



Quero

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO FUSIÓN-HIDROTERMAL
ALCALINO PARA LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS
PRODUCIDAS CON JALES DE COBRE**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

OLGA MAURICIO RUBIO

A S E S O R

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA

México, D.F.

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA
JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/028/09

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: MAURICIO RUBIO OLGA
P R E S E N T E

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	Dr. Roberto Mendoza Serna
VOCAL	Dra. Rosa María Ramírez Zamora
SECRETARIO	M. en C. Esteban Minor Pérez
SUPLENTE	Dr. Néstor Noé López Castillo
SUPLENTE	M. en C. Fausto Calderas García

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México D. F., a 13 de Octubre de 2009

JEFA DE LA CARRERA

I. B. Q. HILDA OLVERA DEL VALLE

SECRETARÍA TÉCNICA

Dedicatorias

Son muchas las personas especiales a las que me gustaría agradecer su amistad, apoyo, ánimo y compañía en las diferentes etapas de mi vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos del corazón. Sin importar en donde estén o si alguna vez lleguen a leer estas dedicatorias quiero darles las gracias por formar parte de mi, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

Este trabajo lo dedico en especial a Dios por hacer realidad este sueño, por todo el cariño con el que me rodeas por ser quien ha iluminado mi camino cuando más oscuro a estado y porque todo lo que somos esta en tus manos.

A mi hermanito Fidel que ha sido buen maestro, mostrándome que no existe obstáculo alguno para lograr nuestros objetivos y que la única discapacidad que existe es la que nosotros mismos nos creamos para evadir los problemas a los que la vida nos enfrenta

A mis Hermanas Lupita, Yolanda, Margarita, Ana Isabel y Mary Cruz.

A mis padres por brindarme su apoyo moral y económico durante mi formación académica, por fortalecer mis debilidades.

A mis tíos, tías y abuelos por formar parte de mí vida dándome buenos consejos, sobre todo a mi tía Panchita quien me mimo y cuido en mi infancia te quiero mucho tía.

Y por ultimo agradecer a mis amigos de la vida Carmina, Mónica, Rogelio, Carolina, Víctor, Olivia, Monserrat, Alma, Laines, Almen, Xo, y Alfredo, gracias por darme un pedacito de su corazón, por brindándome un espacio en su vida, con ustedes he vivido muchas cosas, muchas gracias por los buenos consejos que ayudaron a fortalecer esta tesis.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme un espacio donde desarrollarme profesionalmente y sentirme privilegiada y orgullosa de formar parte de la máxima casa de estudios.

FES Zaragoza por ser la facultad que me brindó los conocimientos para mi formación como profesionista.

Instituto de Ingeniería de la UNAM por todo el apoyo en el desarrollo de esta tesis.

A la Dra. Rosa María Ramírez Zamora quien me permitió trabajar bajo su dirección, brindándome su apoyo y sus enseñanzas, con admiración y respeto, gracias

A Fabricio Espejel por todo el apoyo brindado durante el desarrollo de esta tesis y su apoyo académico.

Al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por su apoyo para obtener la caracterización del material obtenido en este trabajo en MEB

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por el apoyo brindado en este trabajo mediante la obtención de los diagramas de DRX del material obtenido en este trabajo

A la Técnico Académico Leticia García Montes de Oca por todo el apoyo brindado en el laboratorio en la adquisición de material y reactivos, así como sus buenos consejos para el trabajo del mismo.

Agradezco a los compañeros del Instituto por cada momento que convivimos y me apoyaron: Ana, Ariadna, Cecilia, Daniel, Gaby Ramírez, Gaby, Hector, Myriam, Oscar, Ricardo, Victor, Vanessa, Walter y Yessica.

ÍNDICE	
Índice de Tablas	7
Índice de Figuras	9
Nomenclatura	12
Resumen	14
Introducción	16
Objetivo general	17
Objetivos particulares	17
Hipótesis	17
CAPÍTULO 1.- MARCO TEÓRICO	18
1.1 Aspectos generales de jales mineros	18
1.1.1 Generación de jales de cobre	18
1.1.2 Cifras de generación de jales	19
1.1.3 Impacto al medio ambiente y normatividad	20
1.1.4 Características fisicoquímicas de Jales de cobre	23
1.1.5 Opciones de utilización de jales mineros	26
1.2 Aspectos generales del proceso de intercambio iónico con zeolitas	27
1.2.1 Definición y mecanismos de intercambio iónico	27
1.2.2 Factores de influencia en el proceso de intercambio iónico con zeolitas	29
1.2.3 Isotermas de intercambio iónico	30
1.2.4 Cinética de intercambio iónico	36
1.3 Aspectos generales de zeolitas	38
1.3.1 Definición y estructura cristalina	38
1.3.2 Clasificación de zeolitas: naturales y sintéticas	40
1.3.3 Síntesis de zeolitas con materiales convencionales y con residuos	44
1.3.4 Características fisicoquímicas de zeolitas	51
1.4 Capacidad de intercambio	52
1.4.1 Definición	52
1.4.2 Aplicaciones de zeolitas	54
CAPÍTULO 2.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	57
2.1 Materiales y Reactivos	57
2.1.1 Reactivos para la síntesis de zeolitas	57
2.1.2 Reactivos para pruebas de Intercambio Iónico, Isotermas y Cinética de intercambio iónico	57
2.2 Diseño Experimental de las pruebas de síntesis de zeolitas con un jal de cobre	58
2.2.1 Tipo de diseño y número de valores de variables y experimentos	58
2.2.1 Matriz de experimentos: variables y valores a aplicar en el proceso de síntesis (fusión hidrotermal alcalino)	59
2.3 Sistemas y técnicas experimentales	61

2.3.1 Síntesis de zeolitas a partir de jal de cobre por el método Fusión-Hidrotermal alcalino	61
2.3.2 Pruebas de Intercambio Iónico, Isotermas y Cinéticas de intercambio iónico	62
2.3.2.1 Pruebas de la determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico experimental CICE (NH ₄ ⁺)	62
2.3.2.2 Pruebas de cinéticas e isotermas de intercambio iónico de Cu ²⁺	63
2.3.2.3 Cinéticas de intercambio iónico	64
2.3.2.4 Isotermas de intercambio	64
2.4 Técnicas Analíticas	64
2.4.2 Caracterización de jal de cobre y zeolita óptima	64
2.4.2.1 Determinación de contenido de óxidos: Fluorescencia de Rayos X	64
2.4.2.2 Fases mineralógicas: Difracción de rayos X	65
2.4.2.3 Observación y análisis de superficie Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	65
2.4.3 Pruebas de remoción de Cu ²⁺ y amonio NH ₄ ⁺	65
CAPÍTULO 3.- RESULTADOS	66
3.1 Caracterización del jal crudo de cobre	66
3.1.1 Determinación de contenido de óxidos: Fluorescencia de Rayos X	66
3.1.2 Composición mineralógica del jal por DRX	67
3.2 Pruebas de síntesis de Zeolitas a partir de jal de cobre	68
3.3 Desarrollo de un modelo matemático para calcular la CIC en función de tres variables principales de operación (temperatura de reacción T, tiempo de reacción t y relación sólido/líquido, R).	71
3.4 Caracterización de la mejor zeolita sintetizada con jal de cobre	75
3.4.1 Fases mineralógicas: Difracción de rayos X	75
3.4.2 Observación y análisis de superficie: Microscopía electrónica de barrido (MEB)	76
3.4.3 Cinética de intercambio iónico para remoción de Cu ²⁺	78
3.4.4 Isotermas de adsorción	83
CAPÍTULO 4.-CONCLUSIONES	86
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
Anexo A Generalidades de amonio y cobre	96
A1. Amonio	96
A2. Cobre	96
A3. Determinación de la concentración de nitrógeno amoniacal	97
A4. Determinación de la concentración de cobre	98
Anexo B Cinéticas	100
B1. Cinéticas de intercambio iónico realizadas para la zeolita óptima del proceso de Fusión Hidrotermal alcalino.	100
Anexo C	115
C1. Isotermas de Adsorción	115
Anexo D	117

D1. Estructura de las zeolitas sintetizadas	117
Anexo E	119
E1. Generación de jales en México del año 2005 al 2008	121
Anexo F	122
F1. Métodos estandarizados para determinar la capacidad de intercambio	122
F2. Parámetros de influencia en la determinación de intercambio catiónico	125

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Producción Mundial de Cobre de Mina (ICSG, 2006).	19
Tabla 1.2 Cifras totales estimadas de la generación anual de jales en México.	20
Tabla 1.3 Interrelaciones de actividad minera con el ambiente (Gutiérrez et al., 2003).	21
Tabla 1.4 Clasificación de los residuos peligrosos por el giro de minería (Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993).	23
Tabla 1.5 Intervalo de solubilidad de EPT.	25
Tabla 1.6 Principales sustancias amortiguadoras de pH en depósito de jales (Pérez, 2005).	26
Tabla 1.7 Clasificación de las zeolitas en base a las unidades secundarias de construcción de Meier (Breck, 1974).	42
Tabla 1.8 Clasificación de zeolitas por grupo (Breck, 1974).	42
Tabla 1.9 Clasificación de zeolitas sintetizadas de acuerdo a su tipo de estructura (Breck, 1974).	43
Tabla 1.10 Zeolitas sintéticas con estructuras desconocidas (Breck, 1974).	44
Tabla 1.11 Resumen de principales propuestas de mecanismos de síntesis de zeolita 1959-2004 (Colin et al., 2005).	48
Tabla 1.12 Condiciones típicas para sintetizar zeolitas (Bosch et al., 2000)	49
Tabla 1.13 Síntesis de zeolitas producidas a partir de residuos.	50
Tabla 1.14 Características generales de las zeolitas (Olguín et al., 2002).	52
Tabla 1.15 Capacidad de intercambio iónico esperada para diferentes zeolitas naturales, expresada en miliequivalentes por gramo de zeolita (Olguín et. al 2002).	53
Tabla 1.16 Valores de CIC de zeolitas sintetizadas con diversos residuos.	54
Tabla 2.1 Valores de los factores experimentales centrales y extremos en el diseño experimental desarrollado para realizar las pruebas de síntesis de zeolitas.	59
Tabla 2.2 Matriz de experimentos de las pruebas de síntesis de zeolitas a partir de jales mineros, valores reales y codificados.	60
Tabla 3.1 Contenido de óxidos del jal crudo de cobre.	66
Tabla 3.2 Composición mineralógica de jales de cobre.	67
Tabla 3.3 Zeolitas identificadas en las pruebas de síntesis a partir de jales de cobre.	69
Tabla 3.4 Capacidad de intercambio Catiónico Experimental (CICE) de las zeolitas sintetizadas para partir de un jal de cobre y aplicando los valores de las variables de cada una de las combinaciones de la matriz de experimentos.	70
Tabla 3.5 Análisis de Varianza para la CICE obtenida de las zeolitas sintetizadas a partir del jal de cobre.	72
Tabla 3.6 Valores del ANOVA para los resultados experimentales.	72
Tabla 3.7 Valores óptimos calculados de las variables del proceso de síntesis de zeolitas a partir de un jal de cobre.	74
Tabla 3.8 Parámetros de la cinética de adsorción correspondientes para la ecuación de pseudo-primer orden para la remoción de Cu^{2+} a diferentes concentraciones (30-800 mg/L) con una dosis de zeolita de 2g/L y un pH de 4-5.	81
Tabla 3.9 Parámetros de la cinética de adsorción correspondientes a la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho para la remoción de Cu^{2+} a diferentes concentraciones (30-800 mg/L) con una dosis de zeolita de 2g/L.	82
Tabla 3.10 Parámetros de la cinética de adsorción correspondientes para la ecuación de Elovich para la remoción de Cu^{2+} a diferentes concentraciones (30-800 mg/L) con una dosis de zeolita sintetizada (experimento 12) de 2g/L.	83

Tabla 3.11 Modelos de isoterma de la adsorción y coeficientes de correlación para la adsorción de Cu ²⁺ con la zeolita sintetizada en el experimento número 12.	84
Tabla B1. Valores de dosis y concentración de las cinéticas.	100
Tabla B2. Medición de de la concentración respecto al tiempo para las cinéticas de intercambio.	101
Tabla B3. Datos de porcentaje de remoción a diferente tiempo para las cinéticas de intercambio para cobre.	101
Tabla B4. Capacidad de adsorción en el equilibrio para cada concentración.	102
Tabla B5. Parámetros de las constantes de modelos de cinéticas de adsorción a diferentes concentraciones del ión de cobre, con una dosis de 2g/L.	102
Tabla B6. Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 800 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.	103
Tabla B7. Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 430 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.	105
Tabla B8 Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 220 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.	107
Tabla B9. Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 150 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.	109
Tabla B10. Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 65 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.	111
Tabla B11. Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 30 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.	113
Tabla D1 Minerales en que se encuentra el cobre (Santos, 2006).	119
Tabla E1. Cifras estimadas de la generación anual de jales de los principales complejos mineros en México.	121
Tabla F1 Cationes mono y divalentes más empleados en sistemas buffer (Kalra et al., 1990, Arbelo et al., 1992, Peech M (1945).	124
Tabla F2 Cationes monovalentes y divalentes (Springer, 2007).	126

Índice de Figuras

Figura 1.1 Derivación del factor de partición para la reacción de intercambio de la isoterma como se ilustra en esta gráfica el factor de partición esta dado por el coeficiente de la sección I/II.	31
Figura 1.2 Si el factor de separación $AB\alpha > 1$, la zeolita tiene preferencia por el catión que está originalmente en solución.	31
Figura 1.3 La selectividad varía con el grado de intercambio resultando una isoterma de tipo sigmoidal.	32
Figura 1.4 Si el factor de separación $AB\alpha < 1$, la zeolita no tiene preferencia por el catión que está originalmente en solución.	32
Figura 1.5 La zeolita no ha alcanzado un intercambio completo por efecto de tamizado de los iones.	32
Figura 1.6 Este comportamiento es poco común, debido a que durante el proceso de intercambio iónico se forman dos fases zeolíticas produciéndose un efecto de histéresis.	33
Figura 1.7 Tetraedros de las unidades de construcción primaria de las zeolitas: A) Estructura tetraédrica de silicio, B) Estructura tetraédrica de Aluminio, C) Estructura tetraédrica básica de la zeolita (Barron, 2003).	39
Figura 1.8 Unidad primaria equilibrada eléctricamente con catión Na^+ (Barron, 2003).	39
Figura 1.9 Estructuras Típicas de las Zeolitas (Olguín, 2002).	39
Figura 1.10 Estructuras de las Zeolitas, jaulas elementales se interconectan generando súper jaulas (Krstic, 2005).	40
Figura 1.11 Unidades secundarias de construcción. Cada línea representa un enlace T-O-T ($C4=$ anillo simple de 4 unidades; $C4-C4=$ anillo doble de 4 unidades T) (Krstic, 2005).	41
Figura 1.12 Disposición de las unidades estructurales secundarias en la formación de jaulas (Breck, 1974).	41
Figura 1.13 Formación de cristales a medida que la lava fluye y se enfría paulatinamente (Bosch y Schifter, 2000).	44
Figura 2.1 Gráfica de los valores codificados vs valores reales y su correspondiente ecuación lineal.	60
Figura 2.2 Reactor abierto, sistema de síntesis de materiales de intercambio iónico.	61
Figura 2.3 Diagrama la metodología para la determinación de la CICE (adsorción del ion amonio).	63
Figura 2.4 Diagrama la metodología para la determinación de la CICE (desorción del ion amonio adsorbido en la zeolita).	63
Figura 3.1 Difractograma de una muestra de jal de cobre.	68
Figura 3.2 CICE de los materiales sintetizados a partir de jal de cobre, de la zeolita natural clinoptilolita y del jal crudo de cobre.	71
Figura 3.3 Gráfica estandarizada de Pareto de los datos de la CICE de zeolitas sintetizadas en reactor abierto a partir de un jal de cobre.	73
Figura 3.4 Superficie de respuesta tridimensional en la que se observa la CICE esperada del proceso de síntesis de zeolitas a partir de jal de cobre.	75
Figura 3.5 Identificación de fases mineralógicas mediante el difractograma de DRX representativo del material obtenido del experimento 12 ($R=0.18g/mL$, $T=60\text{ }^{\circ}C$ y $t=66h$).	76
Figura 3.6 Micrografía del jal crudo de cobre.	77
Figura 3.7 Micrografía del producto de fusión del jal de cobre con NaOH.	77
Figura 3.8 Micrografía del material zeolítico obtenido en el experimento 12.	77

Figura 3.9 Variación del porcentaje de remoción del ión Cu^{2+} (a diferentes concentraciones iniciales) en función del tiempo de contacto con la zeolita sintetizada a partir de un jal de cobre.	79
Figura 3.10 Gráfica de los datos de cinéticas, linealizados para el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren, del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} , concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita sintetizada (experimento 12) de 2 g/L.	80
Figura 3.11 Gráfica de los datos de cinéticas, linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} , Concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita sintetizada (experimento 12) de 2 g/L.	81
Figura 3.12 Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita sintetizada (experimento 12) de 2 g/L.	82
Figura A1. Reactivos y equipo del Kit de determinación de amonio.	98
Figura A2. Reactivos y equipo del Kit de determinación de amonio.	99
Figura B1. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	103
Figura B2. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	104
Figura B3. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	104
Figura B4. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 430 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	105
Figura B5. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 430 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	106
Figura B6. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 430 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	106
Figura B7. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 220 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	107
Figura B8. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 220 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	108
Figura B9. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 220 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	108
Figura B10. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 150 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	109
Figura B11. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 150 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	110
Figura B12. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 150 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	110
Figura B13. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 65 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	111
Figura B14. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 65 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	112
Figura B15. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 65 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	112
Figura B16. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 30 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	113

Figura B17. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 30 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.	114
Figura B18. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu ²⁺ concentración de 30 mg/L, dosis de zeolita de	114
Figura C1. Isoterma de Langmuir para las pruebas de remoción de Cu ²⁺ con el material sintetizado en el experimento 12, con una dosis de 2 g/L, a una temperatura de 25 °C.	115
Figura C2. Isoterma de Freundlich para las pruebas de remoción de Cu ²⁺ con el material sintetizado en el experimento 12 con una dosis de 2 g/L a una temperatura de 25 °C.	115
Figura C3. Isoterma de Dubinin Radushkevich para las pruebas de remoción de Cu ²⁺ con el material sintetizado en el experimento 12, con una dosis de 2 g/L, a una temperatura de 25 °C.	116
Figura D1. Zeolita P tetragonal.	117
Figura D2. Zeolita P cúbica.	117
Figura D3. Zeolita Cancrinita.	118

Nomenclatura

Al	Aluminio
Ag	Plata
As	Arsénico
Å	Amstrong
AA	Interacción temperatura-temperatura (X1X1)
AB	Interacción temperatura tiempo (X1X2)
AC	Interacción temperatura-relación (X1X3)
Al ₂ O ₃	Óxido de Aluminio
Ba	Bario
BC	Interacción tiempo relación (X2X3)
BB	Interacción tiempo tiempo(X2X2)
°C	Grados centígrados
Cu ²⁺	Cobre
CICE	Capacidad de intercambio catiónico experimental (meq/g)
CIC	Capacidad de intercambio catiónico (meq/g)
CIIT	Capacidad de intercambio iónico teórico (meq/g)
Cd	Cadmio
Co	Cobalto
Cs	Cesio
Ca	Calcio
CaO	Óxido de calcio
CaCO ₃	Carbonato de calcio
CaSO ₄	Sulfato de calcio
ce	Concentración del ión en la zeolita en el equilibrio (mg/ L)
CC	Interacción relación sólido/líquido
Cu-K α	Radiación de cobre K alfa
cm	Centímetros
DRX	Difracción de rayos X
DAM	Drenaje ácido de minas
E	Energía libre de adsorción (KJ/mol)
EPT	Elementos potencialmente tóxicos
Fe	Hierro
Fe ₂ O ₃	Óxido férrico
h	Horas
ICST	International Copper Study Group
KL	Constante de Langmuir (L/mg)
Kf	Constante de Freundlich
K	Potasio
K1	Velocidad de adsorción de la ecuación de pseudo primer orden
K2	Velocidad de adsorción de la ecuación de pseudo segundo orden
K ₂ O	Óxido de potasio
L	Litros
Li	Litio
MEB	Microscopía electrónica de barrido
mL	Mililitros

mm	Milímetro
m	Metro
mg	Miligramos
μm	Micrómetros
Mg	Magnesio
Mn	Manganeso
meq	Miliequivalente
M	Molar
min	Minutos
MgO	Óxido de Magnesio
Ni	Níquel
Na	Sodio
Na ₂ O	Óxido de sodio
n	Constante de Freundlich
NH ₄ ⁺	Ión amonio
NOM	Norma Oficial Mexicana
O ₂	Oxígeno
Pb	Plomo
pH	Potencial de hidrógeno
qe	Capacidad del ión en la zeolita en el equilibrio (mg/g)
q _{max}	Máxima capacidad de adsorción (mg/g)
qt	Cantidad de intercambio en el tiempo t
Rb	Rubidio
R	Constante de los gases ideales
R	Relación sólido/líquido (fusión jal de cobre con NaOH/agua)
r	Radio de partículas del intercambiador
R ²	Coefficiente de correlación
rpm	Revoluciones por minuto
Se,	Selenio
S	Azufre
SiO ₂	Óxido de silicio (Cuarzo)
Sr	Estroncio
T	Temperatura
t	Tiempo
Zn	Zinc
β_i (i=1, 2, 3, ..., n)	Coefficiente de la ecuación del modelo de superficie de respuesta
β	Extensión de la superficie ocupada de la ecuación de Elovich
α	Velocidad de intercambio de la ecuación de Elovich
β_a	Coefficiente de actividad (KJ ² /mol ²)

Resumen

El objetivo de este trabajo de tesis es realizar la optimización de las condiciones de operación del proceso fusión-hidrotermal alcalino para la síntesis de zeolitas producidas con jales de cobre.

Este manuscrito está constituido por cuatro principales capítulos: Marco Teórico, Metodología Experimental, Resultados y Conclusiones.

El Capítulo 1 correspondiente a Marco Teórico, presenta una síntesis de la información más importante y relacionada con los tres principales temas: jales mineros, intercambio iónico y zeolitas. La información presentada sobre el tema de jales mineros comprende lo siguiente: aspectos generales de jales mineros, información del proceso de generación de jales de cobre, cifras de producción, sus características fisicoquímicas y la normatividad aplicada. Respecto al tema de intercambio iónico con zeolitas, se define este material y se presenta su clasificación, se describen los mecanismos de intercambio iónico, los factores de influencia así como las cinéticas e isotermas de intercambio. Por último se presenta la información referente a zeolitas: definición, características fisicoquímicas, clasificación, capacidades de intercambio iónico y sus aplicaciones a nivel industrial.

En el Capítulo 2 denominado Metodología Experimental se describen los materiales, reactivos, sistemas y técnicas experimentales empleadas en la caracterización: del jal, de la síntesis de zeolitas, la determinación de la capacidad de intercambio catiónico experimental (CICE) de cada material sintetizado y en la capacidad de remoción del ión Cu^{2+} . Las etapas experimentales de este trabajo son: a) Caracterización fisicoquímica del jal crudo de cobre, b) Síntesis de zeolitas a partir de un jal de cobre, aplicando 16 diferentes combinaciones de cinco valores de cada una de tres variables o parámetros de influencia (la relación sólido/líquido (jal fundido con NaOH/agua), la temperatura y el tiempo de síntesis), dichas combinaciones se determinaron con base en un diseño experimental tipo central compuesto de superficie de respuesta, c) Caracterización de los materiales sintetizados (capacidad de intercambio catiónico e identificación de fases formadas) y el análisis estadístico de los resultados d) Optimización de las condiciones de operación o valores de los parámetros de influencia, empleando un reactor abierto, para la síntesis de zeolitas a partir de un jal de cobre, y e) Caracterización fisicoquímica difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido, (MEB) del material óptimo obtenido del diseño de experimentos y evaluación del mecanismo de adsorción mediante cinéticas e isotermas de remoción del ión cobre (II) en agua.

En el Capítulo 3 se describen los resultados obtenidos en este estudio. En primer término, se presenta la caracterización por FRX y DRX del jal crudo de cobre, el estudio de FRX presentó alto contenido de óxidos de silicio y aluminio teniendo como resultado

una relación molar de 5.71 valor aceptable para sintetizar zeolitas de tipo faujasita, mordenita y cancrinita. Identificando por DRX las fases mineralógicas principales tales como el cuarzo (SiO_2), hidroxisilicatos [$\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$], dichas fases se encuentran presentes en las materias primas utilizadas para elaborar zeolitas. También se presentan los datos de CICE de los 16 materiales zeolíticos sintetizados, cuyos valores oscilaron entre 0.82 y 4.48 meq/g. El análisis de esos resultados (ANOVA) demostró que esos datos son válidos y la gráfica de Pareto puso en evidencia que las variables de influencia estadísticamente significativas (con un nivel de confianza de 95%) fueron la temperatura y tiempo de reacción. En este capítulo, se presenta también el modelo matemático desarrollado que permite estimar el valor de la CICE en función de las tres variables evaluadas en este trabajo. Utilizando el modelo matemático de la CICE y un método de iteración se calcularon los valores de las tres variables de estudio (relación sólido/líquido de reactivos, temperatura y tiempo de reacción) a aplicar para obtener un material zeolítico con el máximo valor de la CICE. El material zeolítico aplicando los valores óptimos calculados de las variables del proceso (temperatura de 90 °C, un tiempo de reacción de 100 h y una relación sólido/líquido de 0.25 g/mL) tiene una CICE máxima de 5.12 meq/g de acuerdo al modelo matemático obtenido. Los resultados de la caracterización del material óptimo obtenido del diseño experimental por DRX presentan la formación de zeolitas tipo zeolita P cúbica, zeolita P tetraédrica y zeolita cancrinita. Por MEB se observa la transformación del jal de cobre a zeolita. Las isoterms y cinéticas evaluadas en la remoción de cobre empleando este material zeolítico permitieron determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de intercambio iónico de la solución de Cu^{2+} y zeolita fue de 3 h, logrando una remoción máxima de 20 % en las soluciones de mayor concentración, remoción aceptable debido a que para aguas residuales suelen presentar un contenido de cobre de 50 a 80 mg/L.

En el Capítulo 4 se presentan las conclusiones y recomendaciones que se desprenden de este estudio, de acuerdo con los objetivos del mismo. Como conclusión general se tiene que se realizó la optimización de las condiciones de operación del proceso de síntesis de zeolitas (fusión-hidrotermal alcalino) de la zeolita producida con jales de cobre debido a que obtuvo un material con una CICE superior a la de la clinoptilolita.

Introducción

La minería, a lo largo de la historia de México, ha sido una actividad importante en el desarrollo económico del país, sin embargo, este sector presenta la desventaja de generar una gran cantidad de residuos sólidos, como son los jales mineros. Los jales representan el 44% del total de material extraído de la corteza y son confinados o contenidos en presas destinadas para su almacenamiento.

Los jales mineros son residuos que se genera como resultado de la extracción de metales de la industria minera y que contiene un gran número de metales pesados (Ba, Cd, Ag, Pb, Ni, Cu, Co, Fe, Zn y Al), algunos de los cuales se encuentran en forma de sulfuros. Estos compuestos, en presencia de oxígeno y agua, están expuestos a un continuo proceso de oxidación, liberando especies iónicas y generando disoluciones conocidas como Drenaje Ácido de Mina (DAM), la lixiviación que se genera de los DAM contaminan suelos, aguas subterráneas y superficiales (afectando a la flora y la fauna).

Los jales de cobre, son listados como residuos peligrosos, de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993, que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Y la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, establece el procedimiento para determinar si los jales son potencialmente generadores de DAM, así como la caracterización del sitio donde estos residuos son depositados en presas destinadas para su almacenamiento.

Estos jales de cobre en su composición mineralógica contienen óxidos de aluminio y silicio, material necesario para sintetizar zeolitas (Bosch y Schifter, 2000). Si los jales de cobre se aplican para sintetizar zeolitas podrían tener un uso alternativo industrial, logrando disminuir el riesgo ambiental y a la salud que estos residuos representan.

En un estudio previo realizado por Gaitán (2008), se evaluó la pre-factibilidad de realizar la síntesis de zeolitas a partir de jales de cobre. Los resultados obtenidos en este estudio fueron satisfactorios, con el proceso fusión-hidrotermal alcalino con las siguientes condiciones de operación temperatura de reacción (T) 90 °C, tiempo de reacción (t) 240 h y relación sólido/líquido de jal fundido con NaOH (1:0.9)/agua (R) de 0.25 g/L, como resultado obtuvieron zeolita NaP1, Sodalita y silicato de sodio y aluminio. Sin embargo en los difractogramas aún se observa fase amorfa (silicoaluminatos sin reaccionar) por lo que es necesario optimizar el proceso de síntesis.

Las zeolitas sintetizadas por Gaitán (2008) fueron utilizadas para remover iones por separado de soluciones sintéticas de ión cobre Cu^{2+} , ión hierro Fe^{3+} y ión amonio NH_4^+ , donde obtuvieron valores de remoción con la zeolita sintetizada de hasta 83.8% para NH_4^+ , 96% para el ión Cu^{2+} y 95% para el ión Fe^{3+} en un intervalo de pH de 5-6, una dosis de 10 g/L en un tiempo de contacto de 24 h. Estos porcentajes de remoción fueron similares a los porcentajes obtenidos por la zeolita natural clinoptilolita que se evaluó en este mismo estudio, así como también lo reportado en la literatura (Stanley, 2007). Por lo anterior se considera que los materiales sintetizados pueden presentar un alto potencial para su aplicación en la remoción de estos contaminantes presentes en agua. Sin embargo es conveniente mejorar las condiciones de síntesis para minimizar la cantidad de material sin reaccionar, y obtener un producto de un grado de conversión significativo, así

como también determinar el mecanismo de adsorción de las zeolitas sintetizadas por el ión cobre (II).

Debido a lo anterior es recomendable optimizar los valores de los siguientes tres factores que influyen el proceso de síntesis: temperatura de reacción, tiempo de reacción y relación sólido/líquido (jal fundido con NaOH/agua).

Considerando lo expuesto en párrafos anteriores, el presente estudio tiene como objetivos los siguientes:

Objetivo general

Realizar la optimización de las condiciones de operación del proceso de síntesis (fusión-hidrotermal alcalino) de la zeolita producida con jales de cobre.

Objetivos particulares

- Identificar las fases mineralógicas presentes en los materiales preparados a partir de un jal de cobre, pruebas de síntesis de zeolitas realizadas en laboratorio aplicando el método de fusión-hidrotermal alcalino.
- Evaluar en laboratorio la capacidad de intercambio iónico de amonio de las zeolitas preparadas en pruebas realizadas con base en un diseño experimental aplicando un jal minero de cobre y el proceso fusión-hidrotermal alcalino.
- Calcular los valores óptimos de las tres principales variables de operación (relación sólido/líquido de jal fundido con NaOH (1:0.9)/agua, tiempo y temperatura de reacción) del proceso hidrotermal alcalino para la síntesis de la zeolita con la máxima capacidad de intercambio iónico de amonio y cobre, aplicando un modelo matemático desarrollado con base en los resultados de las pruebas de determinación de CICE.
- Determinar las variables significativas del proceso de síntesis de zeolitas preparadas a partir de un jal de cobre, con base en un análisis estadístico de los resultados de la CICE.
- Evaluar las características fisicoquímicas y la capacidad de intercambio catiónico de Cu^{2+} de la zeolita óptima resultante del diseño de experimentos.
- Comparar la capacidad de intercambio catiónico de la zeolita óptima sintetizada respecto al valor determinado a una zeolita natural comercial (Clinoptilolita).

Hipótesis

Mediante la optimización del proceso de síntesis de zeolitas, producidas a partir de jales de cobre, se obtendrá un material con la misma o mayor capacidad de intercambio catiónico que la clinoptilolita (zeolita natural) para la remoción de amonio y recuperación de cobre presente en las aguas residuales de la industria minera.

CAPÍTULO 1.- MARCO TEÓRICO

1.1 Aspectos generales de jales mineros

1.1.1 Generación de jales de cobre

Los jales mineros son residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales, de acuerdo a la NOM-141-SEMARNAT-2003, que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post-operación de presas de jales. Estos residuos son resultado de la extracción de grandes cantidades de material de la corteza terrestre de un yacimiento de cobre del cual el menor porcentaje es recuperado como producto deseado y el resto es manejado como residuo (conocido como ganga).

La composición de estos materiales puede ser muy diversa tanto en su naturaleza química como mineralógica; dentro de la naturaleza química los jales de cobre se componen de los siguientes óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O y CaO , minerales: cuarzo (55%), muscovita (30%), caolinita (10%) y pirita (5%) (Balderrama *et al.*, 1999).

En el caso de producción de cobre, durante la separación selectiva de los minerales de interés económico, se produce un concentrado de mineral y se generan residuos conocidos como jales (Pacheco, 2006).

El cobre es un mineral de mucho interés en la industria metalúrgica, el cual se puede encontrar en la naturaleza como óxidos o sulfuros. Para la extracción de cobre existen dos métodos de los cuales el primero es la pirometalurgia la cual se emplea cuando se encuentra a este metal en forma de óxidos, y el segundo que es el método de hidrometalurgia cuando se encuentra al metal en forma de sulfuros.

Para el método pirometalúrgico, el concentrado de minerales se obtiene en la etapa de flotación (método fisicoquímico). En este proceso se utilizan reactivos que modifican las características superficiales de las partículas del mineral para lograr la separación de los materiales de interés, al cual se añaden reactivos colectores, modificadores y espumantes. Esto se hace con base en las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas de los sólidos a separar; los metales nativos, como sulfuros y carbón entre otros, presentan propiedades hidrofóbicas, mientras que materiales tales como óxidos, sulfatos, silicatos y carbonatos son hidrofílicos, y favorecen la separación de cobre el cual es adherido a las burbujas.

Este proceso de flotación está conformado por tres fases:

- Fase sólida: minerales a separar.
- Fase líquida: medio acuoso mediante el cual se realizará la separación.
- Fase gas: aire inyectado que generará las burbujas donde se adhieren las partículas del mineral que se quiere separar.

Los sólidos finos procedentes de la molienda y el agua se preparan en un porcentaje no mayor al 40% en sólidos, formando una especie de pulpa, siendo esta pulpa agregada al proceso, se le inyecta aire para poder formar las burbujas sobre las que se adhieren las partículas sólidas logrando separar el material de interés de los materiales de la ganga. Para

lograr una mejor concentración es necesario que las partículas estén más fraccionadas, es decir que estén en pequeños tamaños (diámetro 150-180 μ m). Otras variables operacionales relevantes en el proceso de flotación se describen en el Anexo D (García, 2007).

La flotación tiene una eficiencia promedio de recuperación de 47.4% de cobre; el material que no flota (más del 95% del original) es enviado al depósito de jales (SCMMSFG, 2002).

Para el método de hidrometalurgia el concentrado de minerales se obtiene en la etapa del lixiviación (método químico). Los métodos químicos utilizan compuestos para disolver los minerales de interés y recuperarlos en forma iónica dentro de una solución llamada lixiviado.

Es una operación de transferencia de masa en fase líquida, una vez que el metal se encuentra disuelto en una solución acuosa de ácido sulfúrico, se debe extraer. Para esta etapa en general se emplea, una extracción con un solvente especial, dicho solvente debe ser orgánico, de modo que cuando se pone en contacto con la fase acuosa, extrae inmediatamente el cobre y forma una fase insoluble en la solución. De esta forma, el cobre queda unido a una fase orgánica, libre del resto de los metales que se encuentran en el mineral inicial. Cuando el metal se encuentra en la fase orgánica, es necesario pasarlo a una fase acuosa de modo que pueda seguir hacia la refinación.

1.1.2 Cifras de generación de jales

A continuación se muestran datos de generación de jales con base en la producción de cobre mundial y de México, teniendo en consideración los datos reportados por el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) y a la Unidad Mexicana de Cananea (una de las principales productoras de cobre en México).

En el estudio realizado por López *et al.*, (2003) se determinó que del total de mineral extraído en una mina, sólo el 2% corresponde al metal deseado. El resto es descartado como diferentes desechos: 50% estéril, 44% jales y 4% escorias.

La tabla 1.1 presenta la producción mundial de cobre de mina reportada por el grupo internacional del estudio de cobre (ICSG por sus siglas en inglés) principales productores de cobre en el 2006.

Tabla 1.1 Producción Mundial de Cobre de Mina (ICSG, 2006).

País	Producción de cobre (Mton/año)	Generación de jales (Mton/año)	Porcentaje %
Chile	5 360.8	2 358.7	35.6
Estados Unidos	1 221.8	537.6	8.1
Perú	1 049.1	461.6	7.0
China	889.0	391.2	5.9
Australia	858.8	377.9	5.7
Indonesia	816.2	359.1	5.4
Rusia	675.0	297	4.5
Canadá	607.0	267.08	4.0
Zambia	509.4	224.1	3.4
Polonia	497.2	218.8	3.3
Otros	2 575.2	1 133.1	17.1
Total	15 059.5	6 626.18	100%

Dada la información presentada de la tabla 1.1 se observa que el principal país productor de cobre mineral es Chile, con una producción que representa el 35.6% del total, la cual es hasta cuatro veces mayor respecto a la de Estados Unidos, que es el segundo productor principal de este mineral.

Con base en un estudio realizado por el INEGI se determinó que la producción anual de cobre en nuestro país fue de 334,129 ton/año (INEGI 2009), en el último año (noviembre 2008) se reportó un aumento en la producción de cobre de México de 5.3%, en a una tasa anual a 21,309 toneladas. Obteniendo una producción de jales mineros de aproximadamente 15 millones de toneladas anuales.

Considerando los datos reportados por López *et al.*, (2003) se presenta en la tabla 1.1 la producción de jales de cobre en los principales países productores de cobre. Se puede observar que la cifra calculada de producción mundial anual (6,626.18 Mton/año) es significativamente alta, la cual representa un riesgo ambiental debido a que podrían ser potencialmente generadores de drenaje ácido de minas (DAM).

Para la generación de jales en México, también aplicamos los datos reportados por López *et al.*, (2003) y la producción anual en México (INEGI, 2009) para los principales complejos mineros. En la tabla 1.2 se presentan las cifras estimadas de generación total de jales de cobre en nuestro país.

Tabla 1.2 Cifras totales estimadas de la generación anual de jales en México.

Año	Producción anual de cobre (ton/año)	Producción anual de jales (ton/año)
2005	390 896	859 971 200
2006	312 075	686 565 000
2007	337 527	742 559 400
2008	226 422	498 128 400

Todos los valores son expresados en ton/año.

Como podemos observar en los datos obtenidos en la tabla 1.2 se tiene una generación de jales muy elevada desde el 2005 hasta el 2008. Debido a que estos jales son almacenados en presas predestinadas a su almacenamiento, teniendo como consecuencia que como se sabe estos materiales representan un gran riesgo ambiental (contaminación en suelos, mantos freáticos entre otros) y de salud pública, debido a la generación de drenaje ácido de minas.

1.1.3 Impacto al medio ambiente y normatividad

Impacto ambiental

En México, como en el resto del mundo, se han producido cientos de miles de toneladas de residuos sólidos granulares derivados de ciertas actividades industriales mineras. Algunos residuos, clasificados como peligrosos, son depositados a cielo abierto, contaminando flora, fauna y mantos freáticos dañando tierras de cultivo, ocasionando el aumento de erosión y contaminación en cuerpos de agua contaminados por la presencia de sales solubles de elementos potencialmente tóxicos como As, Se, Pb, Cd, Zn y S, entre otros. Salomons (1995)

advierte que los jales son tóxicos para los organismos vivos y son inhibidores de factores ecológicos afectando el crecimiento de las plantas.

Tal es el caso de los jales mineros (residuos granulares sólidos y semisólidos provenientes de la labor minera) cuya composición química es variada, generalmente son aluminosilicatos o carbonatos combinados con metales pesados como plomo, cromo, manganeso y zinc, entre otros (Torres, 1999). Una práctica común es almacenar los jales en una presa, lo que provoca que en los suelos de la presa se registren concentraciones de metales pesados por arriba de los límites permitidos establecida por la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993 para la concentración máxima permitida de metales pesados en residuos.

El proceso de beneficio de yacimientos minerales sulfurados produce residuos mineros de granulometría fina denominados jales que contienen sulfuros metálicos residuales como la pirita (FeS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y arsenopirita (FeAsS). La oxidación de estos sulfuros metálicos puede derivar en la generación de drenaje ácido de minas, que son soluciones que se caracterizan por bajos valores de pH y altas concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT) disueltos (Johnson *et al.*, 2000). Los EPT, al transportarse, pueden convertirse en un problema ambiental severo al contaminar el medio ambiente (Bain *et al.*, 2000; Armienta *et al.*, 2002)

En la tabla 1.3 se muestra el impacto que tiene cada actividad en la industria minera, mencionando también el impacto que genera la etapa de concentración de mineral.

Tabla 1.3 Interrelaciones de actividad minera con el ambiente (Gutiérrez *et al.*, 2003).

Etapa	Descripción	Impacto ambiental
Prospección	Estudios de gravimetría, geología superficial, densidad, etc.	Procedimientos que no generan impactos ambientales significativos.
Exploración	Barrenación, obras y perforaciones, construcción de caminos e instalación de campamentos.	Destrucción de la fauna y vegetación.
Explotación y beneficio	<ul style="list-style-type: none"> - Descapote: eliminación de suelo y vegetación. - Construcción y obras diversas (tiros, escavones, patios de depósito). - Alto consumo de agua. - Acumulación de material sin valor en terrenos. - Transporte de material con valor a molinos - Reducción del tamaño del mineral por trituración y molienda. - Extracción y concentración de minerales - Tratamientos previos a una trituración primaria ó electro-depositación. 	<ul style="list-style-type: none"> - Destrucción de la capa de suelo y vegetación. - Afectación a cuerpos de agua. - Generación de terrenos inestables. - Generación de material sin valor (colas o jales). - Esguerramiento y arrastre de residuos. - Oxidación de material insoluble y formación de sustancias solubles con alto contenido de metales (drenaje ácido). - Descarga de lixiviado que contienen iones metálicos y reactivos tóxicos. - La trituración y molienda puede provocar ruidos y generación de polvo (efecto de bajo impacto).
Fundición y refinación	Obtención de metales y sus aleaciones con el uso de hornos industriales. Eliminación de impurezas en los metales para alcanzar una alta ley de contenido.	Generación de aguas residuales, residuos peligrosos, emisiones a la atmósfera.

Los menores impactos ambientales entre las actividades mineras, se observan en los procesos de flotación simple con un agente espumante; sin embargo, el impacto aumenta a medida que se incrementa el uso de reactivos para favorecer la flotación, y es mucho mayor en los procesos de lixiviación (Gutiérrez, 2003).

La composición química de estos residuos es variada y depende de los minerales asociados a metales económicamente valiosos. Un caso representativo de esta situación son aquellos jales cuyo contenido de pirita (FeS_2) es elevado y está sujeto a reacciones químicas que ocurren por encontrarse a la intemperie. Esto es, la pirita reacciona con el agua y con el oxígeno, lo que propicia la generación de ácido; éste hidroliza a los metales pesados presentes en los jales, provocando que puedan filtrarse en los mantos freáticos y que contaminen sensiblemente el medio ambiente, la flora y la fauna cercana a la presa de jales (Torres, 1999).

La Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA) en el documento técnico Acid Mine Drainage Prediction estima que los drenajes ácidos de minas han afectado entre 8,000 y 16,000 km de riberas de ríos con metales como el cadmio, cobre, cinc y arsénico en ese país. Se cree que los drenajes ácidos de minas son los causantes de la mayor contaminación ambiental entre los años 40 y 80. Los problemas ambientales asociados al drenaje ácido son variados y dependen del componente del medio ambiente en que se sitúen pero, en general, perduran en el largo plazo (Ecoambiental, 2007).

Entre los efectos específicos de la acidificación de los cursos de agua se encuentran la interrupción del crecimiento y reproducción de fauna y flora acuática, daño a los ecosistemas, en algunos casos contaminación de las fuentes de agua potable, y efectos corrosivos en las bases de los puentes.

Normatividad

Los jales mineros, por sus características tóxicas, determinadas por su composición u oxidación y por su forma de manejo, pueden representar un riesgo para el equilibrio ecológico, el ambiente y la salud de la población en general, por lo que es necesario establecer los criterios y procedimientos para su correcta disposición.

Debido a los impactos significativos de los desechos provenientes de plantas mineras que causan al medio ambiente es necesario su control y debido a que los jales provenientes de extracción de antimonio, pirita de cobre, óxidos de cobre, plomo y zinc se encuentran listados en la norma NOM-052-SEMARNAT-2005 como peligrosos, se establece la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, la cual indica el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post-operación de presas de jales.

La NOM-052-SEMARNAT-2005 establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Un residuo se clasifica como peligroso por su toxicidad al medio ambiente, cuando se somete a la prueba de extracción para toxicidad conforme a la norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, y el lixiviado de la muestra representativo contiene concentraciones mayores a los límites permitidos.

Esta norma clasifica los residuos peligrosos por su giro industrial y su proceso. Los residuos mineros señalando a los jales como los principales actores, se encuentran en el Giro

No. 9 “Minería”. En la 1.4 se presenta la clasificación de los residuos peligrosos por el Giro de Minería.

Tabla 1.4 Clasificación de los residuos peligrosos por el giro de minería (Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-1993).

No de Giro	Giro industrial	Clave CRETIB	Residuo Peligroso	No.
9.1	Extracción de antimonio	(T)	Jales y colas provenientes de la concentración del mineral.	RP9.1/01
9.2	Extracción de óxidos de cobre	(T)	Residuos provenientes de la concentración del mineral a través de lixiviación por cementación de fierro seguido por precipitación del hierro.	RP9.1/01
		(T)	Residuos provenientes de la concentración del mineral por el proceso de lixiviación por vertido seguido por precipitación de hierro.	RP9.2/01
		(T)	Residuos provenientes del proceso de lixiviación <i>in situ</i> seguida por precipitación del hierro.	RP9.2/02
9.3	Extracción de pirita de cobre	(T)	Jales de la concentración del mineral por las técnicas de flotación y lixiviación en tina.	RP9.2/03
		(T)	Residuos provenientes de la concentración del mineral mezclados con óxidos de cobre usando la técnica de precipitación de hierro.	RP9.3/01
9.4	Extracción del plomo Zinc	(T)	Residuos provenientes de la concentración de sólidos por flotación.	RP9.3/02

T=toxicidad.

Los jales de antimonio, pirita de cobre, óxidos de cobre, plomo y zinc de acuerdo a la norma NOM-141-SEMARNAT-2003 son clasificados como residuos peligrosos, debido a que son generadores de drenaje ácido de minas (DAM) y porque lixivian metales.

El objetivo de esta Norma Oficial Mexicana es establecer las especificaciones para la caracterización del jal y la caracterización del sitio, así como los criterios para la mitigación de los impactos ambientales por la remoción de la vegetación para el cambio de uso del suelo. Así mismo, señala especificaciones y criterios ambientales para las etapas de preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y pos operación de presas de jales y para el monitoreo. Además, la norma indica cómo se debe hacer la caracterización del jal con el fin de determinar su peligrosidad.

1.1.4 Características fisicoquímicas de Jales de cobre

Uno de los principales problemas ambientales derivado del manejo y disposición de los jales mineros es el drenaje ácido de mina (DAM), el cual es producto de la oxidación de los minerales sulfurosos que contienen. El desarrollo de DAM en los jales es generalmente muy limitado durante la operación (jales activos) (Romero *et al.*, 2006).

La formación de DAM no afecta todos los depósitos de jales y depende del contenido de minerales sulfurosos (capaces de producir ácidos) y carbonatos, arcillas e hidróxidos (capaces de neutralizar los ácidos generados), así como de las condiciones geográficas de los sitios donde están ubicados. La peligrosidad de los elementos potencialmente tóxicos (EPT) asociados a los jales varía ampliamente, aún para el mismo elemento, dependiendo de su movilidad (Romero *et al.*, 2006).

La fracción “soluble” (iones y coloides) es la que representa mayor peligro, ya que podría ser movilizada y contaminar los cuerpos de aguas (superficiales y subterráneos). También se considera a esta fracción “soluble” como la más peligrosa debido a que puede estar fitodisponible y/o biodisponible.

En un estudio desarrollado a los jales mineros de Pachuca y Taxco por [Romero et al., \(2006\)](#) se realizó la caracterización química y mineralógica en muestras de jales activos (inalterados) e inactivos (oxidados), mediante la construcción de modelos termodinámicos se han establecido los mecanismos que controlan la movilidad de los EPT estudiados. Se han realizando pruebas estáticas en las muestras de los jales activos para determinar si son o no son aptos para generar DAM; y en las muestras de jales inactivos para valorar si todavía son capaces de seguir generando DAM. También se realizaron pruebas cinéticas para determinar la velocidad y magnitud de oxidación y la generación de ácido, así como para la predicción de la calidad de agua de drenaje ([Romero et al., 2006](#)).

Los principales resultados obtenidos en ese estudio indican que:

I. Los jales activos (inalterados) se caracterizan por:

- A) pH cercanos al neutro 7-8.
- B) Bajas concentraciones de sulfatos (cuando la cantidad de sulfuros metálicos son menores a los minerales alcalinos).
- C) Bajos valores de conductividad eléctrica 55-1592 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- D) En su mineralogía destacan minerales primarios: minerales sulfurosos capaces de generar DAM (pirita, galena, esfalerita, pirrotita), y minerales capaces de neutralizar la posible acidez generada (calcita y arcillas).

Los resultados de los experimentos de extracción en muestras de estos jales indican que los EPT estudiados son poco o nada “solubles”, por lo que actualmente no representan un peligro para el entorno. Sin embargo, la cantidad de minerales sulfurosos que contienen hace necesario que su peligrosidad se evalúe utilizando pruebas estáticas y cinéticas que permitan pronosticar su comportamiento futuro.

II. Los jales inactivos (oxidados) se caracterizan por:

- A) pH bajos 2-4 (pueden ser todavía capaces de producir drenaje ácido de minas).
- B) Altas concentraciones de sulfatos (cuando la cantidad de sulfuros metálicos es mayor a los minerales alcalinos).
- C) Altos valores de conductividad eléctrica 2,210-7,310 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- D) En su mineralogía es característica la presencia de minerales secundarios (goetita, ferrihidrita, yeso, óxidos y sulfatos de Pb, arseniatos de metales de transición).

Los experimentos de extracción de muestras de jales inactivos indican que la solubilidad de los EPT estudiados es relativamente alta, tal y como se muestra en la tabla 1.5

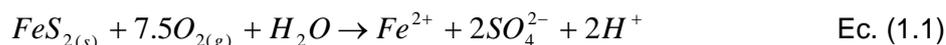
Tabla 1.5 Intervalo de solubilidad de EPT.

Metal	Solubilidad (mg/L)
Arsénico (As)	0.006 y 48.68
Cobre (Cu)	0.06 y 25.5
Zinc (Zn)	1.5 y 470
Hierro (Fe)	1.88 y 11185

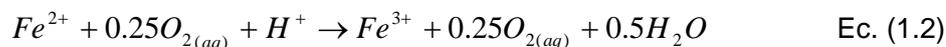
III. La solubilidad del Pb es poca o nula tanto en jales activos como inactivos, por lo que no representa un peligro para el entorno.

IV. La combinación de los fenómenos de precipitación [formación de minerales secundarios como, anglesita ($PbSO_4$), quimisorción de aniones y cationes en superficies de oxihidróxidos de Fe, calcita y arcillas parecen estar controlando la solubilidad de los elementos potencialmente tóxicos estudiados (As, Pb, Cu, Zn y Fe)] (Romero *et al.*, 2006).

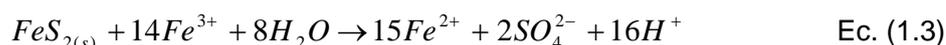
En la naturaleza, los sulfuros permanecen en el subsuelo en ausencia de oxígeno y sólo una pequeña parte de estos depósitos aflora a la superficie. El drenaje se forma cuando los minerales que contienen azufre, principalmente la pirita (FeS_2), se ponen en contacto con la atmósfera, produciendo su oxidación y formando ácido sulfúrico y hierro disuelto. La reacción general que controla este proceso es:



En presencia de oxígeno, el hierro ferroso sufre la reacción:



El ión férrico que se produce puede oxidar nueva pirita (reacción 1.3) o precipitar como hidróxido férrico (reacción 4).



Estas reacciones generan acidez y liberan grandes cantidades de sulfatos, hierro y otros metales que contienen los sulfuros (As, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, etc.), produciendo un lixiviado tóxico. Este lixiviado reacciona con las rocas del entorno produciendo la hidrólisis de otros minerales y haciendo que se disuelvan otros elementos como Al, Ca, Mg, Mn, Na, Si, etc. (Juárez García, 2007):

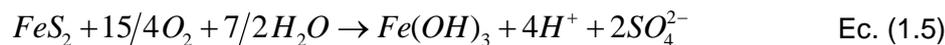
Para controlar la oxidación de los jales mineros se llevan a cabo procesos de neutralización, que son reacciones amortiguadoras basadas en carbonatos, hidróxidos y aluminosilicatos que amortiguan el pH de los iones H^+ liberados por la oxidación de sulfuros. La Tabla 1.6 muestra las sustancias amortiguadoras comúnmente usadas en dichos procesos de neutralización. Las reacciones de neutralización incrementan el pH lo que genera la precipitación de hidróxidos e hidrosulfatos metálicos (Pérez, 2005).

Tabla 1.6 Principales sustancias amortiguadoras de pH en depósito de jales (Pérez, 2005).

Mineral	Fórmula
Carbonatos <ul style="list-style-type: none"> • Calcita • Dolomita • Siderita 	<ul style="list-style-type: none"> • CaCO_3 • $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ • FeCO_3
Hidróxidos <ul style="list-style-type: none"> • Gibbsita • Ferrihidrita • Goethita • K-jarosita 	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{Al}(\text{OH})_3$ • $\text{Fe}(\text{OH})_3$ • FeOOH • $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
Aluminosilicatos <ul style="list-style-type: none"> • Clorita • Muscovita • K-feldespatos • plagioclasa 	<ul style="list-style-type: none"> • $(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ • $\text{KAl}_2(\text{Si,Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$ • $(\text{K,Na})\text{AlSiO}_8$ • $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Con base en la información presentada en la tabla 1.6 se tiene que un compuesto amortiguador de pH para los jales de cobre la calcita, la cual puede neutralizar el ácido producido.

La reacción representativa de este caso es la siguiente:



La facilidad de oxidación de los sulfuros en los jales a partir de los más lábiles es la siguiente:

Pirrotita > galena > esfalerita> piritita > Calcopirita

Por lo cual la piritita, que es el mineral presente en los jales de cobre, en su forma oxidada e hidrolizada puede ser neutralizada por la calcita (Armienta, *et al.*, 2002).

1.1.5 Opciones de utilización de jales mineros

La caracterización mineralógica y geoquímica de los desechos mineros es fundamental para determinar la factibilidad de su reutilización (Haboshi, 1986). Éstos no deben verse solamente como agentes contaminantes sino como una alternativa de reservas de materiales de uso industrial (ladrillos y aditivo para concreto), por sus contenidos en sílice y óxidos de hierro, aluminio, sodio y potasio, principalmente (Moreno *et al.*, 1998).

El tratamiento y aprovechamiento de desechos mineros contribuye a la remediación del impacto ecológico que éstos representan (Lorenz, 1995) ya que los jales contienen elementos nocivos para el medio ambiente y que, al mismo tiempo, pueden encontrarse en cantidades económicas, metales como zinc, plomo y cobre (Geyne *et al.*, 1963).

Con base en un estudio realizado por miembros de Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo definen la posible aplicación a los jales mineros como material industrial alternativo, por presentar altos contenidos de cuarzo. Con base en las propiedades físicas y químicas de los residuos mineros estudiados,

concluyeron que éstos pueden ser utilizados para la fabricación de cerámicas, de algunos materiales de construcción (tabique, block, teja), ladrillos refractarios, para la elaboración de cemento (Hernández *et al.*, 2006).

Los altos contenidos de alúmina y sílice favorecen la formación de cerámicos, en particular para la fabricación de ladrillos refractarios. Ha sido reportado que los ladrillos fabricados a partir jales poseen propiedades físicas similares a las de ladrillos comerciales. (Hernández *et al.*, 2006).

En un estudio previo por Gaitán *et al.*, (2008) se determinó que los jales de cobre por su alto contenido de silicatos y aluminatos presentaban una alta factibilidad para ser utilizados como materia prima para la producción de zeolitas sintéticas, con un elevado potencial de intercambio iónico. El material sintetizado permitió la remoción de contaminantes en aguas residuales, así como la posible recuperación de los metales presentes en las aguas residuales de la industria minera.

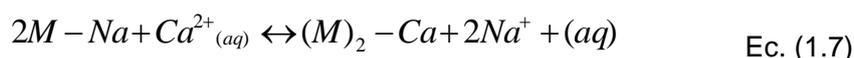
1.2 Aspectos generales del proceso de intercambio iónico con zeolitas

1.2.1 Definición y mecanismos de intercambio iónico

El intercambio iónico puede explicarse como una reacción química reversible que tiene lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil (matriz) en donde no hay cambio sustancial en la estructura del sólido. La eficacia del proceso depende del equilibrio del sistema ya sea “sólido/líquido” o “sólido/gas” y de la velocidad de transferencia de materia (UAM 2006).

Un intercambiador iónico es un sólido insoluble que contiene especies aniónicas o catiónicas que son reversiblemente intercambiadas por diferentes aniones o cationes de una solución externa. Los iones químicamente unidos a la matriz insoluble son llamados iones fijos, y los iones de carga opuesta son los contraiones y pueden moverse a través de la matriz por difusión o baja influencia de un campo eléctrico. En el proceso de intercambio iónico, éstos son los iones reemplazables; el campo eléctrico se genera debido a que la difusión de los iones como respuesta al gradiente de concentración, tiende a perturbar las condiciones de neutralidad eléctrica y a crear una diferencia de potencial eléctrica entre la resina y la disolución. El intercambiador iónico es un material catiónico, cuando los iones fijos tienen carga negativa, y será un material aniónico, cuando los iones fijos tengan carga positiva (Astorga, 1996).

Como ejemplo el intercambio entre el ión sodio Na^+ , que se encuentra en los sitios activos de la matriz M, y el ión calcio Ca^{2+} (Leonard, 1998) presente en la disolución que contacta dicha matriz de la siguiente ecuación:



Los sólidos que tengan las propiedades de intercambio de iones pueden ser de origen natural (arcillas, minerales, zeolitas y feldspatos) o sintéticos (resinas orgánicas y zeolitas). Una resina sintética consiste en una red de radicales hidrocarbonados a los cuales están unidos grupos funcionales iónicos, la extensión o grado de reticulado determina la estructura porosa interna de la resina y ésta no debe ser tan grande de manera tal que no restrinja el movimiento libre de los iones intercambiables (Leonard *et al.*, 1998).

La función primordial de las operaciones de intercambio iónico es la remoción de especies iónicas de una solución por otra especie iónica con el propósito de concentrar un material deseado, en un volumen pequeño o simplemente para la remoción de una sustancia no deseada (Halbinger, 2004).

Los primeros intercambiadores iónicos fueron sustancias naturales, que en 1850 fueron descubiertas por H. Thompson y J. T. Way además de descubrir el intercambio iónico (citado por Astorga 1996). Lemberg (1870) contribuyó a la introducción de los silicatos aluminicos naturales (zeolitas) para el ablandamiento del agua. Posteriormente, se introdujeron silicatos aluminicos sintéticos de mayor pureza pero con un valor limitado para las separaciones químicas a causa de una baja capacidad y poca resistencia a la abrasión. Estas zeolitas han sido totalmente sustituidas por resinas orgánicas sintéticas en las aplicaciones de tratamiento de aguas.

En el año de 1905 Germán R. Gans (citado por Astorga 1996) patentó métodos para la síntesis de materiales intercambiadores llamados "Permutitas", éstas eran silicatos de sodio-aluminio análogos a las zeolitas, que intercambiaban parte de sus iones de sodio por otros iones metálicos, particularmente Ca^{2+} y Mg^{2+} . Las permutitas se aplicaron en tratamientos de ablandamiento de aguas, pero tenían algunas desventajas debido a que mostraban capacidades de intercambio bajas y a pH inferiores a 7 se disolvía en el agua. Más tarde Gans logró sintetizar a estas permutitas a partir de la precipitación de mezclas de soluciones de silicato y aluminato de sodio obteniéndose un gel, el cual llegó a desplazar totalmente a los viejos materiales de síntesis, siendo extensamente empleado en el tratamiento de ablandamiento de aguas tanto industriales como domésticas.

Durante el año de 1935, los químicos Adams y Holmes publicaron la preparación de resinas con propiedades de intercambiadores catiónicos, las cuales se prepararon a partir de ácido fenilsulfónico y formaldehído, a lo que posteriormente se introdujeron intercambiadores aniónicos a partir de aminas de tipo fenilenediamina y formaldehído (citado por Astorga, 1996). En 1945 se sintetizaron polímeros orgánicos usando estireno y divinilbenceno.

Mecanismo del proceso de intercambio iónico

El fenómeno de intercambio iónico se realiza de la siguiente forma, de acuerdo a Armijo (2002):

1. Transporte de los iones cambiables desde la fase líquida hacia la superficie del sólido.
2. Difusión de los iones, a través de los poros internos del intercambiador, hacia los lugares activos en donde se realizará el intercambio de iones.
3. Proceso de intercambio iónico.
4. Los iones intercambiados se difunden a través de los poros hacia la superficie del sólido.
5. Los iones intercambiados se transportan desde la superficie del sólido hacia el seno del líquido.

Las etapas 1, 2, 4 y 5 son las que controlan al proceso de intercambio, ya que la etapa 3 se da de manera muy rápida, de tal manera que no influye significativamente en la cinética del proceso de intercambio iónico. La velocidad de reacción raramente depende del proceso real de intercambio, sino más bien está controlada por los procesos de transporte y difusión, es decir, la velocidad en la que fluyen los iones de la fase líquida hacia la sólida y viceversa.

Una característica importante del intercambio iónico es mantener la neutralidad eléctrica. La migración de los iones debido a los gradientes de concentración crea un campo eléctrico el cual

desacelera a un ión y acelera a otro, la transferencia neta de iones es producto de la difusión ordinaria y de la difusión generada por el campo eléctrico. Es decir, mantener la estequiometría, que por cada ión retirado del sólido, éste sea compensado por otro ión equivalente en el sólido (García, 2002).

1.2.2 Factores de influencia en el proceso de intercambio iónico con zeolitas

El intercambio iónico es una de las propiedades más importantes de las zeolitas debido a que de alguna manera se pueden llevar a cabo modificaciones para cambiar sus propiedades superficiales (afinidad por compuestos orgánicos) y por otra, la propiedad de intercambio iónico la cual es útil en diferentes procesos, por ejemplo: la agricultura, la acuicultura y en usos ambientales, se considera una propiedad intrínseca de estos minerales pues es producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos, esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ellas (Olgún 2002).

Debido a su estructura tridimensional la mayoría de zeolitas no son objeto de un cambio dimensional apreciable con intercambio de iones, como las arcillas minerales, las cuales por su estructura bidimensional, pueden sufrir una disminución de su estructura durante el intercambio catiónico. Una característica de las zeolitas, comúnmente minerales (tales como la clinoptilolita), es la remoción selectiva de iones radiactivos (García, 2002).

Los factores que influyen en el intercambio iónico en zeolitas son (Breck, 1874, Pinilla, 2008, Bosh *et al.*, 2002):

- (1) Naturaleza de la especie del ión: el tamaño de ión, la carga del ión, así como si es anhidro e hidratado; los intercambiadores iónicos fijan preferentemente a los iones de mayor carga, menor radio hidratado y mayor polarizabilidad. Lo anterior establece un enlace más fuerte y esto incrementa la selectividad del material de intercambio por el ión.
- (2) Temperatura a la que se somete el intercambio: este factor está relacionado con la viscosidad, incrementa la eficiencia de intercambio debido a que los iones a intercambiar están en movimiento, aunque hay que cuidar el incremento de la temperatura de manera que este factor no debe alterar la estructura del material de intercambio.
- (3) Concentración del catión en la solución: los cationes de la solución se intercambiarán con los cationes fijados en el material de intercambio hasta llegar al equilibrio.
- (4) Especies aniónicas asociadas con el catión en la solución, en otras palabras, las especies con carácter negativo coligado al metal en solución.
- (5) El disolvente (la mayoría de intercambio son llevadas a cabo en soluciones acuosas aunque algunos trabajos se han realizado con disolventes orgánicos).
- (6) Características estructurales de la zeolita: topología de la red y densidad de carga.

El intercambio catiónico en zeolitas no sigue las reglas típicas de otros intercambiadores inorgánicos u orgánicos, en zeolitas el intercambio catiónico es controlado por la difusión de los iones en la estructura cristalina de la cual da lugar a tipos inusuales de selectividad y aplicación de tamizado.

Con el intercambio iónico es posible alterar el tamaño de los canales por los que circulan las moléculas; también gracias al intercambio iónico se pueden anclar metales con propiedades químicas peculiares, en algunas de sus posiciones (Figoli, 1995).

1.2.3 Isotermas de intercambio iónico

Para conocer el comportamiento de una cierta zeolita frente al intercambio iónico, de un determinado catión, es necesario obtener la isoterma de intercambio, que relaciona al equilibrio y a una temperatura dada y constante la fracción equivalente de un cierto catión en disolución con la fracción equivalente de este mismo catión en la zeolita.

En un intercambio iónico binario en el que se involucran los iones A^{XA+} y B^{XB+} , la reacción química se puede expresar de la siguiente forma (Olguín, 2002):



Donde: $^{XA+}$ y $^{XB+}$ son las cargas de los cationes de intercambio A y B; z y s corresponden a los cationes en el material sólido (zeolita) y en solución, respectivamente.

Las isotermas se construyen al hacer la gráfica de la concentración en el equilibrio del ión que se intercambia y que se encuentra en solución como una función de la concentración en el equilibrio de este mismo ión en la zeolita, para una temperatura constante y a una determinada concentración inicial del ión en solución.

Para obtener los datos de una isoterma se considera la fracción equivalente del ión de intercambio en solución como función de la fracción equivalente del mismo en la zeolita. Las fracciones equivalentes de cationes que se intercambian en la solución y en el sólido, A_s y A_z se definen de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$A_s = \frac{xAm_s A}{xAm_s A + xBm_s B} \quad \text{Ec. (1.9)}$$

Donde:

m : es la molalidad de los iones A y B de la solución en el equilibrio.

xA : es la fracción equivalente de cationes que se intercambian en la solución

Donde la selectividad de la zeolita por uno de los dos iones se expresa por el factor de partición, $AB\alpha$, el cual se expresa como:

$$AB\alpha = \left(\frac{[A_z][B_s]}{[B_z][A_s]} \right) \quad \text{Ec. (1.10)}$$

Este factor varía con la temperatura y la concentración. Si el factor de partición es mayor a la unidad ($AB\alpha > 1$), nos indica que la zeolita muestra afinidad por el ión A.

El cálculo del factor de partición a partir de la isoterma es posible para todo el intervalo de intercambio, el cual está dado por el cociente entre las áreas I/II (figura 1.1) originadas a partir de cada punto de la isoterma (Olguín, 2002).

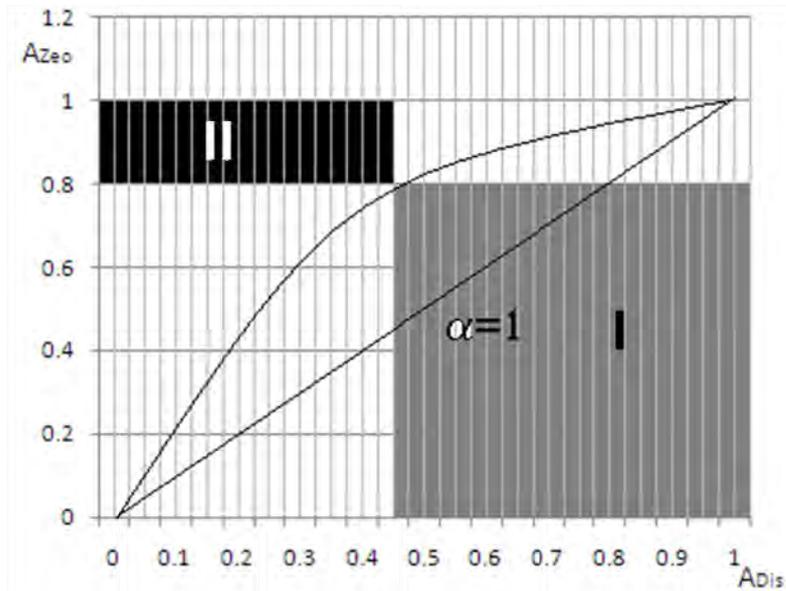


Figura 1.1 Derivación del factor de partición para la reacción de intercambio de la isoterma como se ilustra en esta gráfica el factor de partición esta dado por el coeficiente de la sección I/II.

Tratándose de un intercambio iónico ideal la gráfica de A_{Zeo} vs. A_{Dis} es una línea recta diagonal, donde el intercambio sería igual a la unidad en todo el intervalo de intercambio y obedece a la ley de acción de masas, como se muestra en la figura 1.1, y la línea desviada de la diagonal nos indica que la zeolita presenta preferencia por el ión presente en la disolución (Breck, 1974).

Sin embargo a menudo se presentan comportamientos como los mostrados en las figuras 1.2, 1.3, 1.4, y 1.5, en donde cada uno de ellos implica lo siguiente (Breck, 1974):

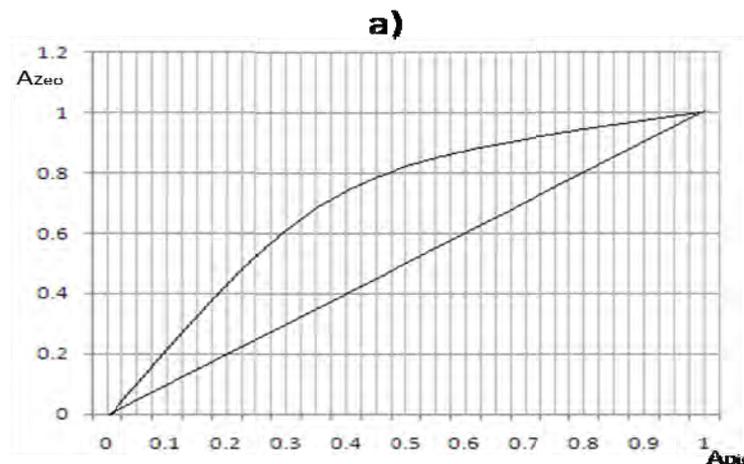


Figura 1.2 Si el factor de separación $AB\alpha > 1$, la zeolita tiene preferencia por el catión que está originalmente en solución.

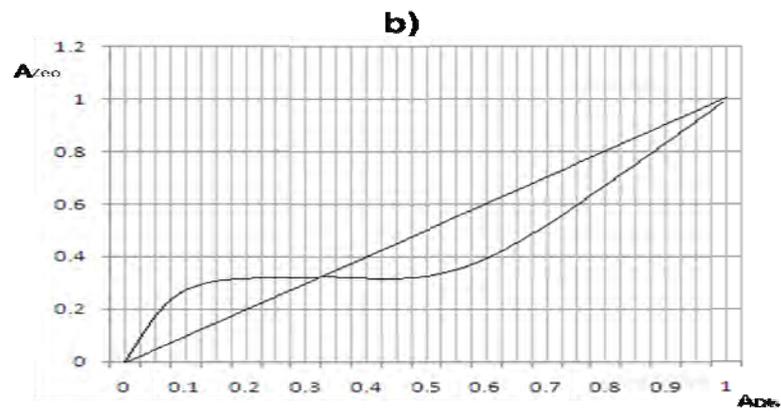


Figura 1.3 La selectividad varía con el grado de intercambio resultando una isoterma de tipo sigmoideal.

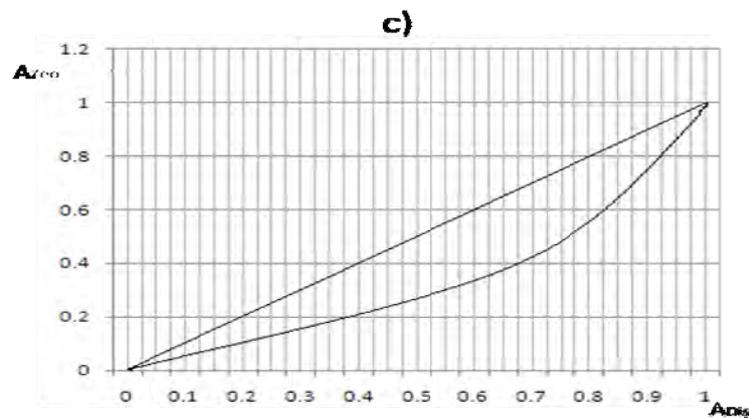


Figura 1.4 Si el factor de separación $AB\alpha < 1$, la zeolita no tiene preferencia por el catión que está originalmente en solución.

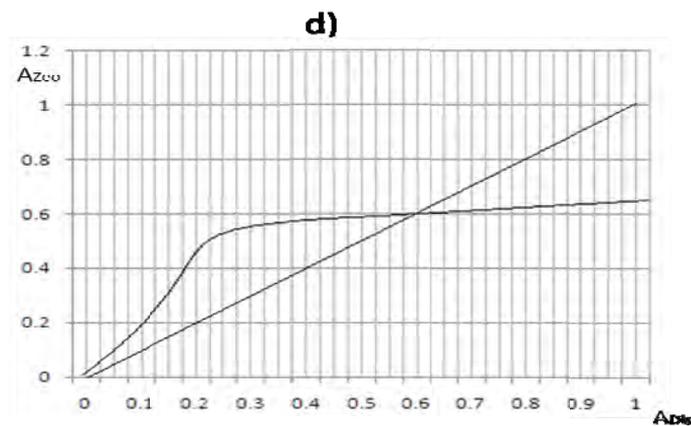


Figura 1.5 La zeolita no ha alcanzado un intercambio completo por efecto de tamizado de los iones.

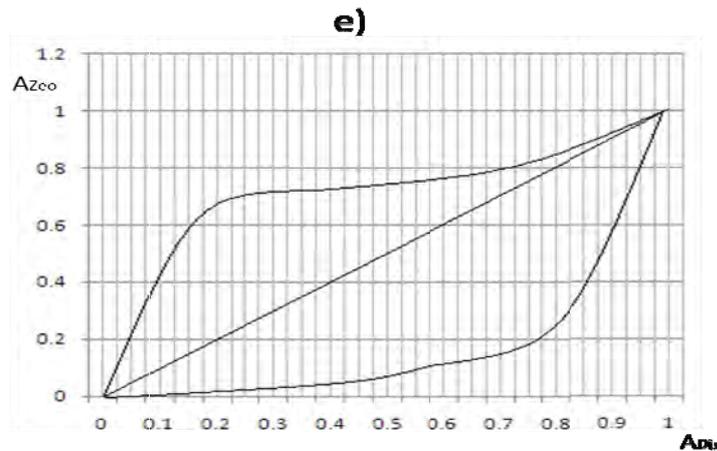


Figura 1.6 Este comportamiento es poco común, debido a que durante el proceso de intercambio iónico se forman dos fases zeolíticas produciéndose un efecto de histéresis.

Las familias de isotermas se pueden utilizar para desarrollar una serie empírica de selectividad. Ya que en general los cambios de la selectividad con el grado de intercambio de esa serie es en el mejor de calidad. El coeficiente de selectividad K_B^A , incluye las cargas de los iones X_A y X_B :

$$K_B^A = \frac{A_Z^{X_B} B_S^{X_A}}{B_Z^{X_A} A_S^{X_B}} \quad \text{Ec. (1.11)}$$

Si los iones tienen la misma valencia: tenemos que: $K_B^A = (\alpha_B^A)^{X_A}$ y para iones univalentes $K_B^A = \alpha_B^A$, Si $X_A \neq X_B$ entonces:

$$(\alpha_B^A)^{X_A} = K_B^A \left(\frac{A_Z}{A_S} \right)^{X_A - X_B} \quad \text{Ec. (1.12)}$$

La correcta selectividad coeficiente K_B^A , incluye una corrección para el coeficiente de actividad de los iones en equilibrio en la solución:

$$K_B^A = \frac{A_Z^{X_B} \cdot B_S^{X_A}}{B_Z^{X_A} \cdot A_S^{X_B}} \cdot \frac{\gamma_B^{X_A}}{\gamma_A^{X_B}} \quad \text{Ec. (1.13)}$$

Donde γ_B , γ_A son los coeficientes medios de la actividad iónica de los iones en solución. En términos de la disolución de los electrolitos, se obtiene la siguiente ecuación:

$$K_B^A = K_B^A \frac{\left[\gamma_{\pm}^{(X_B + 1)} \right]^{X_A}}{\left[\gamma_{\pm}^{(X_A + 1)} \right]^{X_B}} \quad \text{Ec. (1.14)}$$

Donde $\gamma_{\pm AY_{x_A}}$ y $\gamma_{\pm BY_{x_B}}$ son los coeficientes medios de actividad molal de los electrolitos en solución.

En el equilibrio, la distribución de los iones en el sorbente y la solución determinan la capacidad máxima de adsorción. Varios modelos de isothermas están disponibles para describir la distribución del equilibrio de adsorción de los datos experimentales, algunos ejemplos son: modelos de Freundlich, Langmuir y Dubinin Radushkevich (citados por: [Al-Anber, 2007](#); [Meissam et al., 2009](#)).

La forma lineal de la isoterma de Langmuir (1916) es un modelo teórico el cual describe los datos experimentales obtenidos en el equilibrio, y que se utiliza para estimar la máxima capacidad de adsorción de un material ([Herrejón, 2008](#)).

Este modelo se desarrolló con base en los siguientes principios:

- Toda la superficie del sorbente presenta sitios homogéneos de adsorción.
- Sólo una molécula puede ser adsorbida en un sitio y la adsorción solamente sucede en una mono capa.
- No existen interacciones entre las moléculas adsorbidas.

La forma lineal del modelo de Langmuir es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{Ec. (1.15)}$$

Donde:

q_e = concentración del ión en la zeolita en el equilibrio (mg ión/ g Zeo)

Q_{\max} = constante relacionada con la máxima capacidad de adsorción (mg/g)

K_L = constante del equilibrio de adsorción (L/mg), es una medida de la energía de adsorción

Estas constantes de Langmuir son obtenidas de la gráfica de $\frac{C_e}{q_e}$ Vs C_e en la que

$Q_{\max} = 1/\text{pendiente}$ y $K_L = \text{pendiente}/\text{intersección}$

El modelo de Freundlich, al igual que el de Langmuir, es de tipo empírico y representa el proceso de adsorción no ideal, que implica la formación de multicapas en superficies heterogéneas, considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza de enlace decrece al incrementar los sitios de adsorción ([Herrejón, 2008](#)).

La forma lineal del modelo Freundlich (1894) se representa mediante la siguiente ecuación la cual se desarrolló asumiendo una relación empírica de tipo potencial entre el soluto sorbido y la concentración en el equilibrio:

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad \text{Ec. (1.16)}$$

Donde:

K_F y n son constantes del modelo de Freundlich determinadas a partir de la pendiente y la intersección de la gráfica de q_e Vs $\ln C_e$.

El modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades. En primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad, y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.

Dubinin Radushkevich (D-R) (1947)

La isoterma de D-R es más general que la isoterma Langmuir, porque esto no asume un potencial de adsorción homogéneo superficial o constante

$$\ln q_e = \ln q_m + \beta \varepsilon^2 \quad \text{Ec. (1.17)}$$

Donde:

- q_e : Cantidad del ión metálico adsorbido en el equilibrio,
- β : Constante relacionado con la energía de la adsorción,
- q_m : Capacidad de saturación teórica,
- ε : Potencial Polanyi, igual a $RT \ln(1+1/C_e)$.

Al representar de forma gráfica $\ln q_e$ Vs ε^2 , se puede obtener una línea recta, en la cual la pendiente es $m=\beta$ (mol^2/KJ^2) y la intersección al eje $b=q_m$ (mg/g). La energía libre de adsorción (E), cambia cuando un ión es transferido del infinito de la solución hacia la superficie del sólido.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad \text{Ec. (1.18)}$$

El valor de E es útil para estimar el tipo de adsorción, si el valor de E oscila en el intervalo de 8-16 (kJ/mol) el tipo de adsorción se da por intercambio iónico, si el valor de E es menor a 8 (KJ/mol) el tipo de adsorción que se verifica es la fisorción (fuerzas de Vander Waals) y si el valor de E es mayor de 16 KJ/mol se presenta la adsorción química.

La energía libre aparente de Gibbs de adsorción (ΔG^0) es un criterio fundamental de la espontaneidad, el cambio de este parámetro termodinámico para el intercambio iónico se puede determinar a partir de la siguiente ecuación (Wang, 2008):

$$\Delta G^0 = \frac{-RT}{X_A X_B} \ln K_a \quad \text{Ec. (1.19)}$$

- X_A y X_B : son las cargas de los cationes A y B
- K_a : la constante de equilibrio termodinámico
- R: constante de los gases ideales
- T: temperatura
- ΔG^0 : energía Libre de Gibbs

En la cual la constante de equilibrio termodinámico puede ser evaluada a partir de la siguiente ecuación:

$$\ln K_a = (X_B - X_A) + \int_0^1 \ln K_c dA_Z \quad \text{Ec. (1.20)}$$

Donde el primer término es evaluado, por las diferencias de las cargas entre los dos iones, y el segundo término es evaluado a partir de la gráfica de de la integral de K_C Vs. A_Z donde K_C es el coeficiente de Keilland:

$$K_c = \frac{A_Z(1-A_S)}{(1-A_Z)A_S} \quad \text{Ec. (1.21)}$$

Si los iones de intercambio tienen la misma valencia la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\ln K_a = \int_0^1 \ln K_c dA_Z \quad \text{Ec. (1.22)}$$

Dada la información anterior se puede decir que la energía libre de Gibbs se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad \text{Ec. (1.23)}$$

1.2.4 Cinética de intercambio iónico

La cinética de intercambio en las zeolitas es controlada por la difusión del ión dentro de la estructura cristalina, se ha demostrado que para partículas esféricas el coeficiente de difusión aparente D^i está dado por:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{Q_o}{Q_o - Q_\infty} \cdot \frac{2S}{V} \sqrt{\frac{D^i t}{\pi}} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D^i t}{\pi}} \quad \text{Ec. (1.24)}$$

Donde:

Q_o = Concentración inicial presente (meq/gZ).

Q_∞ = Cantidad de intercambio en el equilibrio (meq/gZ).

Q_t = Cantidad de intercambio en el tiempo t.

S= Área superficial.

t= Tiempo de adsorción (s).

V= Volumen.

r= Radio de partículas del intercambiador.

El coeficiente de difusión aparente es independiente de la composición y temperatura. El valor de D^i se obtiene a partir de la gráfica de Q_t/Q_∞ Vs \sqrt{t} , utilizando la pendiente de la porción inicial de la curva (Breck, 1974).

El mayor problema práctico en la determinación del coeficiente de difusión es la medida de la superficie. Existen dos métodos de cuantificación del coeficiente de difusión, de los cuales el primer método implica la adsorción de gas y el segundo método implica la proyección

empleando la superficie. Para determinar el mejor método de estos dos, se toma en cuenta a aquel en que el coeficiente de difusión sea independiente del área de superficie. El coeficiente de difusión aparente D^i puede ser equivalente para los cationes A y B, cuando éstos presentan la misma valencia y es independiente de su concentración. El coeficiente de difusión aparente varía con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Para zeolitas, D^i varía de 1×10^{-8} a 1×10^{-13} (cm^2/s) (Breck, 1974, Fu, 1999).

Se han realizado estudios detallados de la cinética de intercambio de iones y la difusión para la chabasita y la mordenita, utilizando métodos radioquímicos para seguir el proceso de intercambio iónico. La parte más estrecha de las aperturas de la chabasita mide aproximadamente 3,9 Å de diámetro, lo cual muestra un diámetro lo suficientemente grande para permitir la difusión de los iones, y a través de anillos de 6 miembros que se encuentran en el prisma hexagonal. El coeficiente de auto-difusión de ciertos iones en la chabasita sigue la ecuación de Arrhenius. Las barreras de energía asociadas al auto-proceso de difusión varían de 7 Kcal para la iones univalentes a casi el doble del valor de iones de calcio y estroncio (Breck, 1974).

La ecuación de Arrhenius es empleada para determinar la energía de activación E, como se muestra a continuación:

$$D^i = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Ec. (1.25)}$$

Donde:

D_0 =coeficiente de auto-difusión

La cinética del proceso de adsorción de metales pesados por zeolitas naturales y artificiales se define por distintos modelos cinéticos, en esta tesis se mencionarán los modelos propuestos de pseudo primer orden propuesto por Lagergren (1898) (citado por wang *et al.*, 2008) pseudo segundo orden propuesto por Ho (1997) (citado por Kumar *et al.*, 2009) y el modelo de Elovich (1939) (citado por Herrejon *et al.*, 2008).

I. Modelo de pseudo- primer orden de Lagergren (1898)

$$\log(q_e - qt) = \log q_e + \frac{k_1}{2.303} t \dots \text{Ec. (1.26)}$$

Para obtener los valores de las constantes se tiene que hacer la gráfica de $\log(q_e - q)$ vs $1/t$ y obtener q_e y K_1 .

El modelo de pseudo primer orden de Lagergren sugiere que el proceso de intercambio iónico es controlado por la difusión.

Donde:

K_1 =m y es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, min^{-1}

q_e = capacidad de adsorción al equilibrio, mg/g

II. Modelo de pseudo-segundo Orden propuesto por Ho (1997)

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t \dots \text{Ec. (1.27)}$$

Donde:

$q_e=1/m$, provienen de la gráfica de t/q_t Vs t .

$k_2=m^2/b$, es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g/mg-min.

Este modelo describe el comportamiento de reacciones químicas de adsorción entre suelo y metales. Si el modelo lineal presenta buen ajuste de correlación de R^2 cercano a uno, el proceso de adsorción puede ser descrito como quimisorción.

III. Modelo de Elovich (1939)

Se emplea para representar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, pero también se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas. También es empleado para describir la cinética de adsorción de sistemas inorgánicos.

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots\dots\dots \text{Ec. (3.4)}$$

Donde:

α y β provienen de la gráfica de $\ln t$ Vs. q_t ,

$\beta=1/m$, constante de desorción (g/mg) está relacionado con la extensión de la superficie ocupada.

$\alpha=e^{b\beta}/\beta$, (mg/g-min) representa la velocidad de adsorción inicial.

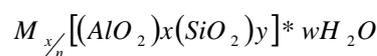
1.3 Aspectos generales de zeolitas

1.3.1 Definición y estructura cristalina

Las zeolitas constituyen un gran grupo de micro sólidos cristalinos con estructuras bien definidas que contienen principalmente aluminio, silicio y oxígeno en su estructura regular, así como cationes y agua en los poros (Weitkamp y Puppe, 1999).

El primer tamiz molecular con estructura ordenada fue descrito en 1756 por Cronsted (citado por Krstic, 2005), este material fue el mineral estilbita procedente de la mina sueca de Tornea, que dio lugar a una nueva clase de materiales, las zeolitas. Cronstedt definió a las zeolitas como aluminosilicatos hidratados de elementos alcalinos o alcalinotérreos. El nombre general de *zeolita* con el que designó a estos minerales deriva de las palabras griegas *zeo*: hierve o ebulle, y *lithos*: piedra, y se debe a la propiedad de eliminar reversiblemente el agua que contiene mediante calentamiento, sin que ese desprendimiento deforme su estructura ordenada. Esta propiedad junto con su elevada área superficial interna disponible para adsorción selectiva de moléculas, convierte a estos materiales en unos perfectos intercambiadores iónicos y tamices moleculares (Krstic, 2005).

Las zeolitas pertenecen a la familia de los tectosilicatos y aluminosilicatos hidratados cristalinos, formados por la combinación tridimensional de tetraedros de silicio $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y aluminio $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos por vértices de los átomos de oxígeno que tienen en común (ver figura 1.7). El andamiaje contiene canales y cavidades con dimensiones moleculares de 3 a 10 Å ocupadas por cationes metálicos alcalinos y alcalinotérreos (Na, K, Ca, Mg) y moléculas de agua. La fórmula química de la zeolita por celda unitaria es:



Donde M es un catión de valencia n [(Na⁺, K⁺, Li⁺) y/o (Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺)], w es el número de moléculas de agua y la suma de x e y, indica el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria.

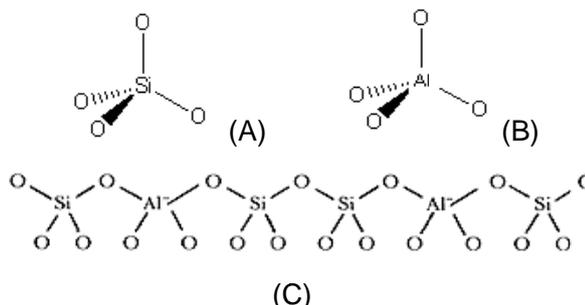


Figura 1.7 Tetraedros de las unidades de construcción primaria de las zeolitas: A) Estructura tetraédrica de silicio, B) Estructura tetraédrica de Aluminio, C) Estructura tetraédrica básica de la zeolita (Barron, 2003).

La estructura de la unidad primaria de la zeolita presenta un exceso de carga negativa debida a la sustitución de Si⁴⁺ por Al³⁺, en tal estructura los átomos de Al³⁺ que forman parte de los tetraedros de las estructuras primarias acomodan fácilmente los electrones proporcionados por tres átomos de oxígeno que les rodean. Sin embargo no así la del cuarto oxígeno lo cual crea un desequilibrio eléctrico, la carga negativa que se genera debe neutralizarse alojando cationes de los grupos I y II de la tabla periódica.

Estos cationes se localizan en centros definidos de las cavidades que se forman en la estructura (ver Figura 1.8), dejando que el agua ocupe el resto (Breck, 1974).

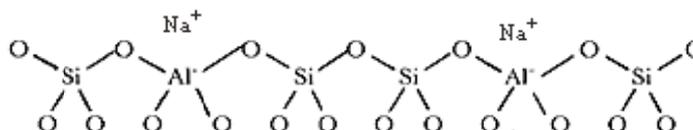


Figura 1.8 Unidad primaria equilibrada eléctricamente con catión Na⁺ (Barron, 2003).

La característica estructural importante de las zeolitas es el retículo de cavidades o poros vinculados para formar un sistema de canales por toda la estructura que permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande con relación a su superficie externa entre 500 y 1 000 m²/g, como podemos observar en la figura 1.9 la cual muestra las diversas estructuras en las que podemos representar a las zeolitas (Olguín, 2002).



Figura 1.9 Estructuras Típicas de las Zeolitas (Olguín, 2002).

La unión de las unidades de construcción primaria forma poliedros, los cuales se ordenan de acuerdo a la simetría dando la formación de la estructura cristalina de la zeolita, la cual consiste en ventanas, jaulas y superjaulas.

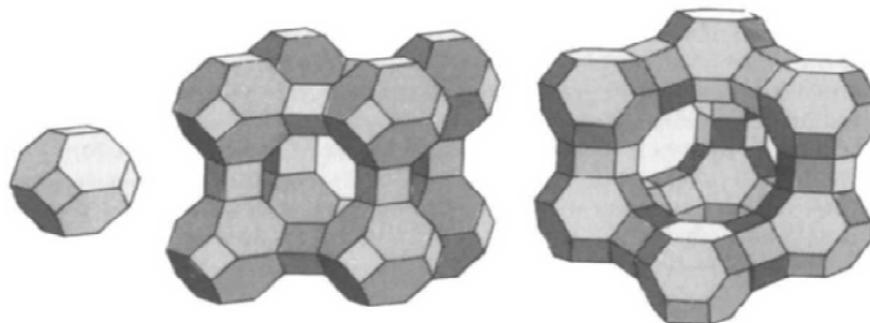


Figura 1.10 Estructuras de las Zeolitas, jaulas elementales se interconectan generando súper jaulas (Krstic, 2005).

Las propiedades que están relacionadas con la estructura de las zeolitas son (Krstic, 2005, Breck, 1974):

- 1 Alto grado de hidratación.
- 2 Baja densidad y gran volumen de vacíos cuando es deshidratada.
- 3 Estabilidad de la estructura cristalina de las zeolitas cuando son deshidratadas.
- 4 Propiedades de intercambio catiónico.
- 5 Canales uniformes de tamaño molecular en los deshidratados cristales.
- 6 Varias propiedades físicas como la conductividad eléctrica.
- 7 Adsorción de gases y vapores.
- 8 Propiedades catalíticas.

Para entender y relacionar estas propiedades, es necesario conocer la disposición espacial de los tetraedros de los aluminosilicatos, cationes y moléculas de agua, en la estructura (Breck, 1974).

1.3.2 Clasificación de zeolitas: naturales y sintéticas

Hoy en día el término zeolita engloba a un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características estructurales comunes. Las zeolitas constituyen el mayor grupo de aluminosilicatos con estructuras ya que hay más de 35 conocidos, de diferentes topologías e infinito número posible de ellas (Breck, 1974).

Las zeolitas se clasifican en grupos de acuerdo a las características comunes con respecto a su estructura. La clasificación estructural de zeolitas ha sido propuesta por Smith (1963), Fischer and Meier (1968) y Breck (1971) (citado por Breck, 1974). Esta clasificación consta de siete grupos, dentro de cada grupo las zeolitas tienen en común subunidades de estructura que es un conjunto de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$.

Para poder describir a los siete grupos en los que se clasifican las zeolitas se debe hacer un enfoque a las 8 unidades secundarias de construcción (también llamadas unidades poliédricas) propuestas por Meier en 1968. Estas unidades secundarias de construcción fueron idealizadas mediante estudios cristalográficos donde la organización espacial de las unidades básicas de construcción se disponen según distintas combinaciones formando anillos o unidades estructurales; tales unidades secundarias de construcción se muestran en la figura 1.11 (Breck, 1974).

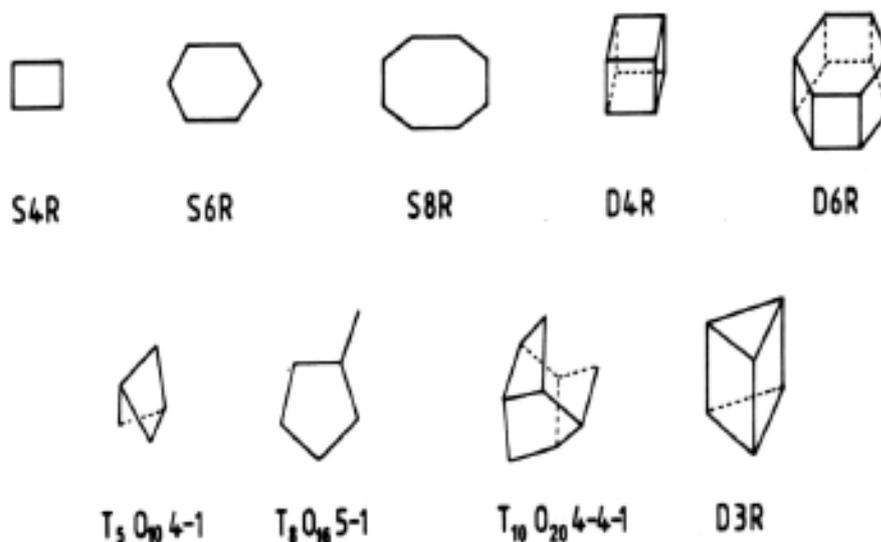


Figura 1.11 Unidades secundarias de construcción. Cada línea representa un enlace T-O-T (C4= anillo simple de 4 unidades; C4-C4= anillo doble de 4 unidades T) (Krstić, 2005).

Los anillos se unen formando poliedros que se relacionan entre sí a través de otras unidades estructurales secundarias para configurar la estructura completa de la zeolita dando la formación de jaulas las cuales se muestran en la figura 1.12. Estas jaulas son designadas por letras griegas α , β , etc. Esta disposición de las unidades genera así una serie de canales y cavidades tridimensionales, denominando al conjunto *superjaulas* por su mayor diámetro, cuyas dimensiones dependerán del tipo de unidades estructurales que las integren y las asociaciones entre ellas (Krstić, 2005).

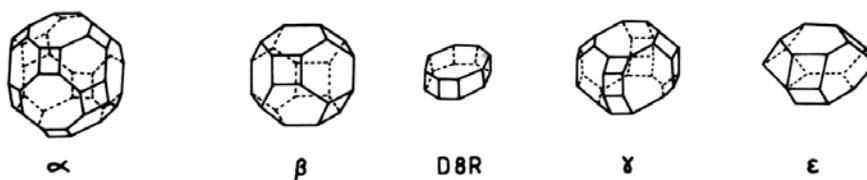


Figura 1.12 Disposición de las unidades estructurales secundarias en la formación de jaulas (Breck, 1974).

Dada la información obtenida de las figuras 1.11 y 1.12, podemos hacer mención de los 7 grupos en los cuales están clasificadas las zeolitas como tectosilicatos tabla 1.7.

Tabla 1.7 Clasificación de las zeolitas en base a las unidades secundarias de construcción de Meier (Breck, 1974).

Grupo	Unidad Secundaria de Construcción
1	4- un anillos S4R
2	6- un anillos S6R
3	4- doble anillo D4R
4	6- doble anillo D6R
5	Complejo 4-1, T ₅ O ₁₀ unidades
6	Complejo 5-1, T ₈ O ₁₆ unidades
7	Complejo 4-4-1, T ₁₀ O ₂₀ unidades

La clasificación anterior está basada en siete grupos de acuerdo al número de anillos que conforman la estructura. Aunque, en otras clasificaciones, cada grupo ha sido nombrado con un miembro representativo, (aunque cabe mencionar que ningún miembro es más representativo que cualquier otro). La clasificación de los siete grupos y otros no identificados se presentan en las tablas 1.8 a 1.10:

Tabla 1.8 Clasificación de zeolitas por grupo (Breck, 1974).

Grupo 1		Grupo 2		Grupo 3		Grupo 4	
Zeolita	Anillos	Zeolita	Anillos	Zeolita	Anillos	Zeolita	Anillos
Analcima	6-2; 4; 6.	Erionita	6; 4	A		Faujasita	6-6; 6-2; 6; 4.
Harmotoma	8; 4	Offeretite	6	N-A	8; 4-4; 6-2; 4-2; 4	X	6-6; 6-2; 6; 4.
Filipsita	8; 4	T	6	ZK-4	8; 4-4; 6-2; 4-2; 4	Y	6-6; 6-2; 6; 4.
Gismondina	8; 4	Levynita	6			Chabazita	6-6; 6; 4.
P	4	Omega	5-1; 4-2; 4			Gmelinita	6-6; 8; 4-2; 6; 4.
Paulingita	4	Sodalita	6-2; 6; 4			ZK-5 ^o	6-6; 8; 4-2; 6; 4.
Laumonitita	6-2; 6	Losod	6-2; 6			L ^h	6-6; 8; 4-2; 6; 4.
Yagawaralita	8; 4						

Grupo 5		Grupo 6		Grupo 7	
Zeolita	Anillos	Zeolita	Anillos	Zeolita	Anillos
Natrolita	4-1	Mordenita	5-1	Heulandita	4-4-1
Scolecita	4-1	Deschiardita	5-1	Clinoptilolita	4-4-1
Mesolita	4-1	Ferrierita	5-1	Stilbita	4-4-1
Thomsonita	4-1	Epistilbita	5-1	Brewsterita	4
Gonnardita	4-1	Bikitaita	5-1		
Edingtonita	4-1				

Tabla 1.9 Clasificación de zeolitas sintetizadas de acuerdo a su tipo de estructura (Breck, 1974).

Grupo 1	Catión	Grupo 2	Catión	Grupo 3	Catión	Grupo 4	Catión
Analcima	Li	TMA-E	Na, TMA	A	Na	D	Na, K
B	Na	Losod	Na, $8H_{16}N^+$	N-A	Na	Sr-F	Sr
Na-B	Na	Offretita ^c	MA, K, Na	P-A ^a	Na	G	K
P-B ^a	Na	O _c	TMA, K, Na	A	Na	P-G ^a	Na
P-C ^a	Na	T	Na, K	ZK-4	Na,	Sr-G	Sr
NH ₄ -D	NH ₄	S _{K-20}	Na, $C_7H_{15}N_2^+$	ZK-21	Na,	P-(Cl) ^c	Ba
Ca-E	Ca			ZK-22	Na	P-R	Na
K-E	K					R	Na
Gismondita	TMA					S	a
Sr-I	Sr					X	Na
Ca-L	Ca					N-X ^c	Na, TMA
Ba-M	Ba					Y	Na
Pc	Na					N-Y ^c	Na, TMA
Pt						ZK-5	Na,
N-P ^c	Na,					ZSM-3	Na, Li
Sr-Q	Sr						
W	K						
ZK-19	Na,						
Grupo 5	Catión	Grupo 6	Catión	Grupo 7	Catión		
Ca-I	Ca	Bikitaita	Li	Clinoptilolita	Li		
natrolita	Na	Na-D	Na	Heulandita	Ca		
Na-V		Sr-D	Sr	Sr-R	Sr		
		Ca-J	Ca				
		Sr-M	Sr				
		Mordenita	Li				

Na⁺=Sodio, K⁺=Potasio, Sr²⁺=Estroncio, Li⁺=litio, Ca²⁺=Calcio, Ba²⁺=Bario.

^a fosfato zeolita ^c TMA= tetrametilamonio

Tabla 1.10 Zeolitas sintéticas con estructuras desconocidas (Breck, 1974).

Zeolita	Zeolita	Zeolita
Li-A	E	ZSM-3
F	M	ZSM-4
Z	Q	ZSM-5 ^e
H	W	ZSM-10 ^g
Li-H	N ^d	Beta
J	ZSM-2	Z-21

^e TPA= tetrapropilamonio

^g R= "1,4-dimetil-1,4 diazonionbicyclo(2,2,2)octano

^h TEA= tetraetilamonio

1.3.3 Síntesis de zeolitas con materiales convencionales y con residuos

Las zeolitas naturales se extraen de las minas en muchas partes del mundo, pero la mayoría de las zeolitas utilizadas a escala industrial son sintetizadas en medios alcalinos con diferentes fuentes de materiales que contienen silicio y aluminio.

Las zeolitas de origen natural surgen del enfriamiento y cristalización de lava volcánica hasta la formación de magma basáltico rico en álcalis; otra manera de formación de zeolitas es mediante una caída súbita de temperatura de la lava basáltica (Bosh y Schifter, 1998).

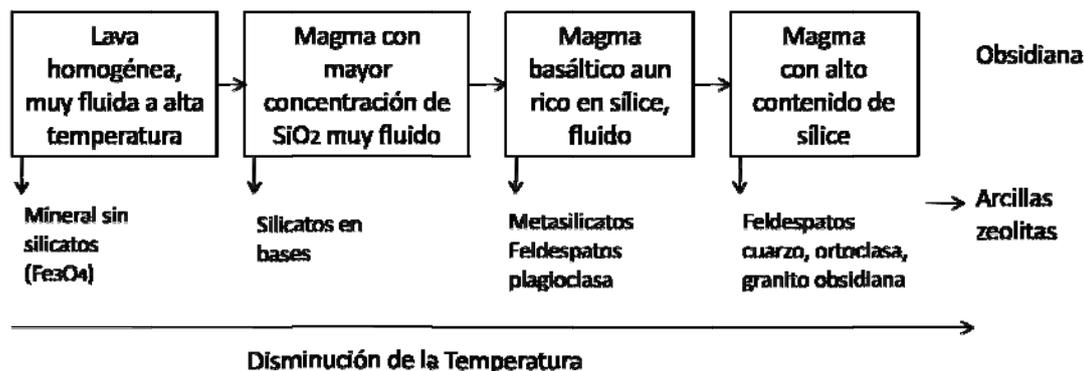


Figura 1.13 Formación de cristales a medida que la lava fluye y se enfría paulatinamente (Bosch y Schifter, 2000).

Una descripción de los geólogos, basándose en fenómenos volcánicos, sugiere que la secuencia de formación de cristales se da a medida en que la lava fluye de manera homogénea a elevadas temperaturas enfriándose paulatinamente, dando lugar a la formación de los distintos cristales. De esta forma se llega a la formación de metasilicatos y feldespatos con pequeño contenido de Na^+ y Ca^{2+} así como la formación del cuarzo (SiO_2) de manera tal que estos sólidos, darían origen a las zeolitas, arcillas y alúminas (Bosch y Schifter, 2000).

Estos aluminosilicatos además de existir en la naturaleza, se pueden sintetizar en el laboratorio mediante geles de aluminato, silicato e hidróxido de sodio ($NaAl(OH)_4$, Na_2SiO_3 y $NaOH$). Se utilizan estas sustancias debido a que son soluciones, típicas, transparentes y fluidas, por lo tanto las partículas del soluto se encuentran distribuidas homogéneamente en el disolvente. El mecanismo de síntesis más probable en la formación de zeolita es descrito en la secuencia de: tiempo de inducción, nucleación, y crecimiento de cristal (Bosch y Schifter, 2000).

En el punto en que los reactivos son mezclados entre sí, con frecuencia un gel es formado visiblemente, a esta etapa de síntesis se le denomina como la fase primaria amorfa. En algunos casos, esta fase primaria es coloidal (solución clara), pero su función y comportamiento son esencialmente los mismos. La fase primaria amorfa representa el producto inicial e inmediato de los reactantes y se presenta en un estado de no-equilibrio (Colin *et al.*, 2005). Esta fase primaria amorfa puede contener un producto heterogéneo, como los siguientes:

- (a) Precipitados de aluminosilicatos amorfos.
- (b) Precipitados de sílice y alúmina de los reactivos desestabilizados por el cambio del pH.
- (c) Reactivos inalterados en base a la medida de pH en la mezcla ya que por lo general es una característica útil, debido a que el pH es una variable que depende de circunstancias particulares y del tiempo.

Después de cierto tiempo de inducción (es el tiempo entre el principio teórico de la reacción y el punto en el cual el producto cristalino es observado) a menudo tomado como el tiempo en el cual los reactantes alcanzan la temperatura de reacción, la mezcla sufre cambios debido a la reacción de equilibrio que ocurre y se convierte en un estado intermedio pseudo-constante, a la cual se le denominará fase secundaria amorfa. Simultáneamente, la relación entre las fases del sólido y la solución se acerca al equilibrio y se establece una distribución característica de los aniones del silicato y de los aluminosilicatos (figura 1.14), una medición de pH en esta fase proporcionará información útil sobre la transformación de los reactivos a zeolitas. De lo cual, el progreso de la reacción de síntesis de zeolita con alto contenido de sílice puede ser monitoreado por el registro de los cambios subsecuentes de pH. Es conveniente tratar la fase amorfa como una cantidad constante que, aparte del agotamiento, permanece esencialmente inalterada en todas las etapas de la síntesis. En la etapa final de la reacción de síntesis (por lo general en la temperatura elevada durante un período prolongado), la fase secundaria amorfa es convertida en el producto cristalino (Colin *et al.*, 2005).

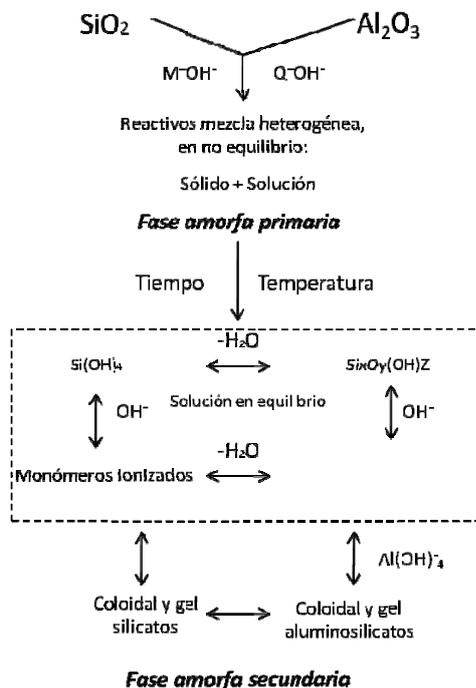


Figura 1.14 Equilibrio de la mezcla inicial para establecer una parte intermedia (fase amorfa-secundaria) y una distribución característica de la especie en solución (Cundy *et al.*, 2005).

Varios autores han comentado sobre la existencia de la fase secundaria amorfa. Ángel y Flanco (1977) (citados por Cundy *et al.*, 2005), mencionan que el gel inicialmente formado de aluminosilicatos de sodio es convertido en la solución a un intermedio aparente de aluminosilicatos amorfos. Este último material es convertido a zeolita cristalina vía disolución por medio básico. Fahlke en 1987 observó (para la zeolita Y) una precipitación primaria inmediata de un gel rico en sílice, seguido de su disolución lenta y la precipitación de un gel secundario que presentó una relación similar de Si/Al al de la zeolita. Posteriormente, a la fase amorfa secundaria se presenta la nucleación y crecimiento de cristales de la Zeolita.

La naturaleza dinámica del material amorfo fue reconocida en los primeros estudios del mecanismo de síntesis de zeolitas. Flanigen y Breck (1960) lo observaron a través de una transformación por polimerización y depolimerización catalizada por el exceso del ión (OH^-) , mientras que Zhdanov y Kerr (1971) observaron el gel inicial amorfo como inicio del equilibrio con la fase líquida y la liberación de la especie activa soluble en la solución variante respecto al tiempo puede ser monitoreada por una variedad de técnicas analíticas. La acción de estructuración de los cationes juega un papel importante en la organización de la fase sólida (Cundy *et al.*, 2005).

El sólido amorfo está en equilibrio con las especies en solución (óxidos de silicio aluminio e Hidróxido de sodio). Este equilibrio inicial es mantenido mientras los cristales del producto se forman en la solución supersaturada. Posteriormente, se presenta la formación de núcleos, que son pequeños cristales que a su vez sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolita. Estos núcleos, como en cualquier proceso de este tipo, crecen durante el período de cristalización. Como en los geles supersaturados se forma un gran

número de núcleos cristalinos, el producto final consiste en un polvo finamente dividido en pequeños cristales usualmente de sólo unas cuantas micras.

El estudio, realizado por Breck y Flaning (1960), para seguir el crecimiento de cristal en las zeolitas se resume a continuación:

1. Nucleación heterogénea: ocurre durante la formación de los geles sumamente supersaturados.
2. Los núcleos no necesariamente representan una unidad de construcción, pero pueden consistir en la formación preliminar de unidades de poliedros.
3. Durante el período de inducción, los núcleos se desarrollan a un tamaño crítico y luego crecen rápidamente formando cristales uniformes.
4. El crecimiento del cristal procede por reacciones de polimerización y de despolimerización (la ruptura y la formación de los enlaces Al-O-Si), catalizadas por el exceso del ión hidroxilo (OH⁻) y la implicación, de fases sólidas y líquidas (aunque la fase sólida juega el papel predominante).

Finalmente, cuando todo el precursor amorfo ha sido consumido, la zeolita cristalina entra en equilibrio con la fase líquida.

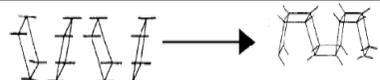
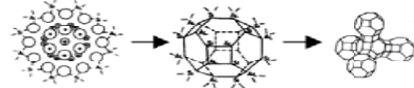
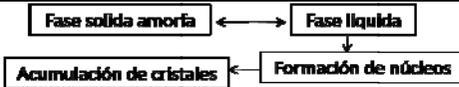
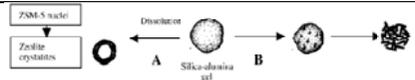
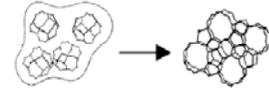
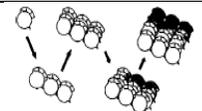
La transformación de un gel amorfo acuoso (aluminosilicatos) en un producto de zeolita cristalino, se describe en la tabla 1.11, donde se establecen las principales propuestas de mecanismo de síntesis, se mencionan los mecanismos de Barrer pionero en la síntesis de zeolitas hasta el grupo Leuven de 2002.

Se sabe hoy que la síntesis de zeolitas tuvo sus orígenes en la obra de Richard Barrer y Robert Milton, en 1940. Fue R.M. Barrer (1959) (citado por Cundy *et al.*, 2005), en Inglaterra, primero en sintetizar, por el procedimiento que se describe en la tabla 1.11; en 1948 publicó la primera descripción de la síntesis de zeolitas, que incluía el material sintético análogo al mineral mordenita.

En 1953, R.M. Milton y colaboradores en EUA (citado por Krstic, 2005) prepararon zeolitas cristalinas sintéticas mediante procesos de baja temperatura que fueron altamente exitosos y que no sólo reprodujeron zeolitas naturales (faujasita, chabasita), sino que generaron muchas especies nuevas de zeolitas, como es el caso de la zeolita A. En 1953, Milton y colaboradores sintetizaron 20 zeolitas, de las cuales 14 eran de tipo natural, posteriormente en 1956 publicaron la estructura de la zeolita A sintética. Estas zeolitas poseían una composición rica en aluminio y fueron las primeras que se introdujeron comercialmente como catalizadores y adsorbentes (Krstic, 2005)

En las décadas próximas al año de 1950 surgieron varios acontecimientos significativos, uno de ellos es los cambios en los reactivos para la síntesis de zeolitas, ya que se empleaban componentes orgánicos en la síntesis, siendo estos posteriormente sustituidos por cationes orgánicos en el año 1961.

Tabla 1.11 Resumen de principales propuestas de mecanismos de síntesis de zeolita 1959-2004 (Colin *et al.*, 2005).

Referencia	Sistema de estudio	Principales características del mecanismo	Esquema
Barrer (1959)	distintas fases con baja sílice	Condensación de la polimerización de aniones.	
Flanigen y Breck (1960)	Na-A, Na-X	Acoplamiento de poliedros (formado por M ⁺ arreglo asistido por aniones): crecimiento de cristal principalmente en la fase sólida.	
Kerr (1966)	Na-A	Crecimiento de cristales en la solución.	Sólido amorfo + especies solubles (S) + núcleo (Cristales de zeolita) → Zeolita A
Zhdanov (1970)	Na-A, Na-X	Solución en equilibrio S-L, núcleos de reacciones de condensación, crecimiento de cristales en solución.	 <pre> graph TD A[Fase sólida amorfa] <--> B[Fase líquida] B --> C[Formación de núcleos] C --> D[Acumulación de cristales] </pre>
Derouane, <i>et al.</i> , (1981)	Na,TPA-ZSM-5	Síntesis "A": transporte de ión de fase líquida. Síntesis "B": transformación de fase de hidrogel sólida.	
Chang y Bell (1991)	Na,TPA-Si-ZSM-5E	Unidades embrionarias clatrato TPA-silicato, ordenado en los núcleos a través de la mediación-OH Si-O-Si escisión / recombinación.	
Burkett y Davis (1995)	TPA-Si-ZSM-5P	Compuestos pre organizados inorgánicos orgánicos, nucleación a través de la agregación, capa-por-capas de crecimiento de cristal.	
Grupo Leuven (2002)	TPA-Si-ZSM-5	Crecimiento de cristales por agregación.	

Parámetros que afectan la síntesis de zeolitas

Los parámetros más importantes a tener en cuenta en los procesos de zeolitización son la composición química de la materia prima, la composición de la solución de la reacción, la relación líquido/sólido, temperatura, tiempo de reacción y agitación de la mezcla.

Composición química de la materia prima: El contenido de metales alcalinos y la relación de Si/Al condicionan el tipo de zeolita obtenida como se muestra en la tabla 1.12, las zeolitas con bajo contenido de silicio presentan un mejor comportamiento en cuanto a la capacidad de intercambio iónico, una alta selectividad por moléculas polares y una gran volumen de poros (Krstic, 2005).

Tabla 1.12 Condiciones típicas para sintetizar zeolitas (Bosch *et al.*, 2000)

Tipo de zeolita	Composición de la mezcla reactiva (moles)				Temperatura	Tiempo	Razón de Molaridad
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Si ₂ O	H ₂ O	°C	h	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
A	2	1	2	35	100	2-4	2
X	3,6	1	3	144	100	7	2.5-3
Y	8	1	20	320	100	7	3-6
Mordenita	6,3	1	27	61	150	168	9-12
Cancrinita	3	1	2	-	150	390	2.4
P	0.94	1	5.26	5.8	100	240	2-5.6

Composición de la solución activante: Las zeolitas son estables a valores de pH altos y son sintetizadas por la adición de soluciones de hidróxidos tales como de Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ y Sr²⁺. En algunos casos se han utilizado otros activantes como cloruros, carbonatos, silicatos y aluminatos, resultan eficientes en la síntesis de zeolitas como la: sodalita, cancrinita, sin embargo los mecanismos relacionados con el proceso no están aún entendidos.

La relación líquido/sólido: este parámetro influye en el rendimiento de la reacción y en el tipo de zeolita formada. La relación líquido/sólido de los experimentos de síntesis de zeolitas reportados se sitúa entre 2 y 50 (Querol *et al.*, 1995). Este factor es de gran importancia desde el punto de vista económico pues el elevado consumo de agua, el secado de la materia prima y tratamiento de las soluciones para su reutilización ocasionan gastos adicionales.

Los estudios realizados sobre la síntesis de zeolitas reportan intervalos de temperatura entre 20-250 °C, aunque la mayoría de las zeolitas se sintetizan a temperaturas menores de 150 °C exceptuando la cancrinita que se obtiene a temperaturas por arriba de 200 °C. La solubilidad de los reactivos se ve favorecida por el incremento de la temperatura.

Tiempo de conversión. Se han utilizado experimentos recientemente en donde los tiempos de activación necesarios para la obtención de zeolitas es reducido desde 24-48 h a tan solo 30 minutos, por medio del uso de microondas, pero con los métodos convencionales se puede llegar a necesitar días para lograr la síntesis.

Optimización del proceso fusión-hidrotermal alcalino para la síntesis de zeolitas producidas con iales de cobre

La agitación: La velocidad de agitación influye en el tipo de zeolita formada, así como la distribución de tamaño de grano y la velocidad de reacción.

Métodos de síntesis de zeolitas a partir de material convencional y residuos

La tabla 1.13 presenta los estudios reportados sobre la síntesis de zeolitas a partir residuos o material convencional:

Tabla 1.13 Síntesis de zeolitas producidas a partir de residuos.

Autor	Residuo	Proceso	Características del Proceso	zeolita
Somerset <i>et. al.</i> , 2003	Cenizas volantes	Hidrotermal alcalino	Temperatura: 600° C Tiempo de reacción: 1-2 h. Concentración álcali: NaOH 2M, Relación 1:1.2 Cristalización: 100° C/ 24 h. Separación: filtración y secado a 70° C.	Faujasita sodalita zeolita A
Poole <i>et. al.</i> , 2000	Cenizas volantes	Separación magnética preliminar Hidrotermal alcalino	Temperatura: 85-120 °C Tiempo de reacción: 4-72 h. Concentración álcali: NaOH 2-6 M, (10-40g/100mL) Separación: filtración y secado a 105° C.	FA1 (A a t=16hr, X a t=72hr)
Wajima <i>et. al.</i> , 2005	Cenizas de Lodos de papeleras	Lixiviación ácida HCl preliminar	Temperatura: 90 °C Tiempo de reacción: 24 h. Concentración álcali: 3 M NaOH Separación: filtración y secado a T _{amb.}	P, Linde, A y hidroxysodalita
Querol <i>et. al.</i> , 1998	Cenizas volantes y escorias	Lixiviado ácido y separación magnética preliminar	Temperatura: 175 °C Tiempo de reacción: 30 min. Potencia microondas: 1000 W Concentración álcali: NaOH 5M Separación: filtración y secado a T _{amb.}	P
Querol <i>et. al.</i> , 1997	Cenizas volantes	Activación alcalina	Temperatura: 150-200 °C Tiempo de reacción: 8-100 h. Concentración álcali: 0.1-1 5 M NaOH Separación: filtración y secado a T _{amb.}	NaP1, NaP, analcita, gelmintita
Surender <i>et. al.</i> , 2007	Cenizas volantes	Hidrotermal alcalino	Temperatura: 100 y 600 °C Tiempo de reacción: 2 a 24 h. Concentración álcali: NaOH 2M Separación: centrifugado y secado a 100 °C.	Faujasita P Sodalita
Novembre <i>et. al.</i> , 2004	Rocas volcánicas	Hidrotermal	Temperatura: 80 °C Tiempo de reacción: 5 a 18 h. Separación: centrifugado y secado a 100 °C.	Na-X, hidroxisodalita
Sudo <i>et. al.</i> , 1958			Temperatura: 100 °C Tiempo de reacción: 2 a 24 h. Concentración álcali: 5-8 % NaOH, 10-40 % NaCl Separación: filtrado destilado y secado a T _{amb.}	Sodalita
Bauer <i>et. al.</i> , 1997	Caolín	Activación alcalina	Temperatura: 35-80 °C Tiempo de reacción: 2 a 24 h. Concentración álcali: KOH 0.1-4M Separación: filtrado destilado y secado a T _{amb.}	Filipsita
Belver <i>et. al.</i> , 2004	Caolín	Calcinación	Temperatura: 90 °C Tiempo de reacción: 6 a 24 h. Concentración alcalina: 5 M KOH Separación: filtrado destilado y secado a T _{amb.}	KF-(Z)

Se puede decir que las cenizas volantes contienen niveles elevados de impurezas para la síntesis de zeolitas. La mayoría de las cenizas volantes presentan altos contenido de óxidos de hierro 16.6%, de óxidos de calcio que llegan hasta un 44.5 %, entre otros contaminantes de acuerdo a estudios reportados por [Querol *et al.*, \(2001\)](#). Se realizaron tratamientos para llevar a cabo el enriquecimiento del contenido de Si y Al. Los tratamientos consistieron en la lixiviación ácida y de separación magnética para el caso de los óxidos de hierro. La síntesis de zeolitas se ve favorecida debido a que las cenizas volantes contienen aluminatos amorfos los cuales son mas solubles que los aluminatos cristalinos y al existir mayor contenido de Si y Al se lleva a cabo el proceso de formación de cristales de zeolitas.

En el caso de los caolines, el tipo de zeolita formada depende de la composición de la mezcla de reacción, tales como la pureza, tipo de base empleada, entre otros. Debe

considerarse que el contenido de Al_2O_3 puede verse afectado por la presencia de Fe_2O_3 debido a la sustitución isomórfica de Al^{3+} por Fe^{3+} (Belver *et al.*, 2004).

1.3.4 Características fisicoquímicas de zeolitas

Entre las características de las zeolitas se tienen las siguientes (EPA, 1999):

1. La zeolita es capaz del intercambio selectivo de iones.
2. La zeolita puede adsorber moléculas en su gran área interna, siempre que puedan pasar por los poros. La zeolita y el carbón son iguales en este aspecto, y se diferencian solamente en el área de adsorción a la que puede tener acceso una molécula dada que pase por sus poros.
3. La zeolita puede ser un catalizador ácido sólido. Puede funcionar como un ácido fuerte (aunque se mantiene como un sólido) cuando la hidratación ha sustituido a un hidrógeno, por un electrón de valencia adicional, o un intercambio isoeléctrico con el aluminio.
4. Se puede usar la zeolita como un tamiz molecular debido a que tiene un tamaño de poro uniforme.
5. La zeolita es metaestable, quiere decir, es estable siempre y cuando se mantenga a una temperatura y a un pH adecuado. Dentro de cierto intervalo, no se ve afectada por oscilaciones grandes de temperatura, o radiación ionizante.

Las propiedades químicas de estos materiales se caracterizan por presentar gran estabilidad térmica a pesar de su estructura abierta, soportando altas temperaturas sin perder su estructura según la relación sílice/alúmina de su composición, así como la proporción y naturaleza de cationes alojados en sus canales. Por encima de su temperatura de descomposición 700-800 °C tiene lugar la recristalización en una nueva fase.

El pH del medio condiciona también la estabilidad del material de modo que en disoluciones fuertemente ácidas, la destrucción del cristal tiene lugar por descomposición de la alúmina ($\text{pH} < 4$), mientras que en disoluciones altamente alcalinas se produce la degradación de la sílice estructural, transformándose en una nueva estructura cristalina (Krstic, 2005).

Físicamente sus propiedades permiten, que con el calentamiento hasta 400-500° C se produzca la salida de la estructura cristalina, resultando un sólido con canales y cavidades libres que podrán ser ocupados por moléculas adsorbidas. La capacidad de adsorción depende de la composición de cada zeolita, de modo que las ricas en aluminio adsorben moléculas polares, por lo que son empleadas como desecadores hábiles (Krstic, 2005).

Una propiedad de las zeolitas es su capacidad para la separación de gases. La estructura porosa de las zeolitas puede utilizarse como "tamiz" para moléculas con un cierto tamaño permitiendo su entrada en los poros. Esta propiedad puede cambiarse variando la estructura y así cambiando el tamaño y el número de cationes alrededor de los poros.

Las zeolitas naturales aparecen en las rocas ígneas tanto como cristales bien definidos individuales, como formando agregados policristalinos. Aquellas que se obtienen

sintéticamente, cristalizan generalmente en medios alcalinos, a partir de otros compuestos de aluminosilicatos, pueden formar cristales individuales con sus caras bien definidas o poli cristales altamente irregulares. La forma no afecta a las propiedades, pero si al diámetro de los canales que hay entre los cristales y por lo tanto a su capacidad para retener e intercambiar iones. La zeolita natural existe como una roca natural, y puede alcanzar el tamaño de una roca grande, sin embargo, los cristales de zeolita sintetizada siempre miden menos de un milímetro, esto es debido a que estos cristales crecen muy lentamente (Krstić, 2005).

Tabla 1.14 Características generales de las zeolitas (Olguín *et al.*, 2002).

Propiedad	Intervalo
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	500-1000 m ² /g

1.4 Capacidad de intercambio

1.4.1 Definición

La capacidad de intercambio iónico (CII) de las zeolitas depende directamente de su contenido en aluminio, es una magnitud que da una medida de la cantidad de equivalentes de un catión que es capaz de retener, por intercambio iónico, una determinada masa de zeolita. La presencia del Al en posiciones estructurales, genera un exceso de carga negativa que debe compensarse mediante cationes externos situados en los poros y cavidades del material. Estos cationes se pueden sustituir por otros, lo que da lugar a que las zeolitas posean una capacidad significativa de intercambio. La relación molar de Si/Al de la estructura de la zeolita determina la carga de la red, cuanto más sustituciones de Si⁴⁺ por Al³⁺ se lleven a cabo, mayor será el exceso de carga negativa y por lo tanto la capacidad de intercambio será mayor (Olguín, 2002). La máxima capacidad teórica de intercambio catiónico, el número de equivalentes intercambiables por masa de la celda unitaria, no siempre puede ser alcanzada debido a la existencia de sitios de intercambio inaccesibles (Rodríguez *et al.*, 2000).

La capacidad de intercambio de una zeolita natural depende de su naturaleza, composición química, pH y temperatura de la solución, así como de las características del catión que se intercambia. Los iones intercambiables que posee la zeolita natural son principalmente Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ y éstos se intercambian de la zeolita a la solución en el proceso de intercambio. Estos cationes son intercambiables de ahí la propiedad intrínseca de intercambio iónico, que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso.

El cociente Si/Al determina la capacidad total de intercambio (meq/g) en una zeolita y se determina fácilmente contando el número de átomos de aluminio en la celda unitaria (N^{Al}) según la ecuación siguiente:

$$C = \frac{\left(\frac{N^{Al}}{N_{Av}} \right)}{\rho V_c} \quad \text{Ec. (1.25)}$$

En donde:

N_{Av} es el número de Avogadro,

ρ es la densidad de la zeolita,

V_c es el volumen de la celda unitaria.

La relación se basa en el hecho de que N^{Al}/N_{Av} es el número total de equivalentes de cationes intercambiables por celda unitaria y ρV_c es la masa de la celda unidad. Por lo tanto la capacidad de intercambio iónico teórica (CIIT) para las zeolitas está en función de la densidad de carga de la estructura aniónica de la zeolita, es decir del grado de sustitución del Al^{3+} por el Si^{4+} en la red cristalina. Entre mayor sea dicha sustitución mayor será la cantidad de cationes necesaria para mantener la electroneutralidad y por lo tanto se tendrá una alta capacidad de intercambio catiónico (CIC).

La Tabla 1.15 muestra la CICE para varias zeolitas naturales con base en la sustitución isomórfica que posean.

Tabla 1.15 Capacidad de intercambio iónico esperada para diferentes zeolitas naturales, expresada en miliequivalentes por gramo de zeolita (Olguín *et. al* 2002).

Nombre de la zeolita natural	CIIE (meq/g)
Analcima	4.5
Chabacita	3.9
Clinoptilolita	2.2
Erionita	2.8
Faujasita	3.6
Ferrerita	2.3
Heulandita	3.2
Laumontita	4.3
Mordenita	2.2
Natrolita	5.3
Filipsita	4.5
Wairakita	4.6
P	4.58
A	7
Sodalita	6.02

En la tabla 1.16 se expresan los valores de las zeolitas sintetizadas a partir de diferentes residuos como: residuos volcánicos, cenizas volantes, escorias y lodos. De esta tabla podemos comparar las diferentes zeolitas sintetizadas con sus valores de la CICE, los cuales son mucho mayor a los valores de CICE de las zeolitas naturales reportadas en la tabla 1.16.

Tabla 1.16 Valores de CIC de zeolitas sintetizadas con diversos residuos.

Autor	Residuo	Metodología	Zeolita sintetizada	CIC, meq/g
Sudo et al., (1958)	Residuos volcánicos	Hidrotermal alcalino	Sodalita	1.98
Querol et al., (1997)	Cenizas volantes	Hidrotermal alcalino	Zeolita P	2-5
Querol et al., (1998)	Cenizas volantes y escorias	Lixiviado ácido y separación magnética preliminar	Zeolita P	2-5
Poole et al., (2000)	Cenizas volantes	Separación magnética preliminar, Hidrotermal alcalino	Sodalita	3.5 - 3.75
Wajima et al., (2005)	Cenizas de lodos de papeleras	Lixiviación ácida con HCl seguido de tratamiento Hidrotermal alcalino	Zeolita P, Zeolita A, Hidroxisodalita	1.6
Surender et al., (2007)	Cenizas volantes	Hidrotermal alcalino	Zeolita Y, Zeolita P	1.096 y 1.789
Somerset et al., (2003)	Cenizas volantes	Hidrotermal alcalino	Faujasita, Sodalita, Zeolita A	6.63, 7.75 y 6.21

1.4.2 Aplicaciones de zeolitas

Las zeolitas han ganado mucha atención pública de la industria química debido a sus propiedades especiales. Las zeolitas han sido principalmente empleadas como catalizadores, intercambiadores de iones, agentes de adsorción de líquidos o gases, y se han aplicado extensamente a la industria química, industrias petroquímicas y que refinan, campos de protección de ambiente, control de la contaminación, la gestión de residuos radiactivos, purificación de gases, la agricultura entre otros.

Catálisis

Las zeolitas son extremadamente útiles como catalizadores para muchas reacciones importantes con moléculas orgánicas. Las más importante son craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos. Las zeolitas pueden promover una serie de reacciones catalíticas incluyendo ácido-base y reacciones de metal inducido, al igual que pueden ser catalizadores ácidos y pueden usarse como soporte para metales reactivos.

Las zeolitas pueden ser catalizadores selectivos en cuanto a la forma, tanto por la selectividad del estado de transición o por exclusión de reactivos competidores en base al diámetro de la molécula. Las reacciones tienen lugar dentro de los poros de la zeolita, que permite un mayor grado de control del producto. La principal aplicación de la zeolita como catalizador es en la producción de combustibles e industria petroquímica, y el refinamiento de petróleo.

Adsorción

Las zeolitas se usan para la adsorción de una gran variedad de materiales. Esto incluye aplicaciones en secado, purificación y separación. Pueden remover agua a presiones parciales muy bajas y son unos desinfectantes muy efectivos, con capacidad de

más de un 25% en peso con agua. Pueden extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y mezclar gases.

Purificación y separación de gases

Las zeolitas sintéticas se han utilizado desde hace varios años en la industria del petróleo, pero las zeolitas naturales son particularmente efectivas en las siguientes aplicaciones; remoción de agua y dióxido de carbono de hidrocarburos gaseosos, remoción de ácido hidrocórico, sulfito de hidrógeno de los flujos gaseosos. Todo esto gracias a que la zeolita puede utilizarse como tamiz para moléculas con un cierto tamaño permitiendo su entrada en los poros.

Intercambiador iónico

Esta capacidad está directamente relacionada con el Al presente en la red zeolítica y depende directamente de su composición química (Breck, 1974). Esta capacidad de intercambio permite a las zeolitas la remoción de contaminantes como metales pesados y contaminantes presentes en agua. (Olveira *et al.*, 2007).

Tratamiento de aguas residuales y de efluentes

La zeolita natural es el mejor sistema de filtración natural que existe para tratamiento de agua. Ofrece un efecto superior al de la arena o al de los filtros de carbón, resultando en agua más pura con mejor productividad y requiriendo menos mantenimiento. La estructura altamente porosa de las zeolitas puede capturar partículas contaminantes de hasta 4 micras. Las zeolitas están cargadas negativamente de forma natural, por lo que pueden adsorber cationes, como metales pesados y amoníaco.

Manipulación y destrucción de residuos nucleares

La zeolita natural tiene una gran capacidad de intercambio iónico y una particular afinidad para los cationes de metales pesados. Puede absorber elementos como el Sr, Cs y otros isótopos radioactivos de una solución y mantenerlos atrapados en la estructura cristalina. Las zeolitas reaccionan fácilmente con sistemas de vidrio y cemento por lo que facilita que los residuos radioactivos queden atrapados de forma segura e inocua. Las zeolitas son físicamente muy robustas y son resistentes a la degradación nuclear y además son más baratas que las resinas de intercambio iónico (Olveira *et al.*, 2007).

Control de la contaminación ambiental

Las propiedades únicas de las zeolitas permiten que puedan utilizarse potencialmente para prevenir o eliminar contaminación del medio ambiente. Pueden utilizarse para filtrar gases o líquidos de instalaciones industriales y son muy efectivas para limpiar terrenos contaminados. Sus propiedades adsorbentes las hace ideales para limpiar vertimientos de productos peligrosos.

Materiales ligeros de construcción

Las zeolitas naturales pueden utilizarse en la preparación de hormigón ligero para la construcción. Su estructura de silicato poroso hace que sean mucho más ligeros que la arena y dan más volumen por tonelada de producto con una dureza y resistencia

similares. La zeolita no contiene barro que disminuye la resistencia de la mezcla y su estructura porosa retiene la humedad lo que facilita que la mezcla cure más rápidamente.

Desodorizantes y deshumidificantes

Las zeolitas naturales se utilizan en una gran variedad de productos de consumo para remover humedad y malos olores. Las zeolitas tienen una gran capacidad de adsorción de humedad y pueden reutilizarse simplemente calentando para evaporar la humedad adsorbida. También pueden adsorber malos olores por lo que son de gran utilidad en nuestros hogares. Posibles ejemplos; desodorizantes para neveras, zapateros, armarios, coches, barcos, y eliminación de olores de mascotas. De hecho las zeolitas pueden utilizarse en cualquier situación donde la humedad y/o los malos olores representan un problema.

CAPÍTULO 2.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A lo largo del presente capítulo se describen las etapas del estudio experimental, los materiales utilizados en la síntesis de zeolitas a partir de jal de cobre así como los métodos de preparación y caracterización de los mismos.

Las etapas experimentales de este estudio se presentan a continuación:

- a) Caracterización de jal crudo de cobre mediante difracción de rayos X para la determinación de sus fases mineralógicas, así como análisis del contenido de óxidos por Fluorescencia de rayos X.
- b) Síntesis de zeolitas a partir de un jal de cobre, aplicando 16 diferentes combinaciones de cinco valores de tres variables o parámetros de influencia (la relación sólido/líquido (jal fundido con NaOH/agua), la temperatura y el tiempo de síntesis), Dichas combinaciones se determinaron con base en un diseño experimental tipo central compuesto de superficie de respuesta.
- c) Caracterización de los materiales sintetizados (capacidad de intercambio catiónico e identificación de fases formadas) y el análisis estadístico de los resultados.
- d) Optimización de las condiciones de operación o valores de los parámetros de influencia, aplicando un reactor abierto, para la síntesis de zeolitas a partir de un jal de cobre.
- e) Caracterización fisicoquímica DRX, SEM del material óptimo obtenido del diseño de experimentos y evaluación del mecanismo de adsorción mediante cinéticas e isotermas de remoción del ión cobre (II) en agua.

2.1 Materiales y Reactivos

2.1.1 Reactivos para la síntesis de zeolitas

El jal crudo, utilizado en las pruebas de síntesis de zeolitas, se colectó en la parte superior del límite exterior de una presa de jales ubicada en un complejo minero localizado en el norte de Sonora. Además, se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) en estado sólido, grado analítico marca J. T. Baker, con pureza 98.4% y agua destilada.

2.1.2 Reactivos para pruebas de Intercambio Iónico, Isotermas y Cinética de intercambio iónico

Para las pruebas de intercambio iónico se empleó cloruro de amonio (NH_4Cl), (99.9% de pureza), y cloruro de sodio (99.96% pureza) de la marca J.T. Baker grado analítico, para preparar disoluciones. Como material de intercambio se emplearon las zeolitas sintetizadas en el reactor a presión atmosférica, y como medio de comparación a la zeolita natural clinoptilolita, la cual fue colectada en el estado de Oaxaca.

Para realizar las cinéticas e isotermas de intercambio se empleó la zeolita óptima, sintetizada en la sección 2.2.1. También se utilizó sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) grado analítico, para preparar las disoluciones de Cu^{2+} .

Para ajustar el pH de los sistemas se empleó ácido sulfúrico (H₂SO₄) grado analítico con una pureza del 97.9% e hidróxido de sodio con una pureza de 98.4% de la marca J.T. Baker grado analítico.

2.2 Diseño Experimental de las pruebas de síntesis de zeolitas con un jal de cobre

Las pruebas para la optimización de los valores de tres variables que influyen el proceso de síntesis de zeolitas, preparadas a partir de un jal de cobre, se realizaron aplicando un diseño de experimentos. A continuación se describe el diseño experimental seleccionado en este estudio para realizar las pruebas de síntesis de zeolitas.

2.2.1 Tipo de diseño y número de valores de variables y experimentos

El uso de diseños experimentales en el desarrollo de proceso de síntesis de zeolitas puede dar como resultado mejoras en el proceso, reducir la variabilidad del mismo, y el tiempo de su desarrollo. Es también posible reducir el número de experimentos necesarios para la optimización de la síntesis (Kavak, 2009).

Las pruebas de síntesis de zeolitas, aplicando jales de cobre, se realizaron con base en un diseño experimental tipo central compuesto. El diseño experimental consideró tres factores o variables principales de influencia del proceso de síntesis de zeolitas y un factor de respuesta o parámetro de optimización que fue la capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Las variables a evaluar que se seleccionaron son las siguientes:

- A=la temperatura de reacción (T, °C)
- B=Tiempo de reacción (t, h)
- C=Relación sólido/líquido de jal fundido con NaOH (1:0.9)/agua (R, g/mL)

En el caso de un diseño de experimentos central compuesto, se utilizan cinco valores de las variables, a las cuales se les asigna un número codificado (- α , -1, 0, +1, + α) con el fin de facilitar la resolución de la matriz que permitirá obtener el modelo matemático. Sin embargo, es importante puntualizar que esos valores codificados corresponden a un valor real o natural. La distancia del punto axial del centro (α), está dada por:

$$a = \left[\frac{(NF)^{1/2} - F}{2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. (2.3)}$$

Donde:

F=2k
 α =1.28

El número de experimentos se calculó utilizando la siguiente ecuación (Biles y Swain, 1980):

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad \text{Ec. (2.1)}$$

Donde:

N= número total de experimentos a realizar

k= número de factores

n_c = número de repeticiones del punto central

Para tres factores y dos repeticiones del punto central y aplicando la ecuación 2.1, se tiene que el número total de experimentos es:

$$N = 2^3 + (2*3) + 2 = 16 \quad \text{Ec. (2.2)}$$

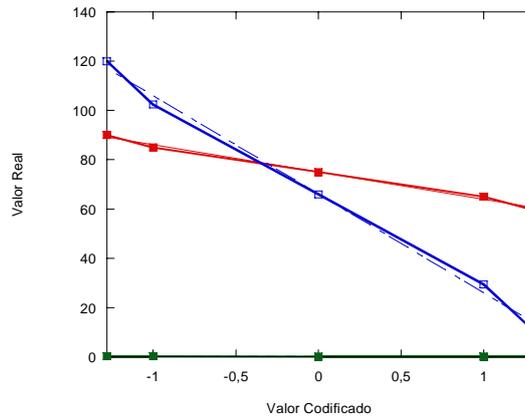
2.2.1 Matriz de experimentos: variables y valores a aplicar en el proceso de síntesis (fusión hidrotermal alcalino)

La construcción de la matriz de experimentos para las pruebas de síntesis de zeolitas, preparadas con un jal de cobre, en reactor abierto y para la etapa hidrotermal alcalina se muestra a continuación.

Tabla 2.1 Valores de los factores experimentales centrales y extremos en el diseño experimental desarrollado para realizar las pruebas de síntesis de zeolitas.

Factores	Niveles				
	-1.28	-1	0	1	1.28
A=Temperatura, °C	60	65	75	85	90
B=Tiempo, h	12	29.5	66	102.48	120
C= Relación g/mL	0.1	0.12	0.18	0.23	0.25

Para cada variable se puede calcular su correspondiente valor real, determinando la ecuación de la línea de valor codificado vs valor real, obtenido utilizando los valores de la tabla 2.1 y se puede observar en la figura 2.1.



$$T = 75 - 11.067 X$$

$$t = 65.9 - 40.028 X$$

$$R = 0.172 - 0.055 X$$

Figura 2.1 Gráfica de los valores codificados vs valores reales y su correspondiente ecuación lineal.

También empleando los valores de la tabla 2.1 y el programa estadístico *Statgraphics* Centurión XV, se elaboró la matriz de experimentos con los valores codificados y reales de cada combinación de niveles (Tabla 2.2). El diseño experimental de tipo Central Compuesto da un total de 16 experimentos para estudiar en un intervalo amplio las condiciones de síntesis.

Tabla 2.2 Matriz de experimentos de las pruebas de síntesis de zeolitas a partir de jales mineros, valores reales y codificados.

Número	A	B	C	Temp (°C)	Tiempo (h)	Relación (g/mL)
1	1	-1	1	85.14	29.51	0.23
2	0	-1.28	0	75.00	12.00	0.18
3	1	1	-1	85.14	102.49	0.12
4	0	0	0	75.00	66.00	0.18
5	0	0	0	75.00	66.00	0.18
6	1	1	1	85.14	102.49	0.23
7	0	0	-1.28	75.00	66.00	0.10
8	-1	1	-1	64.86	102.49	0.12
9	1	-1	-1	85.14	29.51	0.12
10	0	0	1.28	75.00	66.00	0.25
11	-1	1	1	64.86	102.49	0.23
12	-1.28	0	0	60.00	66.00	0.18
13	1.28	0	0	90.00	66.00	0.18
14	0	1.28	0	75.00	120.00	0.18
15	-1	-1	1	64.86	29.51	0.23
16	-1	-1	-1	64.86	29.51	0.12

2.3 Sistemas y técnicas experimentales

2.3.1 Síntesis de zeolitas a partir de jal de cobre por el método Fusión-Hidrotermal alcalino

La metodología aplicada en este estudio, denominada método de fusión-hidrotermal alcalino, fue la recomendada por Poole *et al.*, (2000), similar a la reportada en otros estudios (Somerset, 2003; Querol, 2000).

I. El método fusión: consiste en la preparación de una mezcla homogénea compuesta por 0.9 g hojuelas de hidróxido de sodio (NaOH) por 1 g de jal crudo de cobre en una proporción . La mezcla homogénea fue calcinada en un crisol de porcelana a 900° C durante dos horas en una Mufla marca Lindbergh. El producto fusionado se dejo enfriar y posteriormente se aplicó el método hidrotermal.

II. Método Hidrotermal: consistió en colocar una cantidad del producto de la fusión, agregarle un volumen agua, en cantidades señaladas en la matriz de experimentos (Tabla 2.2), y someterlo a agitación rotativa interna y bajo reflujo. Se realizó mediante un diseño experimental de tipo superficie de respuesta que tuvo como factores experimentales la temperatura de reacción (T), tiempo de reacción (t) y relación sólido/líquido de jal fundido con NaOH (1:0.9)/agua (R). El reactor de síntesis operó a presión atmosférica.

El reactor de síntesis, consta de un matraz de polimetilpentano de 250 mL, una parrilla de calentamiento con agitación, un vaso de precipitado de 1000 mL, aceite comercial para baño maría, un refrigerante Kimax de dos bocas, un soporte universal, dos mangueras de conexión, pinzas de tres dedos, un termómetro de mercurio escala -20 a110 °C y un agitador magneto.

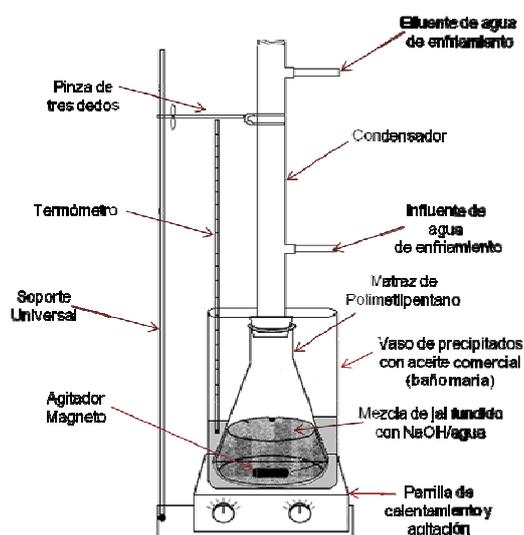


Figura 2.2 Reactor abierto, sistema de síntesis de materiales de intercambio iónico.

El producto obtenido de la fusión fue colocado en el matraz de polimetilpentano de 250 mL, en la cantidad establecida en la tabla 2.2 de la matriz de experimentos, agregándole 150 mL de agua destilada. Posteriormente se conectó al refrigerante Kimax, y sumergió en el baño maría, se dejó agitar al tiempo y temperatura establecida en la tabla 2.2.

El producto sólido de la reacción de síntesis se separó de la solución por filtración a vacío para posteriormente ser lavado con 1000 mL de agua destilada a una temperatura de 100 °C. La filtración se llevó a cabo en un embudo de vacío con papel filtro de Whatman de 125 mm de diámetro. El producto se colocó en una estufa a una temperatura de 100 °C (Surender *et al.*, 2007) durante 24 h para eliminar el exceso de agua.

2.3.2 Pruebas de Intercambio Iónico, Isotermas y Cinéticas de intercambio iónico

2.3.2.1 Pruebas de la determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico experimental CICE (NH_4^+)

Las pruebas de determinación de la CICE se dividieron en dos partes: adsorción y desorción de ión amonio. La metodología aplicada fue una adaptación de tres metodologías reportadas por C. Poole, (2000), Somerset, (2003) y Leyva Ramos *et al.*, (2005). A continuación se ilustra el diagrama y se describe cada etapa.

La primera etapa de adsorción del ión amonio se emplearon soluciones de cloruro de amonio (NH_4Cl) preparadas con agua destilada a una concentración de 1M (18 000 mg/L de ión amonio).

La dosis empleada de zeolita para la determinación de CICE fue de 50 g/L. Se pesaron y colocaron en matraces separados 2g de jal crudo, de zeolita sintetizada y de una zeolita comercial (clinoptilolita) con fines de comparación, en un matraz de vidrio erlenmeyer de 250 mL, y se agregaron 40 mL de solución de cloruro de amonio (NH_4^+) 1M.

Se colocaron las muestras por triplicado en agitación en un agitador orbital oscilatorio a 180 rpm (revoluciones por minuto) durante 24 h para alcanzar el equilibrio de intercambio catiónico, controlando pH entre 5 y 6) (o un valor bajo de la neutralidad, donde el ión amonio se encuentra en equilibrio con el amoniaco) con una solución 3M de H_2SO_4 y 1M NaOH, ambas soluciones preparadas en el laboratorio con agua destilada (ver Figura 2.2) la medición de pH se realizó con ayuda de un equipo de medición de pH Thermo Orion 3-Star.

Terminadas las 24 h de agitación la muestra se colocó en tubos de prolipropileno con capacidad de 100 mL que se pusieron en una centrífuga marca SOLBAT C-600 durante 5 min a 2500 rpm para separar las fases. Al sobrenadante se le determinó el contenido residual de ión amonio (NH_4^+), empleando el método colorimétrico de Nessler. Posteriormente, se realizó el lavado de zeolita para remover los remanentes de la solución de amonio (NH_4^+) que quedan presentes en la fase sólida, para lo cual se hicieron enjuagues colocándola en agitación durante 30 min con 40 mL de etanol y posteriormente con 40 mL agua destilada, después se centrifugó separando las fases (Ver figura 2.2).



Figura 2.3 Diagrama la metodología para la determinación de la CICE (adsorción del ión amonio).

La segunda etapa consistió en la desorción del ión amonio adsorbido por la zeolita, agregando a la fase sólida 40 mL de una solución de cloruro de sodio (NaCl) preparada en el laboratorio con agua destilada a una concentración 1M, y dejando en agitación durante 24 h a 180 rpm. Posteriormente, se colocó en tubos de polipropileno que se pusieron en una centrífuga marca SOLBAT C-600 durante 5 min a 2500 rpm para la separar las fases. Al sobrenadante se le determinó el contenido residual de ión amonio (NH_4^+), empleando el método colorimétrico de Nessler (ver figura 2.3).

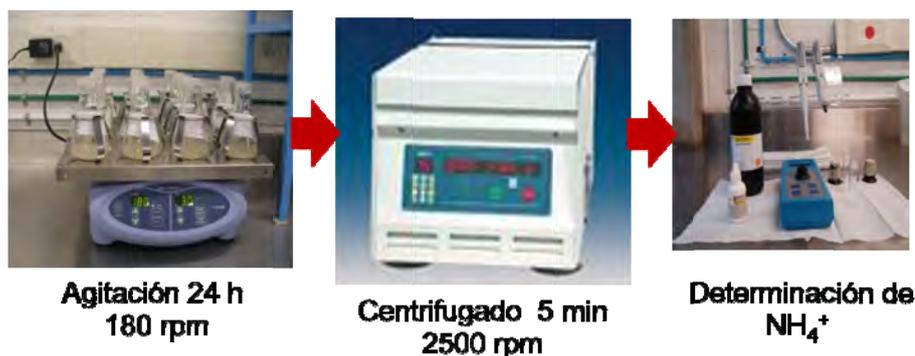


Figura 2.4 Diagrama la metodología para la determinación de la CICE (desorción del ión amonio adsorbido en la zeolita).

2.3.2.2 Pruebas de cinéticas e isotermas de intercambio iónico de Cu^{2+}

Las pruebas de cinéticas e isotermas de intercambio iónico de Cu^{2+} se realizaron con base en el método aplicado por Apiratikul *et al.*, (2008), variando la concentración inicial del ión cobre (II) y conservando constante la dosis del mejor material preparado en las pruebas de síntesis de zeolitas. Con la zeolita óptima se realizó la cinética de intercambio para calcular el tiempo necesario en que el sistema alcanzó el equilibrio. Para realizar las isotermas de intercambio y la cinética, se definió la dosis y la concentración a emplear con base en lo reportado por Rafatullah *et al.*, (2009) y Apiratikul *et al.*, (2008).

2.3.2.3 Cinéticas de intercambio iónico

Para la realización de las pruebas de cinéticas de intercambio iónico se empleó un reactor discontinuo (batch). Se preparó una solución de Sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) con una concentración 0.16M (1 000 mg/L de Cu^{2+}). A partir de la solución, se prepararon diluciones a distintas concentraciones de cobre Cu^{2+} , 30, 65, 150, 220, 430, 800 mg/L. Se empleó una dosis constante de 2 g/L de zeolita, es decir, se pesó 0.08 g de zeolita y se colocó en un matraz erlenmeyer de 250 mL al cual se le agregó 40 mL de solución de Sulfato de Cobre Pentahidratado a distintas concentraciones de Cu^{2+} . El pH del sistema se mantuvo en un intervalo de 4 a 5 ajustando con las soluciones 1M de H_2SO_4 y 1M de NaOH. Las muestras se prepararon por duplicado y se colocaron en un agitador orbital oscilatorio a 180 rpm. Se tomaron alícuotas a diferentes intervalos de tiempo 0, 5, 10, 20, 30, 60, 120 y 180 min (Rafatullah *et al.*, 2009). El experimento terminó cuando no presentaron cambios en la concentración de Cu^{2+} .

Las alícuotas se centrifugaron en un equipo marca SOLBAT modelo C-600 a 2500 rpm durante 5 min. Al sobrenadante se le cuantificó la concentración residual de Cu^{2+} presente en la solución por colorimetría. Los datos obtenidos de concentración residual de Cu^{2+} y tiempo de contacto, se utilizaron para determinar a qué modelo cinético, de los tres seleccionados en este estudio (pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich) se ajustaban.

2.3.2.4 Isotermas de intercambio

Se emplearon los datos de equilibrio de las pruebas realizadas para las concentraciones de Cu^{2+} . Los datos fueron analizados mediante los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Raduschkevich.

2.4 Técnicas Analíticas

2.4.2 Caracterización de jal de cobre y zeolita óptima

A continuación se describen las técnicas de caracterización del jal de cobre y la zeolita óptima. Las técnicas empleadas son difracción de rayos X para determinar las fases mineralógicas y Microscopía electrónica de barrido para la caracterización de la superficie de la zeolita.

2.4.2.1 Determinación de contenido de óxidos: Fluorescencia de Rayos X

La determinación de óxidos se realizó para determinar si en el jal crudo de cobre se encuentran presentes y en que proporción los componentes principales para sintetizar zeolitas tales como óxidos de silicio y aluminio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

La determinación del porcentaje de óxidos se llevó a cabo en un espectrófotometro de Fluorescencia de Rayos X SRS3000. El método analítico aplicado fue el de perlas preparadas con tetraborato de litio preparado con metaborato de litio en una proporción 50:50.

2.4.2.2 Fases mineralógicas: Difracción de rayos X

La identificación de las fases mineralógicas, se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Con esta técnica se busca determinar las formas cristalinas o fases mineralógicas en que aparecen los elementos presentes en el jal crudo de cobre y en la zeolita. Para realizar la cuantificación de las fases mineralógicas se realizó el refinamiento del difractograma obtenido de DRX mediante el Método de Rietveld con el software FullProf.

El estudio de DRX en un Difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu K α en un intervalo de medición de 10° a 70° 2 θ con un intervalo de paso de 0.038920.

2.4.2.3 Observación y análisis de superficie Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La técnica de microscopía electrónica de barrido se utiliza para la observación y análisis de superficies, determinando la morfología, mostrando información de relieve, textura, tamaño, forma de grano y composición química de muestras biológicas y minerales.

El análisis de la morfología de las partículas de las zeolitas sintetizadas se realizó en un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30. Las muestras fueron cubiertas con oro para evitar la falta de conductividad eléctrica

Microscopía electrónica de Barrido y micro análisis de rayos X: Explora las superficies de las muestras realizando un paneo sobre la misma y capturando la radiación reflejada la cual se codifica en datos computacionales con la idea de reconstruir la imagen del espécimen.

2.4.3 Pruebas de remoción de Cu²⁺ y amonio NH₄⁺

Las técnicas empleadas para la remoción de cobre (Cu²⁺) y amonio (NH₄⁺).

- La técnica empleada para la remoción de NH₄⁺ el método del reactivo Nessler, Se empleó el kit HI-93733 y el medidor de amoniaco (NH₄⁺) Marca HANNA. Este método cuantifica este ión en un intervalo de medición de 0-50 de mg/L. La técnica de medición de amonio se describe en el Anexo A1 y el equipo espectrofotómetro de la marca Hanna instruments modelo HI 93733.
- La técnica empleada en la remoción de cobre Cu²⁺, se empleó el kit de determinación de cobre Spectroquant marca Merck con un intervalo de medición de 0.02-6.00 mg/L de Cu²⁺.ver (Anexo A2), en el equipo Spectroquant NOVA 60 marca Merck.

CAPÍTULO 3.- RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este estudio y el análisis de los mismos. Se presentan en primer lugar los resultados de la caracterización fisicoquímica del jal de cobre, posteriormente se exponen los datos de obtenidos de las de las pruebas de síntesis de zeolitas a partir del jal de cobre con base en un diseño experimental así como también los datos de su CICE que se determinó a cada material sintetizado, los datos de la CICE se tomaron como factor de respuesta o parámetro de optimización en el análisis estadístico (ANOVA), determinación de variables de influencia significativa, desarrollo de un modelo matemático y cálculo de los valores óptimos de tres variables (relación sólido/líquido de jal fundido con NaOH (1:0.9)/agua, tiempo y temperatura de reacción) del proceso de síntesis de zeolitas, para obtención de un material zeolítico con la máxima CICE. Por último se seleccionó a la zeolita óptima del diseño experimental, es decir, la zeolita con la máxima CICE, se determinó su capacidad de remoción para el ión Cu^{2+} mediante cinéticas e isotermas de intercambio, así como también se caracterizó por DRX y MEB.

3.1 Caracterización del jal crudo de cobre

3.1.1 Determinación de contenido de óxidos: Fluorescencia de Rayos X

Este estudio se realizó para determinar el % de óxidos y la relación molar de silicio y aluminio presentes en el jal crudo de cobre; estos elementos son precursores de zeolitas (Breck, 1974). En la tabla 3.1 se presentan los porcentajes en peso de óxidos:

Tabla 3.1 Contenido de óxidos del jal crudo de cobre.

Compuesto	%
SiO_2	63.22
TiO_2	0.768
Fe_2O_3	5.511
Al_2O_3	18.807
MnO	0.154
MgO	3.062
CaO	1.528
Na_2O	1.25
K_2O	5.423
P_2O_5	0.19
PXC	0.087
Suma	100.000

PXC: pérdidas por calcinación a 1000 °C

De la tabla 3.1 se puede observar que se encuentran en mayor proporción los óxidos de silicio y aluminio 63.22 y 18.80 % respectivamente, dando una relación molar de $\text{Si}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5.71. Dentro de la literatura se tiene reportado que para sintetizar zeolita P se necesita una relación molar de 5.2 (Barrer 1949; Bosch *et al.*, 2000) se tiene que en el

jal crudo de cobre de este estudio se pueden sintetizar zeolitas tipo: faujasita, mordenita, y cancrinita. Por lo cual se esperaría obtener esas zeolitas.

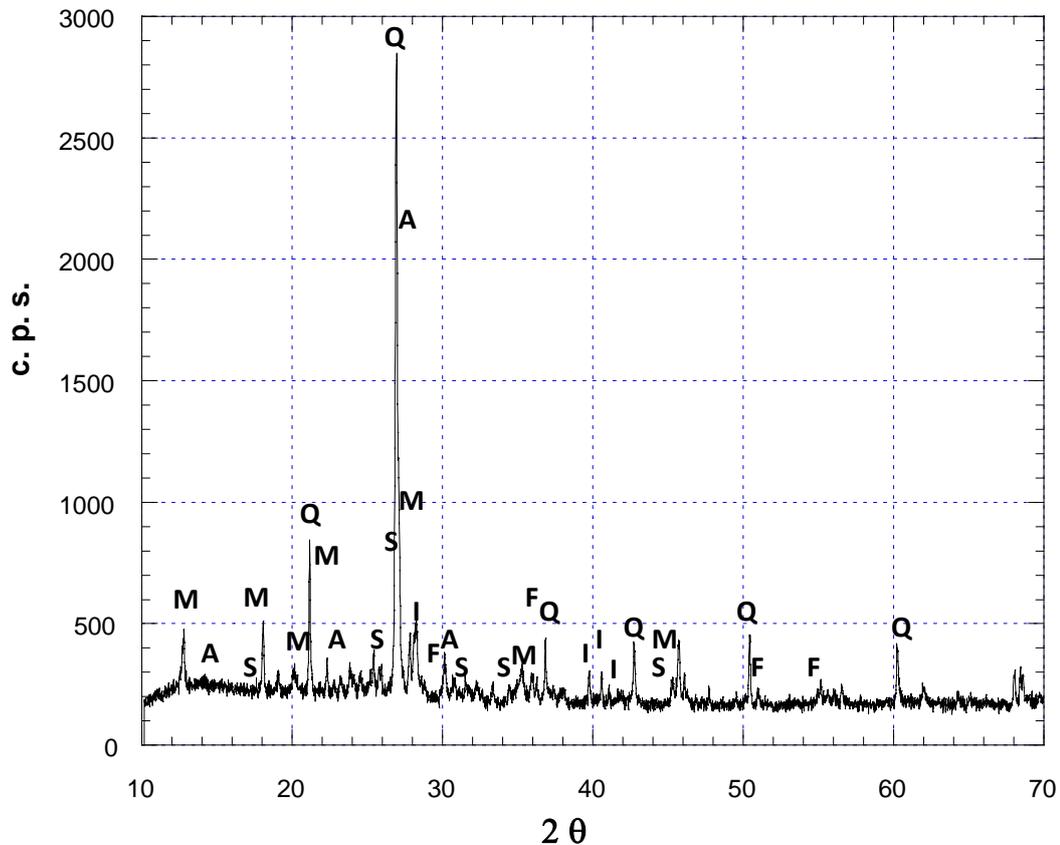
3.1.2 Composición mineralógica del jal por DRX

Mediante DRX se determinó la composición mineralógica del jal. La información del análisis de la composición mineralógica permitió identificar los aluminosilicatos necesarios para la síntesis de zeolitas, además de otras impurezas que pudieran interferir en la síntesis. Para realizar la cuantificación de las fases mineralógicas se realizó el refinamiento del difractograma obtenido de DRX mediante el Método de Rietveld con el software FullProf. Las fases mineralógicas identificadas y su % (p/p) se presentan a continuación.

Tabla 3.2 Composición mineralógica de jales de cobre.

Mineral	% (p/p)
Cuarzo (SiO ₂)	52.47
Hidroxisilicato de [KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀) (OH) ₂]	20.14
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	12.49
Illita (K,H ₃ O)(Al, Mg, Fe) ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ , (H ₂ O)]	9.53
Albita (NaAlSi ₃ O ₈)	4.06
Muscovita K Al ₂ (AlSi ₃ O ₁₀) (OH) ₂	1.31

En la Figura 3.1 se muestra el difractograma de la muestra de jal de cobre empleado en la síntesis de zeolitas.



A: Albita; I: illita; M: muscovita; Q: cuarzo; S: hidroxilisilicato de potasio, magnesio y aluminio; F: magnetita

Figura 3.1 Difractograma de una muestra de jal de cobre.

A partir de la identificación de fases mineralógicas y una estimación del contenido de fases (considerando la altura de los picos en el difractograma) se determinó que, previo al método hidrotermal alcalino, se tenía que realizar una fusión con NaOH, ya que la fase predominante en la muestra fue el cuarzo. El cuarzo es un mineral químicamente inerte y no está reportado en literatura como precursor en la síntesis de zeolitas, solamente podría serlo si se le sometiera a un proceso de fusión Schafhautle, (1845) (citado por Breck 1974). La identificación de fases se llevó a cabo empleando la base de datos Powder Diffraction File (PDF-2) del International Centre for Diffraction Data (ICDD). El número de PDF de cada fase mineralógica se muestra a continuación: Cuarzo No. PDF 070-7345, Magnetita No. PDF 074-0748, Muscovita No. PDF 082-0577, Albita No. PDF 070-3752, Dihidróxido de sodio, potasio, magnesio, aluminio y silicio No. PDF 074 3139 y illita No. PDF 070-3754

3.2 Pruebas de síntesis de Zeolitas a partir de jal de cobre

De los resultados obtenidos de las pruebas de síntesis del diseño experimental para la síntesis de zeolitas a partir de jal de cobre, se identificaron tres tipos de zeolitas tales como la zeolita P cúbica, la zeolita P tetraédrica y la zeolita Cancrinita, todas las pruebas de síntesis presentaron una fase mineralógica amorfa. Esta fase se encontró en menor proporción, lo cual indica que la transformación de jal de cobre en zeolita fue eficiente. En la tabla 3.3 se presenta las fases mineralógicas identificadas para cada

experimento del diseño experimental, es importante mencionar que la intensidad de los picos de las fases identificadas fue diferente en cada muestra.

Tabla 3.3 Zeolitas identificadas en las pruebas de síntesis a partir de jales de cobre.

Exp.	Temperatura, °C	Tiempo, h	Relación sólido/líquido, g/mL	ZP _C ,	ZP _T ,	ZC,	amorfo
				✓	✗	✗	
1	85	29.5	0.23	✓	✓	✓	✓
2	75	12	0.18	✓	✗	✗	✓
3	85	102.5	0.12	✓	✓	✗	✓
4	75	66	0.18	✓	✓	✓	✓
5	75	66	0.18	✓	✓	✓	✓
6	85	102.5	0.23	✓	✓	✓	✓
7	75	66	0.1	✓	✓	✓	✓
8	65	102.5	0.12	✓	✓	✗	✓
9	85	29.5	0.12	✓	✗	✗	✓
10	75	66	0.25	✓	✓	✓	✓
11	65	102.5	0.23	✓	✗	✓	✓
12	60	66	0.18	✗	✓	✓	✓
13	90	66	0.18	✓	✓	✗	✓
14	75	120	0.18	✓	✗	✓	✓
15	65	29.5	0.23	✓	✗	✓	✓
16	65	29.5	0.12	✓	✗	✗	✓

ZP_C: zeolita P cúbica; ZP_T: zeolita P tetragonal; ZC: zeolita cancrinita

De la Tabla 3.3 se tiene que la zeolita P cúbica se identificó en la mayoría de los materiales sintetizados, seguida de la presencia de la zeolita P tetraédrica y en menor proporción a la zeolita Cancrinita. Por lo que la tendencia de síntesis de zeolitas en este estudio (a las condiciones establecidas en la tabla 2.2) favoreció la formación de zeolita P precursora de la formación de la zeolita cancrinita la cual es una fase más estable, (en la literatura se tiene reportado a la sodalita y faujasita como precursora de la zeolita cancrinita [Rios et al., 2006](#)). Las estructuras correspondientes a cada zeolita se muestran en el anexo D1 en las que se puede observar la diferencia de su estructura y por lo tanto es espaciamiento entre las cavidades.

A los materiales sintetizados por el proceso de síntesis fusión-hidrotermal alcalino se les determinó la capacidad de intercambio catiónico experimental (CICE). En la Tabla 3.4 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 3.4 Capacidad de intercambio Catiónico Experimental (CICE) de las zeolitas sintetizadas para partir de un jal de cobre y aplicando los valores de las variables de cada una de las combinaciones de la matriz de experimentos.

Exp.	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Relación (g de jal fusionado/mL de agua)	CIC (meq/g)
1	85	29.5	0.23	1.12
2	75	12	0.18	0.82
3	85	102.5	0.12	2.01
4	75	66	0.18	1.55
5	75	66	0.18	1.3
6	85	102.5	0.23	4.21
7	75	66	0.1	1.56
8	65	102.5	0.12	1.6
9	85	29.5	0.12	2.27
10	75	66	0.25	3.01
11	65	102.5	0.23	2.32
12	60	66	0.18	4.48
13	90	66	0.18	4.38
14	75	120	0.18	2.35
15	65	29.5	0.23	1.4
16	65	29.5	0.12	1.7
Clinoptilolita	-	-	-	2.88
Jal crudo de cobre	-	-	-	0.02

En la tabla 3.4 se muestran los factores experimentales y su CICE, como factor de respuesta. Los experimentos que mostraron mayor CICE fueron en orden decreciente los números 12, 13, 6 y 10. Los valores de la CICE en estos casos superan el valor determinado de CICE de la zeolita natural clinoptilolita (2.88 meq/g) y del jal crudo (0.021 meq/g). La concentración del ión amonio disminuyó de manera significativa con los materiales de los experimentos 12, 13 y 6, siendo mayor la CICE para el material obtenido en el experimento 12 (CICE=4.48 meq/g) seguido del experimento 13 (CICE=4.38 meq/g) y el experimento 6 (CICE=4.21 meq/g). Los anteriores experimentos, de mayor CICE, fueron sintetizados con un tiempo de reacción de 66 horas y una temperatura en un intervalo de 60 a 90 °C.

En la Figura 3.2 se presentan los valores de CICE obtenidos respecto a cada experimento, además de la CICE de la clinoptilolita y del jal.

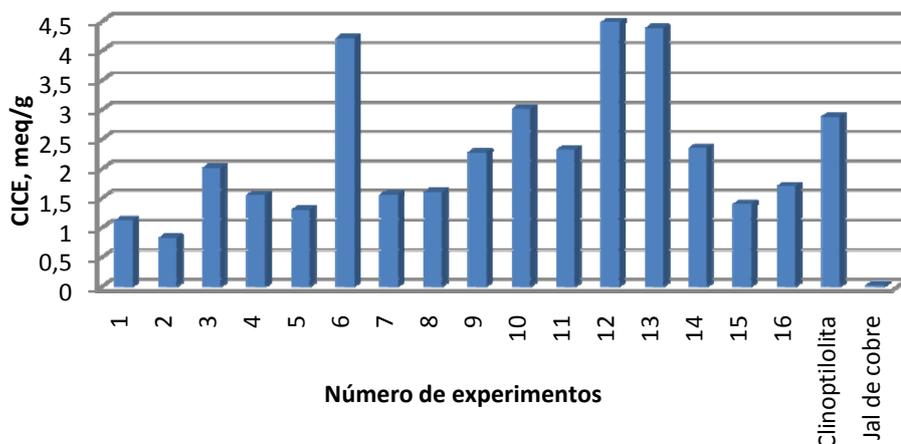


Figura 3.2 CICE de los materiales sintetizados a partir de jale de cobre, de la zeolita natural clinoptilolita y del jale crudo de cobre.

En el jale de crudo de cobre, el único material que presentó propiedades de intercambio iónico es la illita, pero el valor de CICE no fue muy elevado, como para aportar propiedades de intercambio iónico al propio jale. Los demás materiales presentaron una CICE menor a la de la CICE de la clinoptilolita. La diferencia en el valor de la CICE indica posiblemente diferencias en la estructura de cada material. La estructura se modifica en el proceso de síntesis y el grado de formación de zeolitas dependerá de las diferentes condiciones experimentales.

Con base en los resultados de la CICE, se hizo una cuantificación de los dos experimentos que presentaron los mayores valores de ese parámetro. Se determinó que los dos experimentos que presentaron mayor CICE corresponden a materiales con alto porcentaje de Zeolita P tetraédrica. El material 12 (CICE=4.48 meq/g) presenta un contenido de $ZP_C=0\%$, $ZP_T=71.05\%$ y $ZC=11.31\%$, cuyo valor de capacidad de intercambio catiónico teórico CICT para $ZP=4.58$ meq/g y para la $ZC=7.51$ meq/g. El porcentaje de zeolita total es de 82.36%, por lo que se explica su alta CICE que presentó este material con respecto a los demás materiales.

3.3 Desarrollo de un modelo matemático para calcular la CIC en función de tres variables principales de operación (temperatura de reacción T , tiempo de reacción t y relación sólido/líquido, R).

Los resultados obtenidos de las pruebas de intercambio iónico fueron analizados estadísticamente tomando como factor de respuesta o parámetro de optimización la CICE. El objetivo fue sintetizar un material que tuviera la mayor CICE. El análisis estadístico consistió en determinar la validez de los resultados obtenidos, identificar las variables de mayor influencia en el proceso de síntesis y desarrollar un modelo matemático que permita la estimación del valor de la CICE, bajo diferentes combinaciones de los valores de las variables experimentales. El análisis se realizó utilizando el software Statgraphics Centurión XV.

Los datos experimentales obtenidos con base en un diseño de experimentos permiten su ajuste a un modelo matemático de un factor a optimizar. Los modelos que se utilizan son básicamente polinomiales. De esta manera, si se tienen K factores, el modelo de primer orden está dado por:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i A_i + \varepsilon \quad \text{Ec. (2.7)}$$

El modelo de segundo orden se expresa como:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i A_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} B_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} A_i B_j + \varepsilon \quad \text{Ec. (2.8)}$$

El modelo de la CICE a obtener aplicando un diseño experimental central compuesto es de segundo orden el cual constituye un hiperelipsoide.

A continuación se presenta el análisis de varianza (Tabla 3.5) expresa la variabilidad en la respuesta para cada uno de los efectos por comparación del cuadrado de la media y el error experimental estimado.

Tabla 3.5 Análisis de Varianza para la CICE obtenida de las zeolitas sintetizadas a partir del jal de cobre.

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media al cuadrado	Coficiente F	Valor de P
A:T:X ₁	0.428	1	0.428	0.58	0.473
B:ti:X ₂	3.055	1	3.055	4.17	0.087
C:R:X ₃	1.143	1	1.143	1.56	0.258
AA	5.961	1	5.961	8.13	0.029
AB	0.644	1	0.644	0.88	0.384
AC	0.099	1	0.099	0.14	0.725
BB	2.502	1	2.502	3.41	0.114
BC	2.111	1	2.111	2.88	0.140
CC	0.350	1	0.350	0.48	0.515
Total error	4.399	6	0.733		
Total (corr.)	20.695	15			

Tabla 3.6 Valores del ANOVA para los resultados experimentales.

R ²	78.74%
Error estándar Est.	0.85
Error absoluto de la media	0.44
Autocorrelación residual	0.06

De la tabla 3.6 el estadístico de coeficiente de correlación R² indica que el modelo describe en un 78.74 % el comportamiento de los datos experimentales de la CICE con un intervalo de confianza del 95%, lo cual nos indica que son datos aceptables para tomar a estos resultados del factor de respuesta (CICE) para la optimización de las variables de influencia en el proceso y en el desarrollo de un modelo matemático. El efecto que puede

tener los factores experimentales solos, y sus combinaciones, sobre el factor de respuesta se observa al comparar el valor de P de cada factor como se puede ver en la tabla 3.5 y su combinación del valor de P general. Es decir, todos los valores de los factores que sean superiores al del parámetro P no presentarán un efecto estadísticamente significativo sobre la variable de respuesta (CICE). En este caso, en la tabla de ANOVA se observa que el parámetro AA es el único factor significativo, con un valor de P menor a 0.05 con un porcentaje de confianza del 95%.

El Diagrama de Pareto permite identificar las variables experimentales que influyen significativamente en un proceso. Como se puede apreciar en la Figura 3.3, la interacción o combinación AA (temperatura de reacción) es la una variable que ejerce una influencia significativa en el proceso de síntesis de zeolita seguida del tiempo de reacción, siendo estos efectos de carácter positivo, es decir conforme se incrementan estos valores aumenta el valor de la CICE.

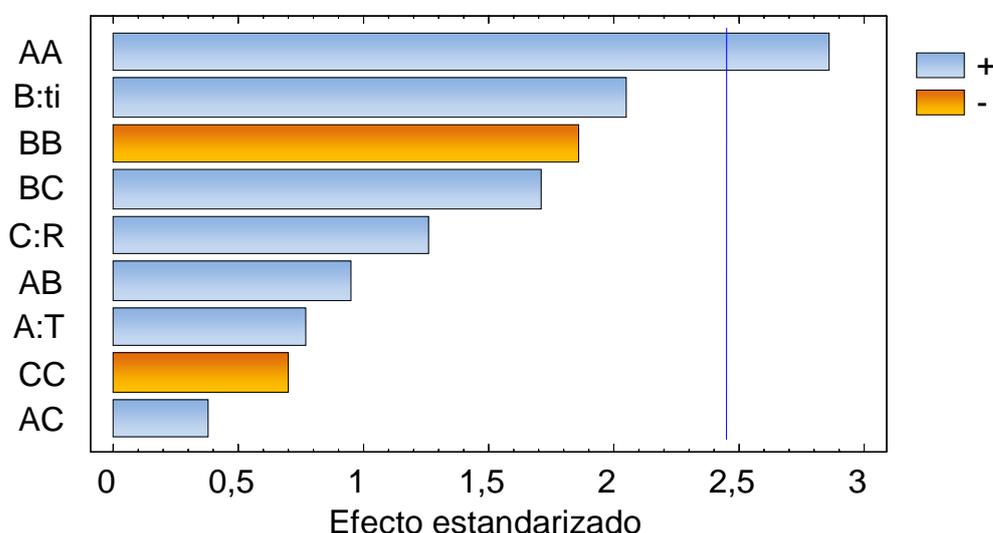


Figura 3.3 Gráfica estandarizada de Pareto de los datos de la CICE de zeolitas sintetizadas en reactor abierto a partir de un jal de cobre.

Las condiciones de síntesis del material que presentó la mayor CICE, del diseño experimental se tiene al experimento 12 (CICE=4.48 meq/g) con una temperatura de síntesis de 60° C. En la gráfica de Pareto se establece que entre mayor sea la temperatura mayor será la CICE, (caso contrario a lo obtenido en el material de mayor CICE) esto puede ser observado en los experimentos que presentaron una elevada CICE tal como los experimentos 6 y 13 los cuales se sintetizaron a una temperatura de 85 y 90 °C respectivamente, tales valores son los dos más altos de los cinco valores correspondientes a los establecidos en la sección 2.2.2. El tiempo de reacción (B) también presentó un efecto positivo en la síntesis, por lo que el efecto de una temperatura alta con el efecto de un tiempo relativamente largo, favoreció el aumento de la CICE.

A continuación se muestra el modelo de regresión de segundo orden que se obtuvo a partir de los datos. Este modelo predice el valor de la CIC y mediante un método iterativo los valores de las variables para obtener una máxima CIC.

La ecuación del modelo matemático desarrollado para la CIC fue (Ec. 3.1):

$$CI = 2.15786 + 0.195467A + 0.51967B + 0.31788C + 1.04204A^2 + 0.28375AB + 0.11125AC - 0.675064B^2 + 0.51375BC - 0.252577C^2 \quad \text{Ec.(3.1)}$$

En el modelo matemático se puede corroborar lo que se obtuvo en la gráfica de Pareto, donde los parámetros de mayor valor corresponden a los factores de mayor influencia en la síntesis, como los son AA que presentan un efecto positivo en la CIC, además de los factores que presentan menor influencia y por lo tanto un efecto negativo en la CIC. Es decir que los factores de signo positivo favorecen o incrementan la CICE del material, mientras que los factores de signo negativo la disminuyen.

Los valores calculados de las variables que por iteración se calcularon, empleando el modelo anterior, para obtener la máxima CIC se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Valores óptimos calculados de las variables del proceso de síntesis de zeolitas a partir de un jal de cobre.

Factor	Valores codificados	Valores reales
	Óptimo	Óptimo
Temperatura de síntesis, X ₁	1.2872	90° C
Tiempo de síntesis, X ₂	0.8178	100 h
Relación sólido/líquido, X ₃	1.2872	0.25 g/mL

Estas condiciones de operación nos dan una CIC_{Max}=5.122 meq/g.

Como se puede observar en la tabla 3.7 los valores de las variables, calculados con el modelo matemático, para obtener una máxima CIC de 5.122 meq/g, fueron de R=0.25 g/mL, T=90 °C y t=100 h, comparando este valor con el de la CICE máxima que se obtuvo del experimento 12 de la matriz de diseño experimental que fue de CICE=4.48 meq/g, con las siguientes condiciones de operación R=0.18, T=60°C y t=66 h, se observa que la diferencia de la CIC del modelo matemático y del diseño experimental es de 12.5%, que es poco significativa. Sin embargo, las condiciones calculadas de operación son mayores (28%) en comparación a las condiciones del experimento 12, esto repercute en cuanto a tamaños de reactores, servicios auxiliares (calentamiento), tiempos y costos de operación. Considerando este criterio se tomó la decisión deseleccionar a la zeolita del experimento 12 para realizar las pruebas de remoción del ión cobre (II) y evaluar el mecanismo de remoción del mismo.

Variando la temperatura y el tiempo de reacción, manteniendo la relación sólido/líquido en su valor central, y aplicando el modelo matemático desarrollado, se puede generar la curva de superficie de respuesta que se muestra en la Figura 3.4.

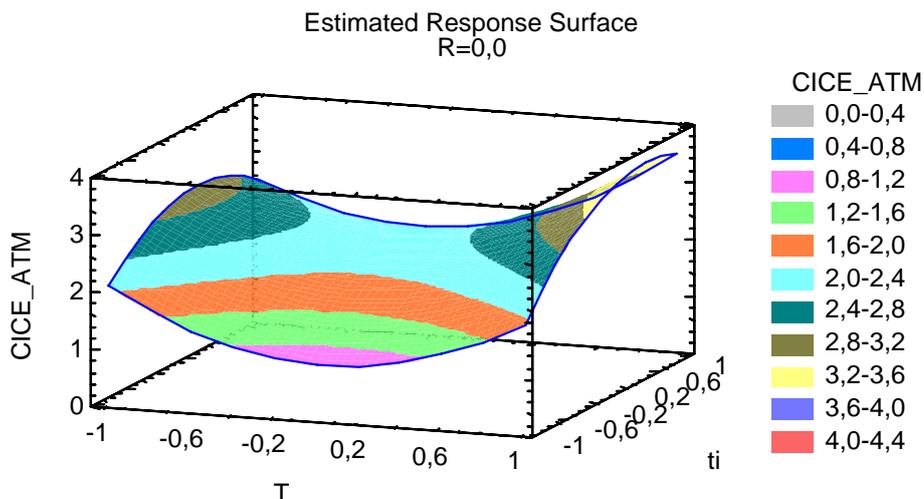


Figura 3.4 Superficie de respuesta tridimensional en la que se observa la CICE esperada del proceso de síntesis de zeolitas a partir de jal de cobre.

La gráfica de superficie de respuesta se construye con los dos factores de mayor influencia, manteniendo al tercer factor, o de menor influencia, en su punto medio o cero. Dado que de los tres factores experimentales sólo la temperatura y el tiempo de reacción presentaron una influencia significativa en el proceso de síntesis de zeolitas, se deja en su punto central al factor de menor influencia la relación sólido/líquido, por lo tanto en la figura 3.4 la superficie de respuesta se visualiza en un espacio tridimensional en el que la tercera dimensión representa a la CIC esperada de las zeolitas sobre el plano bidimensional definido por las combinaciones de los niveles de los dos factores T (°C) y t (h).

En este gráfico no se puede observar la zona de la CI determinada por el modelo matemático (5.12 meq/g) debido a que el factor de relación sólido/líquido está en su punto central de 0.17 y en el modelo matemático se encuentra en su valor de 0.25.

3.4 Caracterización de la mejor zeolita sintetizada con jal de cobre

A continuación se describen los resultados de la caracterización de la mejor zeolita. Las técnicas empleadas para la caracterización fueron las siguientes: DRX, para determinar las fases mineralógicas formadas; DRIFT para la caracterización química de la zeolita así como el estudio de morfología mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

3.4.1 Fases mineralógicas: Difracción de rayos X

La identificación de las fases mineralógicas, se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). El estudio de DRX se realizó en un Difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu K α en un intervalo de medición de 10° a 70° 2 θ con un intervalo de paso de 0.03892. En la Figura 3.5 se presenta el difractograma correspondiente. El número de PDF de cada fase mineralógica indentificada en el experimento 12: zeolita P tetragonal No. PDF 00-1464, zeolita P cubica No. PDF 0.736315 y Cancrinita No. PDF 039-0219.

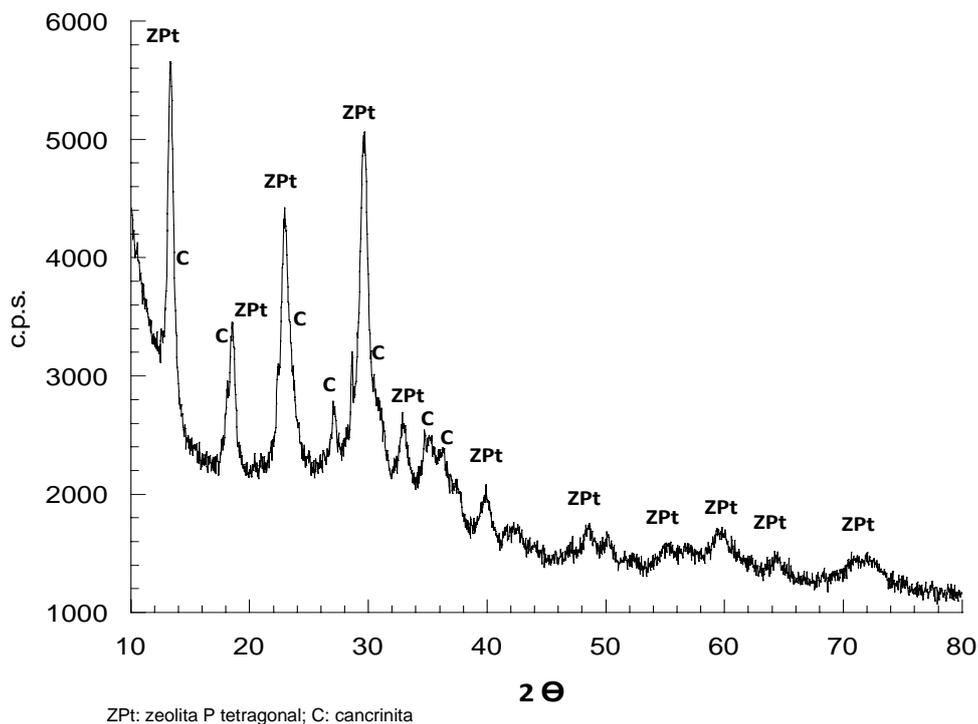


Figura 3.5 Identificación de fases mineralógicas mediante el difractograma de DRX representativo del material obtenido del experimento 12 ($R=0.18\text{g/mL}$, $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t=66\text{h}$).

En el difractograma se pueden apreciar picos correspondientes a la zeolita P tetragonal y a cancrinita. A pesar de que se nota un halo amorfo entre 12 y 40 2θ , que corresponde a un porcentaje de 12.5% aproximadamente de material amorfo, este material presentó la mayor CICE. Lo anterior puede ser debido a que, como se puede observar en el difractograma, los picos correspondientes a la zeolita P tetragonal tienen mayor amplitud (son anchos). Lo anterior corresponde a cristales más pequeños (Callister, 2004), es decir tamaños nanométricos (Song *et al.*, 2005). Los picos correspondientes a la cancrinita se encuentran sobrepuestos con respecto a los de la zeolita P tetragonal. Sin embargo, se puede observar que estos picos son más agudos por lo que se esperaría que el tamaño de los cristales de la cancrinita fueran de mayor tamaño de acuerdo a lo descrito por la literatura de Callister (2004).

3.4.2 Observación y análisis de superficie: Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La evolución de los cambios morfológicos de los materiales a lo largo del proceso de síntesis se realizó aplicando MEB. La Figura 3.6 muestra una micrografía de las partículas del jal crudo. La Figura 3.7 presenta una partícula que fue sometida a fusión con sosa muestra el cambio morfológico y la figura 3.8 muestra el material obtenido de la síntesis.

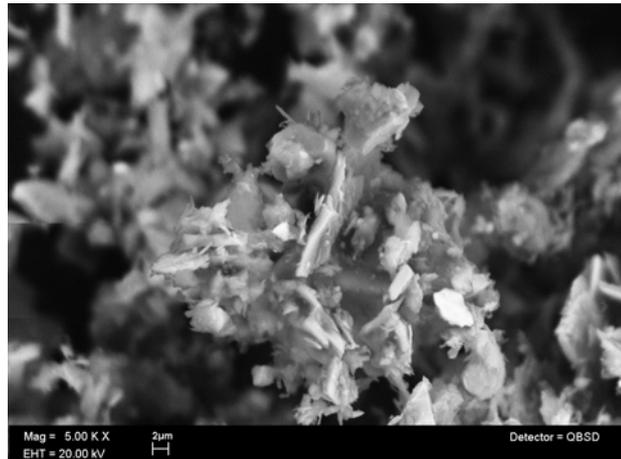


Figura 3.6 Micrografía del jal crudo de cobre.

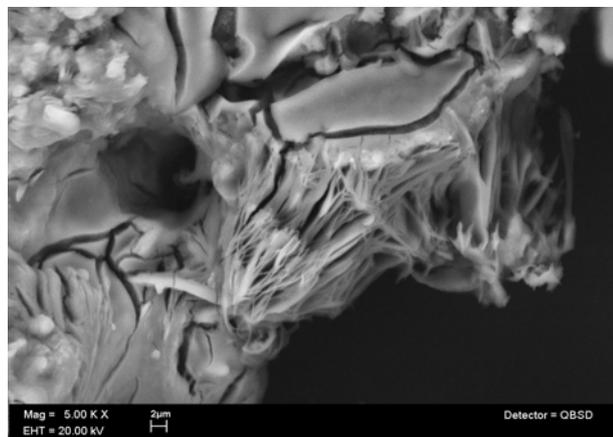


Figura 3.7 Micrografía del producto de fusión del jal de cobre con NaOH.

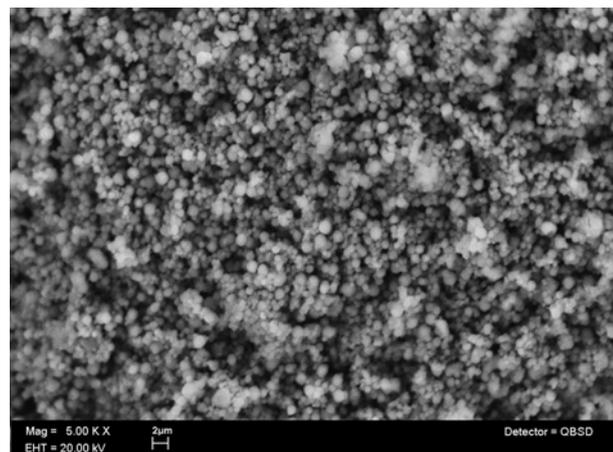


Figura 3.8 Micrografía del material zeolítico obtenido en el experimento 12.

La transformación del jal de cobre a zeolita se muestra en las micrografías anteriores. En la Figura 3.6 se muestra el jal de cobre en la que se puede observar una morfología no bien definida y heterogénea debido a la presencia de los diferentes minerales que lo componen. En la Figura 3.7 se observa el producto obtenido de la fusión

del jal de cobre con NaOH. Finalmente, en la Figura 3.8 se muestra el producto obtenido en el experimento 12. Se pueden observar una misma forma de cristales (esféricos), es decir, se observa la muestra más homogénea pero de diferentes tamaños. Respecto al difractograma reportado para este material, los cristales más grandes corresponderían a la cancrinita y los más pequeños a los de la zeolita P.

3.4.3 Cinética de intercambio iónico para remoción de Cu^{2+}

Las pruebas de remoción de Cu^{2+} , utilizando el material sintetizado en el experimento 12, se realizaron con concentraciones de 30, 65, 150, 220, 430, 600 y 800 $\text{mgCu}^{2+}/\text{L}$ y una dosis constante del material de intercambio de 2 g/L . En procesos de adsorción, la concentración inicial del ión Cu^{2+} juega un papel importante como fuerza motriz para vencer la resistencia de transferencia de masas entre la solución y la fase sólida. De esta manera, se esperaba que la velocidad de remoción fuera diferente en algunos casos que en otros. Por lo tanto, es de esperarse que sea mayor la cantidad de iones adsorbidos y mayor la velocidad de remoción cuando se utilicen concentraciones más altas de adsorbato.

En la Figura 3.9 se puede observar la gráfica en la cual se presenta la variación de los porcentajes de remoción de Cu^{2+} , empleando el material sintetizado en el experimento 12, desde 0 hasta 3 horas y a diferentes concentraciones Cu^{2+} (30, 65, 150, 220, 420 y 800 mg/L). En los primeros 30 minutos, las soluciones de menor concentración disminuyen en un 50% aproximadamente mientras que en las soluciones de mayor concentración presentan una remoción menor al 30% también en los primeros 30 minutos. Los valores máximos de intercambio Cu^{2+} se obtuvieron a los 180 minutos.

Estos resultados indican que, a medida que la concentración de Cu^{2+} es mayor, se lleva a cabo más rápido el proceso de intercambio iónico y los sitios de intercambio en la zeolita se saturan. Cuando la concentración de Cu^{2+} es mayor, se observa que la velocidad de intercambio iónico es mayor respecto al proceso de intercambio con soluciones de menor concentración. Sin embargo, se puede estimar que la cantidad de Cu^{2+} removido fue mayor en las pruebas de intercambio con soluciones de mayor concentración. Por ejemplo, en los primeros 30 minutos se removieron aproximadamente 50 mg/L de Cu^{2+} para la prueba con una concentración inicial de 65, mientras que para la prueba con una concentración inicial de 800 mg/L , en los primeros 30 minutos se removieron aproximadamente 200 mg/L .

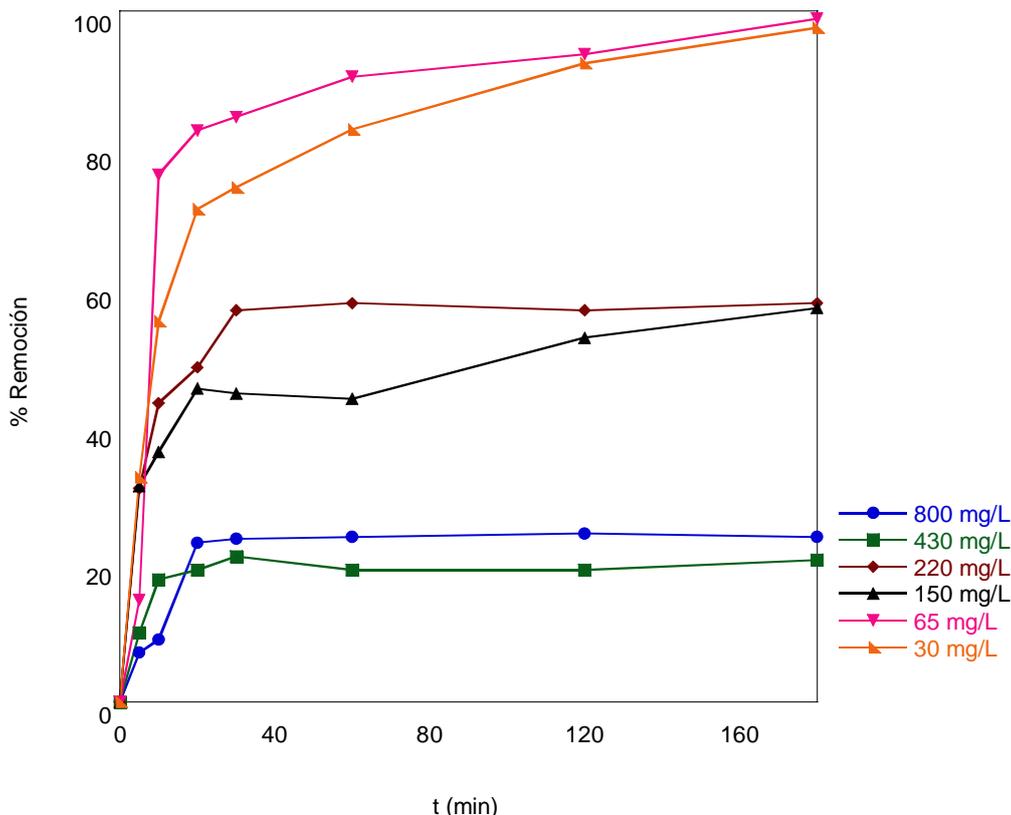


Figura 3.9 Variación del porcentaje de remoción del ión Cu^{2+} (a diferentes concentraciones iniciales) en función del tiempo de contacto con la zeolita sintetizada a partir de un jal de cobre.

Para determinar la constante de velocidad y el mecanismo del proceso de remoción de Cu^{2+} , los modelos de Pseudo Primer Orden, Pseudo Segundo Orden y el modelo de Elovich fueron analizados para determinar el ajuste de los datos experimentales.

Las constantes de velocidad se calcularon a partir de los siguientes modelos:

I. Modelo de pseudo-primer Orden de Lagergren

$$\log(q_e - qt) = \log q_e + \frac{k_1}{2.303} t \dots \dots \dots \text{Ec. (3.2)}$$

Para obtener los valores de las constantes se tiene que hacer la gráfica de $\log (q_e - q)$ vs $1/t$ y obtener q_e y K_1 .

Donde:

K_1 =pendiente y es la constante de velocidad de pseudo-primer orden, min^{-1}

q_e = capacidad de adsorción al equilibrio, mg/g

II. Modelo de pseudo-segundo Orden de Ho.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t \dots \dots \dots \text{Ec. (3.3)}$$

Donde:

$q_e=1/m$, provienen de la gráfica de t/q_t Vs t .

$k_2=m^2/b$, e la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g/mg-min.

Este modelo describe el comportamiento de reacciones químicas de adsorción entre suelo y metales. Si el modelo lineal presenta buen ajuste o un valor del factor de correlación de R^2 cercano a uno, el proceso de remoción puede ser la quimisorción.

III. Modelo de Elovich

Se emplea para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, pero también se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas. También es empleado para describir la cinética de adsorción de sistemas inorgánicos.

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots\dots\dots \text{Ec. (3.4)}$$

Donde:

α y β provienen de la gráfica de $\ln t$ Vs. q_t ,

$\beta=1/m$, está relacionado con la extensión de la superficie ocupada

$\alpha= e^{b\beta}/\beta$, representa la velocidad de adsorción inicial.

Los resultados cinéticos obtenidos de los experimentos fueron analizados utilizando los diferentes modelos cinéticos mencionados (pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich). En la Figura 3.10 se muestra la gráfica para el modelo pseudo-primer orden para una concentración inicial de Cu^{2+} de 800 mg/L.

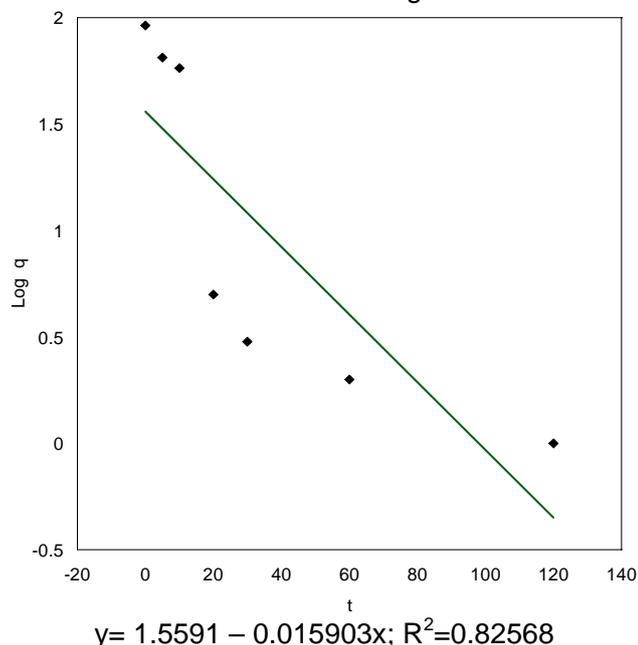


Figura 3.10 Gráfica de los datos de cinéticas, linealizados para el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren, del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} , concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita sintetizada (experimento 12) de 2 g/L.

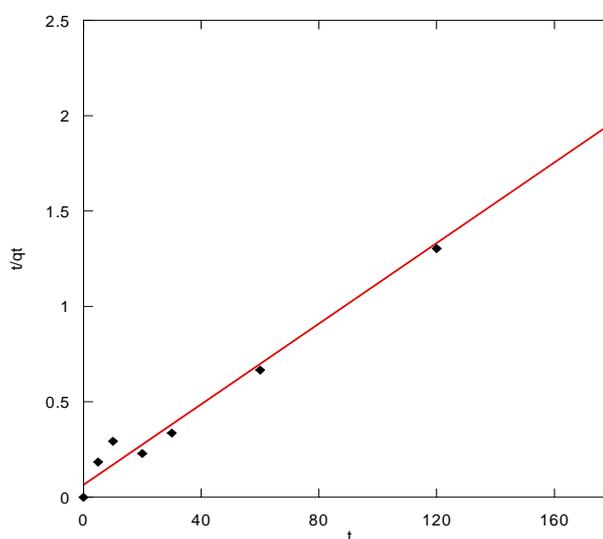
De la gráfica se puede observar que el ajuste no fue del todo satisfactorio ya que el coeficiente de correlación fue tan solo de 0.8256. En la tabla 3.8 se presentan la información obtenida mediante el modelo de pseudo-primer orden con todas las concentraciones de Cu^{2+} .

Tabla 3.8 Parámetros de la cinética de adsorción correspondientes para la ecuación de pseudo-primer orden para la remoción de Cu^{2+} a diferentes concentraciones (30-800 mg/L) con una dosis de zeolita de 2g/L y un pH de 4-5.

Concentración mg/L Cu^{2+}	m	B	R^2	q_e (mg/g)	K_1 (min^{-1})
800	-0.015	1.560	0.825	4.757	0.035
430	-0.027	1.738	0.913	5.684	0.061
220	-0.030	1.497	0.896	4.469	0.069
150	-0.007	1.289	0.888	3.628	0.016
65	-0.007	1.097	0.734	2.995	0.016
30	-0.006	0.851	0.783	2.341	0.014

Si bien se obtuvieron q_e muy bajas, el modelo de pseudo-primer orden no describe del todo el proceso ya que se obtuvieron R^2 bajas. Sin embargo, se puede observar que, a la concentración inicial de ión Cu^{2+} , el proceso de intercambio iónico se da de forma más rápida en concentraciones altas que en concentraciones de ión Cu^{2+} más bajas.

En la Figura 3.11 se presenta la gráfica de los datos experimentales linealizados empleando el modelo de pseudo-segundo orden de Ho para una concentración inicial de Cu^{2+} de 800mg/L.



$$y=0.066698 + 0.01055x; R^2= 0.9905$$

Figura 3.11 Gráfica de los datos de cinéticas, linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} , Concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita sintetizada (experimento 12) de 2 g/L.

De la Figura 3.11 se puede observar un mejor ajuste de los datos que con el modelo de pseudo-primer orden ya que obtuvo una $R^2= 0.9952$. En la Tabla 3.9 se presenta la información obtenida empleando el modelo de pseudo-segundo orden.

Tabla 3.9 Parámetros de la cinética de adsorción correspondientes a la ecuación de pseudo-segundo orden de Ho para la remoción de Cu^{2+} a diferentes concentraciones (30-800 mg/L) con una dosis de zeolita de 2g/L.

Concentración mg/L Cu^{2+}	m	b	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg.min)
800	0.011	0.067	0.991	94.787	0.012
430	0.013	0.017	0.995	76.336	0.010
220	0.017	0.052	0.993	58.480	0.006
150	0.025	0.163	0.992	39.526	0.004
65	0.031	0.283	0.981	32.787	0.003
30	0.069	0.559	0.996	14.409	0.009

De la Tabla 3.9, se observa que los datos experimentales se ajustan bien al modelo de pseudo-segundo orden ya que se obtuvieron coeficientes de correlación arriba de $R^2=0.99$. Como en el modelo de pseudo-primer orden, a concentraciones altas mayor remoción, el modelo de pseudo segundo orden se establece que en la concentración de 800 mg/L de ión cobre se obtiene mayor q_e , caso contrario a lo mostrado en los datos obtenidos en el modelo de pseudo primer orden.

A continuación se presentan los datos linealizados empleando el modelo de Elovich para la concentración inicial de Cu^{2+} de 800 mg/L (Figura 3.14).

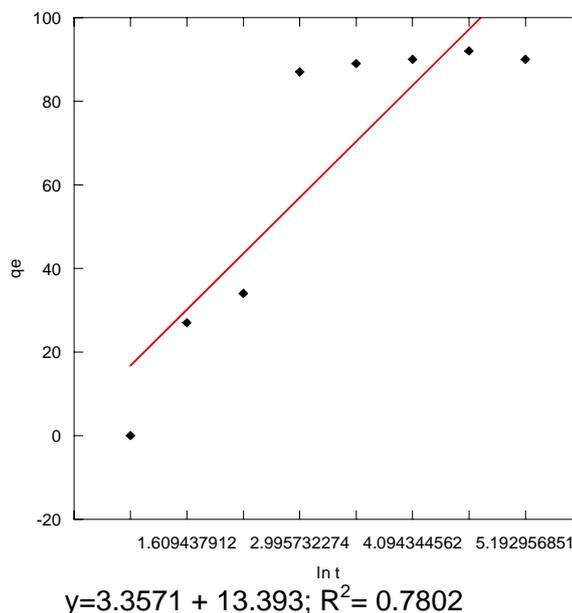


Figura 3.12 Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita sintetizada (experimento 12) de 2 g/L.

Los datos no se ajustaron adecuadamente al modelo de pseudo-primer orden, ya que se obtuvo una $R^2 = 0.7802$. A continuación se presenta la información obtenida, para todas las concentraciones de Cu^{2+} , utilizando el modelo de Elovich (Tabla 3.10).

Tabla 3.10 Parámetros de la cinética de adsorción correspondientes para la ecuación de Elovich para la remoción de Cu^{2+} a diferentes concentraciones (30-800 mg/L) con una dosis de zeolita sintetizada (experimento 12) de 2g/L.

Concentración mg/L Cu^{2+}	m	b	R^2	β	α
800	22.295	-1.181	0.932	0.045	21.144
430	21.925	7.632	0.930	0.046	31.054
220	14.127	4.476	0.955	0.071	19.393
150	6.719	6.482	0.888	0.149	17.632
65	6.373	2.056	0.828	0.157	8.800
30	2.713	0.840	0.969	0.369	3.697

Si bien el modelo de Elovich no describió adecuadamente el comportamiento de intercambio iónico, se pudo determinar que a concentraciones iniciales de Cu^{2+} de 430 y 800 mg/L, la velocidad del proceso de remoción aumentó significativamente (α).

Una vez evaluados los datos para los tres modelos cinéticos, los resultados se ajustaron mejor a la ecuación de pseudo-segundo orden debido a que el coeficiente de correlación, R^2 , en todos los casos fue mayor a 98%, además, se obtuvieron valores positivos de las constantes q_e y K_2 , como se observa en la tabla 3.9. Debido a lo anterior y considerando que este modelo se desarrolló para un mecanismo de remoción por quimisorción (Ho, 2000 citado por Kumar *et al.*, 2009) entonces se puede decir que en este caso el ión Cu^{2+} se remueve a través de este mecanismo por la mejor zeolita sintetizada en este estudio.

Este resultado coincide con lo reportado por [Apiratikul \(2008\)](#) que determinó que la remoción de cobre se realiza por quimisorción. La quimisorción implica un cambio sustancial en la densidad electrónica entre el sustrato y adsorbato.

En el anexo B1 se presentan los resultados de las pruebas de remoción del ión Cu^{2+} . En estas pruebas el pH se mantuvo entre 4 y 5 para evitar la precipitación del Cu^{2+} en forma de hidróxido (Peric *et al.*, 2003).

3.4.4 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción relacionan la concentración del adsorbato y su grado de adsorción en la superficie del adsorbente a una temperatura constante. La distribución de iones metálicos en el equilibrio entre el adsorbente y la solución es importante en la determinación de la capacidad de adsorción máxima. Varios modelos de isotermas están disponibles para describir la distribución de adsorción de equilibrio en la cual tres modelos son usados para analizar los datos experimentales: modelo de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R).

Las pruebas de las isotermas se realizaron a 25 °C, variando la concentración inicial de Cu^{2+} : 30, 65, 150, 220, 430 y 800 mg/L. Las disoluciones se colocaron en contacto con

una dosis 2 g/L del material sintetizado en el experimento 12, durante 180 minutos (tiempo de equilibrio de intercambio iónico para la zeolita y el ión Cu^{2+}).

Las curvas de las isothermas de adsorción se construyeron a partir de los datos de las cinéticas para el tiempo de contacto que permitió alcanzar el equilibrio. Los datos se ajustaron a los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Dubinin Raduschkevich. Los parámetros para cada uno de los modelos se describen en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11 Modelos de isoterma de la adsorción y coeficientes de correlación para la adsorción de Cu^{2+} con la zeolita sintetizada en el experimento número 12.

Isotermas de adsorción	Parámetros	
I. Langmuir	q_{\max} (mg/g)	97.040
	K (L/mg)	0.029
	R^2	0.97
II. Freundlich	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	21.721
	n	4.5469
	R^2	0.82
III: Dubinin Raduschkevich	q_{\max} (mg/g)	66.28
	β_{ξ} (mol ² /J ²)	-9.29E-09
	E (KJ/mol)	7.33
	R^2	0.697

En la Tabla anterior, se observa que el modelo de Langmuir describe mejor el comportamiento de adsorción de Cu^{2+} con el material sintetizado en el experimento 12. Lo anterior debido a que el coeficiente de correlación para este modelo fue superior al 92% lo cual indica una adsorción en monocapa de Cu^{2+} en la zeolita mientras que para el modelo de Freundlich y Dubinin Raduschkevich fue tan solo de 80.23 y 67.77% respectivamente. Además, con el modelo de Langmuir se obtuvo una q_{\max} de 104.2 mg/g. en el estudio reportado por [Apiratikul \(2008\)](#) los datos de remoción del ión Cu^{2+} aplicando una zeolita (zeolita Y) se ajustaron a la isoterma de Langmuir con un 99.3 % y una q_{\max} de 62.96 mg/g y por [Qiu \(2008\)](#) presenta una remoción del ión Cu^{2+} por la zeolita cancrinita de 132.22 mg/g con un coeficiente de correlación de 99.8%. Comparando los datos se observa que la zeolita P sintetizada en este estudio a partir de jales de cobre tiene una capacidad de adsorción aceptable, respecto a los valores de las zeolitas mencionadas anteriormente.

De los tres modelos propuestos para el análisis de afinidad de la zeolitas por el ión Cu^{2+} , el de Langmuir fue el que presentó el mejor coeficiente de correlación de los datos obtenidos.

La ecuación empleada para modelar el equilibrio entre el Cu^{2+} y el material de intercambio iónico fue el modelo de Langmuir ver Anexo C, que es válido para la adsorción en monocapa sobre una superficie con un número finito de sitios idénticos. Los resultados coinciden con los resultados reportados por la literatura encontrados de la adsorción de Cu^{2+} sobre zeolitas. En varios estudios se ha reportado que el equilibrio de adsorción sobre zeolitas naturales se puede representar mediante la isoterma de Langmuir ([Leyva et al. 2005](#)).

La isoterma de Freundlich se muestra en el Anexo C se emplea con fines de comparación sobre el proceso de adsorción de cobre con la zeolita sintetizada. La isoterma de Freundlich no es muy recomendable para intercambio iónico sobre zeolitas porque con esta isoterma se describe el aumento continuo de la masa del ión de intercambio sobre la zeolita cuando aumenta la concentración del ión. Esto no puede ocurrir en las zeolitas ya que su número catiónico es limitado y depende del número de átomos de aluminio presente en el esqueleto estructural de la zeolita. En este caso, el modelo de Freundlich presentó una $R^2=0.8022$.

La isoterma de Dubinin Raduschkevich ver Anexo C es más general que la isoterma de Langmuir porque no asume un potencial de adsorción homogéneo superficial o constante. La energía libre de adsorción (E) cambia cuando un tipo de ión es transferido de una concentración infinita en la solución a la superficie del sólido. El modelo de Dubinin-Radushkevich fue empleado para evaluar la energía de adsorción y predecir si la adsorción del ión Cu^{2+} por la zeolita se da por intercambio iónico con una energía de 8 y 16 KJ/mol o por fisisorción con un valor menor a 8 KJ/mol y por quimisorción KJ/mol, en este caso la remoción de cobre por la zeolita P presentó una energía de adsorción de 7.33 KJ/mol, este valor es cercano a la energía de adsorción de 8 KJ/mol, se podría establecer que la remoción se daría por intercambio iónico, pero dado que el coeficiente de correlación de este modelo es muy bajo, los datos de equilibrio no se correlacionan adecuadamente a este modelo y los datos presentan un elevado porcentaje de imprecisión.

CAPÍTULO 4.-CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó la optimización de las condiciones de operación del proceso de síntesis de zeolitas (fusión-hidrotermal alcalino) de la zeolita producida con jales de cobre.

- En los materiales preparados a partir de un jal de cobre, mediante pruebas de síntesis de zeolitas realizadas en laboratorio y aplicando el método de fusión-hidrotermal alcalino, se pudieron identificar tres tipos de zeolitas (zeolita P cúbica, P tetraédrica y cancrinita). Estas zeolitas no se identificaron en el jal de cobre. Estos resultados permiten determinar que se pueden preparar zeolitas a partir de un jal de cobre, las cuales corresponden a la previsión de síntesis realizada con base en la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del jal de cobre y en lo reportado por Barrer (1949) y Bosch *et al.*, (2000).
- La evaluación de la capacidad de intercambio catiónico de 16 zeolitas (y sus duplicados) sintetizadas a partir de un jal de cobre permitió determinar que se obtuvieron valores de ese parámetro que oscilaron de 0.82 a 4.48 meq/g, dependiendo de los valores de las variables del proceso de síntesis. Los mejores resultados se obtuvieron para las zeolitas de los experimentos 6, 10, 12 y 13, con valores respectivos de $\text{CICE}_6=4.21$ meq/g $\text{CICE}_{\text{exp}10}=3.01$ meq/g, $\text{CICE}_{\text{exp}12}=4.48$ meq/g, y $\text{CICE}_{\text{exp}13}=4.38$ meq/g. siendo el de mayor CICE el experimento 12, estos valores son aceptables (altos) comparados con la CIC zeolita comercial natural clinoptilolita cuyo valor de $\text{CIC}=2.28$ meq/g.
- Los valores óptimos calculados de las variables de influencia del proceso de síntesis de zeolitas preparadas a partir de jales de cobre, aplican un modelo matemático fueron: relación sólido/líquido (fusión jal de cobre con NaOH/agua) 0.25 g/L, temperatura de 90 °C y tiempo de reacción de 100h, con una máxima CIC de 5.122 meq/g. Sin embargo, de acuerdo a los resultados del diseño experimental aplicado en este estudio, permitieron determinar que el experimento 12 con las condiciones de síntesis de dicho material fueron las siguientes: temperatura de síntesis igual a 60 °C, tiempo de síntesis de 66 h y relación sólido/líquido de 0.18. presentó una $\text{CICE}= 4.48$ meq/g. Este valor no es significativamente menor que el de las condiciones óptimas calculadas ($R=0.25$ g/L, $t=100$ h y $T=90$ °C), pero los valores de las variables si fueron significativamente menores para el experimento 12. Debido a lo anterior, los costos de operación se podrían abatir significativamente si se seleccionarán, en lugar de las condiciones óptimas calculadas, las aplicadas en el experimento 12. Con base en esa observación se seleccionó este último material para realizar pruebas de caracterización y de remoción de ión Cu^{2+} .
- El análisis estadístico (p-value) permitió determinar las variables de mayor influencia en el proceso de síntesis (R, T y t), Resultando que la interacción AA es el primer factor que presentó una influencia significativa sobre el proceso, seguido del tiempo B. dando como resultado un modelo matemático en el cual se establecen las condiciones óptimas del proceso para una $\text{CIC}_{\text{máx}}$.
- En este estudio, la zeolita P obtenida en el experimento 12 presentó una remoción satisfactoria de Cu^{2+} presente en agua. La adsorción máxima de Cu^{2+} se logró para

concentraciones iniciales altas (800, 430 mg/L) a temperatura ambiente (25 °C). El modelo que describe la cinética de adsorción fue la de pseudo-segundo orden con un coeficiente de correlación de $R= 0.98$. En cuanto a la isoterma de adsorción el modelo que describe los datos es la isoterma de Langmuir con una $q_{\max}=97.04$ mg/g, y una $K_L=0.029$ L/mg, estos resultados son aceptables, para la remoción de cobre por el material sintetizado en el experimento 12, de acuerdo a [Rafatullah et al., \(2009\)](#), [Apiratikul et al., \(2008\)](#), [Herrejon et al., 2008](#).

- La CICE de la zeolita P-C es superior a la CICE de la zeolita natural comercial Clinoptilolita siendo de 4.48 meq/g para la primera y de 2.28 meq/g para la Clinoptilolita.

Las recomendaciones para este estudio se describen a continuación:

1. Realizar pruebas de remoción para otros metales pesados presentes en agua con la zeolita obtenida en este estudio y evaluar la selectividad de la zeolita por los diversos metales.
2. La capacidad de remoción del ión Cobre y amonio por la Zeolita sintetizada en este estudio es muy alta por ello conviene continuar con el estudio en laboratorio en minicolumnas empacadas con el material sintetizado.
3. Realizar un estudio de prefactibilidad de la síntesis de zeolitas a las condiciones establecidas en el material óptimo, para dimensionar y determinar costos de un prototipo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Al-Anber Mohammed, Zaid A., Al-Anberb, 2007. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron, Industrial Inorganic Chemistry. Department of Chemical Science, Faculty of Science Mutah Universit. Disponible en ELSEVIER science direct.
2. Apiratikul R., Prasert P., 2008. Sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash, National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management. Chulalongkorn University, Bangkok. Disponible en ELSEVIER Chemical Engineering Journal.
3. Armienta M. A., Francisco M. Romero y Villaseñor L., 2002. Evaluación de la peligrosidad potencial de jales mineros, Posgrado en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geofísica, UNAM, Reunión nacional de ciencias de la tierra, GEOS unión física Mexicana A.C. Vol. 22.
4. Armijo Javier C., 2002. Cinética de Intercambio Iónico en sistemas agitados. Modelo de difusión cuasi homogéneo. Departamento académico de operaciones unitarias, Facultad de Química e Ingeniería Química Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Revista peruana de química e ingeniería química vol. 5 No. 1.
5. Astorga Grajeda Claudia Selene, 1996. Propuesta de intercambio iónico como sistema de tratamiento de agua para la eliminación de níquel en desechos residuales de una industria de acabados metálicos. Tesis de licenciatura Facultad de Química UNAM.
6. Bain J.G., D.W. Blowes, W.D. Robertson, E.O, 2000. Frind Modeling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site. Department of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada. Disponible en ELSEVIER Journal off Contaminant hydrology.
7. Balderrama Neder y Gómez Domínguez, J., 1999. Revista Construcción y Tecnología del Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C., <http://www.imcyc.com/revista/1999/marzo/jales.html>.
8. Barron Mateo, O., 2003. Intercambio iónico de plomo, zinc, níquel en una toba alterada por zeolitas. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
9. Bauer A., Bruce V. and Gilles V. 1997. Kaolinite transformation in High molar KOH Solutions, Ecole Normale Supérieure, Département Géologie. ELSEVIER Science Ltd.
10. Belver M.A. Bañares, M.A. Vicente, 2004. Materiales con propiedades tecnológicas obtenidos por modificación química de un caolín natural, Dpto. Química Inorgánica. Facultad Ciencias Químicas. Universidad de Salamanca. Art. Del Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio.

11. Biles William E. y Swain James J., (1980). Optimization and Industrial Experimentation. Editorial Wiley, 0471042447. Book
12. Bosch P., Schifter I., 2000. La Zeolita una piedra que hierve. Fondo de Cultura Económica .México.
13. Breck Donald W. 1974. Zeolites Molecular Sieves: Structure, chemistry, and use. Edit. John Wiley and Sons, New York. Book.
14. Callister William D. (2004). Introducción Ciencia e ingeniería de los materiales. Libro editorial REVERTE. Departament of materials science and engineering the university of Utah
15. Colin S. Cundy A. Paul A. Cox 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. Centre for Microporous Materials, School of Chemistry, University of Manchester, disponible en ELSEVIER microporous and mesoporosos.
16. EcoAmbiental, 2007, Minería y medio ambiente, drenaje ácido de mina, Revista EcoAmerica Mayo 2007 Edición No. 67. Santiago Chile.
17. Edmeades J, Heinen B, Jesús E. Vaz, Zully Benzo and Mejías C., 1981. A comparison of extraction and suspension methods for determining exchangeable potassium in soils, Unidad de Tecnología Nuclear, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas Venezuela. ELSEVIER Science Direct.
18. EPA 1999. Environmental Protection Agency. Zeolita un adsorbente versátil de contaminantes del aire. Boletín Técnico information transfer and program integration división office of air quality planning and standards.
19. Figoli T., "Procesos con Membranas", XV Seminario de Ingeniería Química, enero 1995.
20. Gaitán Lastras A., 2008. Remoción de cobre y amonio en agua mediante Materiales de intercambio iónico preparados con un jal minero de cobre. Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM.
21. Gangaiya P and Morrison RJ, 1987. A simple non-atomic absorption procedure for determining the effective cation exchange capacity of tropical soils, Soil Sci. Plant Anal.
22. García Martínez, J., Pérez Pariente, J., 2002, Materiales Zeolíticos: Síntesis, propiedades y aplicaciones, Publicaciones de la Universidad de Alicante. España.
23. García de Quevedo Xavier, 2007. presidente de Southern Copper minera México, revista vetas04 editorial 04.
24. Gautheyrou J and Gautheyrou M, 1981. Contribution à l'étude de la capacité de échange des sols à allophane: aspect analytique de la CEC et ses conséquences sur interprétation pédo-agronomique, Notes laboratoires, Vol. 1, 274 pp.

25. Geyne, A.R., fries, C. Jr., Segerstrom, K., Black, R.F. & Wilson, I.F., 1963. Geología y yacimientos minerales del distrito de Pachuca-Real del monte, estado de Hidalgo, México: México, DF, consejo de recursos naturales no renovables, pub. 5e, 222 p.
26. Gillman A., 1979. Proposed Method for the Measurement of Exchange Properties of Highly Weathered Soils, Division of Soils, CSIRO, Davies Laboratory, Townsville, Aust. J. Soil Res.,17 129-39.
27. Granados Correo F. 2006. Procesos de Adsorción en la solución de problemas ambientales. Departamento de química ININ, México.
28. Gutiérrez M., 2003 Dirección de minas Subsecretaria de minas SEMIP 1997. Minería Unión de Grupos Ambientalistas (UGAM).Disponible en Internet en: <http://www.union.org.mx/guia/actividadesyagravios/mineria.htm>.
29. Haboshi P, (1986). Principles of extractive metallurgy, Vol 3 Gorgon and breach Science Publisher. Washington D.C. EE.UU.
30. Halbinger Flores Ch., Ramírez Zamora R. M., Durán Moreno A. 2002. Eliminación de amoníaco en aguas residuales clarificadas por el proceso de intercambio iónico con zeolitas, Memorias del XIII Congreso Nacional 2002 organizado por la FEMISCA, Guanajuato, 17-20 de abril de 2002 (Memorias en CD).
31. Hendershot William H. and Duquette M., 1986. A Simple Barium Chloride Method for Determining Cation Exchange Capacity and Exchangeable Cations, Published in Soil Sci Soc Am J 50:605-608 1986 Soil Science Society of America.
32. Hernández Ávila J., Rodríguez Salinas E., Patiño Cardona F., Rivera Landero I., Pérez Labra M., 2006. Caracterización de los jales del distrito Pachuca–Real del Monte, Hidalgo, y su posible uso como material industrial, Labra Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
33. Herrejón, Figueroa M., Limón Rodríguez B., Martínez Miranda V., 2008. Cinética e Isotermas de Adsorción de Pb (II) en suelo en monterrey, Facultad de Ingeniería civil, UANL México, Facultad de Ingeniería UAEM México.
34. Hussain S., Hamidi Abdul A., Mohamed Hasnain I., Mohd. Nordin Adlan, Faridah A.H. Asaari., 2006. Physicochemical method for ammonia removal from synthetic wastewater using limestone and GAC in batch and column studies.
35. INEGI 2009, Producción de cobre, azufre y fluorita por principales entidades federativas y municipios, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. <http://www.inegi.org.mx/lib/buscador/busqueda.aspx?s=inegi&textoBus=produccion anual nacional de cobre&e=&seccionBus=docit>
36. Johnson, R.H., Blowes, D.W., Robertson, W.D., Jambor, J.L., 2000. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario: Journal of Contaminant Hydrology, 41(1-2), 49-80.

37. Juan R., Hernández S., Andrés José M., Ruiz C., 2008. Ion exchange uptake of ammonium in wastewater from a Sewage Treatment Plant by zeolitic materials from fly ash, Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma 4, 50018 Zaragoza, España, disponible en ELSEIVER, Journal of Hazardous Materials.
38. Juárez García L., 2007. Determinación del potencial de generación de ácido en muestras de jales. Tesis de licenciatura en Ingeniería química metalúrgico. Facultad de Química, UNAM.
39. Katovic, A., Giordano G., Bonelli B., Onida. Garrone E., Lentz P., Nagy J.B., 1989. Preparation and characterization of mesoporous molecular sieves containing AL, Fe or Zn, Dipartimento di ingegneria chimica e dei materiali, universita de Ila Calabria. Disponible en ELSEVIER Microporous and mesoporous Materials.
40. Kavak, D., 2009. Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, Eskişehir Osmangazi University, Disponible en ELSEVIER Journal of Hazardous Materials.
41. Krstic Vesna 2005. Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído Tesis de doctorado, Universidad de Cantabria, Depto. de ingeniería química y química inorgánica.
42. Kumar K.V, Porkodi K. (2009). Pseudo Second order Kinetics for the Sorption of Auramine O onto activated Carbon. 1Department of Chemical and Biological Engineering, Faculdade de Engenharia Universidade de Porto, Porto, Portugal INDIAN CHEMICAL ENGINEER
43. Latham K., Craig D. Williams and Catherin V.A. Duke 1996. The synthesis of iron cancrinite using tetrahedral iron species, School of Applied Sciences, University of Wolverhampton, WVI ISB, UK.
44. Leonard Nelson, Avijit Dasgupta 1998. Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos, ingeniería medioambiental. Edición Díaz de Santos. ISBN 84797833370.
45. Leyva Ramos R., Medellín Castillo N. A., Guerrero Coronado R. M., Berber Mendoza M. S., Aragón Piña A. y Jacobo Azuara A., 2005. Intercambio iónico de plata en solución acuosa sobre clinoptilolita. Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Rev. int. Contaminación Ambiental. 21 (4) 193-200.
46. Lizárraga Mendiola Liliana Guadalupe 2008, Afectación de una presa de jales de sulfuros masivos a la hidrogemica de los escurrimientos superficiales aledaños. Tesis de doctorado en ciencias de la tierra. instituto de Geofísica, UNAM.
47. López, P., Ainzúa, S., Zolezzi, C., Vasconi, P., 2003. La Minería y su Pasivo Ambiental. Análisis de Políticas Públicas, Serie APP, Número 24, Publicaciones Terra.

48. Lorenz W. 1995. Minerals for the protection of the environmental, en society for mining metallurgy, and exploration Inc. Denver Colorado 97.75.
49. Martínez Alor, E., 1978. Zeolitas. Tesis de licenciatura en Ingeniería química. Facultad de Química, UNAM.
50. Meissam N, Mozhgan K, Parisa Ahmadzadeh Fard 2009. Cyanide uptake from wastewater by modified natrolite zeolite–iron oxyhydroxide system: Application of isotherm and kinetic models Department of Chemistry, University of Sistan & Baluchestan, P.O. ELSEVIER Journal of Hazards Materials.
51. Molina A., Poole C. A 2003. Comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. School of Process, Environmental and Materials Engineering, University of Leeds, ELSEVIER minerals engineering.
52. Moreno Tovar R., 1998, Caracterización mineralógica y química de desechos mineros (jales), aplicada a la recuperación de posibles valores económicos en Zimapán y Pachuca, Estado de Hidalgo., Tesis maestría en Ciencias, IPN México.
53. NOM-052-SEMARNAT-1993 Norma Oficial Mexicana: NOM-052-SEMARNAT-2005 Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos Norma publicada en el Diario Oficial de la Federación el 13 de septiembre del 2004. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT México www.semarnat.gob.mx.
54. NOM-141-SEMARNAT-2003 Norma Oficial Mexicana: NOM-141-SEMARNAT 2003 Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales. Norma publicada en el Diario Oficial de la Federación el 23 de junio de 2006. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT México www.semarnat.gob.mx.
55. Novembre D.A, B.Di Sabatino, D.Gimeno, García Valles, S. Martínez- 2004. Synthesis of Na–X zeolites from tripolaceous deposits (Crotone, Italy) and volcanic zeolitized rocks (Vico volcano, Italy) Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi, Universitat de Barcelona, Spain ELSEVIER Microporous and mesoporous materials.
56. Olguín Gutiérrez, M., 2002, Zeolitas Características y propiedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. México, pp. 1-21.
57. Oliveira C.R., J. Rubio 2007. New basis for adsorption of ionic pollutants onto modified zeolites. Laboratorio de Tecnología Mineral e Ambiental (LTM). Art. disponible en ELSEVIER Minerals engineering.
58. Pacheco Gutiérrez, L., 2006. Propuesta de aprovechamiento integral del agua de proceso de una empresa minera empleando procesos biológicos anaerobios. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Facultad de Química, UNAM.
59. Pérez Martínez, I., 2005. Tesis: Procesos de oxidación en una presa de jales en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo. Ciencias geoquímicas UNAM.

60. Peric J. M. Trgo, Vukojević Medvidović N. 2003. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms. Faculty of Chemical Technology, the University of Split, Teslina Art. Disponible en ELSEVIER Water Research.
61. Pinilla Edwin Fernando (2008), Intercambio iónico Propuesta de laboratorio de procesos unitarios, Universidad de Cauca, Colombia
62. Pleysier J., K. Oorts, B. Vanlauwe, Pleysier, and R. Merck. 2004. A New Method for the Simultaneous Measurement of pH-Dependent Cation Exchange Capacity and pH Buffering Capacity. DIVISION S-2-SOIL CHEMISTRY, Published in Soil Sci. Soc. Am. J. 68:1578-1585.
63. Poole C., Prijatama H., Rice N.M., 2000. Synthesis of zeolite adsorbents by hydrothermal treatment of PFA wastes: A comparative study. School of Process. Environmental and Materials Engineering, University. ELSEVIER Science Ltd. Minerals Engineering, Volumen 13, pp. 831-842.
64. Querol, Xavier, Alastuey, A., Moreno, N., Álvarez –Ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simón, M., 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. Chemosphere, (62) pp. 171-180.
65. Querol Xavier, And Alastuey, Jose L. Fernandez-Turiel y Angel López-Soler 1995. Synthesis of zeolites by alkaline activation of ferroaluminous fly ash institute of Earth Sciences 'Jaume Almera', Barcelona España Vol 74 No. B ELSEVIER Science Ltd.
66. Querol Xavier, Plana Llevat Felicia, López Soler Ángel, Alastuey Uros, Andrés, Andrés Gimeno José Manuel y Ferrer Gómez, Pedro, 2001. Síntesis de zeolitas a partir de residuos de combustión mediante microondas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Serrano, 117 28006 Madrid Esp. publicación de patente.
67. Querol Xavier, Felicia Plana, Andrés Alastuey and Ángel López-Soler 1997. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. Institute of Earth Sciences "Jaume Almera, Barcelona España, ELSEVIER Science Ltd. Vol 76, No. 8 1997.
68. Rafatullah M., O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmadb, 2009. Adsorption of Copper (II), Chromium (III), Nickel (II) and Lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. Division of Bio-resource, Paper and Coatings Technology, School of Industrial Technology, Universiti Sains Malaysia.
69. Ramírez Amador Sergio, 2000. Estudio del sistema pt/zeolita+alúmina en las reacciones de reformacion de gasolinas, tesis de Doctorado en ciencias Universidad Autónoma Metropolitana división de ciencias básicas e ingeniería.
70. Ríos C.A.^{1,2}, Williams, C.D.³ Castellanos O.M. (2006). Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas. Escuela de geología. Universidad industrial de Santander Colombia.

71. Roberto Susana H., Jose A., Carmen R. Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. Instituto de Carboquímica (CSIC), Zaragoza, Spain disponible en ELSEVIER Science Direct Fuel 86 (2007) 1811–1821 0016-2361 Digital. CSIC.
72. Rodríguez Fuentes Gerardo y Rodríguez Iznaga Inocente 2000. Eliminación de metales tóxicos mediante zeolitas naturales laboratorio de ingeniería de zeolitas, IMRE Universidad de la Habana, monografías catalizadores y adsorbentes para protección ambiental, cyted.
73. Romero, F.M., Armienta M., y Villaseñor, L., 2006. Evaluación de la peligrosidad potencial de jales mineros. Geología y Geofísica Ambiental UNAM, GGA-06, pp. 184-186.
74. Salomons W. 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. J. Geochim. Explor. 52: 5-23.
75. Santos Martínez, C., 2006. Determinación de la peligrosidad de jales mineros con base en la normatividad ambiental mexicana y su efecto potencial en el ambiente. Tesis de Licenciatura en Ingeniería de Minas y Metalurgista. Facultad de Ingeniería, UNAM.
76. SCMMSFG, 2002. Ramos Arroyo Yann René, Ledesma Rosa María, Prol, Siebe-Grabach Christina. Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Posgrado en Ciencias de la Tierra, Instituto de Geología. UNAM.*
77. Siles Fernández Esther, José Monforte Garrido, Francés Estrany Coda, Ramón Oliver Pujol y Segi Carreras 2009. Eliminación del nitrógeno amoniacal en aguas residuales sanitarias, Revista Técnica Industrial 273.
78. Somerset V.S., Petrik L.F., White R.A., Klink M.J. Keyb D., Iwuoha E., (2003). The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites, Department of Chemistry, University of the Western Cape, ELSEVIER Talanta, Volumen 64, pp. 109-114.
79. Springer Berlin Heidelberg, 2007. Cation Exchange Capacity, Handbook of Soil Analysis, collection Ciencias Medioambientales y de la Tierra, 18 de abril de 2007.
80. Stuanes A. O. G. Ogner, M. Opem 1984. Ammonium nitrate as extractant for soil exchangeable cations, exchangeable acidity and aluminum, Norwegian Forest Research Institute, Norway Communications in Soil Science and Plant Analysis, Volume 15, Issue 7 June 1984, pages 773-778.
81. Stanley E. Manahan, reverté 2007. Introducción a la química ambiental. Traducido por Ivette Mora Leyva, ISBN 8429179070, 9788429179071.
82. Sudo and M. Matsuoka, 1958. Artificial crystallization of volcanic glass to so&We and a zeolite structure, Geolopictl and ineralogical Institute, Faculty of Science, Tokyo

University of Education, Tokyo, Japan *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1959, vol. 17, pp. 1 to 5.

83. Surender D., Petrik L. F., Ellendt A. A., Hendricks N. R., 2007. Application of zeolites synthesized from waste sludge for toxic element removal. pp. 527-532.
84. Torres Vite Jaime, (1999). Elaboración de materiales de construcción a partir de residuos industriales sólidos granulares. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
85. Universidad Autónoma de Madrid, 2006. Intercambio iónico. Área de ingeniería química, tomada de la página: http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/mgillar/experimentacionIQII/Intercambioionico2006.pdf.
86. Vega A. 1999. Minería y medio ambiente, Ministerio de educación. División de Educación General. Santiago de Chile, consulta de Redes internacionales <http://mineduc.cl/biblio/documento/libromineria.pdf>
87. Wajima, T., Haga, M., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O., 2006. Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90 °C) with addition of diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 132, Issues 2-3, pp. 244-252.
88. Wang, 2008 YifeiWanga,b, Feng Linb,Wenqin Pangc 2008. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites. College of Biology and Chemical Engineering, Jiaxing University, disponible ELSEIVER *Journal of Hazardous Materials*.
89. Weitkamp Jens y Puppe, Lothar 1999. *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, Springer, Berlin 1999, ISBN-13: 978-3-540-63650-2.
90. Werschits A., 1977. Recuperación de cobre de minerales de baja ley por lixiviación microbiológica. Escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas, Instituto Politécnico Nacional.
91. Wei Qiu, Ying Zheng, 2008 Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick. Artículo disponible en Science Direct *Chemical Engineering Journal*

Anexo A Generalidades de amonio y cobre

A1. Amonio

El nitrógeno amoniacal (NH_4) a menudo se encuentra presente en aguas residuales ya sea de tipo industrial, urbanas y sanitarias, las cuales terminan en lagos, ríos e incluso en depósitos de agua potable. El nitrógeno es un nutriente esencial para todos los seres vivos organismos. Se trata de un ciclo fundamental de plantas y de proteínas de origen animal. Normalmente, las proteínas contienen cerca de 16% de nitrógeno mientras que los residuos de animales y humanos también tienen importantes cantidades de nitrógeno incorporado en las moléculas orgánicas tales como la orina, principalmente en forma de urea. La acción microbiana sobre la urea puede liberar el nitrógeno amoniacal, que a su vez puede promover el crecimiento de algas y la disminución del oxígeno disuelto necesario para la vida acuática esto si la concentración del ión NH_4^+ es superior a 0.5 mg/L (AWWA, 1990). La eliminación de NH_4^+ de las aguas residuales es importante en la mitigación de la eutrofización y la corrosión (Hussain *et al.*, 2006).

El nitrógeno amoniacal puede eliminarse por diferentes procesos combinados de nitrificación y desnitrificación, y removido por decantación. Otro método de eliminación de nitrógeno amoniacal es el proceso de oxidación anaerobia del amonio (Siles *et al.*, 2009). También se tiene la aplicación de zeolitas en la eliminación de contaminantes en aguas residuales por intercambio iónico.

A2. Cobre

El cobre aparece en depósitos de sulfuros y en rocas volcánicas básicas como el basalto. Por lo general, el metal es lixiviado y se transporta a otro lugar antes de depositarse en forma de minerales de cobre. El metal cobre combinado se encuentra en Azurita ($\text{CO}_3\text{Cu}\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$), Cuprita (Cu_2O) y la Calcopirita (S_2FeCu) que es el principal mineral utilizado en la obtención del cobre. Es un metal sumamente dúctil y un buen conductor del calor y electricidad. Se sabe que el cobre es un metal muy común, que es ampliamente utilizado en la industria ligera, la industria mecánica y la arquitectura. Además, el cobre es un micronutriente esencial para los seres humanos y otras formas de vida. Sin embargo, es uno de los metales tóxicos, el cobre en exceso podría causar lesiones graves en el sistema nervioso central e incluso daño permanente, la inhalación de cobre produce síntomas similares a los de la silicosis y la dermatitis alérgica de contacto. El envenenamiento de cobre provoca anemia hemolítica, anomalías neurológicas y opacidad de la córnea. Debido a que el cobre se encuentra en como uno de los principales contaminantes es necesario eliminar este metal de las aguas residuales. Entre los diversos procesos de tratamiento para la eliminación de metales pesados están los siguientes: precipitación del metal en forma de hidróxidos, ultrafiltración, ósmosis inversa e intercambio iónico. Este último se considera un método rentable de bajo costo el cual puede llevarse a cabo con materiales tales como las zeolitas.

A3. Determinación de la concentración de nitrógeno amoniacal

Para la dicha determinación se empleó HI 93733 medidores de amoniaco (NH_4^+) Marca HANNA

El cual mide la cantidad de iones de amonio (NH_4^+) que contiene el agua superficial, agua residual y agua de mar dentro de un intervalo 0-50 mg/L. La determinación del ión amonio en el estudio experimental se realizó empleando la técnica colorimétrica del reactivo Nessler. El procedimiento de la técnica se describe a continuación:

Material:

- Kit de determinación de amonio
 - A) Reactivo A HI93733A0
 - B) Reactivo B HI93733B0

Equipo:

- Espectrofotómetro marca Hanna Instrument modelo HI93733

Técnica:

1. Llenar la celda con 10 mL de muestra sin reactivo hasta la marca y cerrarlo.
2. Introducir la celda dentro del receptáculo, asegurar que la muestra se posiciona dentro de la ranura.
3. Pulsar 0 y en la pantalla aparecerá la señal "SIP".
4. Esperar unos segundos y la pantalla mostrará "-0.0-". Ahora el equipo está en cero y listo para realizar medida.
5. Extraer la celda.
6. Llenar la celda con 1 mL de muestra problema.
7. Añadir 9 mL de reactivo HI93733B-0.
8. Añadir 4 gotas de reactivo HI93733A-0. Cerrar la tapa y agitar en círculos la solución.
9. Introducir la celda dentro del equipo.
10. Después de 3:30 minutos, pulsar la tecla READDIRECT, la pantalla permanecerá en SIP.
11. El instrumento muestra la concentración en mg/L de ión amonio (NH_4^+).

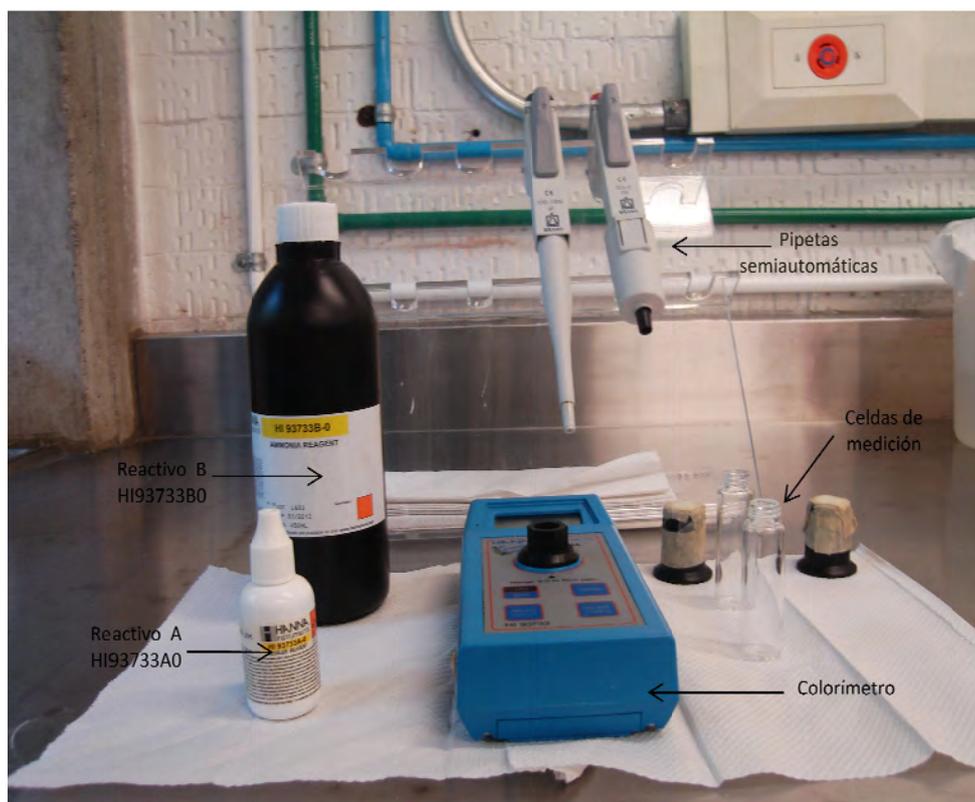


Figura A1. Reactivos y equipo del Kit de determinación de amonio.

A4. Determinación de la concentración de cobre

Para la determinación se empleó 1.14767.0001 medidor de cobre (Cu^{2+}) Marca Merck

Mide la cantidad de iones de Cu^{2+} . Con un intervalo de medición de 0.02-6.00 mg/L de Cu^{2+} . La determinación del ión cobre se realizó empleando una técnica colorimétrica mediante el uso de un Kit Spectroquant de cobre marca Merck. El material y técnica se describen a continuación:

Material:

- Kit de determinación de cobre
 - A) Reactivo 1 Cu 1.
 - B) Reactivo 2 Cu 2.

• Equipo:

Espectroquant NOVA 60 marca Merck.

Técnica:

- Tomar 5.0 mL de la muestra en un tubo de ensayo.
- Añadir 1 cuchara de medición de Cu-1 y disolver la sustancia sólida.
- Comprobar el intervalo específico de pH: 7.0-9.5.
- De ser necesario añadir solución de hidróxido de sodio diluido o ácido sulfúrico gota a gota para ajustar el pH.
- Agregar 5 gotas de Cu-2 y mezclar.
- Tiempo de reacción de 5 minutos.
- Transferencia de la solución en una celda.
- Seleccionar método.
- Colocar celda en el compartimento del fotómetro y tomar medición.

Figura A2. Reactivos y equipo del Kit de determinación de amonio.

Anexo B Cinéticas

B1. Cinéticas de intercambio iónico realizadas para la zeolita óptima del proceso de Fusión Hidrotermal alcalino.

Tabla B1. Valores de dosis y concentración de las cinéticas.

Cinética	Dosis g/L	Concentración Cu²⁺, mg/L	pH
1	2	800	4 a 5
3	2	430	4 a 5
4	2	220	4 a 5
5	2	150	4 a 5
6	2	65	4 a 5
7	2	30	4 a 5

Se fija una dosis de adsorbato de 2 g/L y se varían las concentraciones de 800, 430, 220, 150, 65 y 35 mg/g de Cu²⁺, Las diluciones correspondientes se hicieron de una solución de 1000 mg/L de Cu²⁺, empleando sulfato de cobre pentahidratado.

A cada una de las cinéticas se le controló el pH empleando una solución de ácido sulfúrico en un intervalo de 4 a 5, en el cual se evita la precipitación del Cu²⁺.

Tabla B2. Medición de de la concentración respecto al tiempo para las cinéticas de intercambio.

Tiempo	800		430		220		150		65		30	
	mg/L	q (mg/g)	mg/L	q (mg/g)	mg/L	q (mg/g)	mg/L	q (mg/g)	mg/L	q (mg/g)	mg/L	q (mg/g)
0	754	0	426.7	0	194	0	138.50	0	63.37	0	28.75	0
5	700	27	321.3	52.71	134	30	95.17	21.66	54	4.69	19.41	4.67
10	686	34	297.5	64.58	110	42	88.42	25.04	15	24.19	12.91	7.92
20	580	87	285.3	70.67	100	47	75.67	31.42	10.94	26.22	8.25	10.25
30	576	89	277.8	74.46	84	55	76.67	30.92	9.74	26.82	7.33	10.71
60	574	90	269.8	78.46	82	56	77.67	30.42	6.02	28.68	4.93	11.91
120	570	92	258.5	84.08	84	55	65.50	36.50	3.95	29.71	2.17	13.29
180	574	90	250	88.33	82	56	59.50	39.50	0.71	31.33	0.69	14.03

q: la capacidad de adsorción de la zeolita al tiempo t (mg/g), con una dosis de zeolita de 2g/L.

Tabla B3. Datos de porcentaje de remoción a diferente tiempo para las cinéticas de intercambio para cobre.

Tiempo	% de remoción de Cu ²⁺					
	800 (mg/L)	430 (mg/L)	220 (mg/L)	150 (mg/L)	65 (mg/L)	30 (mg/L)
0	0	0	0	0	0	0
5	99.33	80.5	58.51	57.75	14.79	32.48
10	98.67	80.5	58.52	57.74	76.33	55.09
20	97.34	80.4	58.55	57.72	82.74	71.30
30	96.02	80.4	58.58	57.70	84.63	74.49
60	92.04	80.2	58.66	57.64	90.51	82.84
120	84.08	79.9	58.82	57.52	93.77	92.46
180	76.12	79.6	58.98	57.41	98.88	97.61

Tabla B4. Capacidad de adsorción en el equilibrio para cada concentración.

Concentración (mg/L)	q _e (mg/g)
800	92
430	88.33
220	56
150	39.5
65	31.33
30	13.03

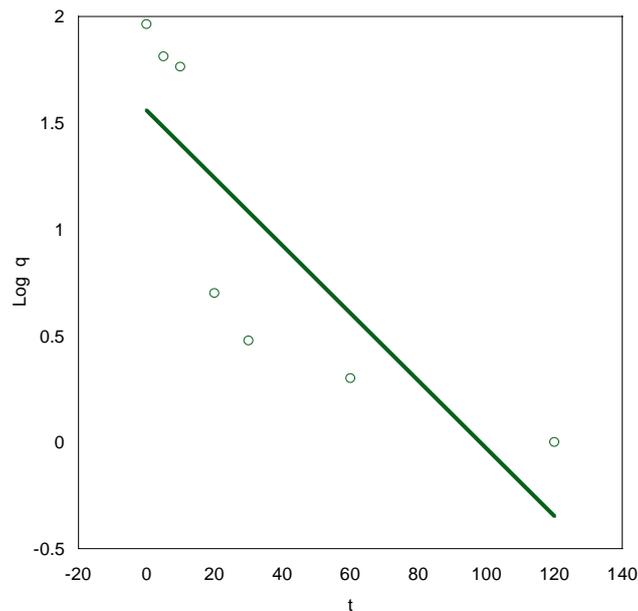
Tabla B5. Parámetros de las constantes de modelos de cinéticas de adsorción a diferentes concentraciones del ión de cobre, con una dosis de 2g/L.

Concentración mg/L Cu ²⁺	Ecuación	m	b	R ²	β	q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg min)
800	1°	-0.01541	1.5597	0.825		4.76	0.0355
	2°	0.01055	0.0667	0.995		94.79	0.0017
	Elovich	22.295	-1.1813	0.931	0.0449		21.1445
430	1°	-0.0265	1.7376	0.913		5.68	0.0610
	2°	0.0131	0.0166	0.997		76.34	0.0103
	Elovich	21.925	7.632	0.963	0.0456		21.9250
220	1°	-0.0298	1.4972	0.897		4.47	0.0686
	2°	0.0171	0.0517	0.996		58.48	0.0057
	Elovich	14.127	4.4755	0.955	0.0708		14.1376
150	1°	-0.0071	1.2888	0.8883		3.63	0.0164
	2°	0.0253	0.1631	0.9919		39.53	0.0039
	Elovich	6.7187	6.4824	0.8883	0.1488		6.7358
65	1°	-0.0071	1.0969	0.7338		2.99	0.0164
	2°	0.0305	0.2825	0.9805		32.79	0.0033
	Elovich	6.3733	2.0562	0.8275	0.1569		6.4431
30	1°	-0.0061	0.85065	0.7837		2.34	0.0140
	2°	0.0694	0.5593	0.9962		14.41	0.0086
	Elovich	2.7129	0.8398	0.9693	0.3686		2.7129

Tabla B6. Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 800 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.

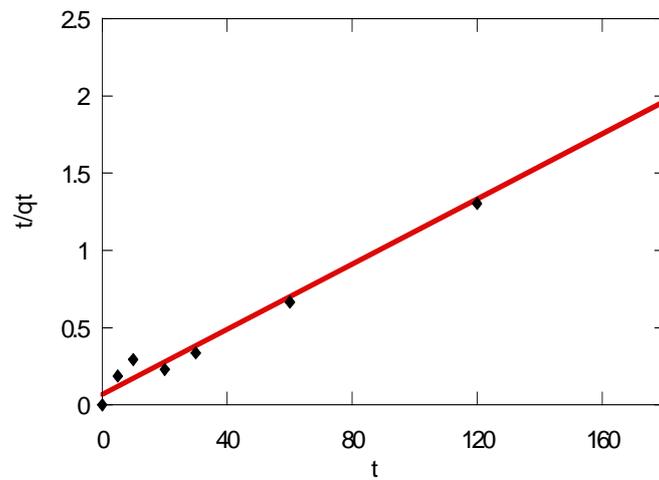
800 (mg/L)				
T (min)	ln t	q _t (mg/g)	t/q _t	log (q _e -q _t)
0	0	0	0	1.9637
5	1.604	27	0.1852	1.8129
10	2.30	34	0.2941	1.7634
20	2.99	87	0.2299	0.6990
30	3.40	89	0.3371	0.4771
60	4.09	90	0.6667	0.3010
120	4.78	90	1.3043	0
180	5.19	92	2	0

t: minutos, q_t: mg/g



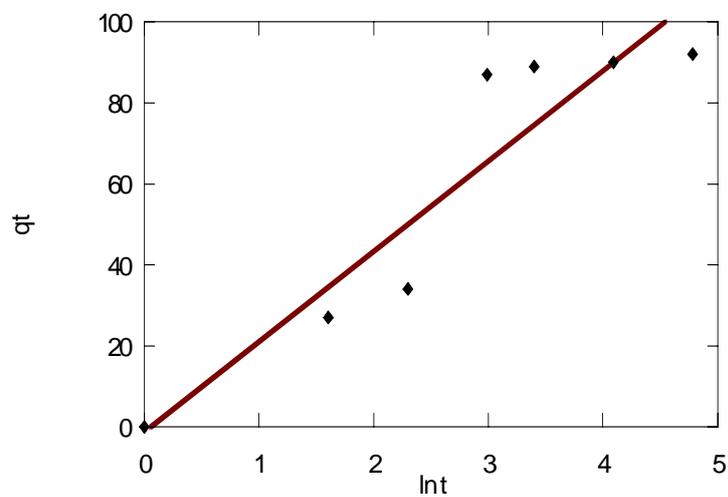
$$y = -1.5591 - 0.015093x \quad R^2 = 0.82568$$

Figura B1. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



$$y=0.01055x+0.066698 \quad R^2=0.9952$$

Figura B2. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



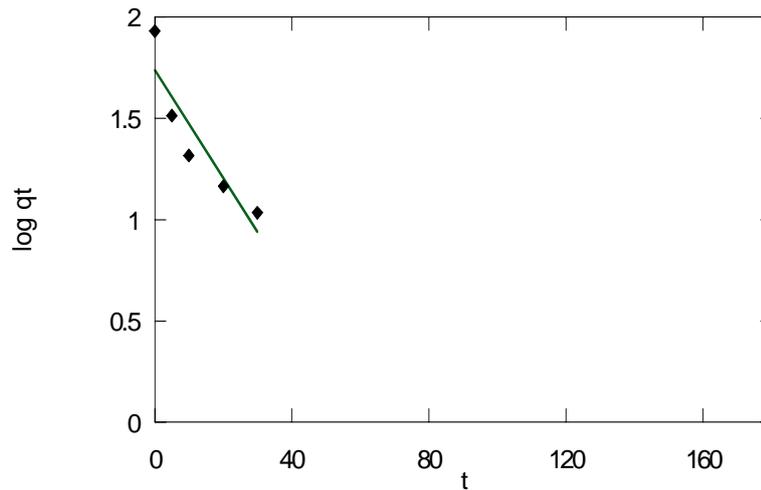
$$y=22.295x-1.1813 \quad R^2=0.93171$$

Figura B3. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 800 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.

Tabla B7. Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 430 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.

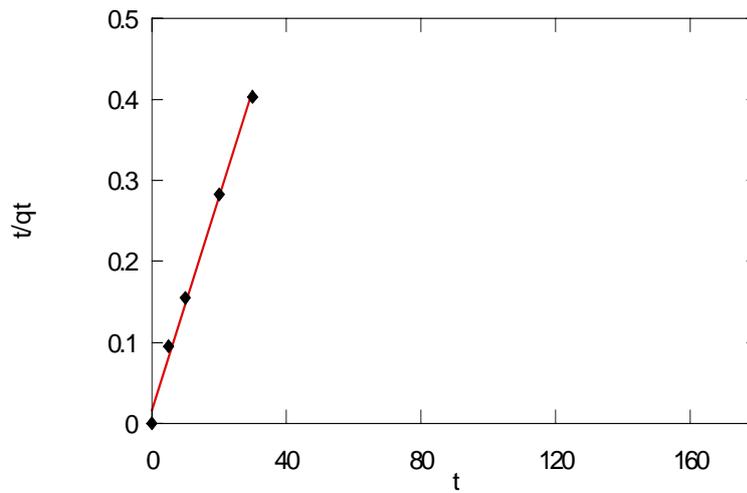
430 (mg/L)				
t	ln t	log (qe-qt)	t/qt	qt
0	0	1.9311	0	0
5	1.60	1.5136	0.0949	52.7083
10	2.30	1.3170	0.1548	64.5833
20	2.99	1.1663	0.2830	70.6666
30	3.40	1.0364	0.4029	74.4583
60	4.09	0.8373	0.7647	78.4583
120	4.78	0.0969	1.4271	84.0833
180	5.19	0	2.1094	85.3333

t: minutos; q: mg/g.



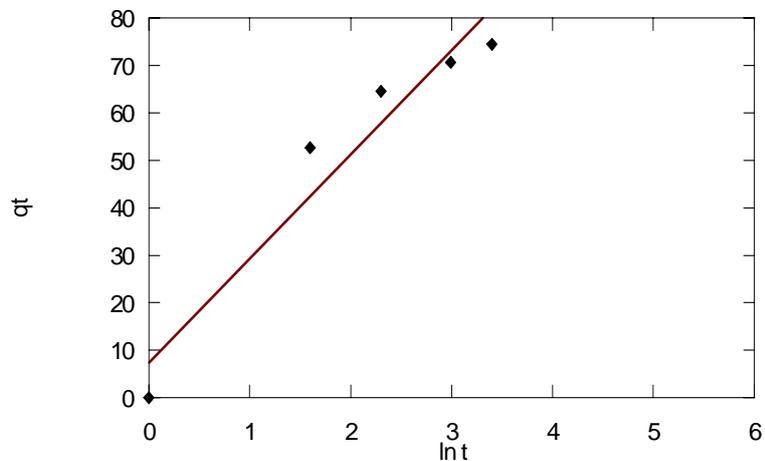
$$y = -0.02651x + 1.7376 \quad R^2 = 0.91385$$

Figura B4. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 430 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



$$y=0.013115x+0.016625 \quad R^2=0.9972$$

Figura B5. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 430 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



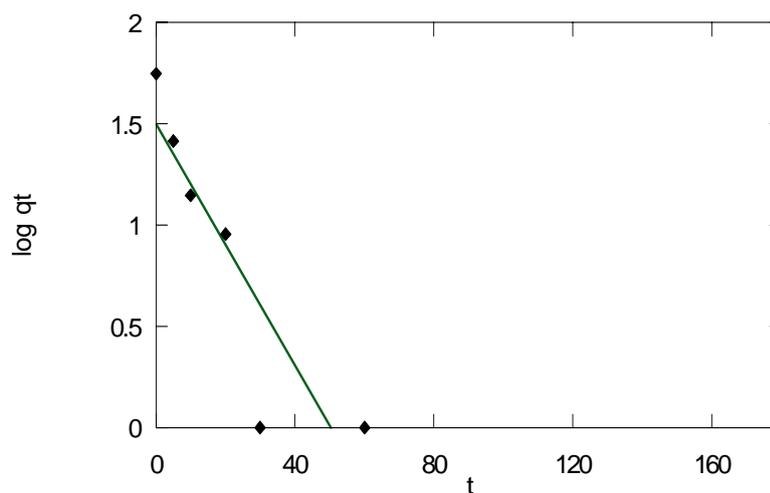
$$y=21.925x+7.632 \quad R^2=0.96349$$

Figura B6. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 430 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.

Tabla B8 Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 220 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.

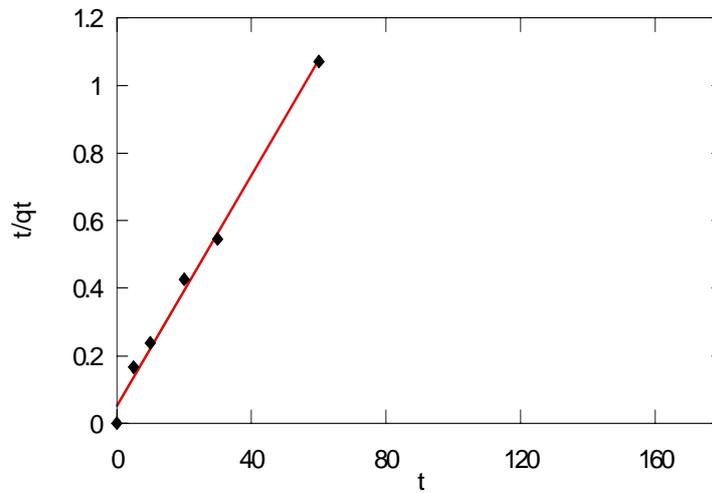
220 (mg/L)				
t	ln t	log (q _e -q _t)	t/q _t	q _t
0	0	1.7482	0	0
5	1.60	1.4150	0.1667	0.1667
10	2.30	1.1461	0.2381	0.2381
20	2.99	0.9542	0.4255	0.4255
30	3.40	3E-15	0.5455	0.5455
60	4.09	0	1.0714	1.0714
120	4.78	0	2.1818	2.1818
180	5.19	0	3.2143	3.2143

t: minutos; q_t: mg/g.



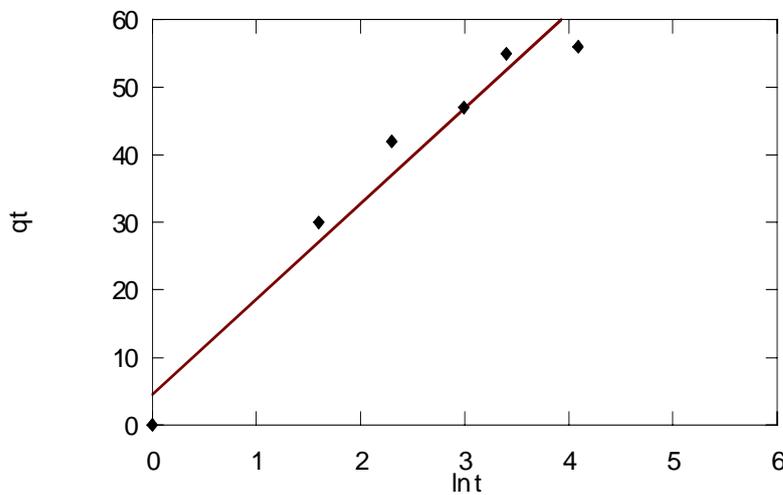
$$y = -0.029757x + 1.4972 \quad R^2 = 0.89689$$

Figura B7. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 220 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



$$y=0.017097x+0.051669 \quad R^2=0.99635$$

Figura B8. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 220 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



$$R^2=0.9552$$

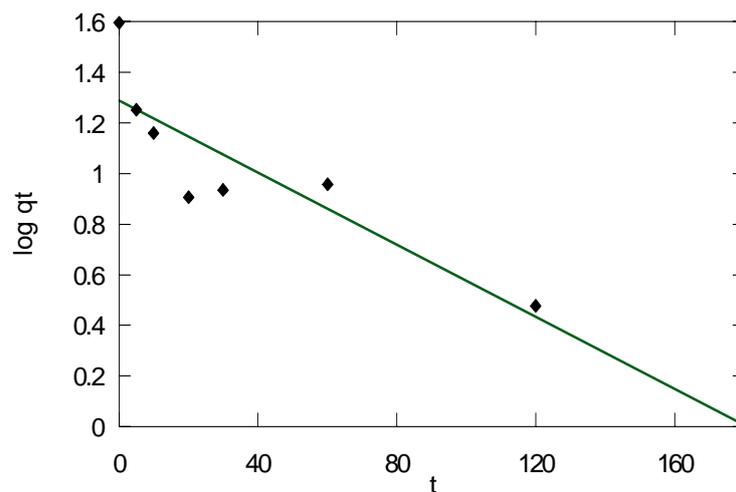
$$y=14.127x+4.4755$$

Figura B9. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 220 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.

Tabla B9. Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 150 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.

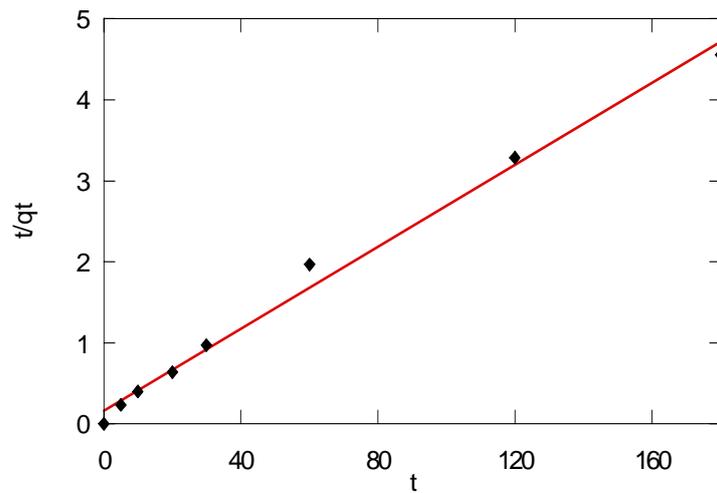
150 (mg/L)				
t	ln t	log (qe-qt)	t/qt	qt
0	0	1.5966	0	0
5	1.61	1.2513	0.2308	21.665
10	2.30	1.1601	0.3993	25.0425
20	3.00	0.9075	0.6366	31.4175
30	3.40	0.9336	0.9703	30.9175
60	4.09	0.9582	1.9725	30.4175
120	4.79	0.4771	3.2877	36.5
180	5.19	0	4.5570	39.5

t: minutos; qt: mg/g.



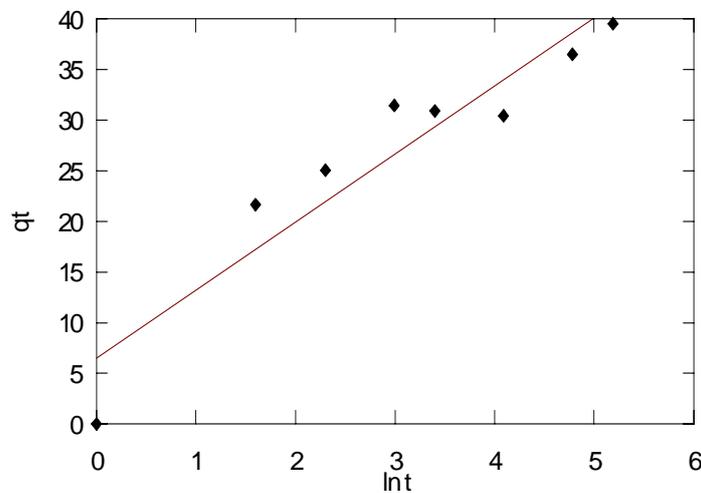
$$y = -0.0071195x + 1.2888 \quad R^2 = 0.8883$$

Figura B10. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 150 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



$$y=0.025293x+0.16308 \quad R^2=0.9919$$

Figura B11. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 150 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



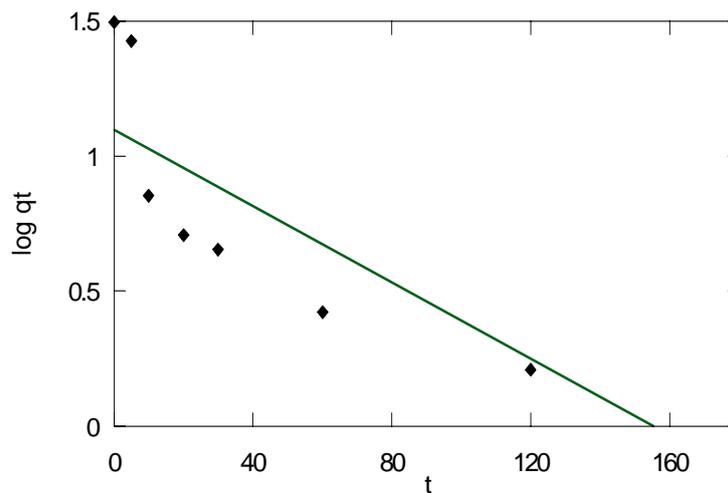
$$y=6.7187x+6.4824 \quad R^2=0.888325$$

Figura B12. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 150 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.

Tabla B10. Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 65 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.

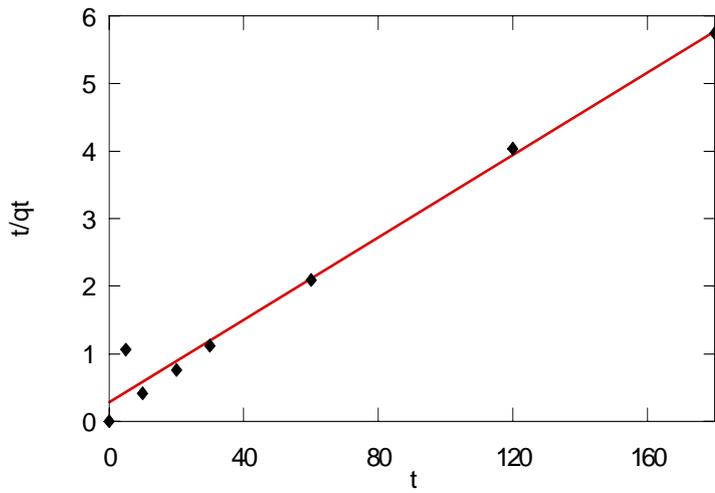
65 (mg/L)				
t	ln t	log (qe-qt)	t/qt	qt
0	0	1.4960	0	0
5	1.61	1.4256	1.0667	4.6885
10	2.30	0.8541	0.4134	24.1885
20	3.00	0.7088	0.7628	26.2198
30	3.40	0.6548	1.1187	26.8177
60	4.09	0.4239	2.0921	28.6792
120	4.79	0.2097	4.0387	29.7135
180	5.19	0	5.7447	31.3333

t: minutos; qt: mg/g.



$$y = -0.0070639x + 1.0969 \quad R^2 = 0.73378$$

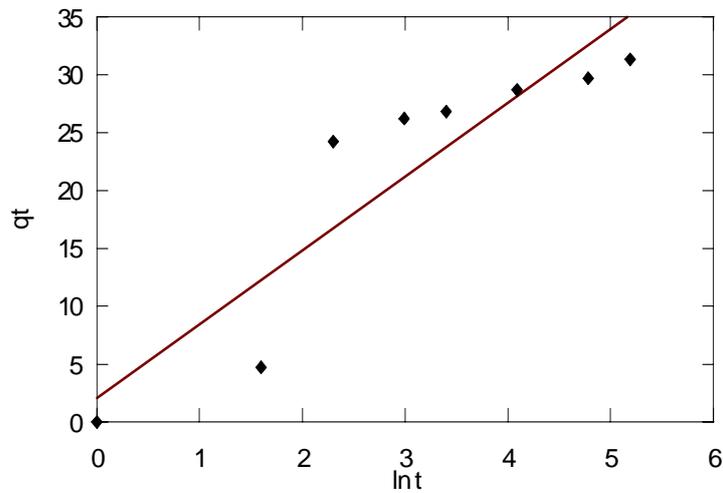
Figura B13. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 65 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



$$y=0.030534x+0.28251$$

$$R^2=0.9805$$

Figura B14. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 65 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



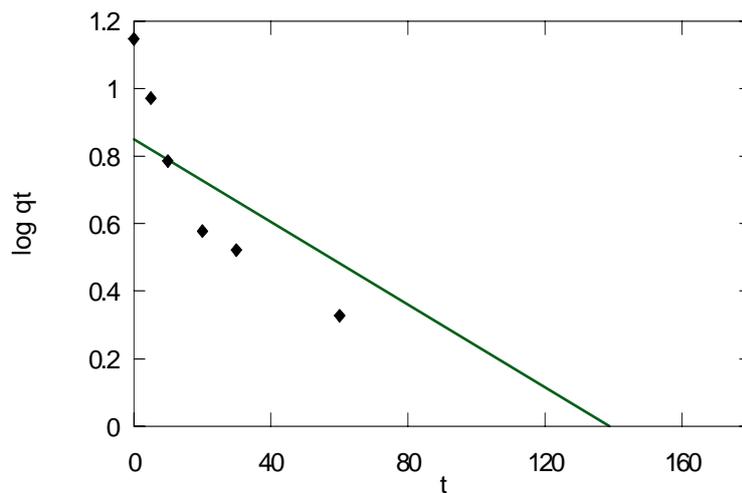
$$y=6.3733x+2.0562 \quad R^2=0.8275$$

Figura B15. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 65 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.

Tabla B11. Datos de los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y Elovich concentración: 30 mg/L, dosis de zeolita 2 g/L, pH: 4-5 y temperatura: 25 °C.

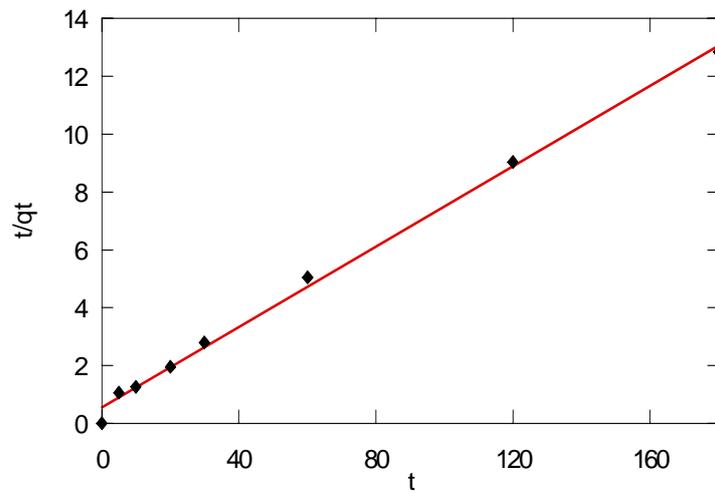
30 (mg/L)				
t	ln t	log q _t	t/q _t	q _t
0	0	1.1471	0	0
5	1.60	0.9714	1.0710	4.6688
10	2.30	0.7862	1.2628	7.9188
20	2.99	0.5776	1.9512	10.25
30	3.40	0.5215	2.8016	10.7083
60	4.09	0.3269	5.0385	11.9083
120	4.78	-0.1310	9.0282	13.2917
180	5.19	0	12.8285	14.0313

t: minutos; q_t: mg/g.



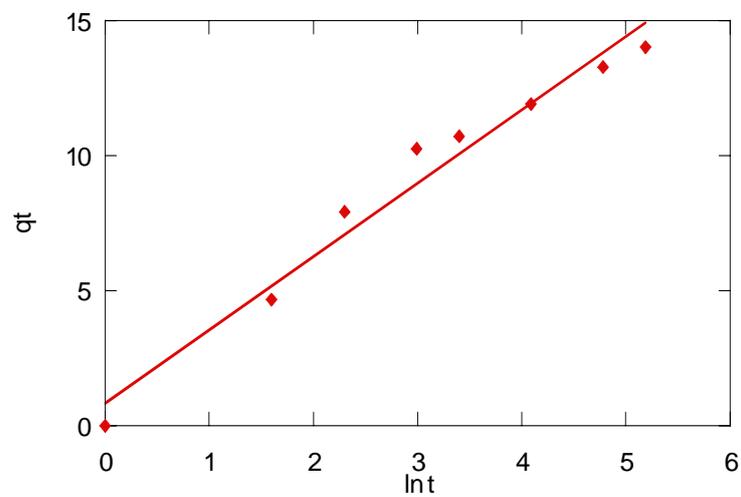
$$y=0.0061305x+0.85065 \quad R^2=0.7837$$

Figura B16. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-primer orden de Lagergren concentración de 30 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



$$y=0.069429x+0.55928 \quad R^2=0.9962$$

Figura B17. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de pseudo-segundo orden de Ho, Concentración de 30 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.



$$y=2.7129x+0.83982 \quad R^2=0.9693$$

Figura B18. Gráfica de los datos linealizados mediante el modelo de Elovich del proceso de adsorción del ión Cu^{2+} concentración de 30 mg/L, dosis de zeolita de 2 g/L.

Anexo C

C1. Isotermas de Adsorción

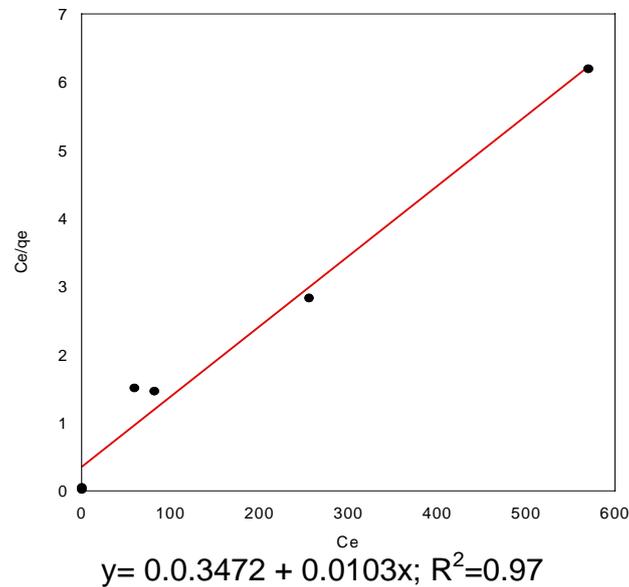


Figura C1. Isoterma de Langmuir para las pruebas de remoción de Cu^{2+} con el material sintetizado en el experimento 12, con una dosis de 2 g/L, a una temperatura de 25 °C.

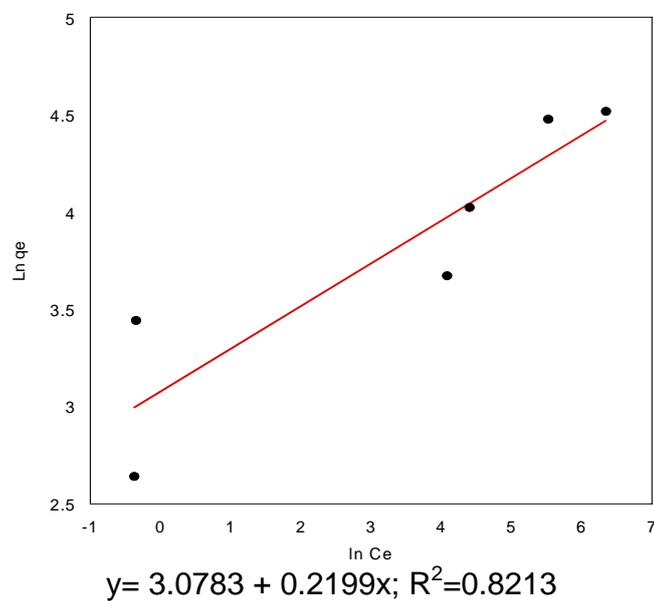
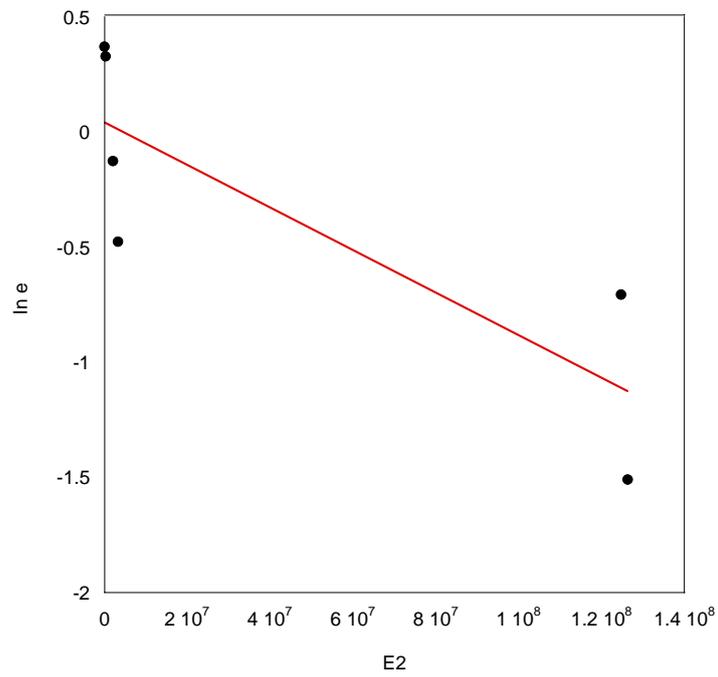


Figura C2. Isoterma de Freundlich para las pruebas de remoción de Cu^{2+} con el material sintetizado en el experimento 12 con una dosis de 2 g/L a una temperatura de 25 °C.



$$y=0.0422 - 9.2971 \times 10^{-9}; R^2=0.6969$$

Figura C3. Isoterma de Dubinin Radushkevich para las pruebas de remoción de Cu^{2+} con el material sintetizado en el experimento 12, con una dosis de 2 g/L, a una temperatura de 25 °C.

Anexo D

D1. Estructura de las zeolitas sintetizadas

Figura D1. Zeolita P tetragonal.

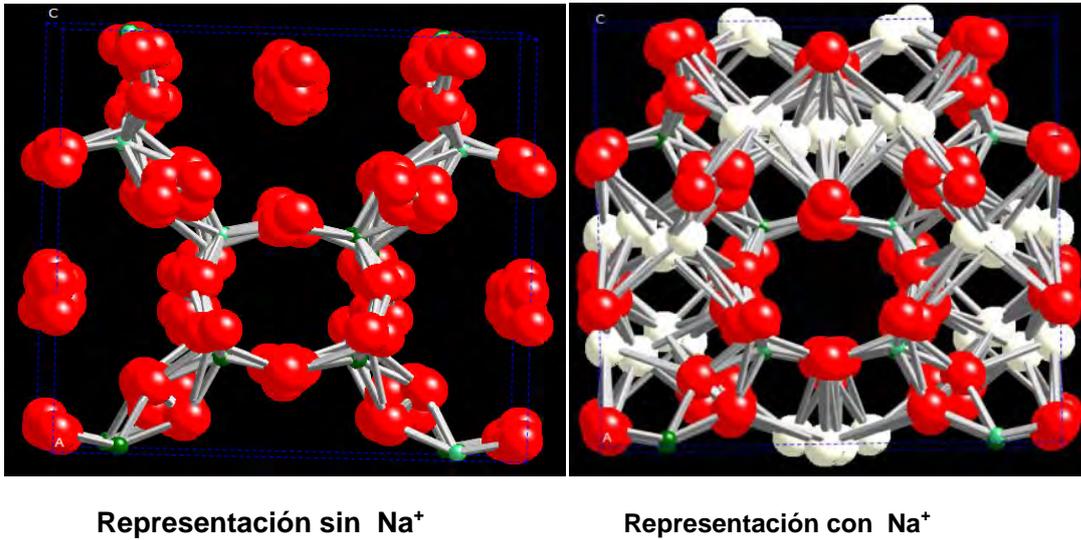


Figura D2. Zeolita P cúbica.

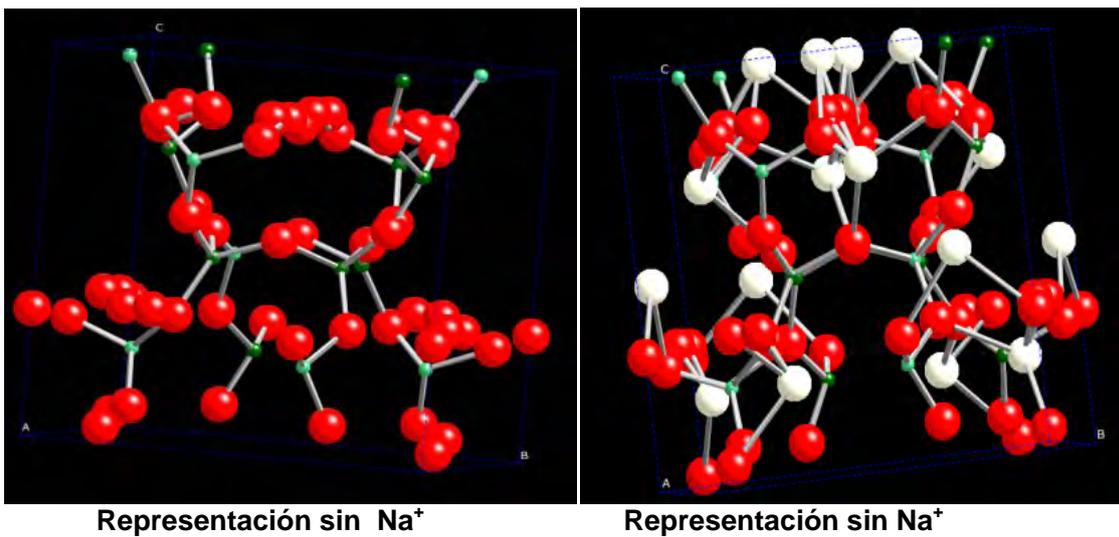
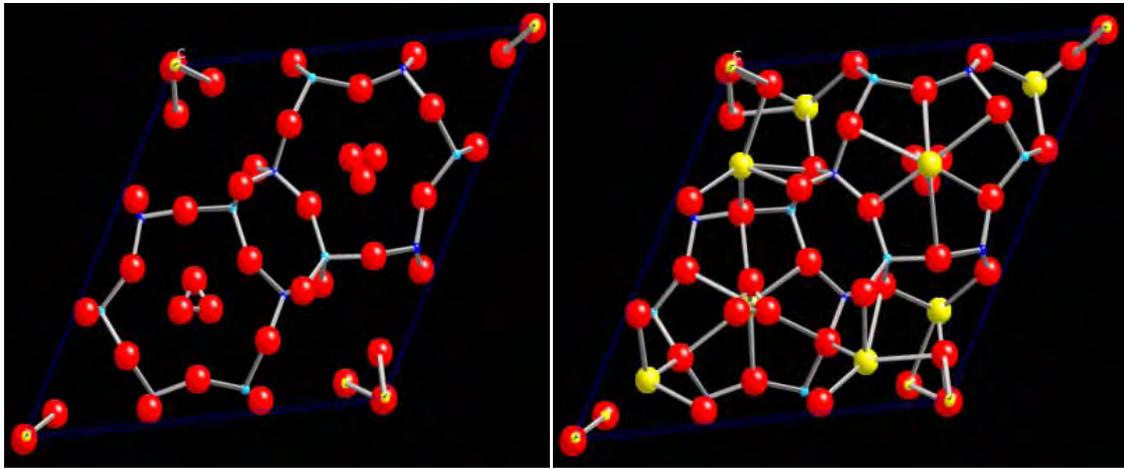


Figura D3. Zeolita Cancrinita.



Representación sin Na⁺

Representación con Na⁺

Anexo E

Para poder describir el proceso y la etapa en la que son generados los jales de cobre hay que enfocarse primero en la descripción general de las fases de desarrollo de una explotación minera que son (Calva Ruiz, 1994):

- 1- Exploración que implica la prospección e investigación del tipo de yacimiento y sus características.
- 2- Desarrollo y puesta en marcha del proyecto, es la fase donde destaca la preparación de socavones, en el caso de minería subterránea, o las labores denominadas de descapote en el caso de minas a cielo abierto, o a tajos; la construcción de vías de acceso a la mina, la construcción obras de dotación de agua y de energía eléctrica, y la construcción de las instalaciones de superficie de la unidad minera.
- 3- Operación: una primera fase implica la extracción propiamente de los minerales de interés económico, la segunda que es el procedimiento de molienda, concentración de minerales valiosos y eliminación de residuos líquidos y sólidos mediante presas de jales o terrenos.
- 4- Cierre o abandono: una vez que ha finalizado la explotación, restaurar y rehabilitar el sitio minero.

En la tabla D.1 se muestra un listado de las distintas formas en que se encuentra al cobre:

Tabla D1 Minerales en que se encuentra el cobre (Santos, 2006).

Mineral	Composición	% de cobre
Bornita	Cu_5FeS_4	63
Brocantita	$Cu_4SO_4(OH)_6$	62
Calcocita	Cu_2S	80
Calcopirita	$CUFe S_2$	34
Covelina	CuS	66
Cuprita	Cu_2O	89
Enargita	Cu_3AsS_4	48
Malaquita	$Cu_2(OH)_2CO_3$	57
Azurita	$Cu_3(OH)_22CO_3$	55
Crisocola	$(Cu,Al)_4H_4(OH)_8$ $Si_4O_{10} \cdot nH_2O$	36

La extracción del cobre se inicia una vez concluidas las técnicas de búsqueda de minerales o exploración, las cuales implican la interpretación de rasgos físicos que ofrece la naturaleza, la toma de muestras del mineral y su ensayo químico indicarán si el material contiene una concentración de minerales económicos suficiente como para permitir una operación rentable. Existen dos técnicas de exploración minera una es a tajo o a cielo abierto y la segunda es el sistema subterráneo.

La extracción comienza con la voladura de la mina a tajo abierto, para perforar la mina con una rotatoria de barrenos cargada con explosivos para la detonación y fragmentación de la roca. Una vez realizada la fragmentación de la roca se hace la selección y transporte de material, del cual cuyo contenido de cobre es mayor a 0.35-2% se clasifica como mineral, y se transporta a la trituradora primaria de proceso, el material cuyo contenido sea menor de 0.35-0.15% se deposita en terrenos de lixiviación y el material restante se

considera como tepetate y se deposita en vaciaderos correspondientes, una vez clasificado el material se entra en la etapa de proceso del mineral.

Las rocas que provienen de la extracción tienen una granulometría variable, con diámetros de 1mm hasta de un 1m. Por lo que las rocas pasan por un proceso llamado triturado cuyo objetivo es reducir todas las rocas fragmentadas en un tamaño uniforme máximo de 1.30 cm. Posteriormente se realiza la molienda donde se reduce aun más el tamaño de partícula a 150-180 μm (vetas 2007). El tamaño de partícula permite liberar los minerales de cobre. Según (Pacheco, 2006) dado que el cobre se encuentra en distintas formas, la manera de separar la materia de interés se realiza un “concentrado de minerales” y separarlo de la ganga. El cual se realiza en cada uno de los métodos de distinta forma.

Podemos decir que en un proceso de concentración de minerales, la mena mineral se divide en un concentrado enriquecido con el componente útil y una cola con los minerales que componen la ganga. Para método pirometalúrgico, se tiene la flotación de minerales el cual es un proceso para concentrar el material de interés y busca enriquecer las especies minerales útiles de una mena mediante la eliminación de otros materiales sin valor; es una de las técnicas más antiguas para la recuperación de metales (Werschits A., 1977).

Las variables operacionales relevantes en el proceso de flotación son: granulometría, tipo y dosis de reactivos, densidad de pulpa, aireación, pH, tiempo de residencia y calidad del agua. A continuación se describe la influencia de cada variable.

Granulometría: Adquiere gran importancia dado que la flotación requiere que las especies minerales útiles tengan mayor superficie de contacto un grado de separación adecuado para su concentración y exista mayor contacto entre el material y el reactivo.

Tipo de Reactivos: Los reactivos pueden clasificarse en colectores, espumantes y modificadores. La eficiencia del proceso dependerá de la selección de la mejor fórmula de reactivos.

Dosis de Reactivos: La cantidad de reactivos requerida en el proceso dependerá de las pruebas metalúrgicas preliminares y del balance económico desprendido de la evaluación de los consumos.

Densidad de Pulpa: Existe un porcentaje de sólidos óptimo para el proceso, que tiene influencia en el tiempo de residencia del mineral en los circuitos.

Aireación: La aireación permitirá aumentar o retardar la flotación en beneficio de la recuperación de la ley (se nombra “ley” al metal de interés), respectivamente. El aire es uno de los tres elementos imprescindibles en el proceso de flotación, junto con el mineral y el agua.

Regulación del pH: La flotación es sumamente sensible al pH, especialmente cuando se trata de flotación selectiva. Cada fórmula de reactivos tiene un pH óptimo en el cual se obtendrá el mejor resultado operacional.

Tiempo de Residencia: El tiempo de residencia dependerá de la cinética de flotación de los minerales, de la cinética de acción de reactivos, del volumen de las celdas, del porcentaje de sólidos de las pulpas en las celdas y de las cargas circulantes.

Calidad del Agua: Normalmente se utiliza el agua de recirculación de los espesadores que contiene cantidades residuales de reactivos y sólidos en suspensión, teniendo consecuecisas derivadas por esta recirculación.

E1. Generación de jales en México del año 2005 al 2008

Tabla E1. Cifras estimadas de la generación anual de jales de los principales complejos mineros en México.

Entidad federativa y municipio	2005 (Ton/año)	2006 (Ton/año)	2007 (Ton/año)	2008 (Ton/año)
Chihuahua	11 423	13 848	13 633	13 067
<i>Ascensión</i>	<i>1 848</i>	<i>2 864</i>	<i>2 776</i>	<i>2 542</i>
<i>Cuauhtémoc</i>	<i>0</i>	<i>1 592</i>	<i>1 600</i>	<i>1 768</i>
<i>San Francisco del Oro</i>	<i>1 218</i>	<i>1 089</i>	<i>1 014</i>	<i>1 047</i>
<i>Santa Bárbara</i>	<i>6 454</i>	<i>6 439</i>	<i>6 445</i>	<i>5 863</i>
<i>Saucillo</i>	<i>1 556</i>	<i>1 498</i>	<i>1 397</i>	<i>1 092</i>
<i>Otros</i>	<i>347</i>	<i>366</i>	<i>401</i>	<i>755</i>
Durango	937	1 188	1 050	1 253
Guerrero	331	320	140	7
Hidalgo	1 068	1 445	1 320	1 026
México	1 905	2 409	1 859	1 421
Michoacán	961	708	886	647
San Luis Potosí	19 584	21 991	20 198	18 886
Sonora	332 929	251 865	271 329	163 647
<i>Cananea</i>	<i>188 489</i>	<i>181 012</i>	<i>115 457</i>	<i>24 832</i>
<i>Nacozari de García</i>	<i>144 411</i>	<i>69 355</i>	<i>125 075</i>	<i>107 735</i>
<i>Otros</i>	<i>29</i>	<i>1 498</i>	<i>30 797</i>	<i>31 080</i>
Zacatecas	21 695	18 201	25 874	24 330
<i>Sombrerete</i>	<i>17 069</i>	<i>12 794</i>	<i>11 118</i>	<i>6 934</i>
<i>Otros</i>	<i>4 626</i>	<i>5 407</i>	<i>14 756</i>	<i>17 396</i>
Otras entidades	63	100	1 238	2 138
Total Cobre	390 896	312 075	337 527	226 422

En esta tabla se puede observar que Sonora es uno de los principales productores de cobre mineral.

Anexo F

F1. Métodos estandarizados para determinar la capacidad de intercambio

En general la determinación de CIC se describe como sigue: la matriz es saturada o cargada con un ión (Na^+ , K^+ , Li^+ , etc.) después la matriz es saturada con una solución en la cual contiene en dilución al contracción (o al ión que se desea intercambiar), lo cual propicia el intercambio del ión de la matriz por el contracción, debido a la ley de acción de masas, el equilibrio estequiométrico o por la ley de LenChâtelier. La valoración del catión removido permite la determinación de CIC.

Contando las combinaciones de sales diferentes usadas para la saturación del contracción, las concentraciones, tiempo de contacto, la relación sólido/solución, pH, procesos de remoción del exceso del contracción y su desplazamiento, se propusieron más de 200 métodos de caracterización, diferentes o alternativos entre los años de 1960 y 1980 (Gautheyrou,1981).

Se han propuesto métodos para la determinación de la CIC. Todos ellos usan los reactivos no-buffer que probablemente intercambian cationes que representan el cambio de acidez, a continuación se presentan algunos ejemplos:

- Ag-tiourea (Pleysier y Juo, 1980),
- SrCl (Edmeades *et al.* ,1981),
- $\text{NH}_4\text{-NO}_3$ (Stuanes *et al.*, 1984),
- BaCl_2 (Hendershot y Duquette, 1986) y
- NH_4Cl (Gangaiya y Morrison, 1987)

Los métodos alternativos para determinar la capacidad de intercambio catiónico se tienen los siguientes:

- El método que usa 0.1 mol/L el acetato de amonio a pH de 7
- El método que usa una solución no-buffered de 1 mol/L de cloruro de amonio

Como se definió en el apartado anterior, el pH juega un papel importante en la determinación de la CIC, por lo que los métodos empleados se mencionaran de manera siguiente para evaluar CIC a diferentes condiciones de pH.

Medida de CIC a pH del suelo no-Buffer

- *Métodos usando sales metálicas no-buffer*

A) Cloruro de bario y sulfato de magnesio

La técnica es descrita por Gillman *et al.*, (1979), Rhoades *et al.*, (1982), la cual menciona que los iones intercambiables de la matriz son extraídos con solución no-buffer 0.1 mol BaCl_2 , los cationes intercambiables se pueden valorar en el extracto. La matriz de intercambio El residuo del suelo se coloca en contacto una solución de 0.02 mol/L de MgSO_4 , los iones Mg^{2+} desplazan al ión Ba^{2+} precipitándolo en BaSO_4 . La diferencia entre Mg^{2+} agregado y el Mg^{2+} que permanece en la solución da la CIC.

El magnesio es titulado por espectrometría de Absorción Atómica (spectrophotometry of Atomic Absorption AAS por sus siglas en inglés) (Castaldi *et al.*,2007).

- *Método usando cationes organometálicos (no- buffer)*

A) Cloruro de cobalto-hexamina

La medición de CIC con cloruro de cobalto-hexamina, da valores generalmente bajos, pero este método es eficiente para medir la CIC de suelos ácidos con cargas variables.

El material a caracterizar es saturado con el ión Co^{3+} de la solución de cloruro de cobalto-hexamina, los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , que son removidos de la matriz de intercambio, son retirados directamente de la solución, y valorados por absorción atómica, espectrometría de emisión inductiva acoplada a plasma o bien puede ser valorado por destilación de amonio, y el amoniaco es valorado por acidimetría o por espectro colorimetría. La CIC es calculada por la diferencia entre la cantidad añadida y la cantidad que permanece en la solución.

B) Ag-tiourea

El suelo o el material a caracterizar es saturado por un catión monovalente (plata-tiourea) que muestra afinidad para las cargas negativas, los cationes intercambiables o que estaban fijos en la matriz se distribuyen en la solución, la valoración del ión Ag^+ que permanece en la solución permite la cuantificación de Ag^+ fijos en la estructura y la determinación de CIC. La medición es realizada en medio no buffer, es decir a pH del suelo y por absorción atómica.

El método puede ser empleado a pH fijo, agregando 0.1 mg/L de acetato de amonio, al igual que puede trabajarse a pH 9 dependiendo de las características del suelo. La afinidad de este método es alta para arcillas como monmorillita, illita, caolinita y vermiculita

C) No buffer etilendiamina + cationes orgánicos

El etilendiamina es añadido en exceso en la matriz de intercambio, el cual es fijado cuantitativamente. La CIC corresponde a la diferencia de la concentración del etilendiamina de la solución menos la concentración del ión fijado en la matriz. Los cationes de etilen diamina ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) son fijados en los Al de la estructura zeolítica, también se mencionan estudios donde han sido empleados cationes tales como: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ; sin embargo estos métodos son usados más para estudios detallados sobre arcillas.

- *Método usando cationes orgánicos en disoluciones No- buffer*

El estudio de los mecanismos de fijación requiere el conocimiento de los modos de acción de cationes monovalentes o divalentes para evitar la confusión entre la adsorción de el cambio físico. Las cantidades de cationes inorgánicos cambiados por el órgano catión deberían ser proporcionales o iguales a las cantidades de cambiador adsorbido.

El método consiste en cargar la muestra homoiónicamente (Na^+), posteriormente dejarla en contacto con azul de metileno al 0.5 % en peso aproximadamente en un periodo de 1 a 15 días dependiendo de la muestra. Una vez concluido esta etapa la muestra es filtrada, los cationes desplazados inorgánicos son valorados por espectrometría acoplada a plasma.

Medida de CIC en medio Buffer

En un medio buffer, las variaciones de pH son eliminadas, pero si el pH buffer es más alto que el pH de la matriz de intercambio, se crearán probablemente cargas negativas por la disociación de ácidos débiles orgánicos. Por lo tanto los valores de CIC obtenidos pueden ser sobrestimados. Para cationes monovalentes los sistemas más extensamente usados en medio buffer se muestran en la tabla 1.20.

Tabla F1 Cationes mono y divalentes más empleados en sistemas buffer (Kalra et al., 1990, Arbelo et al., 1992, Peech M (1945).

ión monovalente	Fórmula	pH	ión divalente	Fórmula	pH
Acetato de amonio	CH ₃ COONH ₄	4, 7 ò 9.0	El acetato de calcio	(CH ₃ -COO) ₂ Ca, H ₂ O	4.8, 7 ó 8.2
Acetato de sodio	CH ₃ COONa, 3H ₂ O	4, 8 ó 8.2;	Cloruro de calcio	CaCl ₂	7.0
Acetato de potasio	CH ₃ COOK	7ó 8.3	Acetato de bario	(CH ₃ -COO) ₂ Ba	7.0
Acetato de litio	CH ₃ COOLi, 2H ₂ O	8.2	Cloruro de bario	BaCl ₂	8.1-8.2
			Acetato de magnesio	(Mg)(CH ₃ COO) ₂	-
			Acetato de estroncio	Sr(CH ₃ COO) ₂ ,	-

De los más de 200 diferentes métodos de caracterización o determinación de CIC sólo unos cuantos han sido usados con regularidad a nivel internacional (Gautheyrou, 1981).

1. Método de acetato de amonio, se trabaja a pH de 7.0 y es considerado como el método de referencia para la cartografía y la taxonomía del suelo y zeolitas (Ulrich et al., 1967).

El suelo es saturado por el contraión de amonio en un medio protegido en el pH 7.0. El amonio es adsorbido y una cantidad equivalente el catión es movida. Los cationes cambiables son titulados en la solución de filtración por la fotometría de llama, la absorción atómica o la espectrometría ICP. El exceso del contraión es eliminado por un solvente lo que evita el efecto de hidrólisis. El contraión es removido por el ión de sodio de un estándar no-buffer cloruro de sodio. Para medir CIC el amonio puede ser titulado por la destilación y el análisis volumétrico o automatizado espectrocolorimetría o por el método Nessler. Cabe mencionar que las mejoras al método de acetato de amonio buffer ha sufrido modificaciones considerables.

2. El método buffer pH de 8.1 u 8.2.

Estos métodos son por lo general empleados en suelo que presentan desgaste, como las zonas áridas, que implican la liberación de sales alcalinas y alcalinotérricas (CaCO₃, MgCO₃, CaSO₄, sales como Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻), los suelos ácidos son analizados por métodos Buffer de pH≥8.0. Los cuales están basados en:

- a) soluciones buffer 8.0-8.6 cerca de pH, para bajo contenido de carbonatos,.
- b) Uso de iones divalente que no están presentes en el suelo y que tengan capacidad de intercambio cerca al del calcio y de los iones magnesio.

- c) el uso de solventes como el etanol o metanol que es menos polar que el agua y limita hidrólisis y solubilidad de los iones de interés.

Sin embargo una modificación del grado de solvatación de los cationes intercambiables puede afectar algunas propiedades de las zeolitas, como: la obstrucción estérica, el tamiz molecular.

- a) Acetato de Sodio buffer en pH 8.2

Los sitios de catiónico del complejo de cambio son saturados por iones de sodio en forma de cloruro o acetato como marcadores en una solución que contiene el 60 % de 95 etanol para limitar solubilización de las formas no intercambiables. El contraíón de sodio es extraído con un catión de magnesio en la solución de acetato de amonio, el exceso el sodio soluble en la solución de extracción puede ser deducido del total el sodio moderado que da al equivalente de sodio intercambiable con CIC (Leyva *et. al.*, 2005).

- b) Cloruro de bario trietanolamina (TEA) a pH 8.1

El complejo de intercambio es saturado por el ión de bario buffer TEA a pH de 8.1, el contracción de bario es removido por el catión divalente de la solución de nitrato de magnesio. La valoración de bario es realizada por espectrometría de emisión en 489 nm o por espectrometría de absorción atómica y así determinar el potencial de CIC a este pH.

F2. Parámetros de influencia en la determinación de intercambio catiónico

Los métodos de medición de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) en suelos depende de las condiciones de medición y éstas presentan limitaciones para la medición de los cationes intercambiables. Como parámetros de influencia en la medición de CIC tenemos (Gautheyrou, 1981):

1. pH.

El pH marca los parámetros de solubilidad de ciertos iones o el precipitado de los mismos, esto puede afectar de manera significativa a la CIC obstruyendo o incrementando los sitios falsos de intercambio. El concepto de equilibrio químico permite la cuantificación de los parámetros que determinan los enlaces en las celdas. Los métodos utilizados se pueden agrupar en tres categorías (Springer, 2007) son:

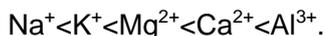
- a) Medida de CIC a pH de la zeolita.
- b) Medida de CIC a un buffer de pH.
- c) Medida de CIC a pH para la cual la carga es cero.

Además de que el pH es una variable importante en la determinación de la CIC, es un factor que afecta la metaestabilidad de la estructura de la zeolita, ya que como se mencionó en la sección de propiedades fisicoquímicas el pH llega a destruir la estructura de este material.

2. Influencia de la naturaleza y concentración de los cationes.

Los iones monovalentes y divalentes son los más utilizados, así como los iones hidratados se disocian en medio acuoso tienen mayor facilidad de intercambiarse, debido a su tamaño un ejemplo de ellos podemos observar en la tabla 1.19.

El orden de selectividad se da de la manera siguiente:



Sin embargo si se incrementa la concentración de los iones monovalentes de 0.1 mol/L la selectividad en el intercambio puede variar, caso contrario con los iones divalentes que con la fuerte energía de hidratación es completamente disociado, y esto hace que los cationes se intercambien sin modificar la selectividad.

Tabla F2 Cationes monovalentes y divalentes (Springer, 2007).

Monovalente	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺ , NH ₄ ⁺	Na ⁺	Li ⁺
Radio iónico A⁰	1.67	1.52	1.38	1.02	0.76
Divalente		Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Radio iónico A⁰		1.35	1.18	1.0	0.72

3. Influencia del tiempo de contacto y el equilibrio

Un tiempo de contacto corto de menos de 1 h puede ser necesario si la cinética de disolución de la matriz es muy alta, en este caso la difusión del líquido dentro de la estructura del material tiene que ser rápida para permitir a los fenómenos de intercambio alcanzar un valor estable

Un tiempo de contacto de menos de 24 h se utiliza generalmente con los iones, eso permite equilibrio completo del intercambio del ión-matriz sin la disolución significativa de la matriz.

Un tiempo de contacto de más de 24 h sólo se requiere para los iones con capacidad de dilución limitada. Es necesario saber si hay solubilidad de la matriz y la estequiometría de los intercambios.

4. Influencia de los modos de extracción.

Equilibrio entre las dos fases (líquido-sólido) define el intercambio y la carga total del sólido. El cambio es más completo si la proporción del líquido a la fase sólida es alta. La fuerza iónica del contraión (el ión que desplaza al ión colocado en la matriz) debe ser mayor para mover los iones que se fijaron en la matriz de cambio. Las condiciones analíticas de medición son lejanas a las verdaderas condiciones. La CIC puede ser medida en la fase líquida que es enriquecida en elementos liberados por la matriz de intercambio y en la cual reducen contraiones. Los contraiones de exceso son medidos antes y después del intercambio, la diferencia de estos datos no arroja la CIC.

La CIC también puede ser medida sobre la fase sólida después de la saturación por el contraión y por la eliminación de contraiones de exceso. Este ión así es intercambiado y

analizado directamente de la fase sólida, a condición de que esta fase no libere otros iones de naturaleza similar. La CIC es entonces igual a la carga total de los iones fijos.

5. La influencia de iones libres.

La presencia de sustancia en la muestra hace que la CIC presente valores erróneos, debido a que causa anomalías perceptibles entre la suma de cationes extraídos y la capacidad de intercambio de CIC.

6. Influencia de los pretratamientos de zeolitas.

Dentro de los pretratamientos del material tenemos el secado, el tamaño, los tratamientos químicos, la eliminación de sustancias amorfas.

El secado es importante debido a que existen cavidades que almacenan agua, y éstas obstruyen la homoionización y el intercambio de iones, es recomendable dar un secado a una temperatura de 105 °C y así mejorar los resultados de CIC.

El tamaño tiene vital importancia debido al área de contacto entre mayor sea el área de contacto mayor será el flujo de iones en la estructura interna y, por lo tanto, se presentaran valores más concretos en la CIC.

Los tratamientos químicos se refieren a la saturación preliminar que sufre nuestro complejo de cambio por el ión cambiante (Na^+ , K^+ , Li^+ , etc.) los cuales pueden ser fijados con criterio selectivo.

La eliminación de sustancias amorfas, implica la reducción de hierro u otros minerales que puedan estar presentes en el complejo de intercambio, estos iones pueden precipitar una y otra vez y ser adsorbidos sobre la matriz y así bloquear los sitios de intercambio y arrojar valores de CIC incorrectos.