. Se utiliza principalmente para deshidratar gases líquidos y para fraccionar hidrocarburos.
- Alúmina activada. Para preparar este material se activa el óxido de aluminio hidratado calentándolo para extraer el agua. Se usa ante todo para secar gases y líquidos. Las áreas superficiales fluctúan entre 200 y 500 m<sup>2</sup>/ g y un promedio de diámetro de poro de 20 a 140 Å.
- Zeolitas tipo tamiz molecular. Estas zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que forman una red cristalina abierta que tiene poros de uniformidad precisa. Por lo tanto, el tamaño uniforme del poro es diferente al de otros tipos de adsorbentes que tienen una gama de tamaños de poros. Las diversas zeolitas

tienen tamaños de poro que van cerca de 3 a 10Å. Las zeolitas se usan para secado, separación de hidrocarburos y de mezcla y muchas otras aplicaciones.

- Polímero o resinas sintéticas. Se fabrica polimerizando dos tipos de principales de monómeros. Los que se generan a partir de compuestos aromáticos y los que provienen de ésteres acrílicos.

### 2.3 Tipos de Adsorción

Se pueden distinguir tres tipos de adsorción según el tipo de interacción soluto – adsorbente.

- **Física.** La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van del Waals se llama generalmente adsorción física, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interface. Esta adsorción predomina a bajas temperaturas y produce una adsorción en multicapas. (*Castellán, 1987*).
- **Iónica.** Tipo eléctrico, caracterizado por el intercambio iónico, nombrada a menudo adsorción por intercambio, es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie.
- **Química.** Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. (*Castellán, 1987*)

La adsorción se desarrolla en tres etapas: difusión hasta la superficie del adsorbente, difusión hasta el interior de los poros y adsorción sobre la superficie libre de los poros. Las etapas de transferencia de materia son las limitantes en el proceso, ya que la adsorción es prácticamente instantánea.



Es fundamental evaluar parámetros como: la superficie externa y la porosidad del sólido, el tamaño de partícula, y el tamaño y estructura de los poros.

Los impedimentos estéricos no solo afectan a la cinética del proceso, sino que también pueden influir en el resultado final del equilibrio. Es fundamental que los poros del adsorbente tengan un tamaño adecuado para que las moléculas de adsorbato puedan pasar sin dificultad. Para alcanzar una alta capacidad de equilibrio también es fundamental que exista una fuerte afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

La capacidad de adsorción no está sólo relacionada con el sólido en sí mismo, sino también con los solutos que han de adsorberse y las condiciones del medio de adsorción, pudiendo agruparse las variables del proceso en:

- Propiedades del sólido.
- La superficie específica: resulta uno de los factores más importantes debido a que la adsorción es un fenómeno superficial.
- La distribución de tamaño de poros: afecta a la adsorción porque determina accesibilidad del adsorbato a la superficie interna del adsorbente.
- El tamaño de partícula: influye en la cinética del proceso de adsorción.
- Naturaleza del adsorbato.
- La solubilidad en el disolvente: de ella depende la afinidad del adsorbente por la fase fluida, que se opone al proceso de adsorción.
- La concentración en la fase fluida: determina el gradiente de concentración con la fase sólida, que actúa como fuerza impulsora del proceso.
- La estructura, grupos funcionales y naturaleza iónica: marca el tipo e intensidad de las interacciones que se establecen entre el adsorbato y el adsorbente.

## **2.4 Adsorción del plomo**

La adsorción es el proceso mediante el cual ciertos sólidos porosos retienen una gran cantidad de moléculas en su superficie. Si los sólidos porosos provienen de seres vivos como los vegetales, se llama bioadsorción.

La aplicación más importante de la adsorción está en los procesos de separación. En el tratamiento de aguas residuales, la bioadsorción se utiliza como una tecnología fina para remover metales presentes en bajas concentraciones (<25 mg/L) en las etapas finales de un proceso global, justamente donde otras operaciones dejan de ser eficientes.

La norma oficial mexicana (NOM-002-SEMARNAT- 1996) establece que el límite máximo permisible de plomo en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado es de 1.0 mg/L promedio mensual.

La bioadsorción es el proceso capaz de remover el plomo de soluciones diluidas para garantizar un efluente con concentraciones de plomo menores a 1.0 mg/L.

#### **2.4.1 Caracterización del adsorbente**

Uno de los parámetros de operación más importante en los procesos de adsorción es el tipo adsorbente empleado. Existen numerosos sólidos disponibles y la selección vendrá determinada por sus propiedades. En general, es deseable que el material presente elevada superficie específica, gran volumen de poros accesibles para el adsorbato, alta estabilidad hidrotérmica y mecánica, y que sea fácilmente regenerable y de un bajo costo (*Vieira, 2009*).

El adsorbente se irradió a tres dosis de radiación gamma, con la finalidad de determinar su capacidad de adsorción de este mineral.

*Morfología:* Para la preparación de la muestra se utilizó el procedimiento que se aplica a materiales que no son conductores, que consiste en fijar la muestra en una cinta adhesiva de carbón y recubrirla con una fina capa de oro (99% de pureza) de 20 nm (nanómetros) de espesor para hacerla conductora y después introducirla a la cámara de vacío del microscopio. De esta manera se pueden obtener imágenes nítidas y libres de estática.

La morfología del adsorbente se estudió por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y su Análisis Elemental (EDS). Empleando un microscopio electrónico Jeol JSM-5900 LV de la Facultad de Química. También se implementó el Microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL-30 EDAX que cuenta con una microsonda EDX, la cual permite obtener simultáneamente un microanálisis elemental (EDS) semicuantitativo puntual.

## **2.5 ¿Qué es la absorción atómica?**

La absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico. Sus campos de aplicación son, por tanto, muy diversos.

Este método se puede aplicar para la determinación de ciertos metales tales como: antimonio, cadmio, calcio, cesio, cromo, cobalto, oro, plomo, níquel, entre otros.

Principios en los que se basa en gran medida es en la ley de Beer-Lambert técnica para evaluar la concentración de un analito.

La técnica analítica de absorción atómica consiste en llevar a un estado de excitación a las moléculas de una solución acuosa mediante la aplicación de energía en forma térmica, por medio de una llama de una combinación oxígeno acetileno o bien de óxido nítrico acetileno, la muestra a alta temperatura se irradia con una luz a la longitud de onda a la cual el elemento en interés absorbe energía, para la implementación de esta técnica se utilizó el espectrómetro de Absorción Atómica es Perkin-Elmer AA300 que se encuentra en la Facultad de Química.

Se emplea en el análisis de aguas, análisis de suelos, bioquímica, toxicología, medicina, industria farmacéutica, industria alimenticia y petroquímica etc.

## 2.6 Mecanismo

### 2.6.1 Ecuación de Pseudo primer-orden.

La ecuación de Pseudo-primer orden, es expresada generalmente de la siguiente forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  Son la capacidad de adsorción en el equilibrio y a cualquier tiempo  $t$ , respectivamente, en unidades (mg/g).  $k_1$  Es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, en unidades de ( $h^{-1}$ ). Integrando esta expresión entre las condiciones límite  $t=0, q_0=0$  y  $t=t, q_t=q_t$ , se obtiene:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Ecuación (2)}$$

Representando los valores de  $\ln(q_e - q_t)$  frente a  $t$ , a partir de la pendiente se puede obtener el valor de la constante de velocidad  $k_1$ .

### 2.6.2 Ecuación de Pseudo-segundo orden.

La cinética de Pseudo-segundo orden es una forma modificada de la ecuación de segundo orden que puede ser obtenida a partir de la misma expresión. (*Thermodynamical and analytical evidence of lead ions chemisorption onto Pimenta dioica, 2011*)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, en unidades de (g/mg-h).  $q_e$  y  $q_t$  son la capacidad de adsorción en el equilibrio y a cualquier tiempo  $t$ , respectivamente, en unidades de (mg/g). Integrando esta ecuación entre las condiciones límite  $t=0, q_t=0$  y  $t=t, q_t=q_t$  y reagrupando términos se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde  $h = k_2 q_e^2$  es la velocidad de adsorción inicial, en unidades de (mg/g-h), Representando  $\frac{t}{q_t}$  frente a t, se puede obtener a partir de la pendiente y de la ordenada al origen, los valores de  $q_e$  y  $k_2$ , respectivamente. El valor de la cantidad  $q_t$  se obtiene mediante el siguiente balance de materia:

$$q_t = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde  $C_i$  y  $C_f$  son las concentraciones iniciales y final de plomo en disolución, respectivamente, (mg/L), V es el volumen de disolución utilizado en unidades de (L), m es el peso de adsorbente empleado en unidades de (g).

El porcentaje de adsorción o remoción se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_f} \times 100 \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde  $C_i$  y  $C_f$  son las concentraciones inicial y final de plomo en disolución, respectivamente, (mg/L).

## 2.7 Parámetros Termodinámicos

La variación en la energía libre de Gibbs, el cambio de Entalpía y el cambio de Entropía determinan características propias del fenómeno, tales como: si se trata de un proceso espontaneo o no, Endotérmico, Exotérmico, reversible o irreversible.

La ecuación de Van'tHoff, relaciona la variación de la temperatura T con la variación en la constante de equilibrio  $K_e$ , expresado por la diferencia de entalpia.

$$\frac{d \ln K_e}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{Ecuación (7)}$$

Asumiendo que el calor de reacción no varía con la temperatura, se puede expresar como:

$$\ln\left(\frac{K_{e2}}{K_{e1}}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \text{Ecuación (8)}$$

La relación entre la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio, esta expresada como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ecuación (9)}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_e \quad \text{Ecuación (10)}$$

Donde  $K_e$  se define como:

$$K_e = \frac{C_A}{C_S} \quad \text{Ecuación (11)}$$

Sustituyendo la (ecuación 7 y 8) en la (ecuación 11), se obtiene:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_S}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Ecuación (12)}$$

Al representar valores del logaritmo natural de la constante de equilibrio contra el inverso de la temperatura, se obtiene una línea recta cuya pendiente es igual a la variación de la entalpía dividida entre la constante de los gases y la ordenada al origen es igual a la variación de la Entropía dividida entre la constante de los gases.

## **2.8 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señales que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Esta técnica permite realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución que en el caso del equipo disponible en el CIQS es de 3nm con electrones secundarios, y de 5 nm con electrones retrodispersos.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de dispersión de energía EDS (Energy Dispersive Spectrometer), el cual permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar un análisis de composición elemental de puntos o áreas específicas en la muestra o imágenes de distribución de elementos en la muestra, conocida como “mapeos”.

### **2.8.1 Principales Aplicaciones**

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra. Entre las áreas de aplicación de esta técnica, se pueden mencionar:

- Geología
- Odontología
- Biomedicina
- Botánica
- Ciencia de materiales Paleontología y Arqueología
- Metalurgia Industria automotriz
- Petroquímica

### 2.8.2 Diferencia entre Microscopio Óptico vs MEB

Para detalles más pequeños el microscopio óptico no es suficiente, por lo que se usa el microscopio electrónico (ME). El desarrollo del ME se basó en el trabajo teórico de Louis de Broglie quien mostró que los electrones acelerados se comportan como una onda. El primer ME desarrollado que utilizó un haz de electrones fue el TEM (microscopía electrónica de transmisión, por sus siglas en inglés) en 1931 por Max Knoll y Ernest Ruska. Hasta 1938 se desarrolló el primer MEB construido por Manfred von Ardenne.

#### MICROSCOPIO ÓPTICO VS MEB

PROPIEDAD	MO	MEB
Resolución	300nm	Hasta 1.0nm
Intervalos de amplificación	2-2000X	20X-5x105X
Observación de	Superficies o muestras transparentes	Solamente superficies de muestras másicas
Medio ambiente de la muestra	Ambiente	Vacío de $10^{-6}$ y $7.5 \times 10^{-3}$ Torr
Daño a la muestra	No hay	Pequeño
Preparación de la muestra	Fácil	Fácil
Análisis químico	No a menos que se acople Raman	Si, rayos X característico EDS, WDS, electrón Auger.

### 2.9 Interacción del Haz de Electrones con la Materia

El haz de electrones que interacciona con la materia es generado por la aplicación de un potencial (5-30KV) a un filamento que puede ser de tungsteno, hexaboruro de lantano, etc., después los electrones son acelerados por un ánodo y enfocados por lentes electromagnéticas a la muestra. Las lentes electromagnéticas análogas a las lentes ópticas tienen también distintos tipos de aberraciones además de astigmatismo la cual debe corregirse para obtener imágenes claras.



La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra el haz de electrones, este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

Las señales que se generan son:

Electrones secundarios: Es la señal que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Se considera un electrón secundario a aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV

Electrón retro disperso: La intensidad de las señales de retro dispersados, depende del número atómico del material, debido a esto en las imágenes producidas por esta señal se pueden identificar aquellos materiales de elevado peso atómico, los cuales presentan una mayor claridad y brillo. Estos electrones emergen de la muestra con una energía mayor a 50eV.

Rayos X característicos: Son el resultado de la transición de los electrones excitados por el haz primario; al regresar a su estado base o de mínima energía; cada uno de los elementos emite rayos X característicos.

## **2.10 Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)**

Esta técnica separa los rayos X característicos producidos por la interacción haz-muestra, de acuerdo a su energía, mediante el uso de un detector cristalino de estado sólido Si(Li). Al ser característicos, cada rayo X detectado corresponderá esencialmente a un elemento específico, permitiendo con esto hacer un análisis cualitativo de los elementos presentes en la muestra, también es posible hacer una cuantificación, aunque con la consideración de que ese análisis solo será representativo de una zona muy pequeña y específica del total de la muestra.

También es posible hacer un mapeo de la concentración de los elementos presentes en la superficie analizada, esto es, definir en qué zonas hay más concentración de uno u otro elemento.

### 2.10.1 Características del EDS

#### CARACTERÍSTICAS DEL EDS

Resolución	130Ev
Sensibilidad	1000ppm
Tiempo de adquisición	2min
Consumibles	Nitrógeno líquido
Corriente del haz	1000Pa

### 2.10.2 Requisitos y Limitaciones

La muestra no puede ser líquida ni gas debido principalmente al vacío (alrededor de  $10^{-4}$ Pa).

La muestra preferiblemente no debe tener humedad o disolventes, que puedan contaminar el equipo al degasificar por efecto del vacío.

Aunque es posible ver muestras húmedas utilizando la técnica de bajo vacío (30 a 200 Pa), la resolución se ve afectada, y es más difícil apreciar detalles muy pequeños del orden de 100 nanómetros o menos.

Para muestras no conductoras (como muestras orgánicas), es necesario hacer un recubrimiento con material conductor, usualmente oro o grafito, lo cual aumenta el tiempo de preparación de la muestra y presumiblemente el costo.

Límite de detección en análisis elemental es de 1000 ppm

Las dimensiones de las muestras no deben ser mayores a 10 X10 cm y de grosor pueden ser hasta de 10 cm. Sin embargo, hay que recordar que se analizan áreas micrométricas, inclusive de 1 micra de diámetro o menos, por lo que se tendrían que analizar diferentes zonas para tener un estimado del total de la muestra.

### 2.10.3 Tiempo estimado para realizar un análisis

Introducción de la muestra en el equipo	Recubrimiento de la muestra	Análisis elemental	Identificación de morfología*	Mapeo elemental	Medición de detalles
5 minutos	10 minutos	2 minutos	De 5 a 30 minutos	De 5 a 10 minutos	De 3 a 7 minutos

\*La identificación de morfología o de zonas de interés depende mucho de lo que se solicite puede ser muy rápida o llevarse bastante tiempo.

## 2.11 Difracción de Rayos –X (RDX)

La difracción (de los rayos X) es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada). ([www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05.html))

Las aplicaciones principales son:

- Identificación de compuestos sólidos
- Tamaño de cristales
- Cambio de fase
- Cristalinidad

Ventajas en el análisis

- Alta especificidad para sólidos cristalinos; puede distinguir isómeros y diferentes estructuras hidratadas
- Útil para cuantificar mezclas

### 2.11.1 Difracción de rayos X con el mineral.

La interacción de los r-X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

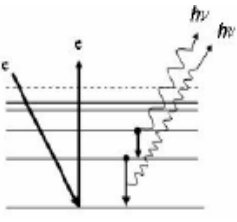
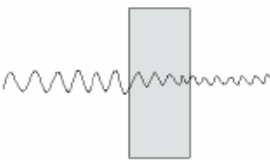
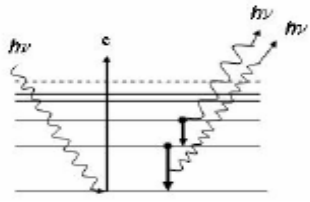
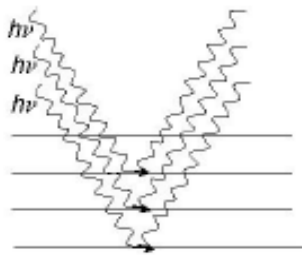
- a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma  $\lambda$  que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción). Otros fotones son dispersados con una pequeña pérdida de energía: constituyen la radiación Compton con  $\lambda$  ligeramente mayor que la radiación incidente.
- b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra. Además la energía de un fotón de r-x puede arrancar un electrón de las capas internas de un átomo en la muestra. Este átomo puede volver a su estado de mínima energía emitiendo un fotón de r-X con una  $\lambda$  característica de ese elemento: fluorescencia.

#### **2.11.1.1 Cristalinidad del mineral**

La estructura física de los sólidos es consecuencia de la disposición de los átomos, moléculas o iones en el espacio, así como de las fuerzas de interconexión de las partículas:

- Estado amorfo: Las partículas componentes del sólido se agrupan al azar.
- Estado cristalino: Los átomos (moléculas o iones) que componen el sólido se disponen según un orden regular. Las partículas se sitúan ocupando los nudos o puntos singulares de una red espacial geométrica.

### 2.11.2 Comparación detallada de los procesos con la Interacción de los R-X

<p>Espectroscopia de emisión de Rayos X (XES): El haz electrónico primario induce la salida de electrones de los niveles electrónicos internos, emitiendo radiación X secundaria en la medida que los electrones de nivel más externos caen en los niveles internos vacantes.</p>	
<p>Absorción de rayos X: La intensidad de la radiación X disminuye a medida que pasan a través de un material: las discontinuidades en las adsorciones aparecen cuando la radiación X posee suficiente energía para extraer electrones.</p>	
<p>Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XFS): La radiación primaria promueve la salida de electrones atómicos desde los niveles electrónicos internos: a medida que los electrones de los niveles más externos caen a los niveles internos vacantes se emite radiación X secundaria.</p>	
<p>Difracción de rayos X: Los rayos X sufren difracción en los diferentes planos de un cristal.</p>	

# CAPÍTULO 3

## OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

---

### **3.1 Objetivos**

#### **3.1.1 Objetivo General**

Evaluar el efecto de la radiación gamma en la adsorción de  $Pb^{2+}$  sobre un mineral natural

#### **3.1.2 Objetivos específicos**

- I. Analizar la influencia de la radiación gamma sobre la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción.
- II. Analizar la influencia de la temperatura en el proceso de adsorción de Plomo (II) en un mineral irradiado con rayos gamma.
- III. Caracterizar el mineral irradiado y sin irradiar con Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

### **3.2 Justificación**

La contaminación del agua por metales pesados como el plomo, se atribuye a procesos industriales de metalurgia, galvanoplastia, aleaciones y chapeado de metales, así como al desecho de baterías y anticongelantes de uso doméstico y automotriz que micro y medianas empresas llevan a cabo con escasa regulación ambiental, por lo que la contaminación del agua de los ríos y los mantos freáticos que abastecen las zonas urbanas, se ha convertido en un problema ambiental y de salud humana muy grave.

Las técnicas tradicionales usadas para reducir la concentración de metales contaminantes tienen inconvenientes considerables a la hora de ser aplicadas a escala industrial, dado que involucran altos costos de operación, generan otros desechos tóxicos (lodos residuales) y en algunos casos es difícil alcanzar y mantener estrictos requerimientos regulatorios.

Por lo que es conveniente desarrollar nuevas tecnologías para la remoción de dichos contaminantes y es por lo que se plantean nuevos procesos de adsorción a diferencia de los métodos convencionales para el tratamiento del agua de metales

pesados incluyen la precipitación química, oxidación y de intercambio de iones. Algunos de estos métodos son ineficientes y costosos cuando la concentración de metales es baja.

En la actualidad los procesos de adsorción se han convertido en una opción muy atractiva ya que es una tecnología que puede ser usada en los procesos “limpios” de remediación ambiental, para recuperación de metales y descontaminación de aguas residuales contaminadas con iones de metales pesados, el uso de adsorbentes minerales como las zeolitas, evita problemas de contaminación posteriores porque se pueden regenerar, abatiendo el costo del proceso.

La radiación gamma puede mejorar tanto la estructura como la textura de la superficie de los materiales. La radiación gamma sobre los materiales zeolíticos incrementa la densificación de la fase cristalina y modifica sus propiedades texturales.

Con la información obtenida de experimentos se puede determinar el valor de las variables de operación que maximicen la cantidad de plomo removido y al mismo tiempo ser de utilidad para la realización de investigaciones futuras, enfocadas en el desarrollo de procesos a escala industrial para la remoción del plomo.

### **3.3 Hipótesis o pregunta de investigación**

¿El mineral irradiado con rayos gamma incrementará su capacidad de adsorción respecto del mineral sin irradiar?

### **3.4 Meta**

Proponer un material natural irradiado como adsorbente para remover plomo de aguas residuales industriales.



# CAPÍTULO 4

## METODOLOGÍA

---

## 4.1 Material y Métodos

### 4.1.1 Materiales, reactivos y equipos utilizados

#### Materiales:

- Frascos
- Papel filtro
- Mezclador
- Termómetro de mercurio
- Guantes y cubrebocas
- Matraz Erlenmeyer 1L
- Embudos
- Tubos de vidrio
- Espátula.

#### Reactivos:

- Agua destilada
- Nitrato de plomo  $Pb(NO_3)_2$
- Zeolita natural e irradiada

#### Equipos:

- Balanza analítica
- Espectrofotómetro de AA (VARIAN 240 FS)
- Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL-5900LV),
- Cuba con agitación y control de temperatura ((Lab-Line Incubator Shaker 3525).

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Preparación del adsorbente

Se utilizó un mineral zeolítico (clinoptilolita), adquirido de la empresa LUMOGRAL S.A. de C.V., el material se trituroó con un molino de martillos, se tamizó y se eligió la fracción más abundante que fue la de diámetro de partícula de 1mm. Este material en muestras de 250 g colocadas dentro de frascos de vidrio se sometió al proceso de irradiación con rayos gamma, durante 8h a dosis de 0, 10, 50 y 150kGy.

#### 4.2.1.1 Preparación de las soluciones de plomo

Las soluciones acuosas de plomo se obtuvieron disolviendo 0.15985 g de Nitrato de plomo en agua bidestilada con aforo a 1 L. Estas soluciones se analizaron por Absorción Atómica para determinar su concentración exacta (100 mg/L). El pH de la solución acuosa sobrenadante en la mezcla fue de 5, valor que se mantuvo constante y adecuado para todos los experimentos, ya que a este valor de pH la especie que predomina es el  $Pb^{2+}$  de acuerdo con el diagrama de distribución de especies para el plomo en agua.

#### 4.2.1.2 Cinética del proceso de adsorción

Las soluciones de plomo de concentración inicial de 100 ppm, se pusieron en contacto con el material adsorbente en una relación de 1g de adsorbente por cada 100 mL de solución, manteniendo constantes la temperatura y la velocidad de agitación en una cuba de agitación (Lab-Line Incubator Shaker 3525), a intervalos de tiempo establecidos, las mezclas heterogéneas se filtraron y se analizó por absorción atómica el filtrado. De esta manera se tuvieron los datos de concentración de la solución después del contacto con el adsorbente en función del tiempo. Este procedimiento se repitió para el mineral natural y para el mineral irradiado a 10, 50 y 150 kGy.

Con los resultados obtenidos se determinó el porcentaje de remoción en cada tiempo y para cada caso, mediante la ecuación:

$$\%R = 100 * \frac{(C_o - C_t)}{C_o}$$

Donde %R es porcentaje de remoción de plomo,  $C_o$  es la concentración inicial de la solución y  $C_t$  es la concentración del filtrado en función del tiempo.

Por medio de un balance de materia, se determinó la cantidad de Pb adsorbido ( $q$ ), a través de la ecuación:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{w}$$

donde  $q$  es la cantidad de Pb adsorbido (mg/g de adsorbente),  $C_0$  es la concentración inicial de la solución (mg/L) y  $C_t$  la concentración al tiempo  $t$ ,  $V$  es el volumen de la solución (L) y  $w$  la masa de adsorbente (g).

Todo este procedimiento se repitió para las temperaturas de 30 y 40°C, pero solo para el caso del material irradiado a 150kGy, dado que fue el adsorbente con la máxima capacidad de adsorción, dentro de los intervalos de las variables estudiadas.

#### **4.2.2 Caracterización morfológica y elemental (SEM y EDS).**

La caracterización del mineral por microscopía electrónica de barrido (SEM) y su análisis elemental (EDS) se llevó a cabo en muestras de mineral antes y después del contacto con los iones de plomo utilizando un microscopio JEOL JSM-5900 LV para obtener información sobre la composición y las características generales de las estructuras.

Para la preparación de la muestra se utilizó el procedimiento, que se aplica a materiales que no son conductores, que consiste en fijar la muestra en una cinta adhesiva de carbón y recubrirla con una fina capa de oro (99% de pureza) de 20 nm (nanómetros) de espesor para hacerla conductora y es introducido a la cámara de vacío del microscopio.

La microscopía electrónica de barrido proporciona imágenes de electrones secundarios de la superficie con la resolución en el rango de los micrómetros, mientras que ofrece espectroscopia de rayos X de dispersión de energía en el análisis químico in situ de la mayor. Las imágenes fueron observadas a 20 kV.

La composición química (microanálisis elemental EDS) semicuantitativa puntual se determinó por un analizador DX-4 acoplado a la SEM, antes y después del contacto con la solución acuosa de plomo.

### **4.2.3 Difracción de Rayos X**

Con la finalidad de clasificar al material adsorbente adquirido como clinoptilolita, una muestra del material se sometió al análisis de difracción de rayos x. Los análisis se realizaron en un difractómetro SIEMENS 500D. Después de moler finamente la muestra se colocó en un portamuestras metálico. El portamuestras gira en torno a su eje y con una velocidad angular determinada, el barrido se hace con un ángulo de inclinación en el intervalo de  $0 < 2\theta < 65^\circ$ , al mismo tiempo que el haz de rayos-x incide sobre la muestra y se difracta para ser registrado en el contador de radiaciones.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADO Y ANÁLISIS

---

### 5.1 Porcentaje de remoción de plomo en función del nivel de radiación

Para analizar la influencia del nivel de radiación sobre el porcentaje de remoción de plomo, el proceso tipo batch a una temperatura constante de 20°C se siguió midiendo la concentración de plomo en la solución filtrada en función del tiempo, de manera que el plomo que no aparece en la solución acuosa es el que se adsorbió en el mineral. En la tabla 5.1 se muestran los resultados de la concentración de plomo (mg/L o ppm) que no se adsorbió. El comportamiento de este proceso puede apreciarse en la figura 5.1, a las diferentes dosis de radiación a una temperatura de 20°C. Y en la tabla 5.2 puede apreciarse que el mayor porcentaje de remoción se alcanzó a 300 min en el sistema donde interactuaban la solución acuosa de 100 ppm de plomo y el mineral irradiado con 150kGy.

Tabla 5.1 Concentración de la solución filtrada en función del tiempo, a las diferentes dosis de radiación

t (min)	0kGy[ppm]	10kGy[ppm]	50kGy[ppm]	150kGy[ppm]
0	100	100	100	100
1	81.5	44.7	35.9	28.4
15	46.2	33	26.7	19.9
30	38.2	18.7	26	18.6
60	21.6	14.9	20.2	15.7
120	14.5	10.8	18.4	8.7
180	8.6	7.3	12.3	4.6
240	7.4	6.2	11.2	3.1
300	5.3	4.1	3.9	2.5

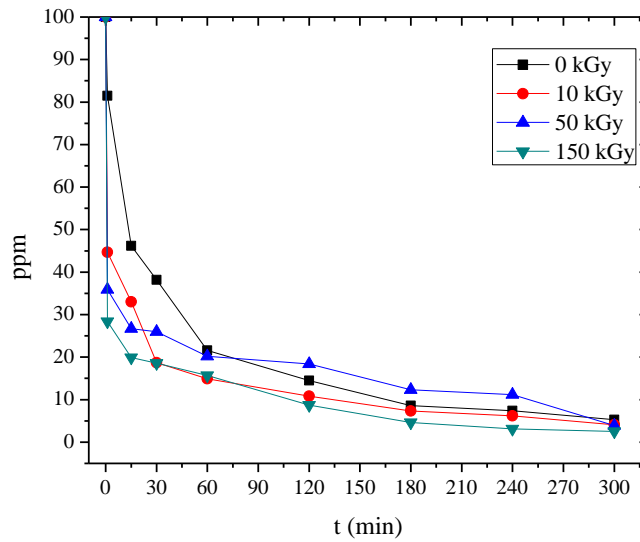


Figura 5.1 Comportamiento del proceso de adsorción en muestras irradiadas a diferentes dosis.

Tabla 5.2 Porcentaje de remoción de plomo en función del tiempo, a las diferentes dosis de radiación

t (min)	% de Remoción de Plomo			
	0kGy	10kGy	50kGy	150kGy
0	0	0	0	0
1	0.185	0.553	0.641	0.716
15	0.538	0.67	0.733	0.801
30	0.618	0.813	0.74	0.814
60	0.784	0.851	0.798	0.843
120	0.855	0.892	0.816	0.913
180	0.914	0.927	0.877	0.954
240	0.926	0.938	0.888	0.969
300	0.947	0.959	0.961	0.975



## 5.2 Capacidad de adsorción de plomo en función del nivel de radiación

El estudio cinético del proceso de adsorción requiere la determinación de la capacidad de adsorción del adsorbente, la cual se mide en miligramos de plomo adsorbido por gramo de mineral adsorbente.

Los resultados de la tabla 5.1 muestran que la mayor capacidad de adsorción se alcanzó con un adsorbente irradiado a 150kGy.

A partir de ahora todos los experimentos posteriores para determinar modelo cinético y parámetros termodinámicos se harán con el mineral irradiado a 150kGy.

Tabla 5.1 Capacidad de adsorción de plomo en función del tiempo, a las diferentes dosis de radiación

t (min)	Capacidad de remoción, q (mg/g)			
	0 kGy	10 kGy	50 kGy	150 kGy
0	0	0	0	0
1	1.85	5.53	6.41	7.16
15	5.38	6.7	7.33	8.01
30	6.18	8.13	7.4	8.14
60	7.84	8.51	7.98	8.43
120	8.55	8.92	8.16	9.13
180	9.14	9.27	8.77	9.54
240	9.26	9.38	8.88	9.69
300	9.47	9.59	9.61	9.75

## 5.3 Proceso de adsorción de plomo en función de la temperatura

Se realizó el proceso de adsorción descrito en el apartado 5.1.1, solo con el mineral irradiado a 150kGy pero a diferentes temperaturas. En la figura 5.2 se aprecia el comportamiento de la caída de la concentración de plomo en el filtrado en función del tiempo. Se puede ver que la velocidad de adsorción al principio

(antes de los 30 min) del proceso es más grande que al final. Este comportamiento es lógico ya que la fuerza impulsora de transferencia de masa disminuye al disminuir el gradiente de concentración de plomo en el seno del líquido y la superficie del mineral, el mineral se va saturando, es decir; los sitios activos del mineral que al principio eran abundantes van siendo ocupados por los iones de plomo que se adsorben, hasta que se alcanza el equilibrio, que en este caso se logra después de los 180 minutos de contacto independientemente de la temperatura.

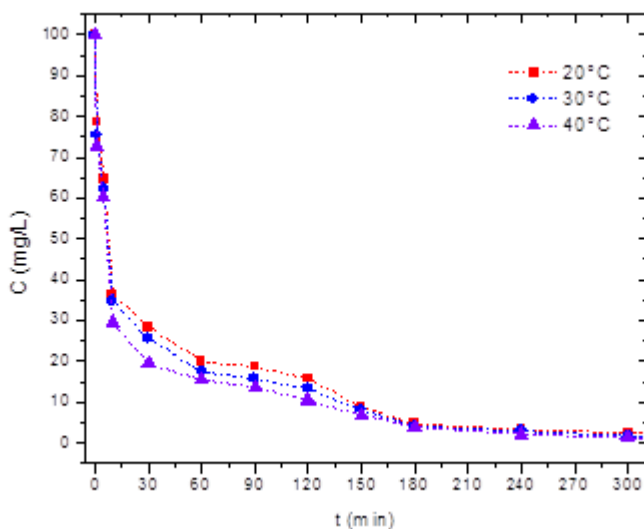


Figura 5.2 Concentración de la solución en función del tiempo del mineral irradiado a 150kGy a diferentes temperaturas.

También se determinó la capacidad de adsorción para el mineral irradiado a 150kGy a las tres diferentes temperaturas. Los resultados se muestran en la figura 5.3. Puede verse que solamente antes del equilibrio durante los primeros 150 minutos existe una ligera ventaja trabajar a la temperatura más alta (40°C), en este intervalo de tiempo la capacidad de adsorción a 40°C es alrededor de 10% superior a la que se obtiene a 20°C y solo un 4% superior a la que se obtiene a 30°C. Pero en el equilibrio prácticamente se consigue la misma capacidad de adsorción ( $q = 9.7 \text{ mg/g}$ ) a las tres temperaturas.

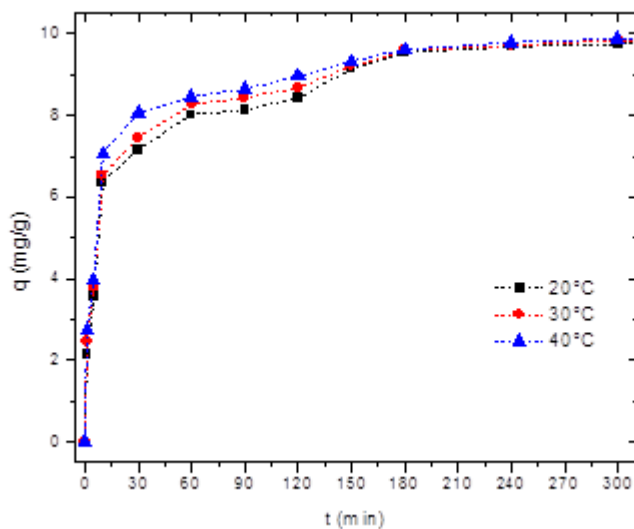


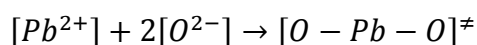
Figura 5.3 Capacidad de adsorción por gramo del mineral adsorbente

### 5.3.1 Cinética del proceso de adsorción

De acuerdo con los resultados del proceso de adsorción mostrados en los apartados anteriores de este capítulo y comparándolos con otros reportados en la literatura, cuando el proceso de adsorción es muy rápido al principio y la capacidad de adsorción es ligeramente dependiente de la temperatura, hay indicios de que la adsorción se desarrolle siguiendo un proceso de quimisorción.

Con base es esto, se propuso el siguiente mecanismo de reacción entre el plomo y el mineral adsorbente. La propuesta supone que la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado del número de átomos de enlace. Es decir; un átomo de  $[Pb^{2+}]$  presente en la solución acuosa, estaría interactuando con 2 átomos de oxígeno  $[-O-]$  en la estructura química de la superficie del mineral.

La ecuación cinética planteada se relaciona con la siguiente ecuación química propuesta:



Cuya ecuación cinética es:

$$r = k[Pb^{2+}][O^{2-}]^2$$

Donde:

$$r = \frac{dq}{dt}$$
$$[O^{2-}] = (q_e - q)^2$$

$$k[Pb^{2+}] = k_2$$

Entonces la ecuación cinética puede escribirse como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$$

Donde:

$q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio.

$q$  es la capacidad de adsorción en cualquier momento.

$k_2$  es la constante cinética de pseudo segundo orden.

Aplicando el cálculo diferencial e integral, esta ecuación diferencial puede simplificarse a una ecuación algebraica lineal de la siguiente forma:

$$\int_0^q \frac{dq}{(q_e - q)^2} = k_2 \int_0^t dt$$

Haciendo el cambio de variable:

$$u = q_e - q$$

$$du = -dq$$

Entonces

$$-\frac{du}{u} = -u^{-2} du = \frac{1}{u}$$

Y por lo tanto

$$\frac{1}{q_e - q} \Big|_0^q = k_2 \Big|_0^t$$

$$\frac{1}{q_e - q} - \frac{1}{q_e} = k_2 t$$

$$\frac{q_e - (q_e - q)}{q_e(q_e - q)} = k_2 t$$

$$\frac{q}{q_e^2 - q_e q} = k_2 t$$

$$q = k_2 q_e^2 t - q_e q k_2 t$$

Dividiendo entre  $q$

$$1 = k_2 q_e^2 \frac{t}{q} - q_e k_2 t$$

Dividiendo entre  $k_2 q_e^2$

$$\frac{1}{k_2 q_e^2} = \frac{t}{q} - \frac{t}{q_e}$$

Esta última expresión puede escribirse como la ecuación de una línea recta; obteniéndose la expresión integrada de la ecuación cinética de pseudo segundo orden.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

Los resultados experimentales de la capacidad de adsorción se ajustaron a la cinética de pseudo segundo orden, mediante la aproximación:

El comportamiento del parámetro  $\left(\frac{t}{q}\right)$  en función del tiempo se observa en la figura

5.4

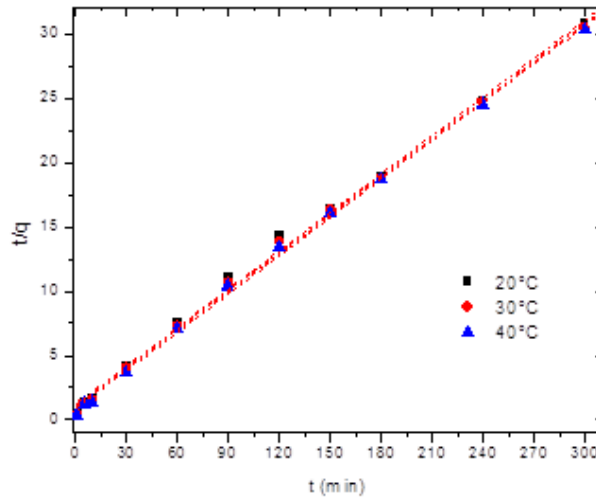


Figura 5.4 Ajuste del modelo de pseudo segundo orden del proceso de adsorción

Con la pendiente y la ordenada al origen de cada recta de la figura 5.4 se obtuvo la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) experimental, la comparación de la capacidad de adsorción experimental y calculada con este modelo se muestra en la tabla 5.3

Tabla 5.3 Capacidad de adsorción y constante de equilibrio del mineral irradiado con rayos gamma

Capacidad de adsorción	TEMPERATURA		
	20°C	30°C	40°C
$q_e$ cal	10.03	10.07	10.07
$q_e$ exp	9.64	9.76	9.85

Aunque a la temperatura más alta la velocidad de adsorción y la capacidad de adsorción son mayores al inicio del proceso de adsorción, como se ve en la figuras 5.4 y 5.5, la capacidad de adsorción alcanzada en el equilibrio es prácticamente la misma a los tres niveles de temperatura, en este punto el proceso de adsorción de plomo sobre el mineral irradiado es independiente de la temperatura dado que se encuentra en un equilibrio termodinámico.

### 5.3.2 Termodinámica del proceso de adsorción

Los parámetros termodinámicos se determinaron utilizando las siguientes expresiones

$$K_C = \frac{C_A}{C_S}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C$$

Donde  $K_C$  es la constante de equilibrio o de reparto,  $C_A$  es la concentración de Pb adsorbido en el equilibrio y  $C_S$  es la concentración de Pb en la solución.

Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  se calcularon de la pendiente y del intercepto de la recta representada por la ecuación de ecuación de Van't Hoff

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

dichos valores se obtienen al graficar  $\ln K_C$  en función del inverso de la temperatura absoluta  $1/T$ , en la figura 5.5 observamos el comportamiento de los parámetros termodinámicos del mineral irradiado con rayos gamma.

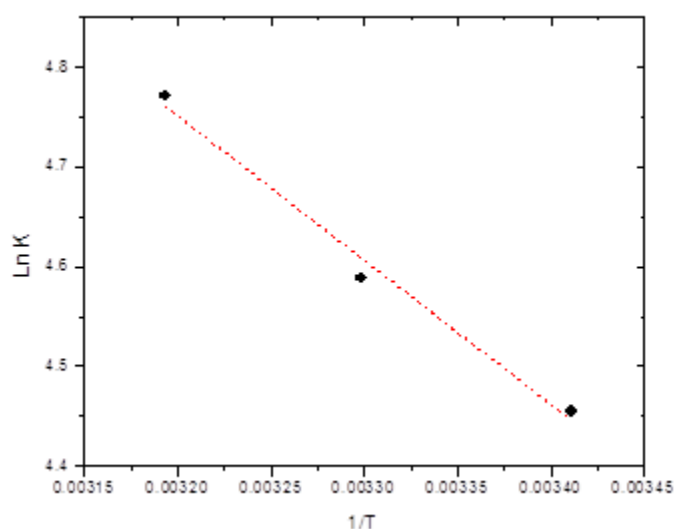


Figura 5.5 Ajuste de la ecuación de Van't Hoff para el proceso de adsorción

Los valores de los parámetros termodinámicos se muestran en la tabla 5.4

Tabla 5.4 Valores de los Parámetros Termodinámicos

$\Delta G^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
20°C	30°C	40°C		
-10851.8	-11559.3	-12414.8	1447.3	83.1

Las propiedades termodinámicas de la adsorción de plomo en un mineral irradiado, sugieren que se trata de un proceso espontáneo por el valor negativo de la energía libre de Gibbs, endotérmico por el valor positivo del cambio de entalpía e irreversible por el valor positivo del cambio de entropía. Esto quiere decir, que termodinámicamente es proceso de adsorción que se propone es factible. Además que debido a los altos valores del calor de adsorción relacionados al cambio de entalpía del proceso, es probable que además de la adsorción física se estén presentando procesos de quimisorción o intercambio iónico, ya que son estos procesos químicos los que demandan grandes cantidades energéticas. Si analizamos el cambio de entropía, nos damos cuenta que el proceso de adsorción es irreversible lo que pudiera corroborar los procesos de adsorción antes mencionados, haciendo difícil el proceso de desorción del plomo.

## 5.4 Microscopia Electrónica de Barrido

### 5.4.1 Mineral sin irradiar

En la figura 5.6 se muestra el mineral sin irradiar antes del proceso de adsorción, cuya composición es, C, O, Mg, Al, Si, K, Ca y Fe.



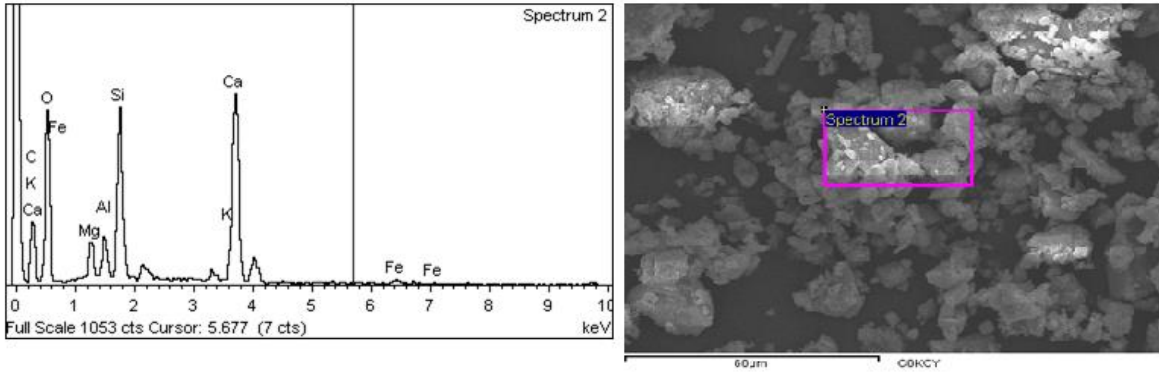


Figura 5.6 Mineral sin irradiar, antes del proceso de adsorción

La imagen muestra que el mineral natural antes de la irradiación tiene un carácter amorfo, con una distribución de partículas irregular y formando aglomerados, esto puede deberse a las diferentes estructuras de los diversos elementos que lo conforman.

En la figura 5.7 se puede apreciar el mineral sin irradiar después del proceso de adsorción; su composición es O, Al, Si, K, Ca y Pb los elementos que lo conforman.

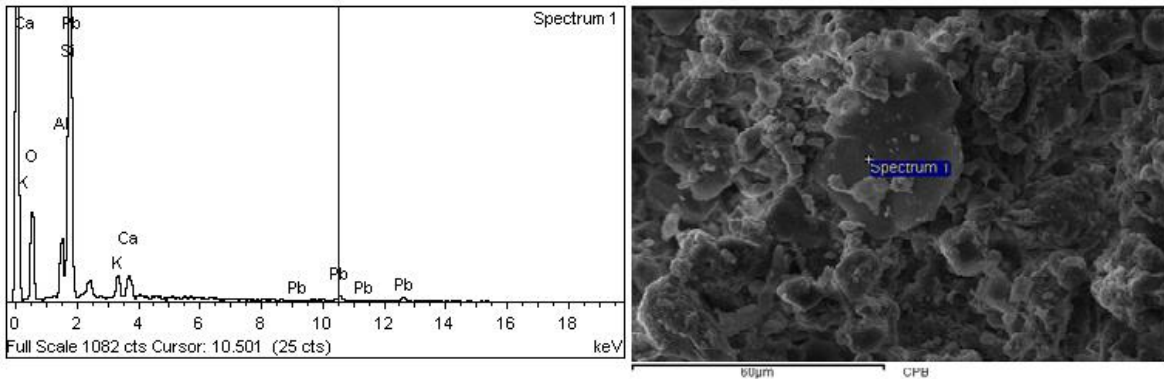


Figura 5.7 Mineral sin irradiar, después del proceso de adsorción

En la imagen puede apreciarse si se le compara con la muestra sin irradiar, que el mineral ha sufrido cambios estructurales probablemente configuracionales por lo menos en la superficie, los aglomerados ahora son más pronunciados y ya no aparece la segregación de partículas. Esto se debe obviamente a la presencia de

plomo, el cual probablemente está formando algunos enlaces con los oxígenos de los silicoaluminatos del mineral.

#### 5.4.2 Mineral irradiado con rayos gamma.

En la figura 5.8 se muestra el mineral irradiado antes del proceso de adsorción, en ella podemos observar su composición, siendo O, Mg, Al, Si, K, Ca y Fe.

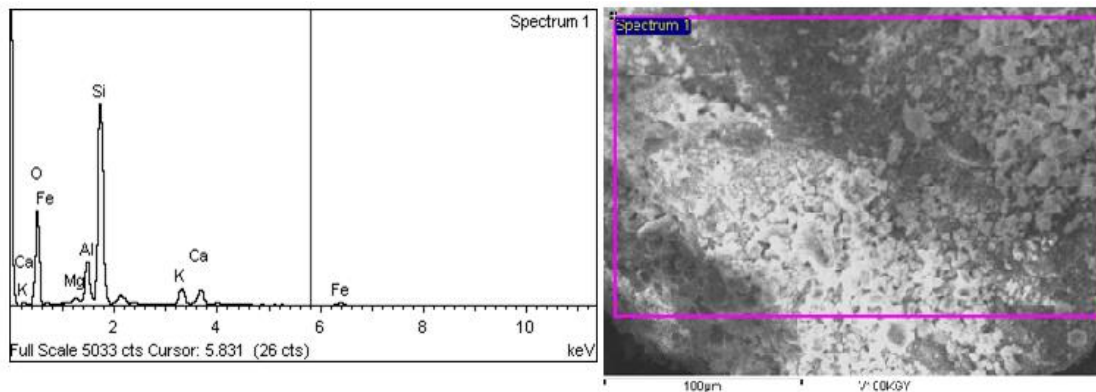


Figura 5.8 Mineral irradiado con rayos gamma, antes del proceso de adsorción

Definitivamente la radiación gamma sobre el mineral tuvo un efecto en la morfología de la superficie del mineral, no se puede asegurar que haya modificado sus propiedades fisicoquímicas de manera considerable ya que los resultados no muestran que la capacidad de adsorción se incrementaran, quizá solo la eliminación de humedad y una ligera purificación del mineral se haya logrado con la irradiación.

En la figura 5.9 se puede apreciar el mineral irradiado después del proceso de adsorción, en su composición se tiene O, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe y Pb.

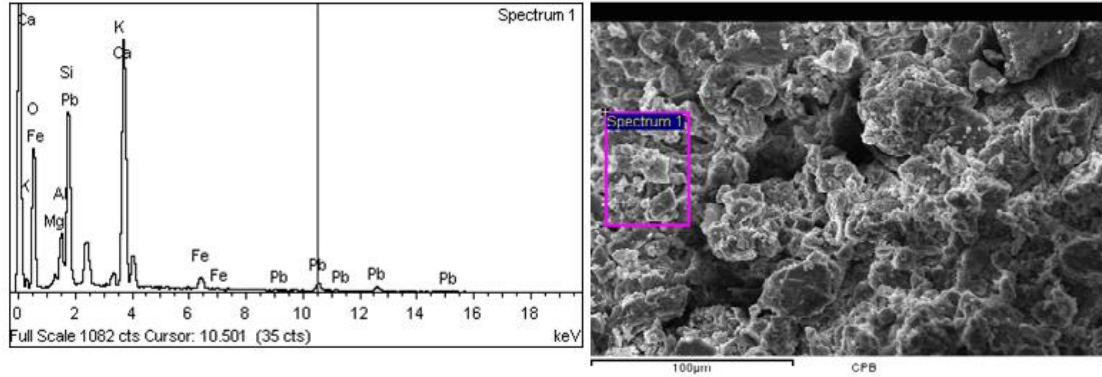


Figura 5.9 Mineral irradiado con rayos gamma, después del proceso de adsorción

Al igual que en el mineral sin irradiar y con adsorción de plomo, en esta figura se puede ver que la presencia de plomo si modifica la estructura morfológica de la superficie del mineral. Definitivamente el plomo forma aglomerados, lo que pudiera deberse las diferentes estructuras complejas que está formado este metal.

### 5.5 Análisis elemental (EDS)

Los resultados muestran la composición elemental del mineral, su porcentaje en peso y su porcentaje atómico. La tabla 5.5 muestra el mineral sin irradiar, antes del proceso de adsorción, con los componentes elementales; los de mayor porcentaje en peso son C y O y los de menor porcentaje en peso K y Fe.

Tabla 5.5 Mineral sin irradiar, antes del proceso de adsorción

ELEMENTO	PESO %	ATOMICO%
<b>C</b>	22.24	31.62
<b>O</b>	51.45	54.91
<b>Mg</b>	2.02	1.42
<b>Al</b>	1.86	1.18
<b>Si</b>	7.68	4.67
<b>K</b>	0.62	0.27
<b>Ca</b>	13.39	5.70
<b>Fe</b>	0.75	0.23

La tabla 5.6 muestra el mineral sin irradiar después del proceso de adsorción. En ella se puede apreciar que en la composición del mineral ya no se encuentra el Carbón, Magnesio y Fierro; probablemente hubo un intercambio iónico entre el plomo y el calcio o el fierro ya que ambos son bivalentes. El elemento que tiene mayor porcentaje en peso es O y el de menor presencia K, se observa la presencia de Plomo en la composición del mineral.

Tabla 5.6 Mineral sin irradiar, después del proceso de adsorción.

ELEMENTO	PESO %	ATOMICO%
O	58.89	74.05
Al	4.50	3.36
Si	27.83	19.93
K	2.23	1.15
Ca	2.18	1.10
Pb	4.36	0.42
Total	100.00	

En la tabla 5.7 se muestra el mineral irradiado con rayos gamma, antes del proceso de adsorción; en ella se muestran los componentes elementales que tienen mayor porcentaje en peso y son O y Si y el de menor presencia Mg.

Tabla 5.7 Mineral irradiado con rayos gamma, antes del proceso de adsorción.

ELEMENTO	PESO %	ATOMICO%
O	56.69	70.95
Mg	0.86	0.71
Al	5.46	4.05
Si	28.16	20.08
K	3.68	1.88
Ca	3.38	1.69
Fe	1.77	0.64
Total	100.00	

En la tabla 5.8 muestra el mineral irradiado con rayos gamma, después del proceso de adsorción, en ella se puede apreciar el aumento en porcentaje en peso del O haciéndolo el elemento de mayor presencia, el Ca también aumento su porcentaje en peso, (el calcio pudo haber estado en agua de las soluciones, pero lo importante es que el plomo fue adsorbido); el Mg, Al, Si, K y Fe por el contrario disminuyeron su porcentaje en peso, se observa también la aparición del Plomo adsorbido en la composición elemental del mineral.

Tabla 5.8 Mineral irradiado con rayos gamma, después del proceso de adsorción

<b>ELEMENTO</b>	<b>PESO %</b>	<b>ATOMICO%</b>
<b>O</b>	65.87	82.86
<b>Mg</b>	0.77	0.64
<b>Al</b>	2.73	2.04
<b>Si</b>	8.35	5.98
<b>K</b>	0.75	0.39
<b>Ca</b>	14.01	7.04
<b>Fe</b>	1.26	0.45
<b>Pb</b>	6.26	0.61
<b>Total</b>	100.00	

De las tablas anteriores se puede observar que el mineral irradiado con rayos gamma tiene un mayor poder de adsorción de plomo que cuando no está irradiado, el O y el Ca aumentan su porcentaje en peso, mientras que el Al, Si y K disminuyen su porcentaje en peso; en el mineral irradiado se mantiene el Mg y el Fe en su composición en comparación al mineral sin irradiar.

### **5.6 Difracción de Rayos X (DRX)**

Las muestras de mineral se analizaron con difracción de Rayos X. Se encontró que se trata de un material cuya cristalinidad a niveles bajos de radiación se debe solamente a la presencia de cuarzo.

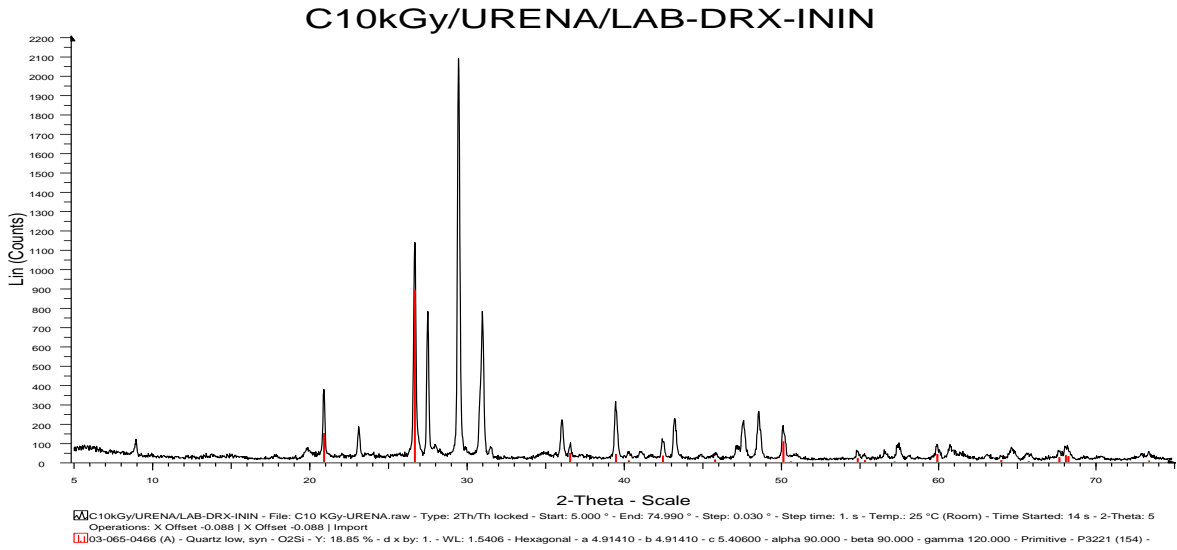


Figura 5.10 Se muestra la Difracción de los rayos sobre el mineral a 10 KGy para la identificación de compuestos.

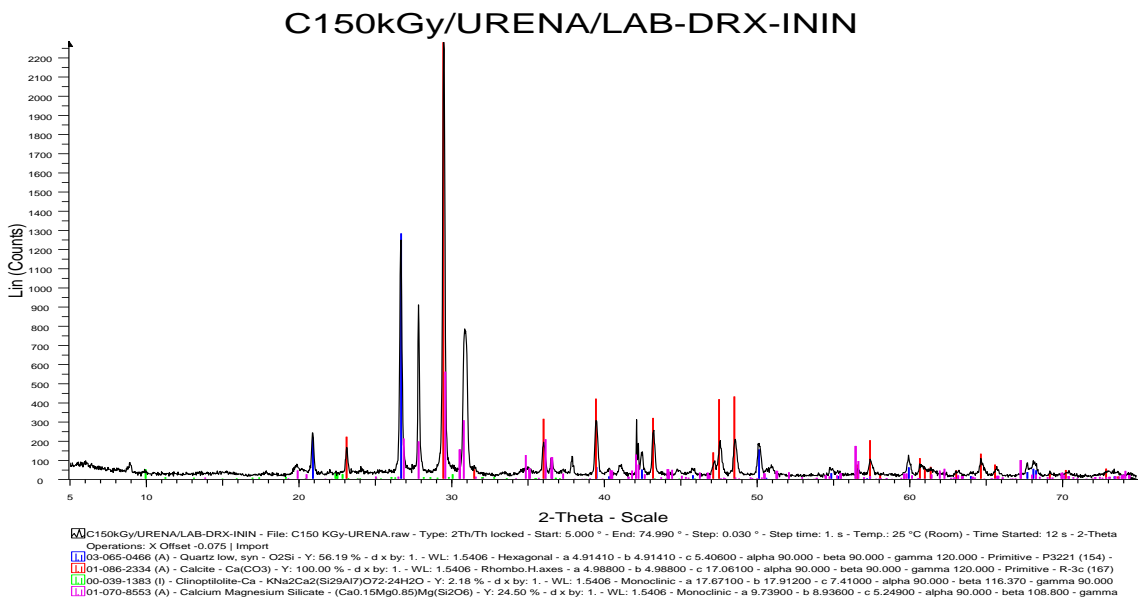


Figura 5.11 Se muestra la Difracción de los rayos sobre el mineral a 150 KGy para la identificación de compuestos.

Mientras que a niveles altos de radiación como se muestra en la figura 5.11, la cristalinidad se incrementa por la presencia de Cuarzo, Calcita, Clinoptilolita, Silicato de Calcio y Magnesio.

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSIONES

---

## 6.1 Conclusiones

- Con base en la capacidad de adsorción en un proceso de adsorción tipo batch, este material zeolítico con una relación Si/Al de 5.0 puede ser utilizado en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con iones de plomo hasta con una concentración de 100 ppm. El porcentaje de remoción de plomo con el mineral sin irradiar e irradiado a tres dosis de radiación (10, 50 y 150 kGy) es capaz de remover el 97.5% del plomo.
- Los resultados experimentales se correlacionaron adecuadamente con el modelo cinético de pseudo segundo orden, de acuerdo con este modelo la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) fue de 10.07 mg de plomo por cada gramo de mineral irradiado, mientras que la experimental fue de 9.85.
- Existe una ligera diferencia entre los resultados de la capacidad de adsorción del mineral sin irradiar y el material irradiado, la energía de este tipo de radiación a las dosis estudiadas tienen un efecto casi nulo en este parámetro. La capacidad de adsorción del mineral irradiado a 150kGy es solo 3% mayor que la capacidad de adsorción del mineral sin irradiar.
- El efecto de temperatura sobre la capacidad de adsorción solo reflejó un incremento del 2% de la obtenida a 40°C respecto de la obtenida a 20°C, para el mineral irradiado a 150kGy.
- El máximo porcentaje de remoción de plomo del mineral sin radiación fue de 94.7%, mientras que con el material irradiado a 150kGy el porcentaje de remoción de plomo fue de 97.5%.
- Los parámetros termodinámicos mostraron que la adsorción de Plomo (II) en el mineral irradiado con rayos gamma se lleva a cabo de manera factible, espontánea y endotérmicamente, en las condiciones estudiadas, ya que la magnitud de la energía libre toma valores altamente negativos al



incrementar la temperatura, el valor positivo de la adsorción de calor (1443.7 J/mol) confirma la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción y el valor positivo de la entropía sugiere que hay un aumento en la interfaz adsorbente-soluto durante el proceso de adsorción, demostrando que el proceso se lleva de manera espontánea.

- El análisis morfológico-elemental identificó al material como material zeolítico, debido a la presencia de aluminio, silicio y oxígeno, como elementos que conforman parte de su estructura, con una relación silicio-aluminio de 5. Se comprobó la presencia de cationes como el sodio, potasio, magnesio, hierro y calcio, que participan como cationes intercambiables dentro del proceso de intercambio iónico.
- En la difracción de rayos X es apreciable de que trata de un mineral semicristalino ya que contiene principalmente Si, Al, K, Ca, O, Mg y con los niveles altos de radiación se incrementa la presencia de Cuarzo, Calcita, Clinoptilolita, Silicato de Calcio y Magnesio.

# CAPÍTULO 7

## BIBLIOGRAFÍA

---

## 7.1 Bibliografía

INEGI, 2006. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática ([www.inegi.mx](http://www.inegi.mx))

Duffus, J.H. 2002. Heavy Metals. Pure App. Chem 74, 793'807.

Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.J., Boaventura, R.A.R., 2006. Equilibrium and Kinetic Modelling of Cd (II) Biosorption by Algae Gelidium Agar Extraction Algal Waste. Walter Res. 40, 291-302.

Volesky, B. 2000. Biosorption of Heavy Metals. CRC Press, Boca Raton, FL.

Ozdemir, G., Ceyhan, N., Ozturk, T., Akirmak, F., Cosar, T. 2004. Biosorption of Chromium (VI), Cadmium (II) an Copper (II) by Pantoea sp. TEM. 18. Chem. Eng. J. 102, 249-253.

Lu, Y., Wilkins, E. 1995. In Bioremediation of Inorganics; Hinchee, R.E., Means, D.L., Burris, D.R., Eds. Battelle Press, Columbus, OH. 117-124.

SEMARNAT, 2013. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales ([www.semarnat.gob.mx](http://www.semarnat.gob.mx))

Gupta, V.K. 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud and aluminum industry waste. Water Res. 15, 1125-1134.

Gupta, V.K. Rastogi, A. 2008. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae pirogyra species: kinetics and equilibrium studies. J. Hazard. Mater. 152, 407-414.

Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O.F. 2003. Desalination 154, 233-237.

NMX-AA-057. Norma Mexicana. Determinación de plomo. Diario Oficial de la Federación, 29 de septiembre 1981.

Sublet, R.; Simonnot, M.O.; Boireau, A. y Sardin, M.; (2003) Selection of an adsorbent for lead removal from drinking water by point-of-use treatment device, *Water Research*, 37 (20), 4804-4912.

Martin-Lara M.A; (2006) Caracterización de adsorbentes. Análisis y titulación potenciométrica, Trabajo de investigación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Madrid, Madrid, España, 22-33.

Volesky, B. 2004. Sorption and Biosorption. Mc Gill University. Canada.

Polprasert, C., Sharma, K., Koottatep, T. 2005. An integrated electro-chemical and natural treatment system for industrial water pollution control. *Water Sci. Technol.* 52, 1-8.

Meunier, N., Drogui, P., Montane, C., Hausler, R., Mercier, G., Blais, J.F. (2006) Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic and saline leachate. *J. Hazard. Mater.* 137, 581-590.

Jiraroj, D., Unob, F., Hagege, A. 2006. Degradation of Pb-EDTA complex by a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. *Water Res.* 40, 107-112.

Escobar, C., Soto-Salazar, C., Toral, M.I. 2006. Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, lead and cadmium in natural waters and simulated wastewater. *J. Environ. Manag.* 81, 384-391.

Fatin Rouge, N., Dupont, A., Vidonne, A., Dejeu, J., Fievet, P., Foissy, A. 2006. Removal of some divalent cations from water by membrane-filtration assisted with algininate. *Water Res.* 40, 1303-1309.

Xu, Z., Bae, W., Mulchandani, A., Mehra, R.K., r.k., Chen, W. 2002. Heavy Metal Removal by Novel CBD-EC 20. Sorbents Immobilized on Cellulose. *Biomacromolecules* 3, 462-465.

Romero-González, J., Walton, J.C., Peralta-Videa, J.R., Rodríguez, E., Ramírez, S.L., Cano, I., Gardea-Torresdey, J.L. 2009. Modeling the adsorption of Cr (III) from aqueous solution onto Agave Lechuguilla biomass: study of the advective and dispersive transport. *J. Hazard. Mater.* 161, 360-365.

Selatnia, A., Boukazoula, A., Kechid, N., Bakthi, M.Z., Chergui, A., Kerchich, Y. 2004. Biosorption of Lead (II) from aqueous solution by a Bacterial dead *Streptomyces rimosus* Biomass. *Biochem.Eng. J.* 19, 127-135.

Veglio, F., Beolchini, F, 1997. Removal of Metals by Biosorption: A Review. *Hydrometallurgy* 44, 301-316.

Jang-Soon K., Seong-Taek Y., Jong-Hwa L., Soon-Oh K., Ho Young J. 2010. Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: Kinetics and equilibria of sorption. *J. Hazard. Mater.* 174, 307-313.

Robert E. Treybal 1998. Operaciones de transferencia de masa.

Christie Geankoplis 2006. Procesos de transporte y operaciones unitarias.

Evangelista H. Viridiana., Hernández E. Miguel., Portillo R. Roberto 2012. Tratamiento químico de Clinoptilolita para la adsorción de gases contaminantes de bajo peso molecular.

Rodríguez Fuentes Gerardo., Rodríguez I. Ignacio 1997. Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales.

Rodríguez Fuentes Gerardo (1987). Propiedades físico químicas y aplicaciones industriales de la Clinoptilolita natural. PhD Tesis CENIC-CUBA.

Bowman, R.S. et al., (1993). Organo-zeolites for sorption of nonpolar organic cations, and inorganic anions, Procce. Joint CSCE-ASCE Conf on environmental Engineering, Montreal.

Haggerty, G.M. and Bowman, R.S. (1994) Sorption of chromate and other inorganic anions by Organo-zeolite, *environ. Sci. Technol* 28, 425-458.

Rodríguez Fuentes Gerardo (1997). Pharmacological action of modified natural Clinoptilolite, 5<sup>th</sup> Int. Conf. on natural zeolites book of extended abstracts, Naples, Italy.

Andrews, R.D. et al (1991). Using Clinoptilolite for the removal of toxic heavy metals from contaminated mine al rainage.

Memorias 3ra conferencia internacional (Zeolitas naturales parte II, Zeolitas'91 G. Rodríguez Fuentes y J.A. González Editores, 227-232 (1991).

Rangel Urrea Walter (2012). Director de servicios tecnológicos ININ.

Das, D.D.; Mahapatra, R.; Pradhan, J.; (2000) Das, S.N. y Thakur, R.S.; Removal of lead and Cr (IV) from aqueous solution using activated cow dung carbon and clinoptilolita, *Journal of Colloid and Interface Science*, 232 (2), 235-242.

Solicio, C.; Lodi, A.; y Broghi, M.D.; (2000) The effect of acid pre-treatment on the adsorption of chromium (III) and lead by *Aphaerotilus natans* from industrial wastewater, *Water Research*, 34 (12), 3171-3179.

Demirbas, A., Pehlivan, E., Gode, F., Altun, T., Arslan, G. 2005. Adsorption of Cu (II), Zn (II), Ni (II), Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. *J Colloid Interf. Sci.* 282, 20-25.

Park, D.; Yun, Y.S. y Park, J.M.; (2004) Reduction of hexavalent chromium and lead with the brown seaweed *Ecklonia* biomass, *Environmental Science and Technology*, 38 (18), 4860-4866.

Ghodbane I., Loubna N., Oualid H., Mahdi Ch. 2008. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *J. Hazard. Mater.* 152, 48-158.

S. Tunali, T. Akar, A. Safa Ozcan, (2006) Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*, Sep. Purif. Technol. 47. 105-112.

Alpana, S., Dhananjay, K., Gaur, J.P. 2008. Removal of Cu (II) and Pb (II) by *Pithophora oedogonia*: Sorption, description and repeated use of the biomass. J. Hazard. Mater. 152,1011-1019

J.M. Smith., H.C. Van Ness., M.M. Abbott. 2005. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química.

Noticias de Ecología y Medio Ambiente

<http://www.ecologiahoy.com/contaminacion-del-agua>. Publicado en la categoría *Información en general*, el 04/10/2013

<http://books.google.com.mx/books?id=EaxMAQAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=metales+pesados&hl=es&sa=X&ei=hXIZU-vNCqgD8QGRwoD4Cw&ved=0CFYQ6AEwCA#v=onepage&q&f=true>

Ramos Miras José Joaquín Estudio de la contaminación por metales pesados y otros procesos

Introducción a la química ambiental

Escrito por Stanley E. Manahan

<http://books.google.com.mx/books?id=5NR8DIk1n68C&pg=PA148&dq=algunos+de+los+metales+pesados+están+entre+los+mas+da%C3%B1inos&hl=es&sa=X&ei=KMZnU4v0JpGK8gHe9YCoDQ&ved=0CCwQ6AEwAA#v=onepage&q=algunos%20de%20los%20metales%20pesados%20están%20entre%20los%20mas%20da%C3%B1inos&f=false>

Ingeniería ambiental: contaminación y tratamientos

Escrito por Ramón Sans Fonfría, Joan de Pablo Ribas

<http://books.google.com.mx/books?id=kumplOJs6T0C&pg=PA93&dq=metales+pesados+en+el+agua&hl=es&sa=X&ei=7c1nU7LCE->

[OU8QHMQoCYCA&ved=0CC4Q6AEwAA#v=onepage&q=metales%20pesados%20en%20el%20agua&f=false](http://books.google.com.mx/books?id=OU8QHMQoCYCA&ved=0CC4Q6AEwAA#v=onepage&q=metales%20pesados%20en%20el%20agua&f=false)

Especiación química y física de metales en la materia particulada ...

Escrito por Antonio José Fernández Espinosa

[http://books.google.com.mx/books?id=rk6vqMeP3eQC&pg=PA71&dq=metal+pesado+plomo&hl=es&sa=X&ei=dMInU9O9Go-](http://books.google.com.mx/books?id=rk6vqMeP3eQC&pg=PA71&dq=metal+pesado+plomo&hl=es&sa=X&ei=dMInU9O9Go-SyASfvoCYBQ&ved=0CDoQ6AEwAg#v=onepage&q=metal%20pesado%20plomo&f=false)

[SyASfvoCYBQ&ved=0CDoQ6AEwAg#v=onepage&q=metal%20pesado%20plomo&f=false](http://books.google.com.mx/books?id=rk6vqMeP3eQC&pg=PA71&dq=metal+pesado+plomo&hl=es&sa=X&ei=dMInU9O9Go-SyASfvoCYBQ&ved=0CDoQ6AEwAg#v=onepage&q=metal%20pesado%20plomo&f=false)

[http://www.magrama.gob.es/es/biodiversidad/temas/conservacion-de-especies-amenazadas/cap1\\_1\\_tcm7-20809.pdf](http://www.magrama.gob.es/es/biodiversidad/temas/conservacion-de-especies-amenazadas/cap1_1_tcm7-20809.pdf)

[http://repositories.lib.utexas.edu/bitstream/handle/2152/18873/Toxicologia\\_OCR.pdf?sequence=2](http://repositories.lib.utexas.edu/bitstream/handle/2152/18873/Toxicologia_OCR.pdf?sequence=2)

<http://www.proyectopv.org/1-verdad/contaminacionaguas.htm>

<http://plomoequip6.bligoo.com.mx/>

<http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/sho/Adsorcion.pdf>

<http://publicaciones.ua.es/publica/Detalles.aspx?fndCod=LI9788479087227&idet=621>

<http://www.modeladoingenieria.edu.ar/mei/repositorio/descargas/modelado/cap19.pdf>



# ANEXOS

## GLOSARIO DE TERMINOS

<b>R%</b>	Porcentaje de remoción ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<b>C</b>	Concentración de soluto en la solución ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentración inicial de la solución ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<b>C<sub>A</sub></b>	Cantidad de plomo adsorbido ( $\text{mol L}^{-1}$ )
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentración en el equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<b>C<sub>t</sub></b>	Concentración de la solución al tiempo t ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<b>KC</b>	Constante de equilibrio
<b>M</b>	Concentración en masa de adsorbente en la solución ( $\text{g m}^{-3}$ )
<b>P.D.</b>	Promedio diario
<b>P.M.</b>	Promedio mensual
<b>q</b>	Capacidad de adsorción ( $\text{mg m}^{-1}$ )
<b>q<sub>e</sub></b>	Capacidad de adsorción en el equilibrio ( $\text{mg m}^{-1}$ )
<b>q<sub>máx.</sub></b>	Capacidad máxima de adsorción ( $\text{mg m}^{-1}$ )
<b>Q<sub>t</sub></b>	Capacidad de adsorción del Pb al tiempo t ( $\text{mg m}^{-1}$ )
<b>T</b>	Temperatura
<b>T</b>	Tiempo
<b>V</b>	Volumen de la solución (L)
<b>w</b>	Masa del adsorbente (g)
<b><math>\Delta G^0</math></b>	Energía libre de Gibbs de adsorción ( $\text{J mol}^{-1}$ )
<b><math>\Delta H^0</math></b>	Calor de adsorción ( $\text{J mol}^{-1}$ )
<b><math>\Delta S^0</math></b>	Entropía estándar ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
<b>Gy</b>	Gray (J de energía ionizante $\text{Kg}^{-1}$ de material irradiado)
<b><math>\lambda</math></b>	Longitud de onda de los rayos X

## RELACIÓN DE TABLAS

- 1.1 Características de las metodologías utilizadas en la remoción de metales pesados.
- 1.2 Ventajas y desventajas de los sistemas de irradiación.
- 1.3 Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- 1.4 Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
- 1.5 Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.
- 5.1 Concentración de la solución filtrada en función del tiempo, a las diferentes dosis de radiación.
- 5.2 Porcentaje de remoción de plomo en función del tiempo, a las diferentes dosis de radiación.
- 5.3 Capacidad de adsorción y constante de equilibrio del mineral irradiado con rayos gamma.
- 5.4 Valores de los parámetros termodinámicos
- 5.5 Mineral sin irradiar, antes del proceso de adsorción
- 5.6 Mineral sin irradiar, después del proceso de adsorción
- 5.7 Mineral irradiado con rayos gamma, antes del proceso de adsorción
- 5.8 Mineral irradiado con rayos gamma, después del proceso de adsorción

## RELACIÓN DE FIGURAS

- 2.1 Proceso de sorción.
- 5.1 Comportamiento del proceso de adsorción en muestras irradiadas a diferentes dosis
- 5.2 Concentración de la solución en función del tiempo del mineral irradiado a 150 KGy a diferentes Temperaturas.
- 5.3 Capacidad de adsorción por gramo de mineral adsorbente.
- 5.4 Ajustes del modelo de pseudo segundo orden del proceso de adsorción.
- 5.5 Ajustes de la ecuación Van't Hoff para el proceso de adsorción.
- 5.6 Mineral sin irradiar, antes del proceso de adsorción.
- 5.7 Mineral sin irradiar, después del proceso de adsorción.
- 5.8 Mineral irradiado con rayos gamma, antes del proceso de adsorción.
- 5.9 Mineral irradiado con rayos gamma, después del proceso de adsorción.
- 5.10 Difracción de rayos sobre el mineral a 10 KGy para la identificación de compuestos.
- 5.11 Difracción de rayos sobre el mineral a 150 KGy para la identificación de compuestos.