

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

**INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



**EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE
CADMIO, HIERRO, MANGANESO Y ZINC, EN UNA RESINA
QUELANTE, A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS.**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA
RAMONA GUADALUPE MARTÍNEZ MEZA**

**DIRECTOR
DR. LUIS ALONSO ALMAZÁN HOLGUIN**

Mexicali, B. C.

Diciembre, 2014

DEDICATORIAS

A Dios

Por Iluminarme y darme fuerzas para caminar por su sendero.

A mi hija

Quien es mi motivación, inspiración y felicidad.

A mis padres

Por su confianza y gran apoyo.

A mis hermanos

Por estar siempre presentes, acompañándome para poderme realizar.

A mis amigos

Con su apoyo moral me han incentivado a seguir adelante a lo largo de mi vida

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Luis Alonso Almazán Holguín** por disposición permanente, su confianza y apoyo incondicional durante todo el proyecto de Investigación

Al **Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García** por su constante apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A la **Dra. María Teresa Certucha Barragán** por sus valiosas aportaciones, orientación y confianza.

Al **Dr. Agustín Gómez Álvarez** por su valiosa colaboración en la redacción de este trabajo.

A la **Dra. Concepción Carreón Diazconti** por su valiosa colaboración.

Al **Dr. Jaime López Reyes** por su orientación confianza.

A la **Dra. Onofre Monge Amaya** por estar siempre presente con su apoyo incondicional.

A **Jesús Cervantes** y **Angel Romero** por su valiosa colaboración en el análisis de muestras de este proyecto.

A la **Universidad de Sonora** y a la **Universidad Autónoma de Baja California**, a través de la División de Ingeniería y el Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, así como al Instituto de Ingeniería, por el apoyo brindado para la culminación de este trabajo.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por su apoyo brindado mediante la beca para la realizar los estudios de Doctorado.

A todas aquellas personas que Dios puso en el camino para la realización de este proyecto, mil gracias.

INDICE

	Página
DEDICATORIAS	i
AGRADECIMIENTOS	ii
DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	x
RESUMEN	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	4
1.3 Objetivos Específicos	4
2. ANTECEDENTES	
2.1 Metales Pesados.	5
2.1.1. Definiciones	5
2.1.2. Origen.	5
2.2 Problemática	6
2.2.1. Contaminación del Agua con Metales Pesados.	7
2.2.2 Cadmio	7
2.2.3 Hierro	9
2.2.4 Manganeso	10
2.2.5 Zinc	11
2.3 Métodos para la Remoción de Metales Pesados en agua	12
2.4 Proceso de Adsorción	15
2.4.1 Tipos de adsorción	17
2.4.2 Tipos de resinas según su grupo funcional	18
2.4.3 Propiedades de las resinas	19
2.5 Isotermas de Adsorción	19
2.5.1 Modelo de Langmuir	21
2.6 Resinas Quelantes	22
2.7 Adsorción de Cadmio, Hierro, Manganeso y Zinc	23
2.8 Diseño de Experimentos	26
3. METODOLOGIA	
3.1 Material y Equipo	29
3.2 Soluciones	29
3.2.1 Solución sintética	29
3.2.2 Solución real	29
3.3 Resina	30
3.4 Desarrollo del Experimento de Adsorción	31
3.4.1 En soluciones sintéticas	31
3.4.1.1 Prueba por lotes	31

3.4.1.2	Diseño de experimentos utilizando JMP IN	31
3.4.1.3	Determinación de la Velocidad de Agitación	32
3.4.1.4	Determinación del Tiempo de Equilibrio	32
3.4.1.5	Determinación del Efecto de la Relación Sólido/Líquido	33
3.4.1.5	Determinación del Efecto del pH	33
3.4.2	En Soluciones Reales	33
3.4.1.5	Determinación del Efecto de la Relación Sólido/Líquido	33
3.5	Pruebas por Lotes para Determinar las Isotermas de Adsorción	33
3.5.1	Isotermas de adsorción	34
3.6	Selectividad de la Resina	35
3.7	Envenenamiento de la resina	35
3.8	Despojamiento de la Resina	35
4.	RESULTADOS Y DISCUSION	
4.1.	Diseño de Experimentos para la Adsorción de Cadmio, Hierro, Manganeso y Zinc	36
4.2.	Comportamiento de los Parámetros de Adsorción	39
4.2.1.	Efecto de la velocidad de agitación	39
4.2.2.	Efecto del tiempo de contacto y la relación sólido/líquido.	42
4.2.3.	Efecto del pH	46
4.3.	Análisis de las Soluciones Reales	49
4.3.1.	Evaluación de la muestra J-1	49
4.3.2.	Evaluación de la muestra M-1	52
4.4.	Análisis de la Capacidad de Adsorción	55
4.4.1.	Capacidad de adsorción en soluciones sintéticas	55
4.4.2.	Capacidad de adsorción en soluciones reales	58
4.5.	Selectividad de la Resina	63
4.6.	Envenenamiento de la Resina	64
4.6.1.	Solución sintética	64
4.6.2.	Solución real	66
4.7.	Despojamiento de la Resina	67
4.7.1.	Solución sintética	67
4.7.2.	Solución real	69
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
5.1	Conclusiones	72
5.2	Recomendaciones	74

APENDICES	
Diseño de Experimentos del Programa JMP IN 5.1	78
Tablas de Resultados Experimentales	103
Artículos	111
BIBLIOGRAFIA	147

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representación esquemática de los procesos de Adsorción	16
2	Principales Tipos de Adsorción	21
3	Grupo funcional bispicolylamine presente en Dowex M-4195	30
4	Micrografía de la resina Dowex M-4195	24
5	Representación del diseño para dos tratamientos factoriales y de respuesta	33
6	Análisis de predicción para los parámetros de adsorción de cadmio ^(II) .	38
7	Análisis de predicción para los parámetros de adsorción de hierro ^(III) .	39
8	Análisis de predicción para los parámetros de adsorción de hierro ^(II)	39
9	Análisis de predicción para los parámetros de adsorción de manganeso	40
10	Análisis de predicción para los parámetros de adsorción zinc.	40
11	Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de cadmio. [Cd ^(II)] _i = 100 mgL ⁻¹ , pH = 3.2, T = 25 °C y resina = 8.0 gL ⁻¹ .	41
12	Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de hierro. [Fe ^(III)] _i = 100 mgL ⁻¹ , pH = 1.8, T = 25 °C y resina = 8.0 gL ⁻¹ .	42
13	Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de hierro [Fe ^(II)] _i = 100 mgL ⁻¹ , 200 rpm, pH= 3.3, T = 25 °C y resina = 8.0 gL ⁻¹ .	43
14	Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de Manganeso. [Mn] _i = 100 mgL ⁻¹ , pH = 4.8, T = 25 °C y resina = 8.0 gL ⁻¹ .	43
15	Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de zinc. [Zn] _i = 100 mgL ⁻¹ , pH = 4.8, T = 25 °C y resina = 8.0 gL ⁻¹ .	44

16	Micrografía de la adsorción de manganeso.	44
17	Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de cadmio. [Cd] = 100 mgL ⁻¹ , pH = 3.2, T = 25 °C, rpm = 200, tiempo = 36 h.	45
18	Efecto de la cantidad de resina en la adsorción de hierro. [Fe ^(III)] _i = 100 mgL ⁻¹ , pH = 1.6, T = 25 °C y 200 rpm. 43	
19	Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de hierro. [Fe ^(III)] _i = 100 mgL ⁻¹ , pH = 3.5, T = 25 °C y 200 rpm.	46
20	Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de Manganeso. [Mn] _i = 100 mgL ⁻¹ , pH = 4.8, T = 25 °C y 200 rpm.	47
21	Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de zinc. [Zn] = 100 mgL ⁻¹ , pH = 2.87, T = 25 °C, 200 rpm, t= 36 h.	48
22	Efecto del pH en la adsorción de cadmio. [Cd] = 100 mgL ⁻¹ , 200 rpm, Temperatura = 25 °C, resina = 8.0 gL ⁻¹ , tiempo = 24 h.	48
23	Efecto del pH en la adsorción de hierro. [Fe ^(III)] _i = 100 mgL ⁻¹ , 200 rpm, T = 25 °C y resina = 8.0 gL ⁻¹ , tiempo = 24 h.	49
24	Efecto del pH en la adsorción de hierro. [Fe ^(III)] _i = 100 mgL ⁻¹ , 200 rpm, T = 25 °C y resina = 8.0 gL ⁻¹ , tiempo = 24 h.	50
25	Efecto del pH en la adsorción de manganeso. [Mn] _i = 100 mgL ⁻¹ , Temperatura = 25 °C, 200 rpm y resina = 8.0 gL ⁻¹ .	50
26	Efecto de pH en la adsorción de zinc. [Zn] = 100 mgL ⁻¹ , 200 rpm, Temperatura = 25 °C, resina = 8.0 gL ⁻¹ , tiempo = 24 h.	51
27	Efecto de la adsorción de cadmio de la muestra J1. [Cd] _i = 20 mgL ⁻¹ , 200 rpm, pH 2.03, Temperatura = 25 °C.	52
28	Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de hierro de la solución J1. [Fe] _i = 60 mgL ⁻¹ , 200 rpm, T = 25 °C y pH = 2.03.	53
29	Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de manganeso de la solución J1. [Mn] _i = 40 mgL ⁻¹ , 200 rpm, pH = 2.03 y T = 25 °C.	53
30	Efecto de la adsorción de zinc de la muestra J1. [Zn ^(II)] _i = 15.2 mgL ⁻¹ , 200 rpm, pH 2.03, T 25 °C.	54

31	Efecto de la adsorción de cadmio de la muestra M-1. [Cd ^(II)] _i = 15.2 mgL ⁻¹ , 200 rpm, pH 2.5, T = 25 °C.	55
32	Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de Fe de la solución M1. [Fe ^(II)] _i =132.5 mgL ⁻¹ , rpm= 200, T = 25 °C y pH = 2.5.	55
33	Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de manganeso de la solución M1. [Mn ^(II)] _i = 114.3 mgL ⁻¹ , 200 rpm, T = 25 °C y pH = 2.5.	56
34	Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de zinc de la solución M1. [Zn ^(II)] _i = 47.6 mgL ⁻¹ , 200 rpm, T = 25 °C y pH = 2.5.	57
35	Isoterma de Langmuir del cadmio.[Cd ^(II)] _i = 100 ppm, 200 rpm, tiempo = 24 horas, pH = 3.2, T = 25 °C.	58
36	Isoterma de Langmuir. [Fe ^(III)] _i = 100 mgL ⁻¹ , 200 rpm, tiempo = 24 h, pH = 3.5 y T = 25 °C.	58
37	Isoterma de Langmuir. [Fe ^(II)] _i = 100 mgL ⁻¹ , 200 rpm, t = 24 h, pH = 3.5 y T = 25 °C.	59
38	Isoterma de Langmuir. [Mn ^(II)] _i = 100 mgL ⁻¹ , 200 rpm, t = 24 h, pH = 4.45 y T = 25 °C.	59
39	Isoterma de Langmuir del zinc. [Zn ^(II)] _i = 100 ppm, 200 rpm, tiempo = 24 horas, pH = 2.87, T = 25 °C.	60
40	Isoterma de Langmuir del cadmio. [Cd] _i = 20 ppm, 200 rpm, tiempo = 24 h, pH = 3.2, T = 25 °C.	61
41	Isoterma de Langmuir muestra J1. [Fe] = 60 mgL ⁻¹ , 200 rpm, t = 24 h, pH = 2.03 y T = 25 °C.	61
42	Isoterma de Langmuir, muestra J1. [Mn] _i = 40 mgL ⁻¹ , 200 rpm, tiempo = 24 h, pH = 2.03 y T = 25 °C.	62
43	Isoterma de Langmuir del zinc, muestra J1. [Zn] = 15.2 ppm, 200 rpm, tiempo = 24 horas, pH = 2.03, Temperatura = 25 °C.	62
44	Isoterma de Langmuir de cadmio, muestra M1 [Cd] _i = 15.2, temperatura = 25 °C, 200 rpm, pH = 2.5, tiempo = 24 h.	63

45	Isoterma de Langmuir muestra M1. $[\text{Fe}] = 132.5 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 24 \text{ h}$, $\text{pH} = 2.5$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.	63
46	Isoterma de Langmuir muestra M1. $[\text{Mn}]_i = 114.3 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, tiempo = 24 h, $\text{pH} = 2.5$ y Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	64
47	Isoterma de Langmuir, muestra M1. $[\text{Zn}] = 47.6 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 24 \text{ h}$, $\text{pH} = 2.5$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.	64
48	Afinidad de la resina Dowex M-4195 por los metales pesados. $[\text{M}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, resina = 8 gL^{-1} , Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 24 h y 200 rpm.	66
49	Prueba de envenenamiento de la resina cargada a partir de soluciones sintéticas. $[\text{M}^+] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, resina = 8 gL^{-1} , Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 168 h.	67
50	Micrografía de la resina Dowex-4195, 96 horas, 200 rpm y $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	67
51	Efecto del envenenamiento de la resina con la solución J1. Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 168 h, rpm = 200, resina = 8 gL^{-1}	68
52	Efecto del envenenamiento de la resina con la solución M1 $[\text{M}^+] = 100 \text{ ppm}$, Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 168 h, rpm = 200, resina = 8 gL^{-1}	69
53	Prueba de despojamiento de la resina cargada de las soluciones sintéticas, $[\text{Cd}] = 261.4 \text{ mg}$, $[\text{Fe}] = 176 \text{ mg}$, $[\text{Fe}] = 95.2 \text{ mg}$, $[\text{Mn}] = 33.1 \text{ mg}$, $[\text{Zn}] = 202.2 \text{ Mg}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2\%$, 200 rpm, Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 24 h	70
54	Prueba de despojamiento de la resina cargada de la muestra J1, $[\text{Cd}] = 51.74 \text{ mg}$, $[\text{Fe}] = 79 \text{ mg}$, $[\text{Mn}] = 39.3 \text{ mg}$, $[\text{Zn}] = 31.4 \text{ mg}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2\%$, 200 rpm, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 24 h.	71
55	Prueba de despojamiento de Fe de la resina cargada con la muestra M1 $[\text{Fe}] = 303.9 \text{ mg}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2\%$, resina = 8 gL^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 rpm, $t = 24 \text{ h}$.	72
55	Prueba de despojamiento de Cd, Mn y Zn Fe de la resina cargada Con la muestra M1. $[\text{Cd}] = 27.4 \text{ mg}$, $[\text{Mn}] = 83.7 \text{ mg}$, $[\text{Zn}] = 117 \text{ mg}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2\%$, 200 rpm resina = 8 gL^{-1} , temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 24 h.	73

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Análisis de las soluciones reales	

RESUMEN

Los metales pesados como el cadmio, hierro, manganeso y zinc aunque son esenciales para la vida en concentraciones elevadas son consideradas sustancias potencialmente tóxicas, estos encuentran presentes en el agua debido a factores antropogénicos y naturales y son causantes de graves daños a los seres vivos ya que pueden permanecer largo tiempo en el entorno debido a que se depositan en los sedimentos de los cuerpos de agua. En los organismos su acumulación es consecuencia de su incorporación en las cadenas alimenticias.

La adsorción en resinas es una de las tecnologías que constituye una alternativa a los tratamientos convencionales para la recuperación de metales pesados en soluciones acuosas.

En este trabajo se evaluó la capacidad de la resina quelante Dowex M-4195 en la adsorción cadmio, hierro, manganeso y zinc, así mismo se analizó el efecto de la velocidad de agitación, pH, relación sólido/líquido, la selectividad, así como el envenenamiento y despojamiento de esta, a partir de soluciones acuosas tanto sintéticas como soluciones recolectadas de infiltraciones cercanas a la presa de jales cercana a una mina que procesa mineral de cobre. Se realizaron los experimentos a escala laboratorio, a temperatura ambiente y en proceso en discontinuo.

Como resultado se destacó la importancia del pH ya que este es el que determina selectividad de la resina con respecto a otros iones en solución, los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir mediante el cual se determinó que la capacidad de adsorción en soluciones sintéticas es: cadmio 14.28 mgg^{-1} , hierro ^(II) = 21.5 mgg^{-1} , hierro ^(III) = 31.5 mgg^{-1} , Mn = 0.26 mgg^{-1} y zinc = 14.6 mgg^{-1} . Así mismo el análisis de los resultados en las pruebas con soluciones reales indicaron que la máxima capacidad de adsorción de la resina utilizada en la muestra J1 es: cadmio = 5.16 mgg^{-1} , hierro = 7.5 mgg^{-1} , manganeso = 4.0 mgg^{-1} y zinc = 14.68 mgg^{-1} . Con respecto a la muestra M1 la máxima capacidad de adsorción es: cadmio = 3.65 mgg^{-1} , hierro = 12.5 mgg^{-1} , manganeso = 2.96 mgg^{-1} y zinc = 3.33 mgg^{-1} .

Con respecto al envenenamiento se observó que la resina se puede utilizar por un ciclo de 96 horas continuas a 200 rpm y que el despojamiento se puede realizar utilizando una solución de H_2SO_4 al 2 % con una recuperación del 75 % en promedio.

ABSTRACT

Heavy metals such as cadmium, iron, manganese and zinc though they are essential to life in high concentrations are considered potentially toxic substances, they are present in the water due to anthropogenic factors and natural and are causing serious damage to human beings since they can remain long in the environment since they are deposited in the sediments of water bodies. In organisms their accumulation is a consequence of its incorporation into the food chain.

Adsorption in resins is an alternative technology that to conventional treatments for the recovery of heavy metals in aqueous solutions.

This study assessed the capacity of the chelating resin Dowex M-4195 in adsorption cadmium, iron, manganese and zinc, also analyzed the effect of the speed of agitation, pH, solid/liquid ratio, selectivity, as well as poisoning and stripping it from aqueous solutions both synthetic as solutions collected near the tailings dam near a mine processing copper ore. Experiments were carried out the scale laboratory, ambient temperature and batch process.

As result highlighted the importance of pH since this is what determines selectivity of resin with respect to other ions in solution, the experimental data were adjusted to model Langmuir whereby it was determined that synthetic solutions adsorption capacity is: cadmium 14.28 mgg⁻¹, iron^(II) = 21.5 mgg⁻¹, iron^(III) = 31.5 mgg⁻¹, manganese = 0.26 mgg⁻¹ and zinc = 14.6 mgg⁻¹. Also the analysis of the results in the tests with real solutions indicated the maximum adsorption capacity in the resin used in the sample J1 is: cadmium = 5.16 mgg⁻¹, iron = .5 mgg⁻¹, MN = 4.0 mgg⁻¹ and zinc = 14.68 mgg⁻¹. With respect to the sample M1 the maximum adsorption capacity is: cadmium = 3.65 mgg⁻¹, iron = 12.5 mgg⁻¹, manganese = 2.96 mgg⁻¹ and zinc = 3.33 mg g⁻¹.

With regard to poisoning observed that the resin can be used by a cycle of 96 hours at 200 rpm. Stripping can be done using a solution of H₂SO₄ to 2% with a recovery of 75% on average.

CAPITULO 1

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El incremento de la población, el crecimiento industrial y el empleo cada vez mayor de sustancias químicas causan problemas de contaminación sobre el medio ambiente en general y en el agua en particular. En años recientes, la contaminación del agua superficial con metales pesados, ha llamado la atención de autoridades regulatorias y de la comunidad científica en general. Las industrias relacionadas con la fabricación de pinturas y pigmentos, minería y fundiciones, entre otras, han generado un nivel elevado de metales pesados en las corrientes de agua (Drost, 1997).

El aumento de la concentración de metales pesados por arriba de los límites estipulados es una gran preocupación de salud pública. Estos metales, una vez móviles en el ambiente en forma iónica, como muchos otros elementos tóxicos, se incorporan al cuerpo humano a través del agua, los alimentos y el aire. Los metales pesados afectan el sistema nervioso, causan enfermedades como la anemia, encefalopatías, la hepatitis, perturbaciones renales, la insuficiencia pulmonar, lesiones de hueso, cáncer e hipertensión (<http://www.astdr.cdc.gov/>).

Los metales pesados como el hierro y manganeso son esenciales para la vida, pero son tóxicos cuando se acumulan en los organismos vivos por encima de determinado nivel. Exposiciones excesivas a compuestos de manganeso de forma inhalada u oral, pueden provocar efectos adversos en el sistema nervioso y respiratorio. En cuanto al hierro un exceso de este puede acelerar la expresión de enfermedades genéticas y causar disfunciones hepáticas (<http://www.fda.gov/Iron>).

Ingerir alimentos o tomar agua con niveles de cadmio muy altos produce irritación grave del estómago causando vómito y diarrea. La exposición prolongada a niveles más bajos de cadmio en el aire, los alimentos o agua produce acumulación de cadmio en los riñones y posible enfermedad renal. Otros efectos de la exposición prolongada originan daños al pulmón y fragilidad de los huesos (<http://www.astdr.cdc.gov/>).

El zinc es un elemento natural, la exposición a niveles altos de zinc ocurre al ingerir alimentos, tomar agua o respirar aire contaminado con éste. Bajos niveles de zinc son necesarios para mantener una buena salud. La exposición a grandes cantidades de zinc puede causar calambres estomacales y anemia, y puede alterar los niveles de colesterol (<http://www.astdr.cdc.gov/>).

Los problemas de contaminación, como consecuencia de las actividades mineras de la región de Cananea, se han presentada desde hace tiempo. De 1983 a 1985 el Río San Pedro recibió los excedentes de los depósitos de almacenamiento de aguas ácidas (con altos contenidos de metales pesados) de la mina de Cananea, debido a que se observaron precipitaciones extraordinarias. Este problema ocasionó una gran mortandad de peces, tanto en México como en Estados Unidos de America. Por otra parte, se tienen problemas de descarga de aguas residuales municipales de la ciudad en el cauce del río, las cuales contribuyen al incremento de los metales pesados como Cd, Cu, Fe, Mn y Ni. Este aporte se considera mínimo comparado con el que se tiene de la mina. Los altos niveles de concentración de metales y bajos pH, pueden ocasionar problemas de salud a los pobladores de la región, así como también, impactar a la flora y fauna (Serna-Félix, M. 2006).

Desde la época de la colonia, la minería ha sido una actividad económica de gran importancia. Los procesos de beneficio han generado, en estos 400 años de actividad, una gran cantidad de desechos, que han sido depositados en los alrededores de las minas y en los lechos de los ríos (Sommer C.I. *et al.*, 2000). Específicamente, en el Estado de Sonora se han detectado problemas serios de contaminación debido a las actividades mineras. Este estado, es uno de los más importantes en el Noroeste de México, en lo que se refiere al desarrollo de

la industria minero-metalúrgica; debido principalmente a que se encuentran las minas de cobre más importantes a nivel nacional e internacional. La tecnología utilizada para el manejo de los desechos ácidos y arenas de molienda (“jales”) no siempre ha sido la adecuada, lo cual ha traído como consecuencia que esos desechos que se generan a través del procesamiento del mineral de cobre, han sido fuentes de contaminación de las corrientes formadoras de los Ríos San Pedro, Sonora y Bacanúchi, los cuales han recibido en varias ocasiones desechos ácidos provenientes de la explotación minera (Gómez-Alvarez A. *et al.*, 1993; Gómez-Alvarez A. *et al.*, 1994; Gómez-Alvarez A. *et al.*, 1996; Gómez-Alvarez A. 2001).

El problema de contaminación por metales pesados del río San Pedro existe desde hace varios años y se puede apreciar que los sitios más contaminados son los cercanos a la presa de jales de la mina. Estudios realizados han determinado que estos elementos, se encuentran en la mayoría de los puntos muestreados a lo largo del río San Pedro (Gómez-Álvarez A. *et al.*, 1997). La Norma Oficial Mexicana de descarga al medio ambiente (NOM-001-ECOL-1996), indica que concentración límite de descarga del hierro es de 0.3 mgL^{-1} a una fuente de abastecimiento de agua potable, 5.0 mgL^{-1} para riego agrícola y 1.0 mgL^{-1} para la protección de la vida acuática de agua dulce. De la misma manera para el manganeso la concentración límite de descarga es de 0.1 mgL^{-1} a una fuente de abastecimiento de agua potable, con respecto al cadmio indica que la concentración permisible es de 0.1 mgL^{-1} a una fuente de abastecimiento de agua potable, 0.2 mgL^{-1} para riego agrícola y 0.1 mgL^{-1} para la protección de la vida acuática, para el zinc la concentración máxima permisible en agua para uso potable es de 10 mgL^{-1} , para riego agrícola y 10 mgL^{-1} como protección a la vida acuática.

En este trabajo se realizarán experimentos a nivel laboratorio, mediante el método adsorción, utilizando la resina quelante Dowex M-4195 en un proceso en discontinuo. Se determinó utilizar esta resina dado su potencial de aplicaciones, para la separación de cadmio, hierro, manganeso y zinc, entre otros metales, en soluciones ácidas. Es conocido que las resinas se utilizan mayormente para remover iones metálicos traza, pero la resina M-4195, se ha utilizado para remover iones metálicos en concentraciones altas, en

proceso de lixiviación de minerales de manganeso con alto contenido de metales pesados, utilizando ácido clorhídrico en solución acuosa (Diniz *et al.*, 2002). Así como en procesos de purificación de las aguas de lavado de procesos de galvanoplastia (Méndez *et al.*, 2004).

1.2 Objetivo General

Evaluar la capacidad de adsorción de cadmio, hierro, manganeso y zinc a partir de soluciones sintéticas utilizando una resina quelante DOWEX M-4195. Adicionalmente se utilizarán soluciones acuosas provenientes de las infiltraciones ácidas cercanas a la presa de jales de la Mina de Cananea, las cuales presentan altos contenidos de metales entre los que se encuentran el cadmio, hierro, manganeso y zinc

Objetivos Específicos

Los objetivos específicos de este estudio son:

- Evaluar el efecto del pH en la adsorción de cadmio, hierro, manganeso y zinc.
- Evaluar el efecto de la velocidad de agitación.
- Evaluar el efecto del tiempo de contacto entre la resina y la solución
- Evaluar el efecto de la relación sólido-líquido.
- Se determinará la selectividad de la resina con respecto a otros iones en solución.
- Evaluar envenenamiento y despojamiento de la resina.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1. Metales Pesados

2.1.1. Definiciones

En general, distintas definiciones han sido establecidas para los metales pesados basándose en la densidad (gravedad específica), peso atómico (relativo a la masa atómica), número atómico y toxicidad. Los metales pesados se pueden definir según:

Densidad: Si su densidad está en el rango de 3,5-7 gcm⁻³ (Ferguson J.F. 1990; Duffus, 2002).

Peso atómico: Metales con peso molecular mayor que el sodio; metales con alto peso molecular (mercurio, cromo, cadmio, arsénico y plomo); elementos metálicos con pesos atómicos mayores a 40; un grupo de metales de elevado peso atómico, particularmente aquellos metales de transición que son tóxicos y que no pueden ser procesados por organismos vivos, tales como el plomo, mercurio y cadmio; metales con elevada masa atómica relativa.

Número atómico: Cualquier metal con número atómico mayor que el del calcio; cualquier elemento con números atómicos mayores que 20; metales con pesos atómicos entre 21 (escandio) y 92 (uranio); término a menudo utilizado para cualquier metal con número atómico ≥ 20 (Duffus, 2002).

Propiedades químicas: Compuestos inter-metálicos de hierro y estaño; plomo, zinc y metales alcalinos térreos que reaccionan con ácidos grasos para formar jabones, son utilizados en grasas lubricantes, secadores de pintura, y fungicidas; cualquier metal que reacciona fácilmente con ditizona, como por ejemplo zinc, cobre, plomo, etc.

Toxicidad: Elementos utilizados comúnmente en la industria y que genéricamente son tóxicos para animales y para procesos aerobios y anaerobios; término con el cual se denomina a elementos tales como el plomo, cadmio, mercurio; elementos que son de naturaleza tóxica. (Duffus, 2002).

2.1.2. Origen.

La presencia de metales pesados en el suelo, al igual que en aguas subterráneas y superficiales, puede ser resultado de procesos naturales y de actividades antropogénicas, siendo esta última la principal responsable tanto de forma directa como indirecta del incremento de los niveles de metales pesados en el ambiente (Santos y de Oliveira, 2003; Dal Bosco *et al.*, 2005).

Procesos geoquímicos naturales que involucran a la erosión de rocas y, consecuentemente la disolución y reacción química entre sólidos, líquidos y gases a través de los estados del ciclo hidrológico, permiten que metales que forman parte de la corteza terrestre, tales como zinc (Zn), selenio (Se), níquel (Ni), molibdeno (Mo), plomo (Pb), mercurio (Hg), cobre (Cu), cobalto (Co), cromo (Cr), cadmio (Cd) y arsénico (As) sean esparcidos en el suelo y en aguas superficiales después de periodos de lluvia (He *et al.*, 2005).

Por otra parte, la actividad antropogénica es responsable del incremento de estos elementos en aguas superficiales (por medio de la descarga de residuos líquidos), en el aire (por medio de procesos de combustión) y en el suelo (a través de actividades agropecuarias) (Jarup, 2003).

Los efluentes industriales son considerados como uno de los principales responsables tanto directos como indirectos de la contaminación de aguas superficiales. Efluentes como los producidos por refinerías de petróleo, industrias de pulpa y papel, textiles, metalúrgicas, industrias productoras de químicos orgánicos e inorgánicos, de plástico, mineras, de galvanoplastia, entre otras, contienen una gran cantidad de metales pesados (Ahluwalia y Goyal, 2007).

2.2. Problemática de la Presencia de los Metales Pesados

Los metales pesados ejercen efectos biológicos que pueden ser beneficiosos o perjudiciales para los distintos organismos. No son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos, causando numerosas enfermedades y trastornos (Inglezakis *et al.*, 2003), razón por la cual han sido catalogados como una clase emergente de cancerígenos humanos (Farajzadeh y Monji, 2004). Elevadas

concentraciones de algunos de estos elementos en el ambiente o en determinados procesos pueden desencadenar una serie de problemáticas que van desde la degradación y pérdida de fertilidad de suelos (Kizilkaya *et al.*, 2004; Arias *et al.*, 2005), hasta afectar procesos de tratamiento de aguas residuales (Nurdan *et al.*, 1997; Ong *et al.*, 2005).

Entre los elementos que han sido estudiados ampliamente durante las últimas décadas se encuentran el hierro, manganeso, molibdeno, boro, cobalto, zinc, cobre, níquel, mercurio, plomo, cadmio, cromo, arsénico y selenio. Elementos tales como Fe, Mn, Mo, Cu y Zn son considerados como esenciales para el correcto crecimiento y funcionamiento de plantas, animales y humanos, mientras que elementos tales como el Hg, Pb, Cd, y As no son considerados como esenciales para ningún organismo (Caussy *et al.*, 2003; He *et al.*, 2005).

2.2.1. Contaminación del Agua con Metales Pesados.

Las aguas procedentes de las industrias como la minera, la de recubrimientos metálicos, las fundidoras y otras más contaminan el agua con diversos metales. Por ejemplo, las sales de metales como el plomo, el zinc, el mercurio, la plata, el níquel, el cadmio y el arsénico son muy tóxicas para la flora y la fauna terrestres y acuáticas. Las normas oficiales mexicanas contra la contaminación ambiental consideran metales contaminantes del agua en orden de importancia por su abundancia a los siguientes elementos: arsénico, cadmio, cobalto, cromo, cobre, mercurio, níquel, plomo, estaño y zinc (Lomelí *et al.*, 2005).

Los metales pesados están presentes en los medios acuáticos, aunque sus concentraciones son muy bajas pueden ser tóxicos como cualquier otro elemento. La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables; una vez emitidos pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años, además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros; por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación (<http://www.epa.gov/iris/Iris>). Algunos metales pesados forman parte de los organismos como el Cu, Zn, Fe y Mn; sin embargo, los metales no

esenciales como el mercurio o el cadmio son excretados con mayor dificultad. En los organismos su acumulación es consecuencia de su incorporación a las cadenas alimenticias (Peña-Limón *et al.*, 2001) ^[17].

2.2.2. Contaminación con Cadmio.

El cadmio se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre en una concentración promedio de 0.1 mg/kg; en las rocas sedimentarias las concentraciones son más elevadas. Las condiciones ambientales, como la erosión causan el transporte de grandes cantidades de cadmio a los océanos cuyo contenido de este elemento es de 0.1 µg/kg.

Debido a su similitud con el metal esencial zinc, las plantas absorben el cadmio del agua de riego, por esto, el empleo de fertilizantes a base de fosfatos que contienen cadmio en forma iónica en forma natural, o su presencia en los lechos de los ríos o mares contaminados por las descargas industriales aumentan los niveles de cadmio en los suelos y por consiguiente en las plantas (www.astdr.cdc.gov).

La minería de los metales no ferrosos es la principal fuente de liberación de cadmio al medio acuático, dicha contaminación proviene del agua de drenado de las minas, de aguas residuales del procesamiento de los minerales, de los derrames de los depósitos de desechos del proceso del mineral, del agua de la lluvia que cae en área general de la mina.

Se han documentado casos de envenenamiento agudo, e incluso muerte, en trabajadores expuestos a humos producidos en el calentamiento a altas temperaturas de cadmio metálico o de materiales que contienen este elemento. El síntoma principal en casos agudos es dolor al respirar debido a pneumonitis química y edema pulmonar (www.astdr.cdc.gov).

La exposición al cadmio produce una gran variedad de efectos en muchos órganos y sistemas. Desde el punto de vista de la medicina preventiva, la detección temprana de

los efectos es de particular importancia para prevenir efectos más serios en los riñones y en los pulmones o huesos. Los síntomas característicos de este envenenamiento son náuseas, vómitos y dolor abdominal. Gracias a los vómitos, la presencia de cadmio en el tracto gastrointestinal es corta y es posible una rápida y completa recuperación (www.astdr.cdc.gov).

En cuanto a los efectos agudos la exposición a bajas concentraciones de cadmio durante largos períodos de tiempo puede provocar un envenenamiento crónico. Los efectos principales de este envenenamiento son la disfunción renal y el enfisema pulmonar (www.astdr.cdc.gov).

La Agencia de Protección al Medio Ambiente de Estados Unidos de Norte América (EPA) determinó que el límite máximo permisible para cadmio en agua potable es de 5 mgL^{-1} y también limita la concentración de cadmio que puede descargarse en cuerpos de aguas superficiales como los ríos y lagos(www.epa.gov/iris/)

En México, para el caso del cadmio la legislación laboral establece que las concentraciones límite en ambiente laboral, como polvo y sales o como óxidos y humo de cadmio, no debe rebasar los 0.05 mg/m^3 . Con respecto a las descargas en ríos cuya agua será utilizada para para riego agrícola el máximo permisible es de 0.2 mgL^{-1} , para uso urbano público es de 0.1 mgL^{-1} , y como límite para la protección a la vida acuática es de 0.1 mgL^{-1} , según la NOM-127-SSA1-1994. Para embalses naturales y artificiales de uso para riego agrícola es de 0.2 mgL^{-1} , para uso público urbano es de 0.1 mgL^{-1} .

2.1.3. Contaminación con Hierro.

El hierro es un metal pesado esencial para la vida en concentraciones traza pero que al incrementar su concentración en los organismos vivos puede convertirse en una sustancia potencialmente tóxica, este puede estar presente en el agua debido a factores antropogénicos y naturales. El hierro se puede encontrar en la carne, productos integrales, patatas y vegetales, el cuerpo humano lo absorbe de manera más rápida cuando viene de alimentos de origen animal que cuando viene de alimentos de origen

vegetal. El hierro es una parte esencial de la hemoglobina: el agente colorante rojo de la sangre que transporta el oxígeno a través del cuerpo (Peña *et al.*, 2001).

Un exceso de hierro puede provocar conjuntivitis, coriorretinitis, y retinitis si contacta con los tejidos y permanece en ellos. La inhalación crónica de concentraciones excesivas de vapores o polvos de óxido de hierro puede resultar en el desarrollo de una neumoconiosis benigna, llamada siderosis. No se ha observado ningún daño físico de la función pulmonar asociado con la siderosis. La inhalación de concentraciones excesivas de óxido de hierro puede incrementar el riesgo de desarrollar cáncer de pulmón en trabajadores expuestos a carcinógenos pulmonares

Se han realizado trabajos de investigación para determinar la dosis letal (LD) de hierro a la que pueden ser sometidas las ratas de laboratorio, el resultado fue de LD50 (oral, rata) =30 gKg⁻¹. (LD50: Dosis Letal 50. Dosis individual de una sustancia que provoca la muerte del 50% de la población animal debido a la exposición a la sustancia por cualquier vía distinta a la inhalación). Normalmente expresada como miligramos o gramos de material por kilogramo de peso del animal (Peña *et al.*, 2001).

El hierro se encuentra en la naturaleza formando parte de numerosos minerales, entre ellos muchos óxidos, y raramente se encuentra libre.

El hierro en exceso es tóxico ya que este reacciona con el oxígeno y produce radicales libres; la reacción más importante es:



Cuando el hierro se encuentra dentro de los niveles normales, los mecanismos antioxidantes del organismo pueden controlar este proceso.

Las principales rutas de exposición del hierro puede ser por ingesta o inhalación ocasionando alteraciones en el hígado cuando un exceso se acumula en este provocando daños (Peña *et al.*, 2001). La dosis letal de hierro en un niño de 2 años es de unos 3 gL⁻¹,

puede provocar un envenenamiento importante. La Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL-1996) indica que las concentraciones de límites de Fe es de 0.3 gL^{-1} para una fuente de abastecimiento de agua potable, 5.0 mgL^{-1} para riego agrícola y 1.0 mgL^{-1} para la protección de vida acuática de agua dulce (NOM-001-ECOL-1996).

2.1.4. Contaminación con Manganeso.

El manganeso es un metal que ocurre naturalmente y que se encuentra en muchos tipos de rocas. Es un elemento esencial poco abundante y es necesario para mantener la buena salud. Se puede encontrar manganeso en varios productos alimenticios, incluyendo granos y cereales (<http://www.astdr.gov/>).

El manganeso también puede combinarse con carbono para producir compuestos orgánicos de manganeso, como por ejemplo, pesticidas o aditivos en ciertas gasolinas, este puede entrar al aire desde plantas de hierro, acero y centrales eléctricas, hornos de coque y de polvo generado por la minería. Se encuentra presente en el agua y en el suelo a través de la disposición de residuos o por deposición desde el aire lo que puede ocasionar afectaciones como perturbaciones mentales y emocionales, movimientos lentos y faltos de coordinación. Esta combinación de síntomas constituye una enfermedad llamada “manganismo”, la cual afecta la habilidad motora como mantener una mano inmóvil, la ejecución de movimientos manuales rápidos y mantener el equilibrio (<http://www.astdr.gov/>).

La Agencia de Protección al Medio Ambiente de Estados Unidos, ha establecido una norma para el nivel de manganeso en agua potable de 0.05 mgL^{-1} . La administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de 5 mgM^{-3} en el aire de trabajo como promedio durante la jornada de 8 horas diarias, 40 horas por semana (<http://www.astdr.gov/>).

En México NOM establece que la concentración límite en las descargas de manganeso es 0.1 mgL^{-1} para una fuente de abastecimiento de agua potable (NOM-127-SSA1-1994).

2.1.5. Contaminación con Zinc.

El zinc es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre. Se encuentra en el aire, el suelo y el agua, y está presente en todos los alimentos. El zinc puro es un metal brillante blanco-azulado. El zinc tiene muchos usos comerciales como revestimiento para prevenir corrosión, en compartimientos de baterías secas y, mezclado con otros metales, para fabricar aleaciones como el latón y bronce. Una aleación de zinc y cobre se usa para fabricar las monedas de un centavo en los Estados Unidos. El zinc se combina con otros elementos para formar compuestos de zinc. Algunos compuestos comunes de zinc que se encuentran en sitios de desechos peligrosos incluyen al cloruro de zinc, óxido de zinc, sulfato de zinc y sulfuro de zinc. Los compuestos de zinc son ampliamente usados en la industria para fabricar pinturas, caucho, tinturas, preservativos para maderas y ungüentos (Sommer *et al.*, 2000).

Cierta cantidad de zinc es liberada al ambiente por procesos naturales, pero la mayor parte proviene de actividades humanas tales como la minería, producción de acero, combustión de petróleo e incineración de basura, el zinc se adhiere al suelo, sedimentos y a partículas de polvo en el aire. Dependiendo del tipo de suelo algunos compuestos de zinc pueden movilizarse al agua subterránea, arroyos, lagos y ríos, la mayor parte del zinc suele permanecer adherido a partículas de suelo y no se disuelve en agua. Se acumula en peces y otros organismos pero no en plantas (Sommer *et al.*, 2000).

El zinc es un elemento esencial en la dieta, la ingestión de muy poco zinc puede ocasionar problemas de salud pero demasiado zinc también es perjudicial. Los efectos nocivos empiezan a manifestarse a niveles 10 - 15 veces más altos que los necesarios para mantener una buena salud, la ingestión de grandes cantidades puede causar calambres estomacales, náuseas y vómitos. Si se ingieren grandes cantidades durante un período más prolongado puede ocurrir anemia y disminución en los niveles de tipo de colesterol que es beneficioso.

La EPA recomienda que el agua potable contenga no más de 5 mgL^{-1} , la Administración de salud y Seguridad Ocupacional (OSHA), ha establecido un límite de 1 mgm^{-3} para

vapores de cloruro de zinc y 5 mgm^{-3} para óxidos de zinc (polvos o vapores) en el aire de trabajo en jornadas de 8 horas diarias, 40 horas a la semana.

En México, para el caso del zinc la legislación laboral establece que las concentraciones límite en ambiente laboral, como polvo y sales o como óxidos y humo de zinc, no debe rebasar los 5 mgm^{-3} . Con respecto a las descargas en ríos cuya agua será utilizada para riego agrícola el máximo permisible es de 10 mgL^{-1} , para uso urbano público es de 10 mgL^{-1} , y como límite para la protección a la vida acuática es de 10 mgL^{-1} , según la NOM-001-ECOL-1996. Para embalses naturales y artificiales de uso para riego agrícola es de 10 mgL^{-1} , para uso público urbano es de 10 mgL^{-1} .

2.3. Métodos para la Remoción de Metales Pesados en Agua.

Las técnicas comunes empleadas para la remoción de metales pesados tienen diversas limitaciones, como se presenta a continuación:

Método de aireación-Filtración. El proceso de aireación-filtración se recomienda para agua con alta concentración de hierro (mayor de 5 mgL^{-1}) con el fin de disminuir el costo de los reactivos. El equipo utilizado en este proceso incluye comúnmente un aireador, un tanque de retención y filtros. El oxígeno de la atmósfera reacciona con las formas solubles del hierro y manganeso ($\text{Fe}^{(\text{II})}$ y $\text{Mn}^{(\text{II})}$) del agua cruda para producir óxidos relativamente insolubles ($\text{Fe}^{(\text{III})}$ y $\text{Mn}^{(\text{IV})}$) de estos elementos. La velocidad de reacción depende del pH de la solución, siendo más rápida a valores de pH altos, ya que el manganeso tiene una velocidad de oxidación muy lenta vía el O_2 (ac). Esta técnica no es muy efectiva para la remoción del manganeso, excepto a valores de pH mayores de 9.5. Para disminuir las concentraciones de manganeso al nivel deseado se requiere frecuentemente un tiempo de reacción además de un tratamiento químico adicional (Mark *et al.*, 2001).

Método de filtración en medios acondicionados. Los medios filtrantes acondicionados para remover hierro y manganeso son de naturaleza similar y su capacidad de regeneración, adsorción y filtración depende de la distribución del tamaño de partícula,

de su forma y de los precipitados de óxido de manganeso ($\text{MnO}_{2(s)}$) en su superficie. Normalmente se utiliza permanganato de potasio (KMnO_4) como agente oxidante, siendo este de costo elevado y requiere de un estricto control en su aplicación debido a su toxicidad (Sommerfeld, 1999).

Método de filtración directa con la aplicación de sustancias químicas. Si el Fe y el Mn una vez oxidados presentan tamaños muy pequeños que se retienen en medios granulares de los filtros, se requiere de la aplicación de sustancias químicas (coagulantes y floculantes) para aglomerar las partículas oxidadas y formar flocúlos lo suficientemente grandes para ser filtrados (Sommerfeld, 1999).

Método de ablandamiento. Se aplica para eliminar la dureza del agua, donde la remoción del Fe y Mn es un efecto secundario. Dicho proceso consiste en elevar el pH del agua para precipitar al calcio y magnesio, originando que se oxide el Fe y Mn y coprecipiten con los carbonatos a valores de pH mayores de 11. Este método no es muy eficiente, ya que se forman precipitados de manganeso de tamaño coloidal que pasan a través de los filtros cuando no se agregan coagulantes (Sommerfeld, 1999).

Método de estabilización por secuestro. Los agentes secuestrantes son químicos utilizados para evitar que precipiten los metales. Normalmente, tanto el silicato de sodio como los polifosfatos se utilizan para secuestrar manganeso. Muchos polifosfatos modernos tienen una larga cadena de fosfatos; el arreglo de las moléculas a lo largo de la cadena protege de ataques al material secuestrado y los sujeta por un período de tiempo o hasta que algún otro factor rompa los enlaces. Los agentes secuestrantes no remueven al hierro y al manganeso, solo evitan que precipite y se recomienda su aplicación solo para sistemas pequeños y concentraciones menores de 0.5 mgL^{-1} (Sommerfeld, 1999).

Métodos biológicos. El hierro y manganeso también pueden ser removidos biológicamente. Los tratamientos biológicos siempre requieren de calidades y condiciones específicas de agua cruda y no todas las aguas son factibles económicamente de ser tratadas. Los tratamientos biológicos pueden emplearse cuando

los costos de inversión son menores que los de un proceso fisicoquímico (Mendez *et al.*, 2004).

Método de intercambio iónico. Este proceso por lo general se aplica para la remoción de la dureza, Ca^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Fe^{II} y Mn^{II} presentes en el agua, utilizando resinas; como resultado de este proceso se incrementa la concentración de sodio en el agua tratada. Una desventaja de este proceso son los precipitados cálcicos formados en presencia de oxígeno que bloquean los sitios de intercambio iónico, causando la saturación de la resina. Este proceso no se recomienda para Fe y Mn ya que existe una mayor selectividad para el calcio y otros iones de mayor valencia cuando están presentes en la misma solución (Sommerfeld, 1999).

Método de adsorción. La adsorción es una tecnología que constituye una alternativa a los tratamientos convencionales para la recuperación de metales pesados en soluciones acuosas. La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una sola fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie que se adsorbe se llama “adsorbato” y la de la fase adsorbente se llama adsorbente (Diniz *et al.*, 2002)

El proceso de separación utilizando una resina quelante tiene como objetivos concentrar y purificar valores metálicos contenidos en solución acuosa, recuperar los valores metálicos de efluentes de procesos metalúrgicos o separar metales químicamente semejantes que se encuentran en solución. Dicha tecnología permite la reutilización de desechos procedentes de la industria metal-mecánica y minera (Diniz *et al.*, 2002)

2.4. Proceso de Adsorción

El Proceso en el cual las moléculas se concentran en una capa interfacial se conoce como adsorción. Si las moléculas penetran al interior de la fase sólida, el proceso es conocido como absorción. El término sorción generalmente es utilizado cuando los procesos de adsorción y absorción ocurren simultáneamente y no se pueden distinguir uno de otro,

mientras que si la adsorción de una o varias especies iónicas es acompañada por la desorción simultánea de una cantidad equivalente de especies iónicas, el proceso se denomina intercambio iónico (Dabrowsky, 2001). La representación esquemática de la adsorción se puede observar en Figura 1.

La adsorción puede ser el resultado de interacciones de Van der Waals (adsorción física o fisisorción) o puede ser resultado de procesos de carácter químico (adsorción química o quimisorción). La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, dando lugar a una especie distinta (Tuñón, 2007).

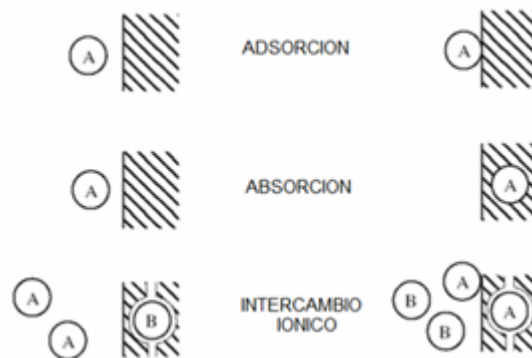


Figura 1. Representación esquemática de los procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico, adaptado de Appello y Postma (1993).

Entre las características de la fisisorción se encuentra que: 1) es una interacción débil; 2) es un proceso exotérmico en donde el calor liberado es semejante a la entalpía de condensación de la sustancia adsorbida; 3) la molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace, aunque su geometría puede estar distorsionada; 4) es un proceso no específico, ya que no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente; y 5) se produce en multicapa, es decir, sobre una capa fisisorbida puede adsorberse otra (Tuñón, 2007).

Entre las características de la quimisorción se encuentra que: 1) es una interacción más fuerte que la fisisorción; 2) las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de

fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos; 3) la quimisorción es específica; 4) dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque solo una capa puede estar quimisorbida, puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera y, en general: 5) la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (Tuñón, 2007).

En el proceso de adsorción intervienen las propiedades de los compuestos que se requiere extraer, las características del adsorbente y las condiciones de contacto entre las fases fluida y sólida. Propiedades del adsorbato tales como el peso molecular, concentración, grupos funcionales, solubilidad en el líquido, al igual que las propiedades del sólido adsorbente (tales como la distribución del tamaño de poros y los grupos químicos de superficie, entre otras) son determinantes en la mayor o menor afinidad del adsorbato por el sólido adsorbente (Tuñón, 2007)

El intercambio iónico es un proceso por medio del cual un sólido insoluble remueve iones de cargas positivas o negativas de una solución electrolítica y transfiere otros iones de carga similar a la solución de una cantidad equivalente. Este proceso ocurre sin que existan cambios estructurales en el sólido. El intercambio iónico es uno de los procesos considerados como exitoso y conveniente para la remoción de metales pesados presentes en aguas residuales. Un intercambiador iónico es un sólido capaz de intercambiar tanto cationes como aniones presentes en su estructura por los presentes en una solución que los rodea. Usualmente son utilizados intercambiadores iónicos sintéticos o resinas de intercambio. Si los sólidos intercambian iones positivos (cationes se denomina intercambiadores catiónicos e intercambiadores aniónicos si intercambias iones negativos (aniones). La desventaja de este método es que no puede ser aplicado a soluciones demasiado concentradas, ya que la matriz se satura y es muy sensible a las variaciones de pH (Margineda de Godos, 2004).

En general, la adsorción desde una disolución a un sólido ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto respecto al disolvente particular, debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas. El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es un factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las fuerzas impulsoras. Cuando mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interfase para ser adsorbida (Tchobanoglus *et al.*, 1991).

2.4.1. Tipos de adsorción

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según sea el tipo de atracción entre el adsorbato y el adsorbente, es decir, sea del tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química. La adsorción es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en la superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie (Treybal, 1980).

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interface. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas.

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada. La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción, y de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química (Treybal, 1980).

La adsorción se puede describir en dos etapas: En la primera etapa llamada de adsorción: se pone en contacto la solución que contiene los iones metálicos con la resina utilizada, bajo condiciones de pH y temperatura que favorezcan la unión de los iones con los grupos

activos de la resina. En la siguiente etapa llamada de elución, se separa la solución original de la resina, y esta se resuspende en una solución que favorezca la desorción, generalmente utilizando un cambio en el pH. En esta etapa, se obtiene una solución concentrada de los iones de interés

Existen diferentes arreglos para llevar a cabo las operaciones de adsorción por resinas, siendo los más utilizados la adsorción por lotes tipo tanque agitado, las columnas de lecho fijo y de los arreglos de lecho móvil.

Las resinas son particularmente adecuadas para la adsorción de iones metálicos por varias razones: las resinas poseen una alta capacidad para los iones que se encuentran en bajas concentraciones, las resinas son estables y se regeneran fácilmente, los efectos de la temperatura son en su mayoría insignificantes y el proceso es excelente tanto para grandes como pequeñas instalaciones, por ejemplo, desde suavizadores de agua para el hogar hasta grandes instalaciones industriales (Treybal, 1980)..

2.4.2. Tipos de resinas según el grupo funcional

Dependiendo del grupo funcional que contenga la resina, éstas se pueden clasificar en:

- *Resinas catiónicas de ácido fuerte:* Se producen por sulfonación del polímero con ácido sulfúrico. El grupo funcional es el ácido sulfónico, $-\text{SO}_3\text{H}$
- *Resinas catiónicas de ácido débil:* El grupo funcional es un ácido carboxílico- COOH , presente en uno de los componentes del copolímero, principalmente el ácido acrílico o metacrílico.
- *Resinas aniónicas de base fuerte:* Se obtienen a partir de la reacción de copolímeros de estireno-divinilbenceno clorometilados con aminas terciarias. El grupo funcional es una sal de amonio cuaternario, R_4N^+ .
- *Resinas aniónicas de base débil:* Resinas funcionalizadas con grupos de amina primaria, $-\text{NH}_2$, secundaria, $-\text{NHR}$, y terciaria, $-\text{NR}_2$. Suelen aplicarse en la adsorción de ácidos fuertes con buena capacidad, pero su cinética es lenta.

- *Resinas quelantes:* En estas resinas el grupo funcional tiene las propiedades de un reactivo específico, ya que forman quelatos selectivamente con algunos iones metálicos. Los átomos más frecuentes son azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo, que forman enlaces de coordinación con los metales. Sus ventajas sobre las demás es la selectividad que muestran hacia metales de transición y que el carácter de ácido débil del grupo funcional facilita la regeneración de la resina con un ácido mineral (www.tecnociencia.es.htm, 2001).

2.4.3. Propiedades de las resinas.

Las propiedades más importantes para evaluar la eficacia de las resinas en proceso de tratamiento de aguas residuales son:

- 1) *Capacidad de adsorción.*- Se define como el número de los grupos iónicos por peso específico de resina. En el caso de la resina de base fuerte o de ácido fuerte, la capacidad de intercambio efectiva en condiciones experimentales pueden ser un valor cercano al valor máximo calculado debido a que las resinas se encuentran totalmente ionizadas y el número de grupos iónicos es igual al número de contraiones intercambiables. En cambio en las resinas débiles que no se encuentran totalmente ionizadas, la capacidad de intercambio depende del pH y la concentración inicial de iones en solución.
- 2) *Grado de expansión.*- Se denomina al proceso por el cual las moléculas de agua se introducen entre las fases de la resina cuando esta se pone en contacto con la solución acuosa. Una resina exhibe un alto grado de expansión cuando se caracteriza por un bajo grado de enlaces entrecruzados, una alta capacidad de intercambio, se encuentra completamente ionizada y los contraiones se encuentran altamente solvatados.
- 3) *Selectividad.*- Se define como la afinidad que exhibe una resina para un ión en particular con respecto a otros iones presentes en la misma solución.

2.5. Isotermas de Adsorción

Las curvas que relacionan la concentración del material adsorbido a una temperatura fija se denominan como isotermas de adsorción. En general, el estudio del comportamiento de la reacción de adsorción puede ser analizada mediante la identificación de la forma y curvatura de las isotermas de adsorción y mediante su formulación matemática (Tan, 1998).

De acuerdo a su forma y curvatura, las isotermas de adsorción pueden clasificarse como isotermas tipo C, L, H y S (Giles *et al.*, 1974). La representación gráfica de los distintos tipos de isotermas se observa en la Figura 2, en donde q_e es la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido adsorbente y C es la concentración de equilibrio del adsorbato en la solución luego de la adsorción.

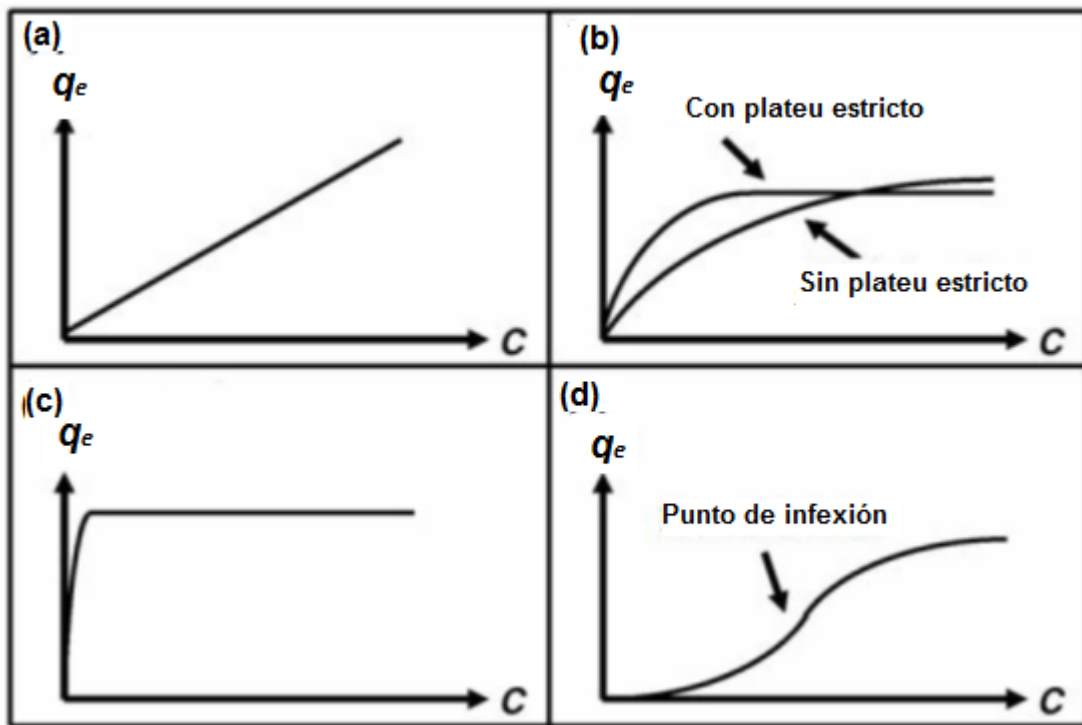


Figura 2. Principales tipos de adsorción según la clasificación de Giles *et al.* (1974). (a) Isotherma tipo C, (b) Isotherma tipo L, (c) Isotherma tipo H, (d) isotherma tipo S. **Adaptado de:** Limousin *et al.* (2007).

La isoterma tipo C (Figura 2a) es una curva en donde la relación entre la concentración del compuesto remanente en la solución y el adsorbido en el sólido es constante, independientemente de cual sea la concentración. Esta relación es usualmente conocida como coeficiente de distribución (K_d) o como coeficiente de partición (K_f) (LKg^{-1}). La isoterma tipo C usualmente es utilizada como una aproximación (para un rango limitado de concentración o muy bajas concentraciones) más que para una descripción exacta.

En la isoterma tipo L o isoterma de Langmuir la relación entre la concentración del compuesto remanente en la solución y el adsorbido en el sólido decrece a medida que se incrementa la concentración en el soluto, obteniéndose una curva cóncava (Figura 2b). Generalmente este tipo de curva se puede presentar con o sin plateau estricto. La curva con plateau estricto indica que el sólido presenta una limitada capacidad de adsorción, mientras que la curva sin plateau estricto la limitada capacidad de adsorción no es tan evidente.

La isoterma tipo H es el caso extremo de la isoterma tipo “L” y sugiere una fuerte interacción entre adsorbato y adsorbente. En general, en este tipo de curva se observa una pendiente muy elevada (Figura 2c).

La capacidad de adsorción está definida en base a las isotermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adherido a la resina por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en el equilibrio.

Se ha intentado en muchas ocasiones desarrollar ecuaciones o modelos matemáticos que se ajusten a las diferentes isotermas experimentales, las ecuaciones que se utilizan más frecuentemente son las propuestas por Langmuir y Freundlich (Limousin *et al.*, 2007).

2.5.1 Modelo de Langmuir

Es una de las ecuaciones más conocidas y mejor fundamentadas. Se admite generalmente para la quimisorción y para la adsorción física a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas. Su ecuación general es (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (2)$$

Donde q_e es la unidad de masa del adsorbato entre la masa del adsorbente en el equilibrio (mgg^{-1}), q_{\max} y b son constantes de Langmuir relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y energía de adsorción respectivamente. C_i y C_e son la concentración inicial y en equilibrio respectivamente (mgL^{-1}), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente usado (g).

La ecuación (1) en forma lineal se representa de la siguiente manera:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} b} \quad (3)$$

La ecuación (3) se emplea para analizar datos en equilibrio trazando C_e/q_e contra C_e , para obtener una línea recta si los datos se ajustan a una isoterma de Langmuir.

2.5 Resinas Quelantes

En estas resinas el grupo funcional tiene las propiedades de un reactivo específico, ya que forman quelatos selectivamente con algunos iones metálicos. Los átomos más frecuentes son azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo, que forman enlaces de coordinación con los metales. Sus ventajas sobre las demás son su selectividad que muestran hacia metales de transición y que el carácter de ácido débil del grupo funcional facilita la regeneración de la resina con un ácido mineral. Sin embargo son poco utilizadas en la

industria por ser más caras que los otros tipos de resinas y por tener una cinética de adsorción más lenta.

En el caso particular de la resina DOWEX M-4595 que se utilizó para la presente investigación, tiene como grupo funcional el bis-picolylamine (Figura 3) que es del tipo quelante con matriz polimérica de estireno –divinibenceno (DVB) macroporosa y tiene una capacidad de retención de agua de 40-60 %, un tamaño de partícula de 20-50 mallas (Figura 4).

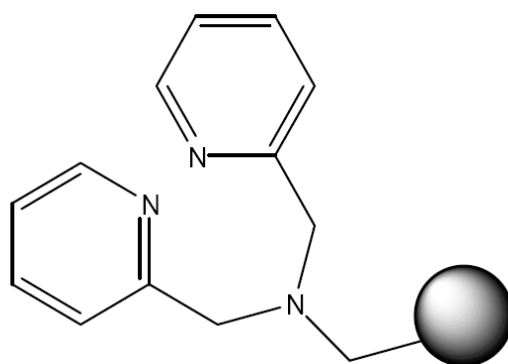


Figura 3. Grupo funcional bispicolylamine presente en la resina Dowex M-4195

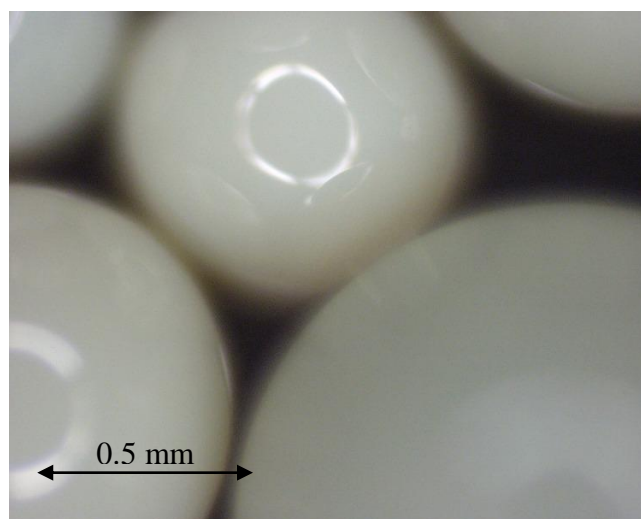


Figura 4. Micrografía de la resina Dowex M-4195.

2.6. Adsorción de Cadmio, Hierro, Manganeso y Zinc en Resinas.

El método de adsorción de metales pesados en resinas se utilizó para reducir el contenido de metales pesados en solución, ya sea para mejorar la eficiencia de un proceso y/o para el tratamiento de aguas residuales.

La resina quelante Dowex M-4195, se ha utilizado para remover metales de transición entre ellos Cu, Co, Cd, Fe, Ni, Mn y Zn pero ha demostrado una particular afinidad hacia el cobre (Grinstead 1984 a y b). En contraste la resina tiene poca afinidad para el manganeso. Esta resina tiene el grupo funcional bis-picolylamina en una matriz de poliestireno divinil-benceno, datos indicaron que el comportamiento para adsorción de Cu, Ni, Co y Fe, en soluciones de cloruro, fueron muy similares que los obtenidos en soluciones de sulfatos, (Grinstead, 1985 b). Además, incrementando la concentración de cloruro de 0.03 a 1.0 M se reportó que se incrementa la adsorción de Ni y/o Co. Por otra parte, Zhu *et al.* (1990), comparó cinco resinas quelantes comerciales XFS-4195, XFS 43084, IRC-718, DP-1 y Biorex -70, en proceso batch para la remoción de Cu, Co, Ni, Fe Mn y Pb, encontrando que la resina XFS-4195 tiene una fuerte afinidad por los iones metálicos bajo condiciones de ácido fuerte.

Diniz *et al.* (2000), propusieron un proceso para remover metales pesados selectivamente a partir de soluciones ácidas de cloruro de manganeso la cual estaba contaminada con Cu, Ni, Co, Pb y Fe, utilizando resinas de intercambio iónico Dowex M-4195, IRC-718, MSA-1 y AGI-X8, y XUS 43578 (versión anterior de M-4195), obteniendo como resultado que en la prueba batch la resina Dowex M-4195 removió el 25 % Cu, 83 % Ni, 86% Co, 85% Pb 93 % Fe y 100 % Mn; con la resina IRC-718 se obtiene una remoción de 90 % Cu, 90 % Ni, 86% Co, 92 % Pb 96% Fe y 100 % Mn. Con la resina MSA-1 se obtuvo una remoción de 100% Cu, 100 % Ni, 98% Co, 98% Pb, 100 % Fe y 98 % Mn. Las resinas restantes no mostraron una recuperación considerable por lo que no se utilizaron para la remoción en columna, en este proceso se encontró que todas las resinas obtuvieron una remoción del 100 % para cada uno de los metales pesados presentes en la solución. Así mismo Diniz *et al.* (2002) estudiaron el efecto del pH en la remoción de

Ni, Cu, Co, Pb, Mn y Fe, en soluciones de cloruro, encontrando que la resina M-4195 tiene una habilidad inusual para remover Cu a un pH muy bajo.

La resina XFS 4195 se ha utilizado para remoción de Ni presente en soluciones del procesos de hidrosulfurización (HDS) en los procesos de lixiviación de metales raros como el Mo, V, Co, Al y Ni. En este proceso la recuperación de Mo, V y Al se lleva a cabo utilizando técnicas de extracción por solventes, la adsorción de Ni se lleva a cabo mediante un proceso selectivo con la resina Dowex M 4195 y quitosano químicamente modificado a partir de soluciones ácidas en un sistema sulfato. El proceso estudiado por Seham *et al.*, 1999, se realizó en un columna de lecho empacado, los resultados indicaron que la curva de ruptura de la adsorción de Ni se llevó a cabo a los 40 volúmenes, utilizando la resina y el quitosano respectivamente. El despojamiento se llevó a cabo con ácido sulfúrico 0.5 M y se observó que la resina se despoja a los 10 ciclos y el quitosano se despoja hasta los 23 ciclos.

En otro estudio, Lake (2002), utilizó la resina Dowex M-4195 cargada con hierro para extraer arsénico de soluciones y de sedimentos de ríos y lagos, encontrando que el porcentaje de arsénico adsorbido fue de 66 %, utilizando tiempos de contacto de 15, 30, 60 y 90 días, observando que la cantidad de arsénico es directamente proporcional al tiempo de contacto con la resina.

En trabajos más recientes se ha demostrado que la resina Dowex M-4195 tiene aplicación en la adsorción de Cr (VI) presente en suelos contaminados. El trabajo presentado por Dar *et al.* (2004) indica que añadiendo la resina al suelo contaminado y en presencia de composta de cerdo y de ganado, se puede disminuir entre un 10 y 50 % de cromo presente en las plantas de trigo.

Un trabajo similar presentó Kadriye *et al.* 2008, donde establece un procedimiento para la determinación de Cr en muestras de agua natural mediante espectrometría de absorción atómica. El procedimiento está basado en una extracción de Cr(VI) en la resina quelante Dowex M 4195, seguido de una oxidación de Cr(III) a Cr(VI) usando H₂O₂ y

posteriormente determinar la cantidad total de cromo. El procedimiento se optimizó mediante la evaluación de parámetros como pH, tipo de eluente, velocidad de flujo y de alimentación y del eluente. Los resultados indicaron que se obtuvo un 95 % de recuperación de cromo tanto en muestras de agua como en suelos y hojas.

Mustafa Tuzen *et al.* (2008), utilizó el método de extracción en fase sólida (SPE) para la extracción de Au(III) utilizando la resina quelante Dowex M 4195 en un sistema de fosfato a pH de 2-3, analizando las condiciones óptimas como lo son el pH, efecto de las velocidades de flujo, tipos de eluentes, capacidad de adsorción y efectos de los diversos iones presentes en la solución. Se determinó que la resina puede ser utilizada por más de 100 ciclos de adsorción-desorción, los resultados obtenidos indicaron un 97 % de adsorción de Au y con respecto a los otros iones en solución se removió un 96.8 % de adsorción de Cd(II) agregado como Cd(NO₃) en una concentración inicial de 50 mgL⁻¹ de la capacidad de adsorción fue de 8.1 mg g⁻¹, 96 % de Zn(II) agregado como ZnSO₄ y 95.1 % de Fe(II) añadido como FeCl₃. Se obtiene un 99 % de despojamiento de la resina utilizando H₂SO₄ 2.0 M + NH₃ 4.0 M.

En estudios recientes se ha analizado el efecto de las condiciones de tratamiento en la remoción de iones en presencia de agentes acomplejantes de nueva generación tal como lo es la resina Dowex M 4195. Estudio realizado por Kolodynska, (2010) indica que se llevó a cabo la evaluación de parámetros como concentración inicial, pH, temperatura, y la presencia de iones que presenten interferencia en la adsorción de iones Cu(II), Zn (II), Ni(II), Cd(II) y Pb(II) en presencia de la resina quelante Dowex M 4195. Se utilizó dos sistemas de agentes acomplejantes GLDA (tetrasodium salt of N, N-bis(carboximethyl)-L-glutamic acid) y EDDS (ethylenediaminedisuccinic), el estudio se hizo en etapas de un solo componente con las siguientes condiciones, la concentración inicial se varió en un rango de 7.5×10^{-4} a 2.5×10^{-2} mol L⁻¹, el pH vario de 2.0 a 12.0 y la temperatura de 303 a 333 K. Los datos en equilibrio se graficaron aplicando los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushevich. Los datos obtenidos mediante la aplicación del modelo de Langmuir para la adsorción de Cu(II), Zn (II), Ni(II), Cd(II) en

sistema GLDA fue de 30.49, 20.55, 30.64 y 36.65 mg g⁻¹ y para el sistema EDDS fue de 95.24, 63.04, 79.32 y 89.29 mg g⁻¹.

Dave *et al.* (2011) ha llevado a cabo estudios comparativos para la remoción de níquel utilizando las resinas Dowex 50x4, Dowex50x20 y Dowex M4195 en sistemas de cloruro de níquel que simula soluciones residuales de galvanoplastia, se analizaron parámetros como pH, dosis de resinas y el análisis de capacidad de adsorción, obteniendo como resultado que el pH óptimo de adsorción se encuentra en el rango de 4-6; así mismo, se obtuvo como resultado que utilizando cantidades de resina en dosis de 25-700 mgL⁻¹ se puede obtener el 100 % de remoción de níquel cuando la variación de la concentración se encuentra de 5 a 30 mgL⁻¹. En cuanto a la capacidad de adsorción se determinó mediante las isotermas de Freundlich y Langmuir con valores de 1.63mgg⁻¹.

Recientemente Jie *et al.* (2013) ha seleccionado y aplicado a la resina quelante Dowex M 4195 para investigar las propiedades de la resina y la interacción de esta en la adsorción de Cu(II) en soluciones acuosas ácidas. Las condiciones de la adsorción fueron: concentración de 0.5 5.0 mmol L⁻¹ de Cu (II), las cuales se mantuvieron a tres diferentes temperaturas: 283, 303 y 323 K, manteniendo 1 gL⁻¹ de resina seca para todos los experimentos. Las concentraciones de Cu(II) se determinaron mediante espectroscopia de absorción atómica. Los datos en equilibrio se ajustaron al modelo de Langmuir, obteniéndose que la capacidad de adsorción es de 1.59 mmol g⁻¹ en una solución fuertemente ácida (pH=2).

2.7. Diseño de Experimentos Utilizando el Método de Superficie de Respuesta

El diseño de experimentos es una estrategia experimental y de modelación que permite encontrar las condiciones de operación óptimas de un proceso, lo cual es fundamental en la investigación científica ya que permite ampliar el conocimiento de un sistema con técnicas estadísticas y de ingenierías (Montgomery, 2002).

La metodología de superficie de respuestas (MSR) es la estrategia experimental y de análisis que permite encontrar las condiciones de operación óptimas de un proceso. Esto

es, se trata de encontrar los valores óptimos para las variables independientes que maximizan, minimizan o cumplen ciertas restricciones en la variable de respuesta (Figueroa. 2003).

La representación matemática de los modelos de MSR puede ser de diversas maneras:

Un modelo de primer orden (lineal) sin interacciones o productos cruzados:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + e \quad (4)$$

El modelo lineal de primer orden con interacciones:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^K \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + e \quad (5)$$

Y el modelo cuadrático o de segundo orden:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^K \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + e \quad (6)$$

Donde e representa el ruido o error observado en la respuesta y .

En la metodología de superficie de respuesta se supone que la variable respuesta y está en función de los niveles de los factores cuantitativos representados por las variables x_1, x_2, \dots, x_k (SAS Institute Inc., 2004).

Existen varias clases de diseños desarrollados para la aproximación a una superficie de segundo orden, que no requiere tantas combinaciones de tratamiento como los diseños factoriales 3^k , donde cada uno de ellos tiene ciertas características y propiedades.

Los diseños centrales compuestos son diseños de tratamientos factoriales 2^k con 2_k combinaciones adicionales llamadas puntos axiales y n_c puntos centrales. Las coordenadas de los puntos axiales de los ejes del factor codificado son $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$,

$(0, \pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, 0, \dots, \pm\alpha)$ y los puntos centrales son de la forma $(0, 0, 0, \dots, 0)$.
Dependiendo de la elección de α en los puntos axiales, el diseño de experimentos puede tener diferentes propiedades como caras centradas, ortogonalidad, rotabilidad y uniformidad (Figuroa 2003, SAS Institute Inc., 2004).

CAPITULO 3

METODOLOGIA

3.1. Material y Equipo

Se utilizó un medidor de pH, medidor de velocidad, reactor de vidrio con tapa de 500 ml de capacidad, agitador Stir Pak, 23-2300 RPM. modelo 50002-30, COLE PALMER, Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer, Modelo 3110.

3.2. Soluciones

3.2.1. Soluciones sintéticas

Se utilizaron reactivos grado analítico de sulfato de cadmio ($\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, J.T.Baker), sulfato ferroso (II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, J.T. Baker), sulfato manganeso monohidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fermont), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de Productos Químicos de Monterrey) y sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Productos Químicos de Monterrey). Las soluciones fueron preparadas con agua deionizada. El pH de la solución fue ajustado con ácido sulfúrico.

3.2.2. Soluciones reales

Se realizó un muestreo de las infiltraciones cercanas a la presa de jales de la compañía que procesa minerales de cobre de la Ciudad de Cananea, Sonora, obteniendo dos muestras J1 y M1, las cuales se analizaron por espectrofotometría de adsorción atómica, obteniéndose las concentraciones de metales (Tabla 1).

Tabla 1. Análisis de las soluciones reales

Muestra	pH	Cu*	Cd*	Fe*	Mn*	Zn*
J1	2.03	19.2	20	60	40	15.2
M1	2.5	12.5	15.2	132.5	114.3	47.6

*La concentración se expresa en mgL^{-1}

Los parámetros que se evaluaron en la adsorción de cadmio, hierro, manganeso y zinc a partir de en soluciones reales fueron la relación sólido/líquido (2, 4, 6 y 8 gL^{-1}) y tiempo (4, 12 y 24 h) tanto para la muestra J1 como para la muestra M1, basados en los

resultados previos obtenidos en las pruebas con soluciones sintéticas y manteniendo constantes su pH natural y una velocidad de agitación de 200 rpm.

3.3 Resina

Se utilizó una resina comercial denominada Dowex-M4195 que es del tipo quelante con matriz estireno-DVB macroporosa con grupo funcional bis-picolylamina. La resina es opaca de color café oscuro a verde oscuro, con un porcentaje de 40-60% de retención de agua y con un tamaño de partícula de 20-50 mallas, demarca Supelco.

3.4. Desarrollo del Experimento de Adsorción

3.4.1. En soluciones sintéticas

3.4.1.1. Pruebas por lotes

En las pruebas por lotes se utilizó 250 mL de solución sintética a la cual se añadió una determinada cantidad de resina, ésta se mantuvo en agitación por un tiempo establecido, a un pH y concentración conocidos. Se utilizó una concentración de 100 ppm de cadmio, hierro, manganeso y zinc respectivamente, el rango de estudio del pH es de 1.5 a 5.0, los experimentos se realizaron en un rango de velocidad de 50 a 400 rpm en un reactor de vidrio de 500 mL de capacidad, utilizando un agitador mecánico de 2300 rpm modelo 50002-30 COLE PALMER, con propela tipo paleta. Las muestras fueron analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

3.4.1.2. Diseño de experimentos.

Se llevó a cabo un diseño de experimentos para el proceso de adsorción de cadmio, hierro, manganeso y zinc, utilizando el paquete estadístico JMP IN 5.1, siguiendo la metodología de superficie de respuesta de segundo orden que corresponde a la ecuación (7) con un diseño central compuesto.

Las principales componentes que se consideraron para ejecutar este programa son:

1. Metodología de superficie de respuesta

- Variable de respuesta; porcentaje de hierro y manganeso adsorbido ($y = \% [Cd]_{ads}, \% [Fe]_{ads}, \% [Mn]_{ads},$ y $\% [Zn]_{ads}$).

- Maximizar variable de respuesta

❖ Factores cuantitativos

X_1 : pH = 1.6 y 4.0

X_2 : Relación sólido/líquido 4 y 8 gL⁻¹

X_3 : Tiempo de contacto 4 y 24 hrs

X_4 : Velocidad de agitación 50 y 500 rpm

2. Diseño central compuesto 2⁴

❖ Puntos axiales

- Caras centradas: α 0 1.00

❖ Opciones de salida del programa JMP IN 5.1

- Puntos centrales: 1

- Número de réplicas: 1

- Orden de datos: aleatorio

3. Resultados del programa estadístico JMP IN 5.1

❖ Experimentos (apéndice A.1)

En la Figura 5, se muestra una representación geométrica para un diseño central compuesto, para dos tratamientos factoriales y la respuesta. Para cada uno de los niveles del diseño de experimentos, se representa de la misma forma tanto en las soluciones sintéticas de hierro como las de manganeso.

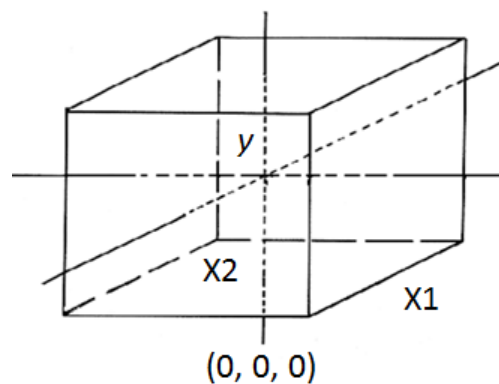


Figura 5. Representación del diseño para dos tratamientos factoriales y la respuesta

3.4.1.3 Determinación de la Velocidad de Agitación

Las pruebas se hicieron en un agitador mecánico, los valores que se tomaron para este estudio fueron: 50, 100, 200 400 y 500 revoluciones por minuto (rpm).

3.4.1.4. Determinación del Tiempo de Equilibrio.

Las pruebas por lotes para determinar el tiempo en que se alcanza el equilibrio consisten en poner en contacto una determinada cantidad de resina con 250 mL de una solución de cadmio. Los valores iniciales de concentración y pH de la solución son conocidos y solamente varía el tiempo durante el cual la resina y la solución se mantienen en contacto. Los muestra se someten a agitación mecánica durante todo el tiempo en que dure el experimento. Una vez concluido el lapso durante el que cada una de las soluciones debe permanecer en contacto con la resina; se procede a decantar la solución de prueba y se almacena para su posterior análisis. Las soluciones finales son analizadas mediante Espectrometría de Adsorción Atómica para determinar su concentración del ion metálico en solución. El procedimiento se repite para el hierro, manganeso y zinc.

3.4.1.5 Determinación del Efecto de la Relación Sólido/Líquido

Se realizaron corridas con distintas cantidades de resina (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 g) en 250 mL de solución, manteniendo el resto de los parámetros constantes, tanto para el cadmio como para el hierro, manganeso y zinc.

3.4.1.6 Determinación del Efecto del pH

Para determinar el pH de máxima adsorción se realizó el experimento a una concentración de 100 mgL^{-1} para cadmio, hierro, manganeso y zinc de manera individual. Cada una se colocó en el agitador y se le añadió una cantidad determinada de resina y se agitó por un tiempo de 24 horas. Las pruebas se hicieron en un rango de valores de pH de 1.5 a 5.0 utilizando ácido sulfúrico diluido para el ajuste de pH. En las muestras J1 y M1 se utilizó el pH natural de la solución que fue de 2.03 y 2.5 respectivamente.

3.4.2. En Soluciones Reales

3.4.2.1. Determinación del Efecto en la Relación Sólido/Líquido

Se realizaron corridas con distintas cantidades de resina (0.5, 1.0, 1.5, 2.0 g) en 250 mL de solución J1 y M1, respectivamente, manteniendo el resto de los parámetros constantes, tanto para el cadmio como para el hierro, manganeso y zinc, de tal manera que se obtengan resultados de adsorción en equilibrio para el cálculo de las isothermas de adsorción.

3.5. Pruebas por Lotes para la Determinación de las Isothermas de Adsorción

Se utilizó 250 mL de solución que se pone en contacto con la resina Dowex M-4195 con un contenido en peso de 2, 4, 6 y 8 gL⁻¹ respectivamente, por un tiempo de 24 horas. El pH de la solución sintética se ajustó con H₂SO₄ diluido. Mediante un balance de masa se determinaron las concentraciones de cadmio, hierro, manganeso y zinc en el adsorbente. Estas determinaciones son utilizadas para la obtención de la isoterma del sistema bajo las condiciones específicas del experimento.

3.5.1. Isothermas de adsorción

La capacidad de adsorción se determinó utilizando los datos de equilibrio generados por los experimentos de adsorción del cadmio, hierro, manganeso y zinc manteniendo una concentración constante en solución y los originados por las pruebas variando la cantidad de resina de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 g, en un volumen de 250 mL de solución, con un tiempo de contacto de 24 horas y una temperatura de 25 °C. Los datos se analizaron de manera gráfica, mediante las isothermas de adsorción, de tal manera que indique al tipo de isoterma se ajusta y mediante estas determinar la máxima capacidad de adsorción de la resina.

La capacidad de adsorción se determinó mediante la isoterma Langmuir.

$$q_e = q_{max} \left[\frac{KC_e}{1+KC_e} \right] \quad (7)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K} \quad (8)$$

Donde:

$q_e = (C_i - C_e) / \text{cantidad de resina}$

$q_{\max} = \text{Carga máxima adsorbida}$

$K = \text{Coeficiente relacionado con la afinidad entre el adsorbente y el sorbato.}$

$C_i = \text{Concentración inicial}$

$C_e = \text{Concentración en equilibrio}$

Para este análisis se utilizaron los datos de equilibrio generados por los experimentos de adsorción de cadmio, hierro, manganeso y zinc variando la cantidad de resina utilizando soluciones sintéticas y soluciones reales (muestras J1 y M1).

3.6. Selectividad de la Resina.

Para determinar la selectividad de la resina con respecto a los iones metálicos presentes en la solución, se preparó solución sintética de sulfato de cobre, sulfato de cadmio, sulfato de zinc, sulfato férrico, sulfato ferroso y sulfato manganoso. De manera individual se colocó 250 mL de solución en un reactor con una concentración de resina de 8 gL^{-1} , se llevó a cabo el proceso de adsorción en un tiempo de 24 horas, 200 rpm y una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Para cada una de estas soluciones se varió el rango de pH de 1 a 5 en el proceso de adsorción, obteniéndose los datos de porcentaje de adsorción con respecto al pH.

3.7. Envenenamiento de la Resina.

Se utilizaron soluciones de sulfato de cadmio, sulfato hierro, sulfato de manganeso y sulfato de zinc grado reactivo. El ajuste de pH se hizo con ácido sulfúrico. El estudio en discontinuo se llevó a cabo en un reactor de vidrio con agitador (Stir Park, 23- 2300 RPM. Modelo 50002-30, COLE PALMER).

En las pruebas por lotes se utilizó 250 ml de solución sintética de 100 mgL^{-1} a la cual se añadió dos gramos de resina quelante Dowex M-4195, esta se mantuvo en agitación por un tiempo de 24 horas, por siete ciclos, a valores de pH predeterminados. Las muestras se analizaron por

Espectrofotometría de Absorción Atómica. Los experimentos se realizaron a 200 rpm y 25 °C, estas condiciones son tanto para las pruebas de cadmio, hierro, manganeso y zinc.

3.8. Despojamiento de la Resina

Una vez cargada la resina se procede al despojamiento, el cual se llevó a cabo con 250 mL de H₂SO₄ al 2 %. Para monitorear este proceso se tomaron muestras cada 24 horas a diferentes intervalos de tiempo hasta las 168 horas de contacto, para su posterior análisis de cadmio, hierro, manganeso y zinc por Espectrofotometría de Absorción Atómica. Se hizo el mismo procedimiento tanto para los productos de la solución sintética como para las soluciones reales.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Diseño de Experimentos para la Adsorción de Cadmio, Hierro, Manganeseo Zinc

En la Figura 6 se muestra el análisis de predicción del comportamiento de adsorción del cadmio cuando se hace la variación de parámetros de pH, relación sólido/líquido, tiempo de contacto y velocidad de agitación. Se observa que dentro de los parámetros que influyen en el comportamiento de adsorción de cadmio en la resina es el pH, el tiempo de contacto y la velocidad de agitación. Se puede apreciar que a mayor valor de pH se obtendrá mayor porcentaje de adsorción en la resina con un aproximado del 72 %; el tiempo de contacto, a mayor tiempo de contacto mayor recuperación y con respecto a la velocidad de agitación ideal se observa que ésta se encuentra en un rango de 100 a 200 rpm.

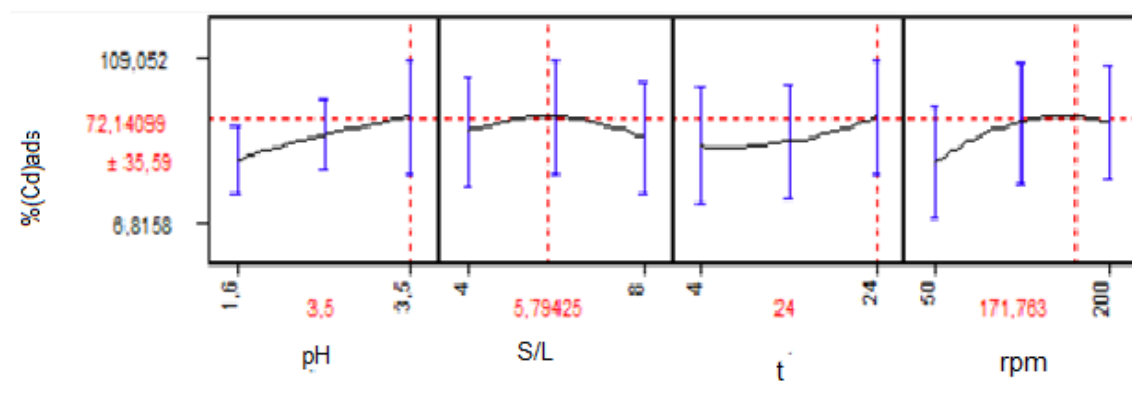


Figura 6. Análisis de predicción para los parámetros de adsorción de cadmio^(II).

En la Figura 7, se muestra el análisis de predicción para la adsorción de Fe^(III) donde se aprecia la tendencia de los parámetros de adsorción: pH, relación sólido/líquido, tiempo y velocidad de agitación con relación a la variable de respuesta (% [Fe^(III)]_{ads}). Se aprecia que los parámetros de mayor importancia son el tiempo, observándose que para las condiciones de trabajo mostradas se puede recuperar un 60 % de Fe^(III) así mismo la

relación sólido/líquido es una variable significativa que indica que a mayor concentración de resina mayor será el porcentaje de adsorción, obteniéndose un 66% como máximo adsorbido a concentración inicial de 100 mgL^{-1} a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

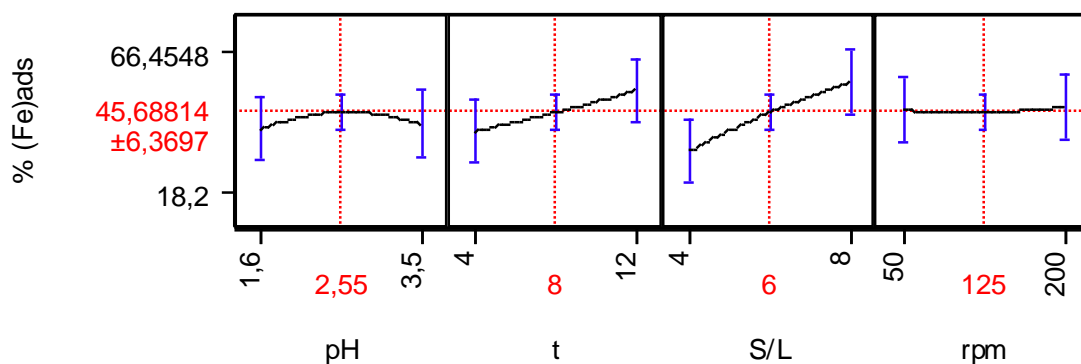


Figura 7. Análisis de predicción para los parámetros de adsorción de hierro^(III).

De igual manera se hizo el análisis de predicción de la variable de respuesta para el $(\% [\text{Fe}^{(II)}]_{\text{ads}})$. La Figura 8, muestra que los parámetros que afectan al proceso son el pH observándose que a un valor de pH de 3.5 se puede recuperar 24% del $\text{Fe}^{(II)}$ presente en la solución, así mismo el incremento de las variables tiempo y relación sólido/líquido dan como resultado un 25 % de adsorción partiendo de una solución con una concentración inicial de 100 mgL^{-1} a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

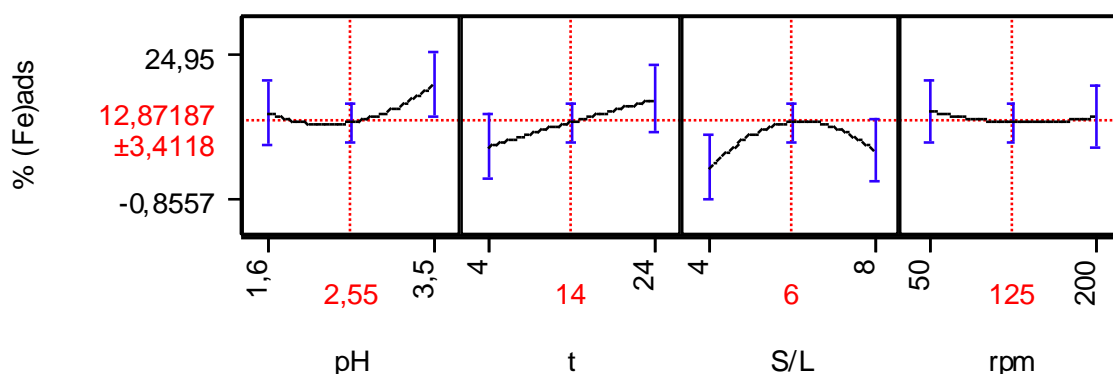


Figura 8. Análisis de predicción para los parámetros de adsorción de hierro^(II)

Se realizó un análisis de predicción de la variable de respuesta para el manganeso ($\% [\text{Mn}]_{\text{ads}}$). Los resultados se muestran en la Figura 9, donde se observa que los parámetros

que tienen mayor efecto son el pH en un rango de valores de 1.6 - 4.4, observándose que a $\text{pH} > 3$ no existe una variabilidad con respecto al % de adsorción, la variación del tiempo y la relación sólido /líquido indica que la predicción de adsorción del manganeso es del 7% de 100 mgL^{-1} que se tiene como concentración inicial.

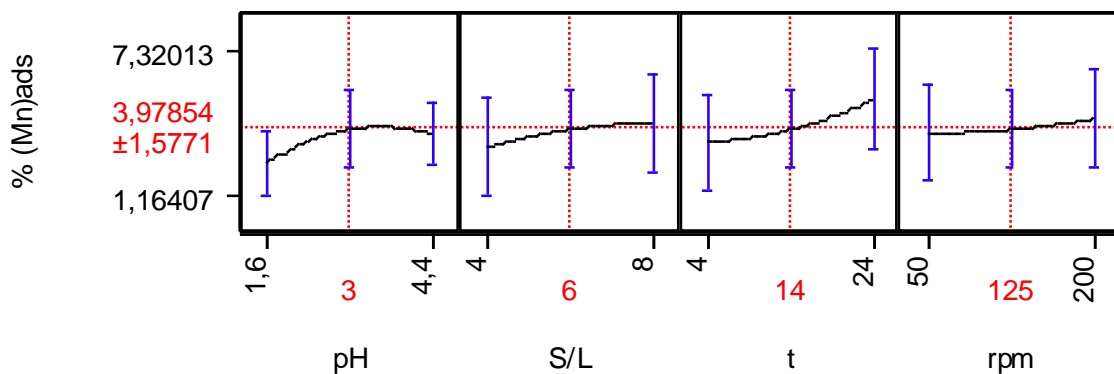


Figura 9. Análisis de predicción para los parámetros de adsorción de manganeso

La Figura 10 indica el comportamiento de la adsorción de zinc en la resina cuando se realiza la evaluación de parámetros como el pH en un rango de 1.5 a 3.5, observándose que se obtiene un 64 % de adsorción de zinc a un pH de 1.5, con respecto a los parámetros de relación sólido/líquido, tiempo y velocidad de agitación se aprecia que la variación de estos no será de relevancia para obtener el máximo de adsorción.

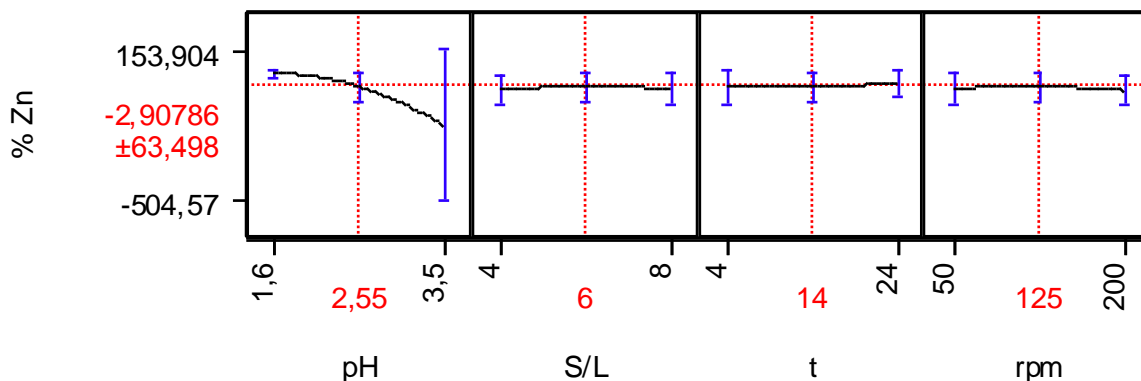


Figura 10. Análisis de predicción para los parámetros de adsorción zinc.

4.2. Comportamiento de los Parámetros de Adsorción

4.2.1. Efecto de la velocidad de agitación

La Figura 11 nos indica el comportamiento de la adsorción del cadmio en la resina en una solución con un valor de pH de 3.2 y 8 gL^{-1} de resina a una temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y un tiempo de contacto de 24 horas, observándose que a la velocidad de 200 rpm se obtiene un 65 % de recuperación de cadmio, a 100 rpm se obtiene 61% de adsorción, a 50 rpm de recupero 48% y a 400 rpm solo se recupera el 25 % de cadmio en solución, lo cual indica que para velocidades arriba de 200 rpm existe una variación de la concentración de cadmio en la resina debido al rompimiento de ésta, se pierde la estructura de la resina y con ello la disponibilidad de los sitios activos. Después de 10 horas de contacto el cadmio pasa de nuevo a solución.

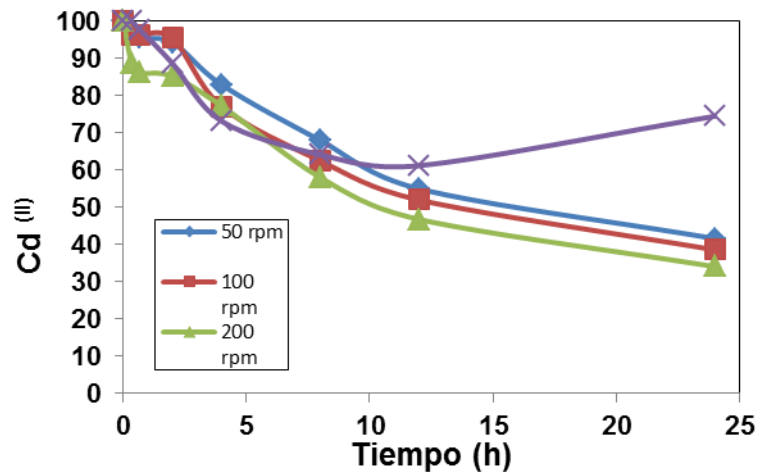


Figura 11. Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de cadmio.
 $[\text{Cd}^{(\text{II})}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 3.2$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y resina = 8.0 gL^{-1} .

La Figura 12 se muestra los resultados obtenidos para la adsorción de hierro ($\text{Fe}^{(\text{III})}$) en la resina. Se puede apreciar que no existen cambios significativos en el rango de velocidades de 100 a 200 rpm, obteniéndose un máximo de 65 %. Cuando la velocidad se

mantiene en un rango de 300 a 400 rpm la adsorción disminuye drásticamente a un 10% de adsorción, debido al rompimiento de la resina.

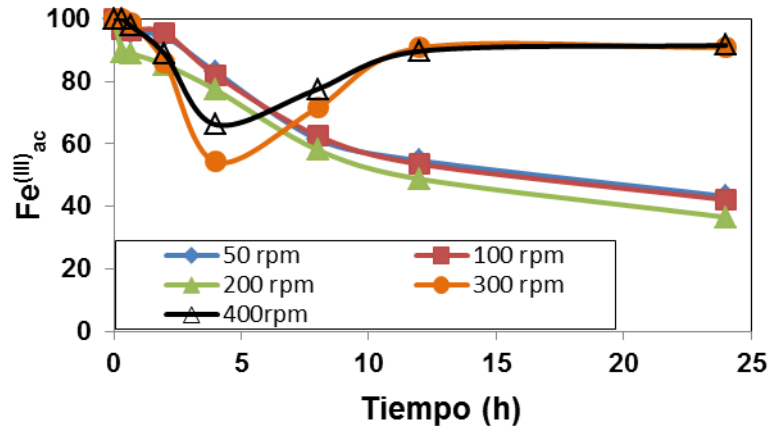


Figura 12. Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de hierro.
 $[\text{Fe}^{(\text{III})}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 1.8$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y resina = 8.0 gL^{-1} .

El efecto de la velocidad de adsorción del hierro ($\text{Fe}^{(\text{II})}$) se muestra en la Figura 13. Se observa que en un rango de 50 a 500 rpm la máxima adsorción se obtiene a 200 rpm logrando un 23 % de recuperación del $\text{Fe}^{(\text{II})}$. También se puede apreciar que al incrementar la velocidad en el rango de 400 a 500 rpm, existe una disminución en la adsorción después de 5 horas contacto.

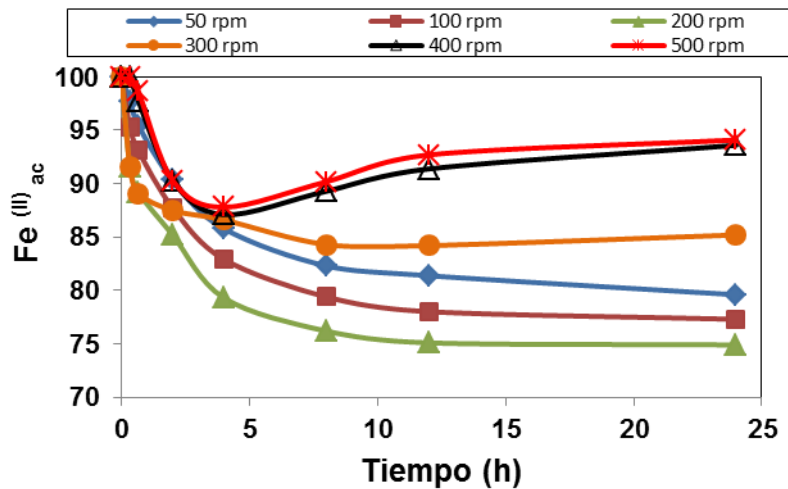


Figura 13. Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de hierro
 $[\text{Fe}^{(\text{II})}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 3.3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y resina = 8.0 gL^{-1} .

El efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de manganeso se observa en la Figura 14. Se aprecia que a velocidades en un rango de 50 a 200 revoluciones por minuto no existe un cambio significativo con respecto a la adsorción de manganeso que es de 6% para 100 y 200 rpm, 5% para 50 rpm y cuando la velocidad está en el rango de 300 a 500 rpm se observa que la adsorción es de aproximadamente del 1%, apreciándose también cambios físicos en la resina tal como se observa en la micrografía de la Figura 16.

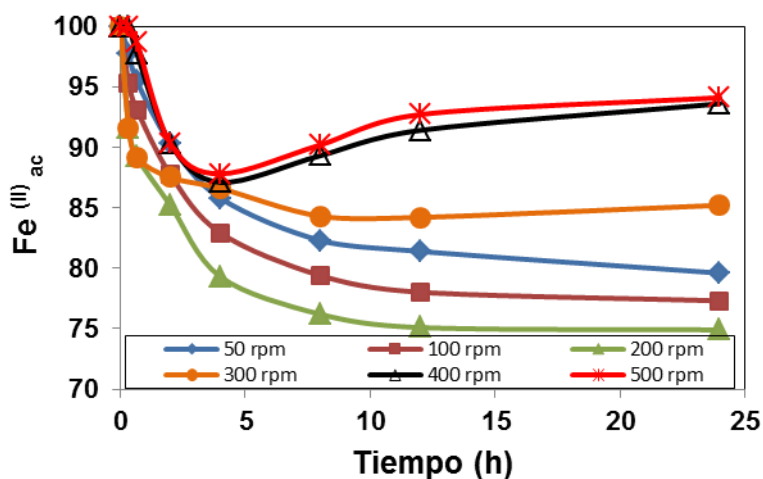


Figura 14. Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de manganeso. $[Mn^{(II)}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 4.8$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y resina = 8.0 gL^{-1} .

En la Figura 15 se observa el comportamiento de la adsorción del zinc en la resina cuando se varía la velocidad de agitación. Se puede apreciar que ocurre el mismo fenómeno de degradación de la resina con respecto al tiempo ya que el porcentaje de adsorción disminuye con respecto al tiempo en un rango de 53 a 64 % en velocidades de 50 a 200 revoluciones por minuto; sin embargo, a 400 revoluciones por minuto solo se adsorbe el 20% de zinc en solución, apreciándose también cambios físicos en la resina similares a los observados en los experimentos anteriores.

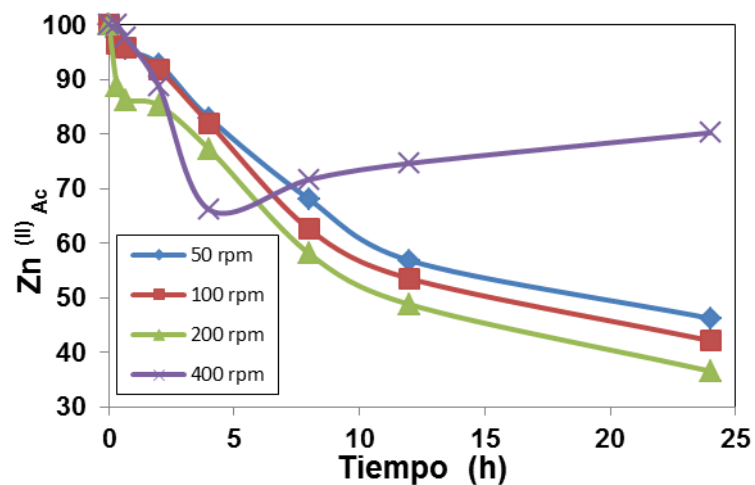


Figura 15. Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de zinc. $[Zn^{(II)}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 4.8$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y resina = 8.0 gL^{-1} .

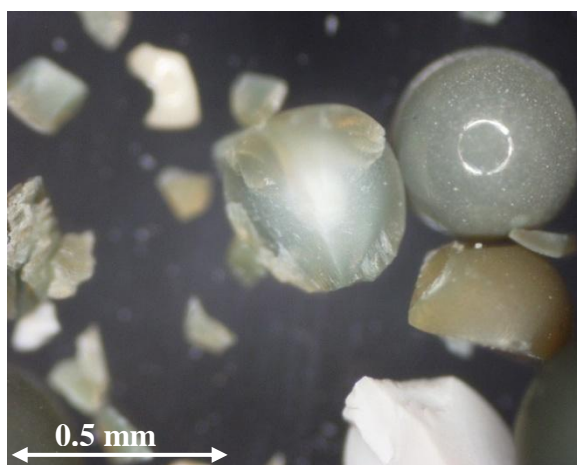


Figura 16. Micrografía de la adsorción de manganeso.

4.2.2. Efecto del tiempo de contacto y relación sólido/líquido

Al incrementar la cantidad de resina se incrementa la disposición de sitios disponibles y como consecuencia ocurre un incremento en la adsorción, tal como se aprecia en la Figura 17 en donde la adsorción de cadmio es más rápida en las primeras 12 horas de contacto lográndose 15 % de adsorción de cadmio a una concentración de resina de 4 gramos por litro, 35% cuando se tiene 6 gL^{-1} y 60 % de adsorción de cadmio presente en la solución con una concentración de resina de 8 gL^{-1} .

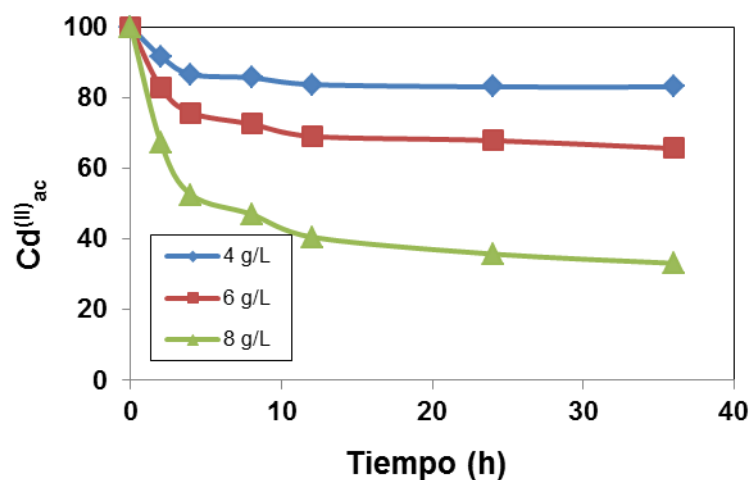


Figura 17. Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de cadmio.
 $[Cd^{(II)}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 3.2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{rpm} = 200$, tiempo = 36 h.

En la Figura 18 se observa que en las primeras 12 horas de contacto se adsorbe aproximadamente un 50 % del $Fe^{(III)}$ en solución, a una concentración de adsorbente de 8 gL^{-1} recuperándose aproximadamente el 65 % del hierro en solución al termino de 24 horas de contacto. Esto es debido a que el incremento de la concentración del adsorbente conlleva un incremento de la cantidad de sitios activos y por consecuencia se logra un mayor porcentaje de adsorción, este mismo comportamiento que se observa para 4 y 6 gL^{-1} .

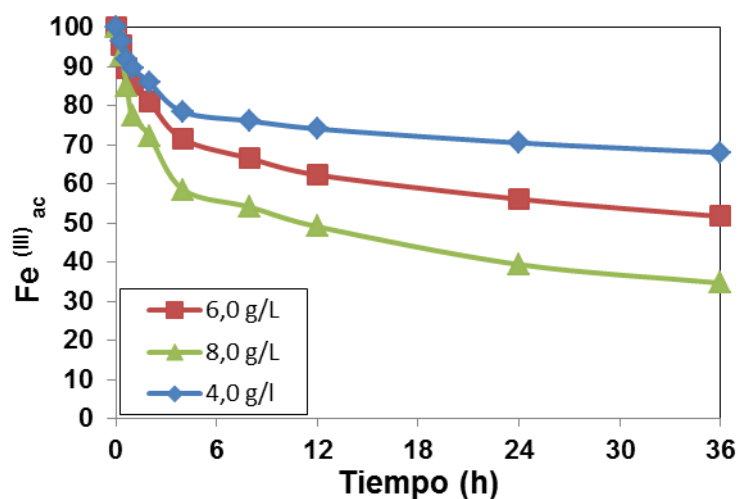


Figura 18. Efecto de la cantidad de resina en la adsorción de hierro.
 $[Fe^{(III)}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 1.6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 200 rpm.

En la Figura 19 se observa que se obtiene un 20 % adsorción en las primeras 12 horas de contacto, se puede considerar que a partir de ese tiempo la resina muestra una saturación de sus sitios activos ya que no muestra cambios significativos en la adsorción a tiempos de contacto mayores de 12 horas el cual es un comportamiento muy similar a la adsorción de $\text{Fe}^{(III)}$.

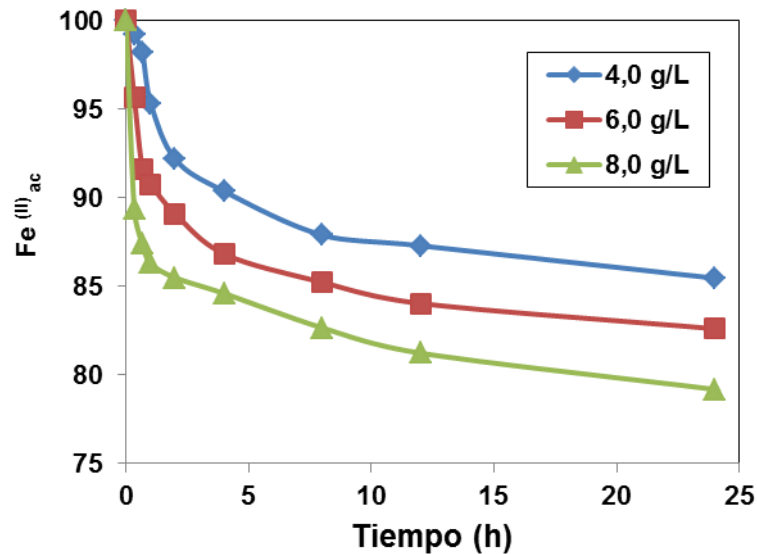


Figura 19. Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de hierro.
 $[\text{Fe}^{(II)}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 3.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 200 rpm.

La Figura 20 indica el comportamiento de la adsorción del manganeso donde se observa que a concentraciones de 4 gL^{-1} de resina se puede recuperar aproximadamente el 2% de manganeso presente en la solución, se aprecia también que a una concentración de 6 gL^{-1} , se remueve el 4 % de manganeso de la solución, la mayor cantidad de manganeso adsorbida ocurre cuando la solución está en contacto con 8 gL^{-1} de resina logrando un 7 % de recuperación, así se aprecia que mismo se observa también que después de 24 horas de contacto la adsorción de manganeso adsorbida a alcanzado el equilibrio .

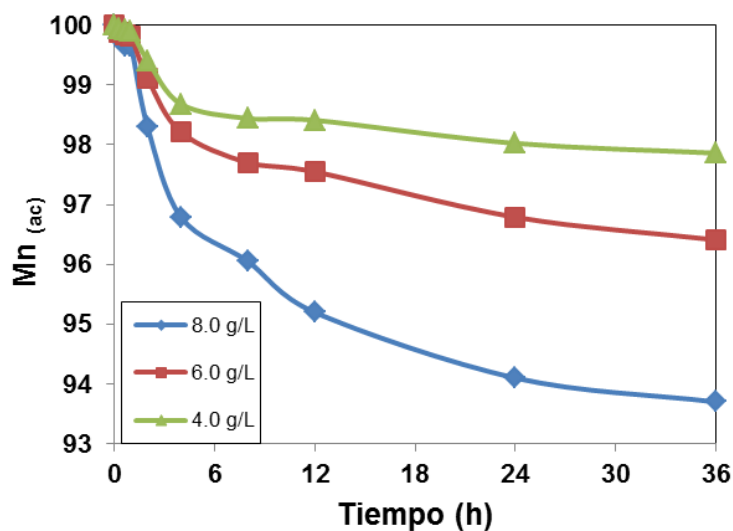


Figura 20. Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de manganeso.
 $[Mn]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 4.8$, $T = 25^\circ \text{C}$ y 200 rpm.

De igual manera, en la Figura 21 se observa el comportamiento de la adsorción del zinc, la cual muestra que se tiene una rápida adsorción en las primeras 12 horas, apreciándose cuando se tiene una concentración de 4 gL^{-1} se puede remover un 18 % del zinc y a una concentración de 6 gL^{-1} se adsorbe el 25% de zinc presente en la solución, y a concentraciones de 8 gL^{-1} se puede remover hasta un 65 % de zinc presente en la solución. Puede apreciarse que a concentraciones de resina de 4 y 6 gL^{-1} y tiempos de contacto mayores de 24 horas no existe mucha variación en los valores de adsorción.

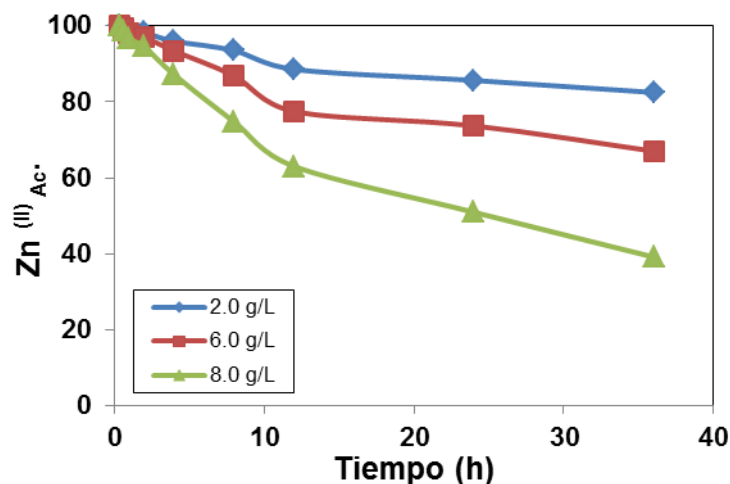


Figura 21. Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de zinc.
 $[Zn] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 2.87$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 rpm , $t = 36 \text{ hrs}$.

4.2.3. Efecto del pH

En la Figura 22 se observa que a valores de pH en un rango de 2.2 a 3.2 existe una cinética rápida para la adsorción de cadmio ya que en las primeras 4 horas es donde se adsorbe aproximadamente el 50 % de cadmio presente en la solución, lográndose una recuperación final del 65 % en un tiempo de contacto de 24 horas; sin embargo, para soluciones con valor de pH 1.4 el máximo porcentaje recuperado es del 20 % en 24 horas.

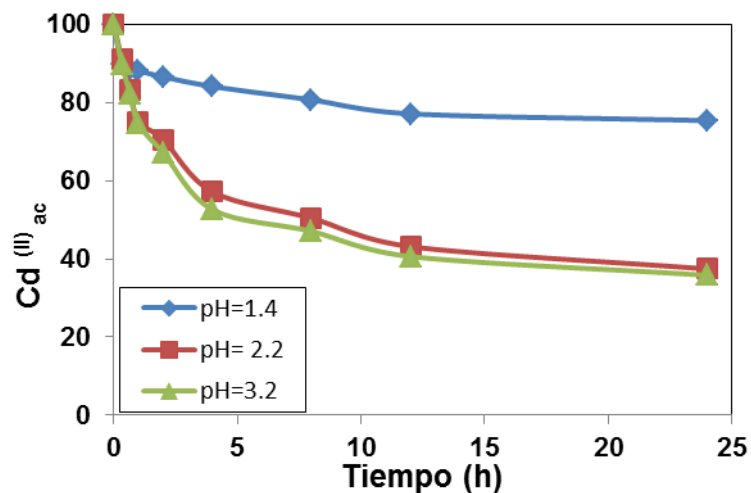


Figura 22. Efecto del pH en la adsorción de cadmio. $[Cd] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm ,
 Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, resina = 8.0 gL^{-1} , tiempo de contacto = 24 h .

En la Figura 23 se muestra el efecto de la adsorción de $\text{Fe}^{(\text{III})}$, donde se puede apreciar una rápida velocidad de adsorción en las primeras 6 horas de contacto, además de que el pH no causa efectos significativos en la adsorción de hierro ya que la diferencia en los porcentajes de adsorción son mínimos en el rango de los valores estudiados, observándose un porcentaje de adsorción del 70 % aproximadamente para los valores de pH estudiados.

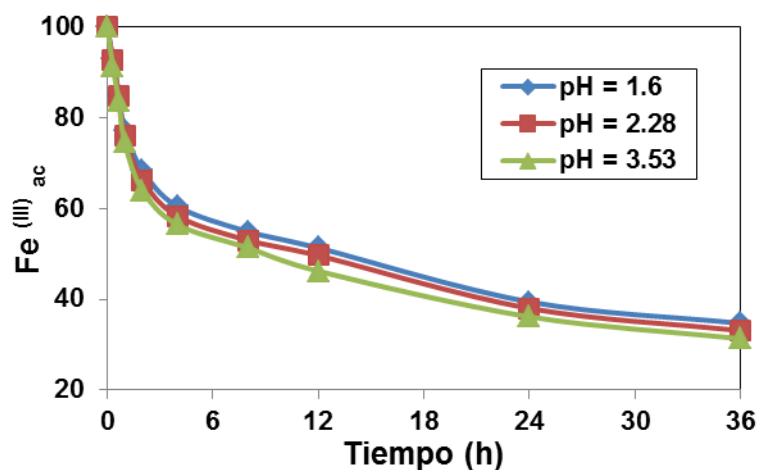


Figura 23. Efecto del pH en la adsorción de hierro. $[\text{Fe}^{(\text{III})}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $T = 25^\circ \text{C}$ y resina = 8.0 gL^{-1} , tiempo = 24 h

En la Figura 24 se observa que en las primeras 4 horas de contacto el pH no afecta la adsorción de $\text{Fe}^{(\text{II})}$, también se aprecia que a bajos valores de pH la cantidad adsorbida con respecto al tiempo es de 15 %, si el pH es de 1.6 en comparación de 25 % que se observa a un pH con valor de 3.5.

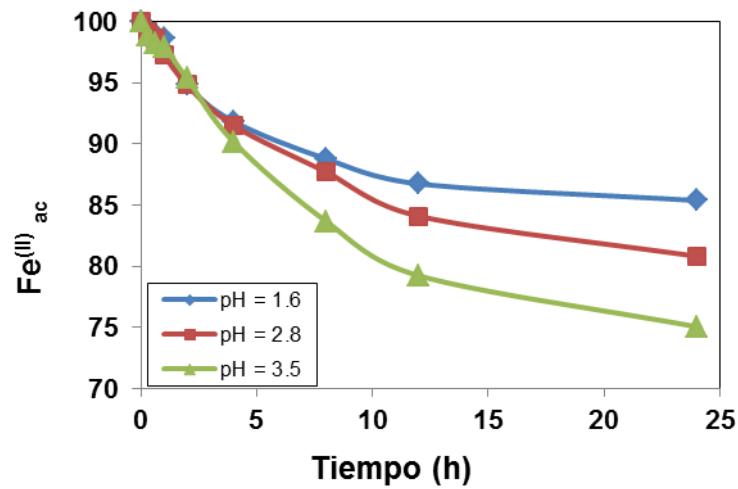


Figura 24. Efecto del pH en la adsorción de hierro. $[\text{Fe}^{(\text{II})}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $T = 25^\circ \text{C}$ y resina = 8.0 grL^{-1} , tiempo = 24 h.

El comportamiento de la adsorción de manganeso en la resina se observa en la Figura 25, en ella se aprecia que a valores altos de pH se obtiene mejor adsorción de manganeso que es de aproximadamente 6 % cuando el pH es 4.4, se observa también que cuando el valor de pH es 1.62 solo se adsorbe un 3 % al término de 24 horas de contacto.

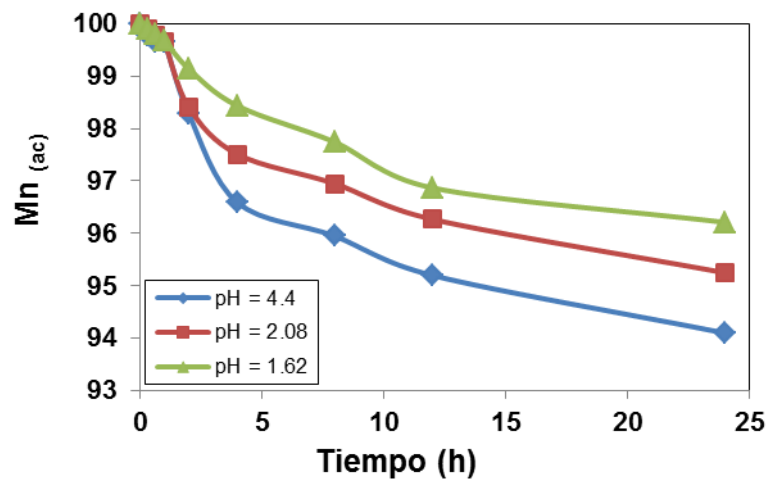


Figura 25. Efecto del pH en la adsorción de manganeso. $[\text{Mn}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{C}$, 200 rpm y resina = 8.0 gL^{-1} .

En la Figura 26 se muestra que en las primeras ocho horas de contacto y a valores de pH en un rango de 1.5 a 2.0, no existe un cambio relevante con respecto a la adsorción de zinc, y que después de las 8 horas de contacto se puede apreciar una diferencia con respecto al comportamiento de la adsorción. Se observa que se puede recuperar hasta un 60 % de zinc en 24 horas de contacto y pH= a 1.5. A valores de pH arriba de 2.8 definitivamente la adsorción no es favorable

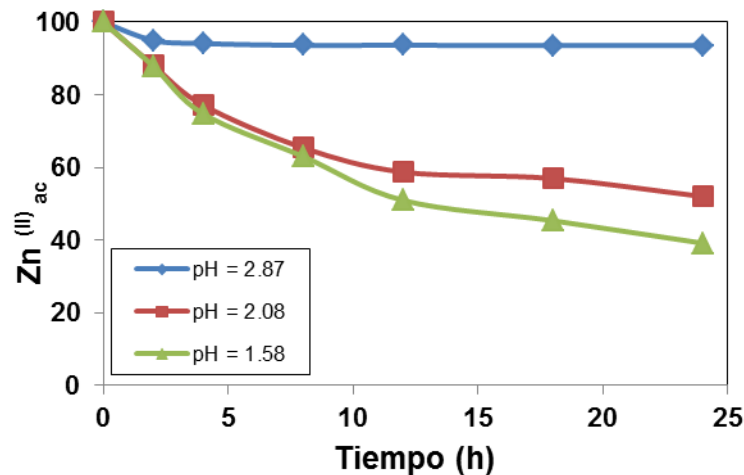


Figura 26. Efecto de pH en la adsorción de zinc.
 $[Zn]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, resina = 8.0 gL^{-1} ,
 tiempo = 24 h.

Grinstead (1984) realizó un estudio para determinar el efecto del pH en la adsorción de cadmio, hierro, manganeso y zinc entre otros metales pesados, en la resina Dowex M-4195, utilizando un sistema sulfato y reportó que la mayor adsorción de cadmio ocurre a valores de pH entre 2.2 y 3.2. La mejor adsorción del hierro ocurre en un rango de valores de pH que va de 1.5 a 3.8 aproximadamente. Además mostró que entre más alto es el valor de pH la adsorción de manganeso es más favorable al igual que ocurre en este sistema. Con respecto al zinc Grinstead (1984) reportó que a valores de pH cercanos a 2 es donde se puede llevar con éxito la remoción de zinc, lo que también es muy favorable a nuestro sistema.

4.3. Análisis de Soluciones Reales

4.3.1. Evaluación de la muestra J1

En la Figura 27 se indica la adsorción del cadmio variando la cantidad de resina en 4, 6 y 8 g/L. Se puede apreciar que la cinética de adsorción es muy rápida y que a las 4 horas se ha recuperado del 95 a 99 % del cadmio presente en solución

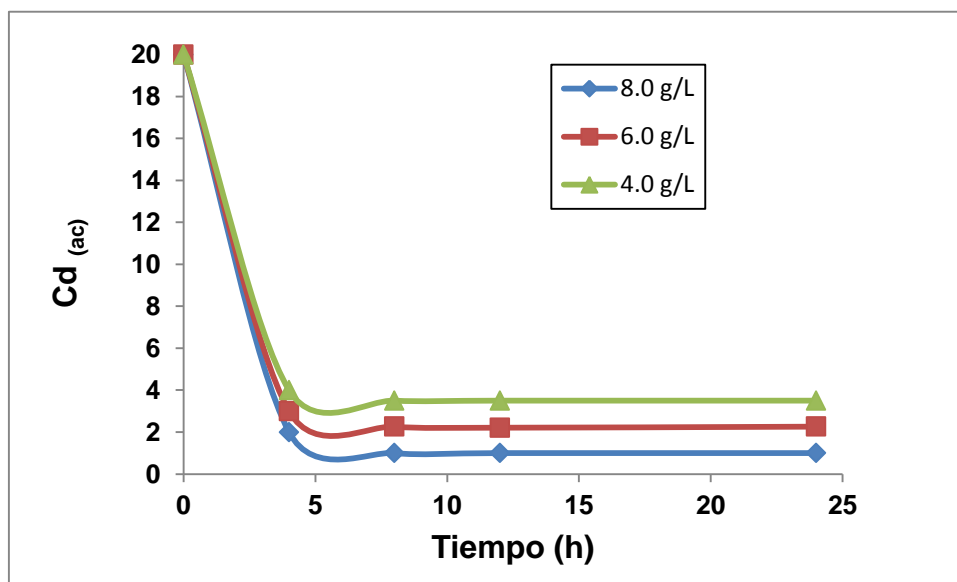


Figura 27. Efecto de la adsorción de cadmio de la muestra J1.

$[Cd]_i = 20 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, pH = 2.03, T = 25 °C, tiempo = 24 h.

En la Figura 28 se observa el efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de hierro, se puede apreciar que la adsorción ocurre rápidamente en las primeras 5 horas hasta un 70 % de adsorción de hierro presente en la solución; se observa además, la recuperación se incrementa cuando la concentración de resina aumenta a 8 g/L. Al igual que en la evaluación de las soluciones sintéticas a medida que se incrementa la cantidad de resina aumenta el área de contacto, y como consecuencia existe una mayor disponibilidad de sitios activos para la adsorción.

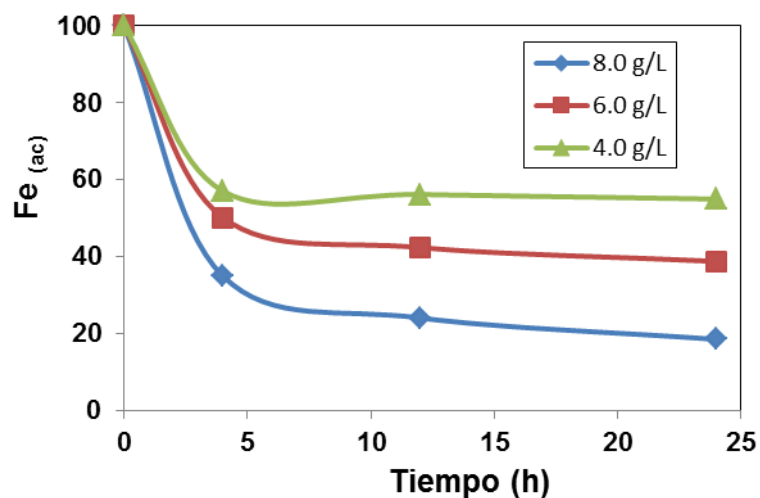


Figura 28. Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de hierro de la solución J1.

$[Fe]_i = 60 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2.03$, tiempo = 24 h.

En la Figura 29 se observa el efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de manganeso, donde se aprecia que no hay un efecto significativo al incrementar la cantidad de resina lográndose obtener un 25 % con 8 gL^{-1} , también se puede observar que existe una velocidad de adsorción rápida en las primeras 4 horas de contacto de la resina con el manganeso, para después mantenerse constante al término de 24 horas del experimento.

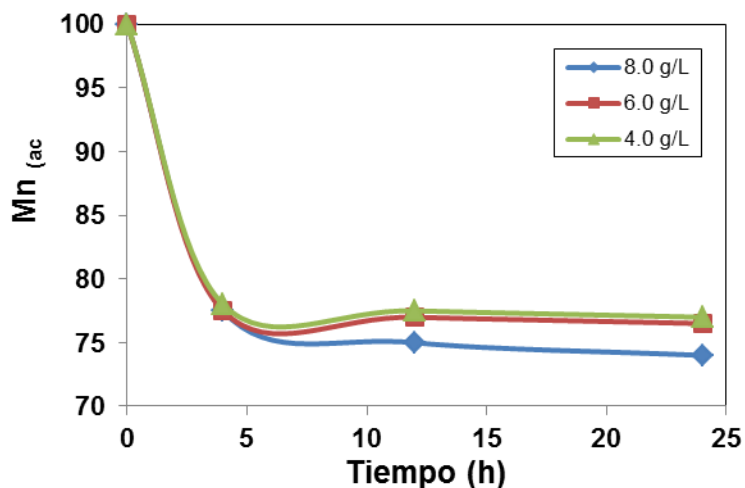


Figura 29. Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de manganeso de la solución J1.

$[Mn]_i = 40 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $\text{pH} = 2.03$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 24 h.

En la Figura 30 se observa que se puede remover el 90 % de zinc de la solución cuando se pone en contacto con 8 gL⁻¹ de resina en un tiempo de contacto de 24 horas, la concentración de zinc en la muestra J1 es mucho menor que la utilizada en la solución sintética, por lo cual se aprecia un incremento en el porcentaje de adsorción.

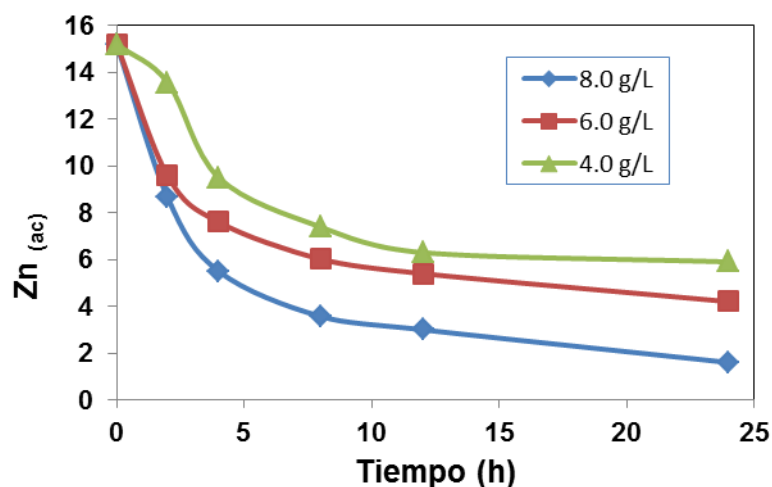


Figura 30. Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de zinc de la muestra J1.
 $[Zn^{(II)}]_i = 15.2 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, pH 2.03, T 25 °C.

4.3.2. Evaluación de la muestra M1

La Figura 31 indica la adsorción de cadmio, en donde se puede apreciar que la cinética de adsorción es muy rápida ya que a las 4 horas se ha recuperado de un 65 % de cadmio presente en la solución. Para finalmente tener una remoción del 85 % al término de 24 horas de contacto con la resina.

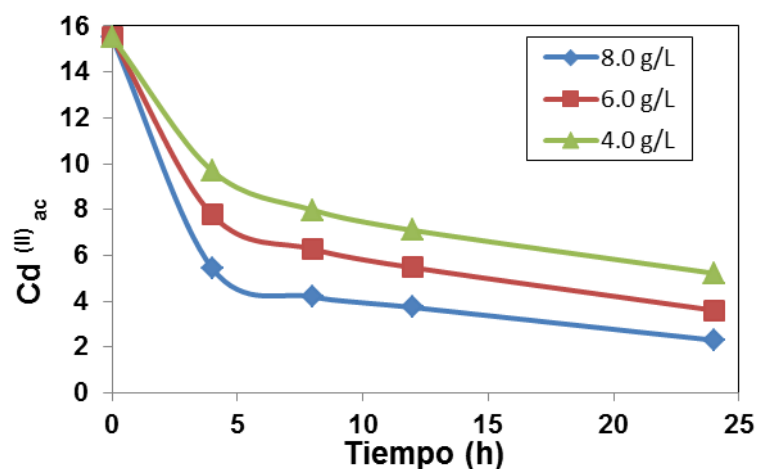


Figura 31. Efecto de la adsorción de cadmio de la muestra M1. $[Cd^{(II)}]_i = 15.2 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, pH = 2.5, T = 25 °C, tiempo = 24 h.

La Figura 32 se aprecia que la velocidad de adsorción rápida en las primeras 5 horas de contacto adsorbiéndose un 50 % de de hierro para una concentración de 8 gL⁻¹ de la resina Dowex M-4195, para después alcanzar el equilibrio a las 24 horas de contacto con un 58 % de recuperación de hierro en solución.

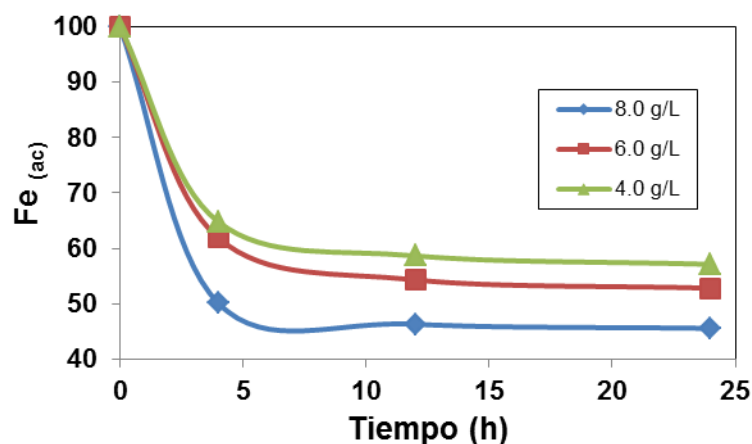


Figura 32. Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de hierro de la solución M1. $[Fe^{(III)}]_i = 132.5 \text{ mgL}^{-1}$, rpm = 200, T = 25 °C y pH = 2.5.

En el caso de la adsorción del manganeso presente en la muestra M1, se aprecia una rápida velocidad de adsorción en las primeras 6 horas de contacto, donde se alcanza un 12 % de adsorción como se puede observar en la Figura 33, independientemente de la

cantidad de resina presente, disminuyendo la velocidad después de este tiempo y lográndose un máximo de 20 % al término de 24 horas de contacto para una concentración de 8 gL⁻¹.

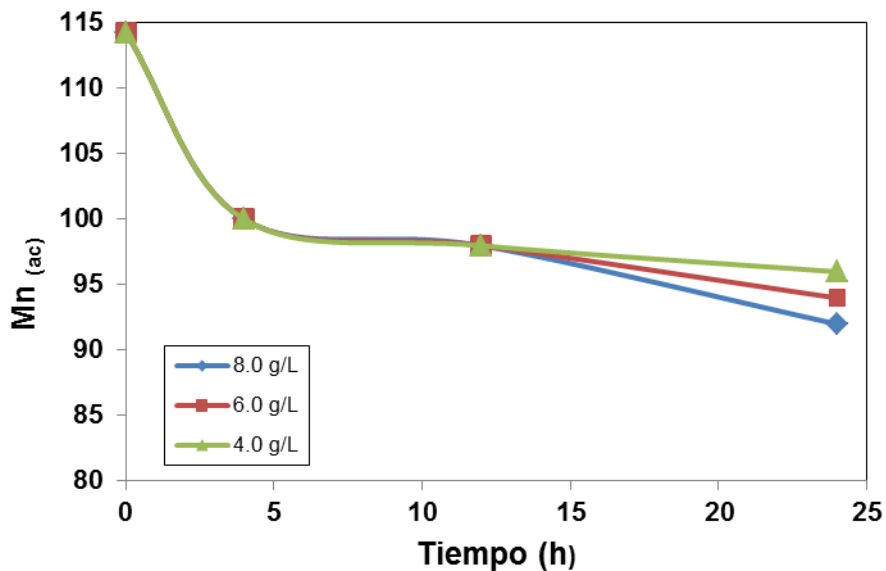


Figura 33. Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de manganeso de la solución M1.
 $[Mn^{(II)}]_i = 114.3 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, T = 25 °C, pH = 2.5,
 tiempo = 24 h.

La Figura 34 nos muestra que la adsorción varía proporcionalmente con respecto a la cantidad de resina en la solución. Se puede apreciar que el mayor efecto de adsorción ocurre en las primera 4 horas con una remoción del 48 a 59 % y a las 24 horas de contacto se tiene de un 50 a 78 % de remoción de zinc de la solución acuosa.

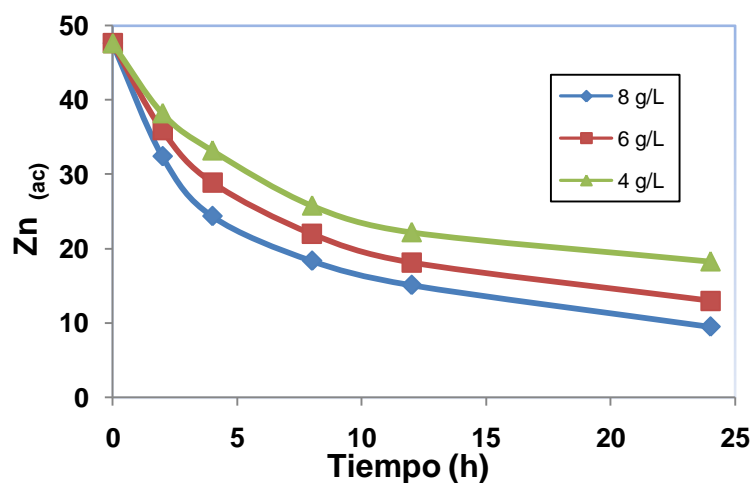


Figura 34. Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de zinc de la solución M1.
 $[Zn^{(II)}]_i = 47.6 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, 25°C y $\text{pH} = 2.5$, tiempo = 24 h.

4.4. Análisis de la Capacidad de Adsorción

La capacidad de adsorción se determinó mediante la isoterma Langmuir. Para este estudio se utilizaron los datos de equilibrio generados por los experimentos de adsorción de cadmio, hierro, manganeso y zinc variando la cantidad de resina utilizando soluciones sintéticas y soluciones reales (muestras J1 y M1).

4.4.1 Capacidad de adsorción en soluciones sintéticas

Con los resultados de equilibrio obtenidos en la adsorción de cadmio se realizó el cálculo para obtener la capacidad máxima de adsorción en la resina mediante la isoterma de Langmuir, tal como se muestra en la Figura 35, donde la q_{max} es de $14.28 \text{ mg Cd g}^{-1}$ de resina.

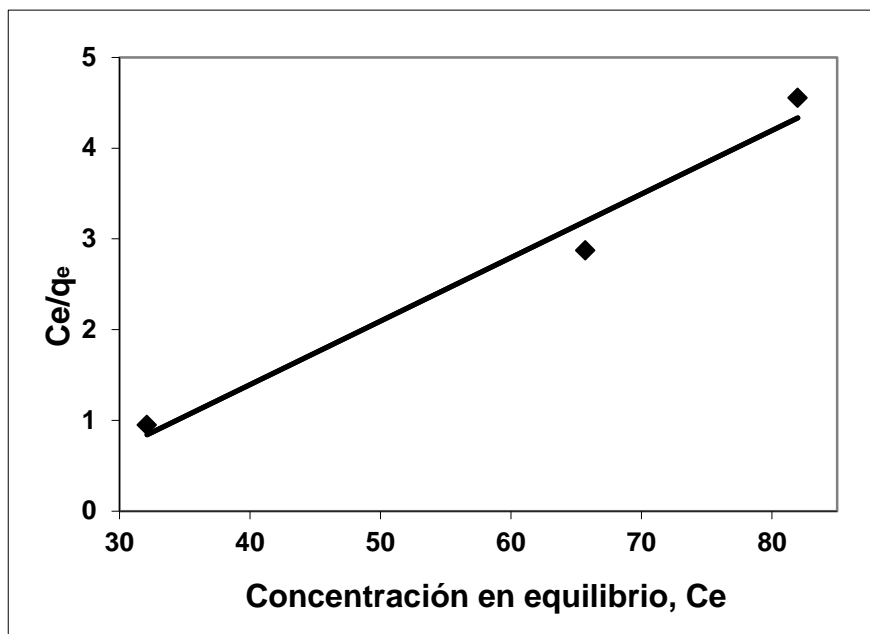


Figura 35. Isotherma de Langmuir del cadmio. $[Cd^{(II)}]_i = 100$ ppm, 200 rpm, tiempo = 24 horas, pH = 3.2, T = 25 °C

La Figura 36, muestra la isoterma de adsorción del hierro ($Fe^{(III)}$) aplicando el modelo de Langmuir linealizado utilizando los datos experimentales de carga en equilibrio y concentración en equilibrio, mediante la cual se puede determinar que la capacidad de adsorción, q_{max} , es 31.55 mg $Fe^{(III)}$ g^{-1} de resina.

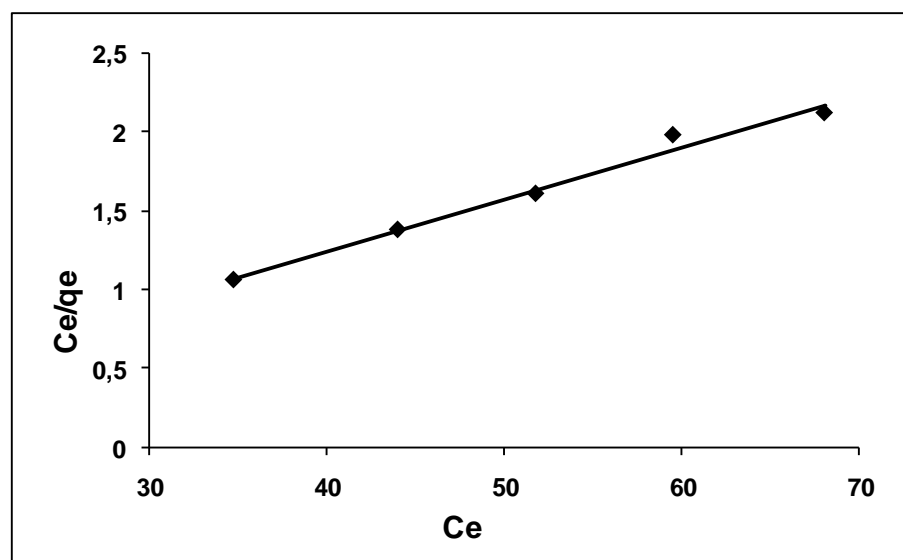


Figura 36. Isotherma de Langmuir. $[Fe^{(III)}]_i = 100$ mgL^{-1} , 200 rpm, t = 24 h, pH = 3.5 y T = 25 °C

La Figura 37, muestra la isoterma de adsorción del hierro ($\text{Fe}^{(\text{II})}$) utilizando el modelo de Langmuir linealizado y los datos experimentales en equilibrio, mediante el cual se determina que la capacidad máxima de adsorción, q_{max} , es $2.55 \text{ mg Fe}^{(\text{II})} \text{ g}^{-1}$ de resina.

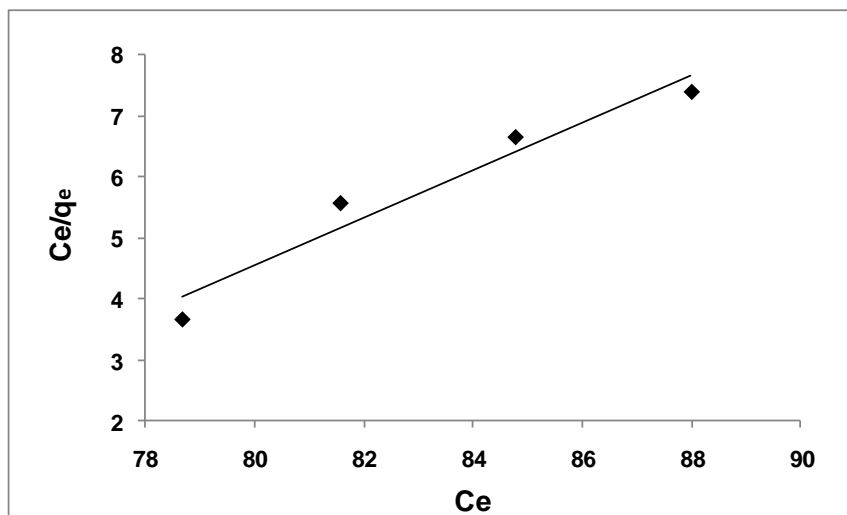


Figura 37. Isotherma de Langmuir. $[\text{Fe}^{(\text{II})}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 24 \text{ h}$, $\text{pH} = 3.5$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 38 se muestra la isoterma de adsorción mediante el modelo de Langmuir linealizado para determinar la capacidad máxima de adsorción, q_{max} , de manganeso que es de $0.26 \text{ mg Mn g}^{-1}$.

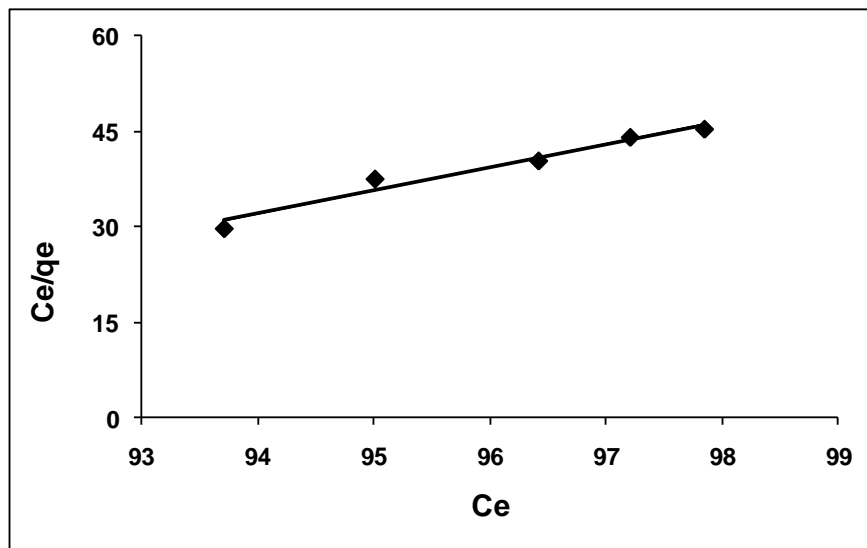


Figura 38. Isotherma de Langmuir. $[\text{Mn}^{(\text{II})}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 24 \text{ h}$, $\text{pH} = 4.45$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 39 se muestra la Isoterma de Langmuir para la adsorción del zinc en solución sintética sobre la resina M-4195, la cual indica que la capacidad máxima de adsorción de zinc en la resina es de 14.68 mg Zn/g.

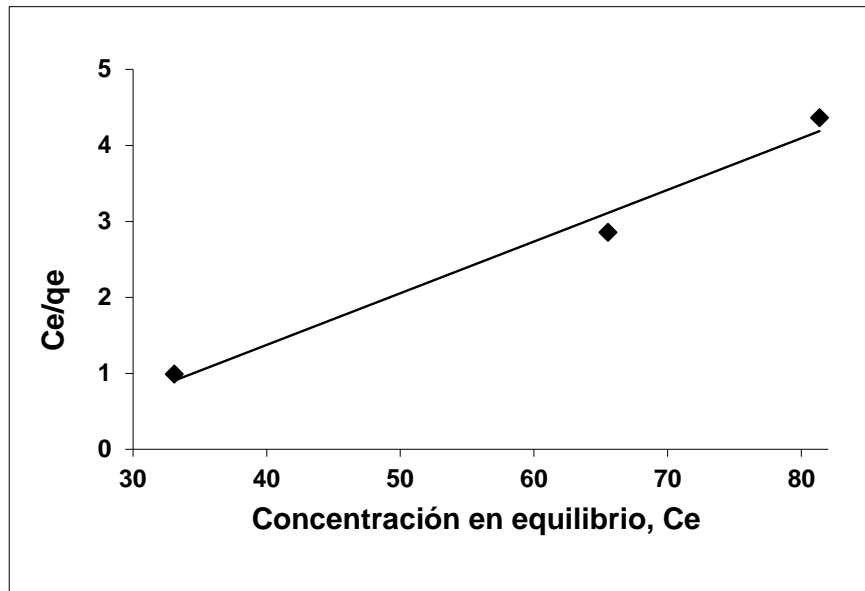


Figura 39. Isoterma de Langmuir del zinc. $[Zn^{(II)}]_i = 100$ ppm, 200 rpm, tiempo = 24 horas, pH = 2.87, T = 25 °C

4.4.2. Capacidad de adsorción en soluciones reales

En la Figura 40 se indica la adsorción del cadmio variando la cantidad de resina en 2, 4, 6 y 8 gL⁻¹, se puede apreciar que la cinética de adsorción es muy rápida y que a las 4 horas se ha recuperado del 95 a 99 % del cadmio presente en solución.

Con los resultados de equilibrio obtenidos en la adsorción de cadmio se realizó el cálculo para obtener la capacidad máxima de adsorción en la resina mediante la isoterma de Langmuir, tal como se muestra en la Figura 40, donde la q_{max} es de 5.1626 mg Cd g⁻¹ de resina.

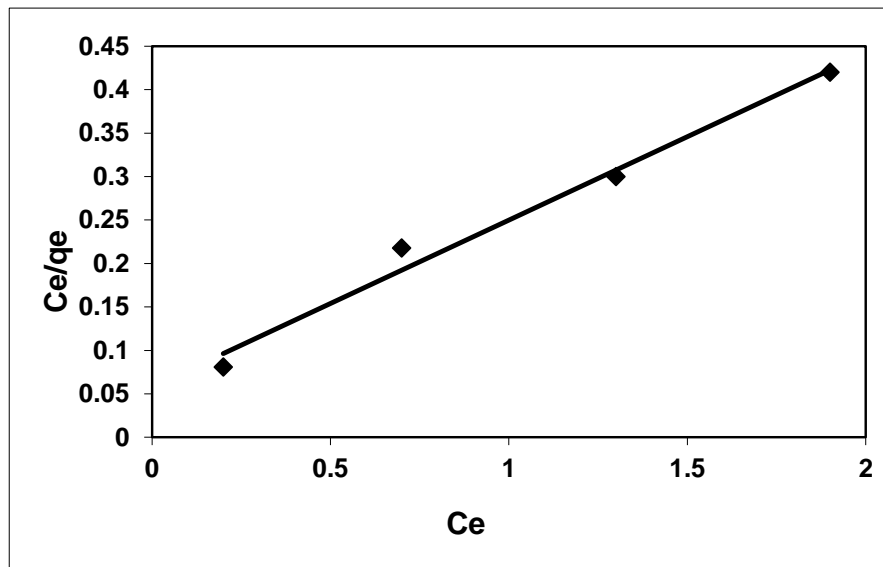


Figura 40. Isotherma de Langmuir del cadmio. $[Cd]_i = 20$ ppm, 200 rpm, tiempo = 24 h, pH = 3.2, T = 25 °C

Los datos experimentales ajustados al modelo de Langmuir en forma linealizada utilizando concentraciones de resina Dowex M-4195 de 2, 4, 6 y 8 se muestran en la Figura 41, mediante la cual se determinó que la capacidad máxima de adsorción en la resina para el hierro presente en la muestra J1 es de 76.92 mg Fe g⁻¹.

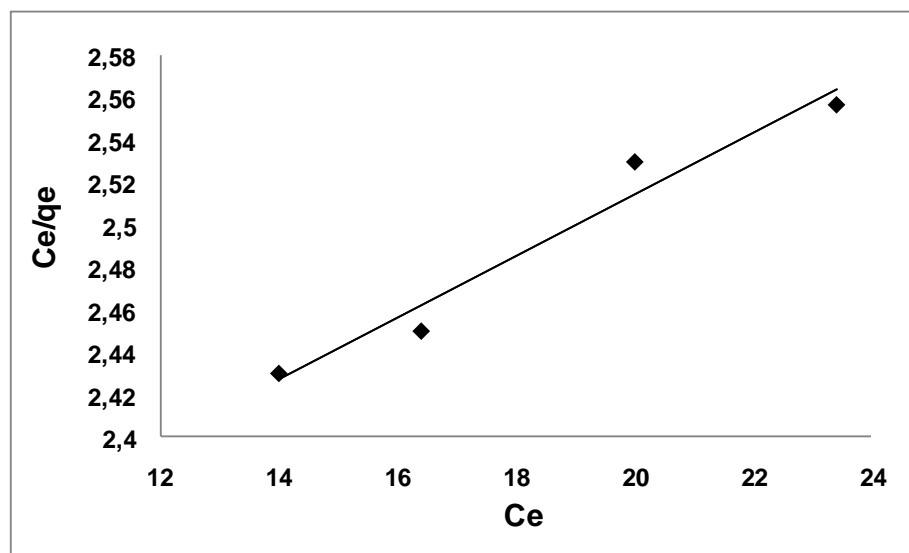


Figura 41. Isotherma de Langmuir muestra J1. $[Fe] = 60$ mgL⁻¹, 200 rpm, t = 24 h, pH = 2.03 y T = 25 °C.

De igual manera se determinó la capacidad máxima de adsorción de manganeso en la resina: $q_{\max} = 4.0 \text{ mg Mn g}^{-1}$, la cual se obtuvo mediante la ecuación linealizada del modelo de Langmuir, tal como se observa en la Figura 42.

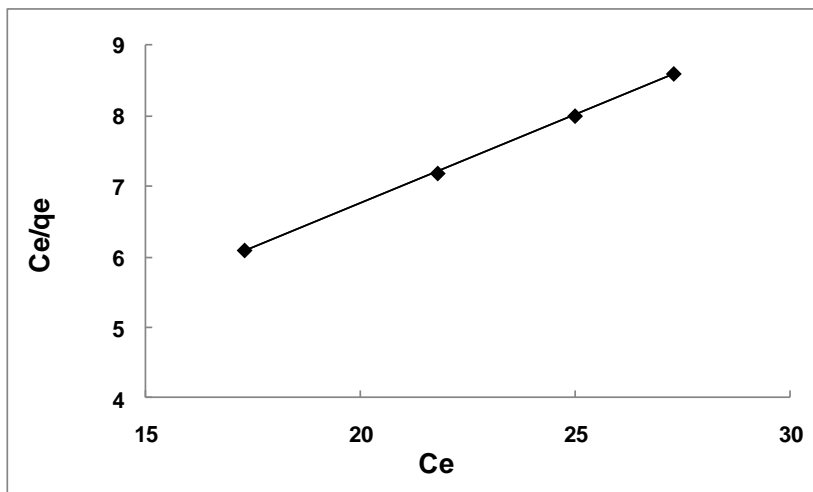


Figura 42. Isoterma de Langmuir, muestra J1. $[\text{Mn}]_i = 40 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, tiempo = 24 h, pH = 2.03 y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 43 se muestra la Isoterma de Langmuir para la adsorción del zinc en solución presente en la solución J1, se utilizaron concentraciones de 2, 4, 6 y 8 gramos de resina M-4195, y se determinó que la capacidad máxima de adsorción de zinc en la resina es de 14.68 mg Zn/g .

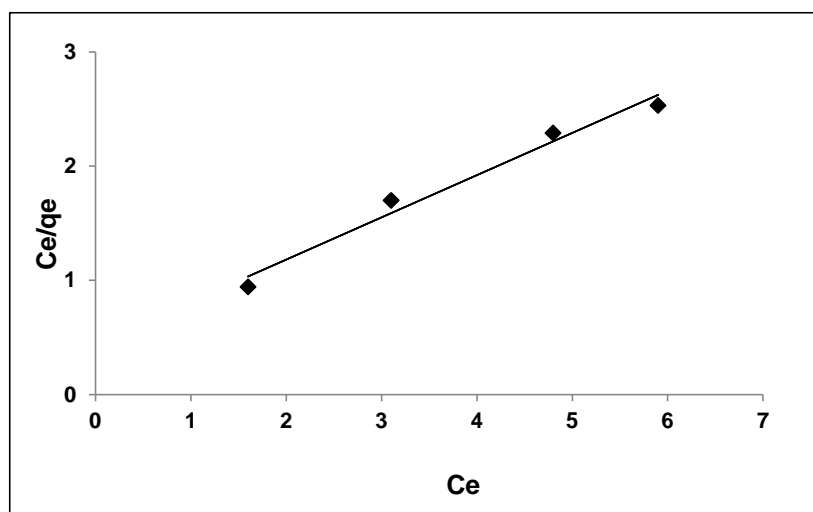


Figura 43. Isoterma de Langmuir del zinc, muestra J1. $[\text{Zn}] = 15.2 \text{ ppm}$, 200 rpm, tiempo = 24 horas, pH = 2.03, Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$

En la Figura 44 se obtiene del análisis de los datos de equilibrio obtenidos en la adsorción de cadmio a concentraciones de 2, 4, 6 y 8 gramos por litro de resina Dowex M-4191, con esta información se determinó que la máxima capacidad de adsorción de la resina es de 3.65 g Cd g^{-1} .

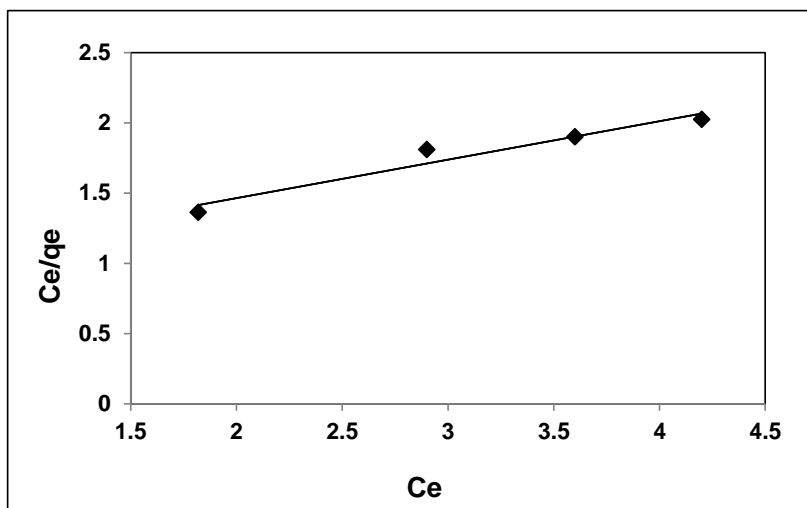


Figura 44. Isoterma de Langmuir de cadmio, muestra M1 $[\text{Cd}]_i = 15.2 \text{ ppm}$, Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 rpm, pH = 2.5, tiempo = 24 h.

En las Figuras 45 y 46 se muestra las isotermas de Langmuir linealizadas que se utilizaron para determinar la capacidad máxima de adsorción de hierro y manganeso en la resina, utilizando la muestra M1, la cual fue de $83.33 \text{ mg Fe g}^{-1}$ y de 2.9 mg Mn g^{-1} respectivamente.

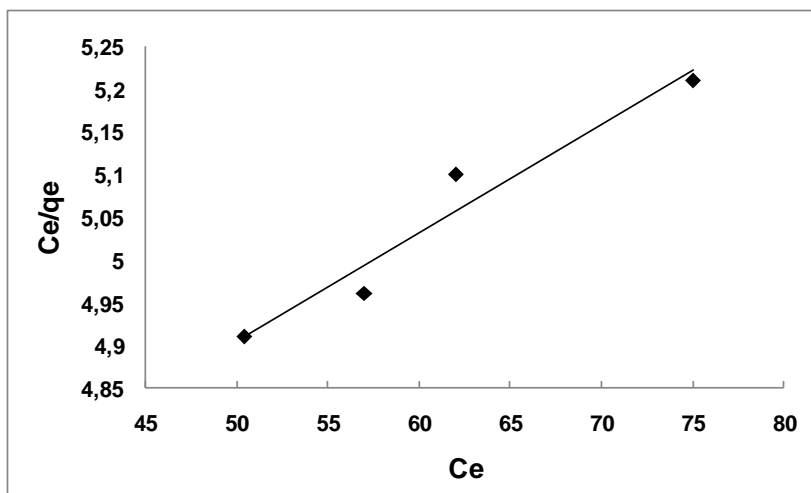


Figura 45. Isoterma de Langmuir muestra M1. $[\text{Fe}] = 132.5 \text{ mg L}^{-1}$, 200 rpm, $t = 24 \text{ h}$, pH = 2.5 y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

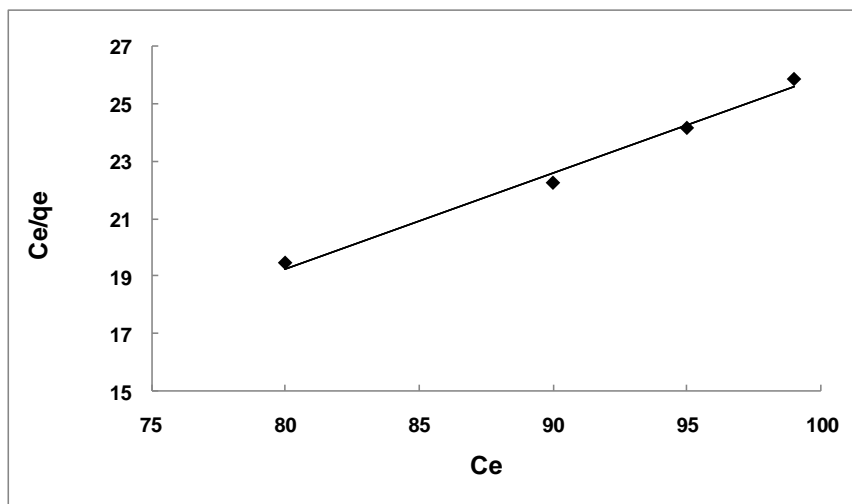


Figura 46. Isotherma de Langmuir muestra M1. $[Mn]_i = 114.3 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, tiempo = 24 h, pH = 2.5 y Temperatura = 25 °C.

Con los datos de equilibrio obtenidos de la gráfica de la Figura 47, se determinó que la capacidad de adsorción de la resina cuando adsorbe el zinc de la muestra M1 es de 33.33 mg de $Zn g^{-1}$.

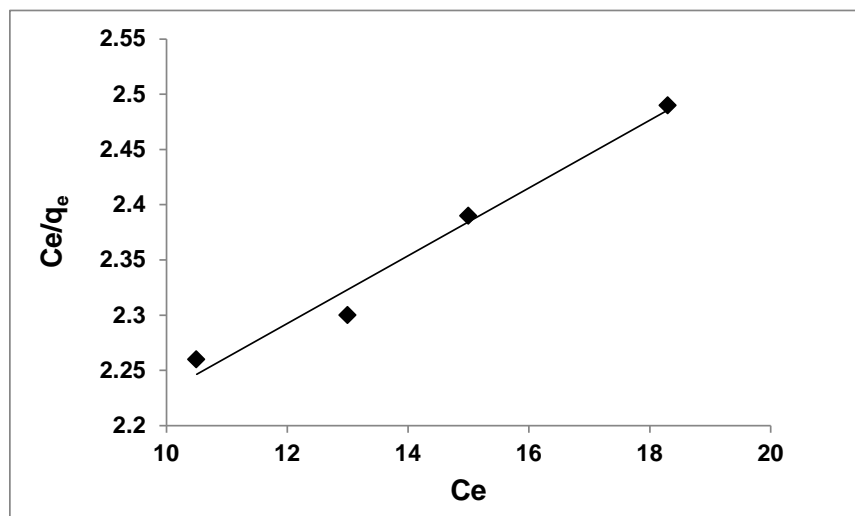


Figura 457 Isotherma de Langmuir, muestra M1. $[Zn] = 47.6 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, t = 24 h, pH = 2.5 y T = 25 °C.

4.5. Selectividad de la Resina

Para determinar la selectividad de la resina se analizó el comportamiento de la adsorción con respecto al pH, tomando en cuenta que la solución proveniente de las inmediaciones de la presa de Jales contiene varios metales pesados en solución (cadmio, cobre, hierro, manganeso y zinc) se realizaron varias pruebas para observar la afinidad de la resina en solución sintética. En la Figura 48 se aprecia que existe alrededor del 90 % de adsorción de cobre a un pH de 2.0, seguido por el hierro que se obtiene a partir de soluciones de sulfato férrico donde el porcentaje de adsorción es del 65 %, y se observa que el valor del pH no es muy significativo en la adsorción en un rango de 1.5 a 3.5. Con respecto al cadmio y zinc, se aprecia que existe una velocidad de adsorción rápida a pH en el rango de 1.5 a 2.0, donde se obtuvo una recuperación del 60%. En cuanto al hierro adsorbido de la solución de sulfato ferroso se observa que se adsorbe alrededor del 25 % en un rango de pH de 1.5 a 3.5, con respecto al manganeso se puede decir que la selectividad de la resina hacia él es muy baja y más aún a bajos valores de pH.

En la Figura 48 también se presentan los puntos máximos de adsorción a diferentes valores de pH en un tiempo de contacto de 24 horas, donde se puede apreciar la afinidad que tiene la resina Dowex M-4195 por los diferentes metales pesados, tal como lo describieron en su trabajo Grinstead *et al.* (1984), que indicaban que la afinidad existe en el siguiente orden $\text{Cu} > \text{Fe}^{(\text{III})} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Fe}^{(\text{II})} > \text{Mn}$, en el sistema sulfato y en este mismo rango de pH.

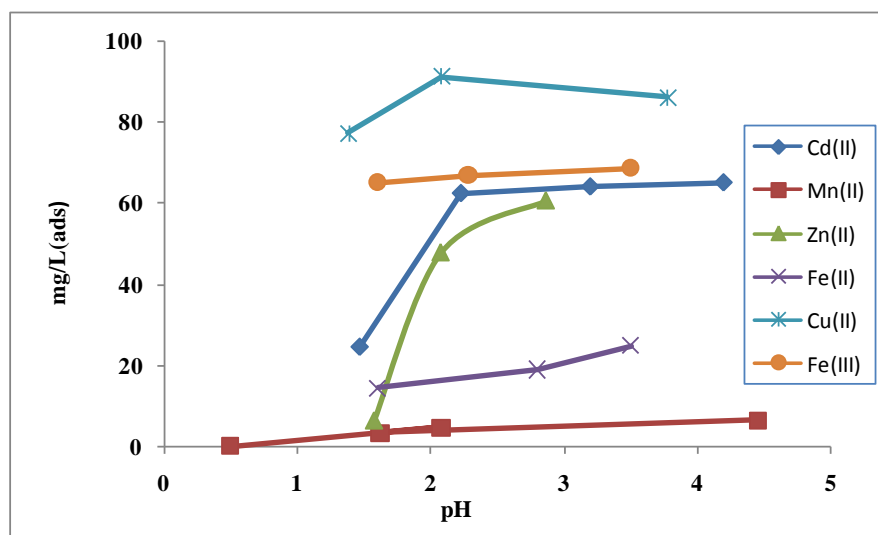


Figura 48. Afinidad de la resina Dowex M-4195 por los metales pesados. $[M]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, resina = 8 gL^{-1} , tiempo = 24 h, Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 200 rpm

4.6. Envenenamiento de la Resina

Después de una serie de ciclos de adsorción la resina sufre la pérdida de sitios activos o sufre rompimiento, disminuyendo por tanto su capacidad de adsorción.

4.6.1. Solución sintética

Mediante un balance de masa se determinó la cantidad de cadmio, hierro, manganeso y zinc que se acumuló en la resina al término de cada ciclo, manera individual, siendo un acumulativo de 261.4 mg de cadmio, 202.5 mg de zinc, así como 179 mg de hierro^(III) a partir de solución de sulfato férrico, 95.2 mg de hierro^(II) a partir de la solución de sulfato ferroso y 33.1 mg de manganeso. En la Figura 49 se aprecia la preferencia que muestra la resina hacia el cadmio y una mínima afinidad hacia el manganeso tal como se había previsto en la Figura 48. También se puede apreciar que a las 96 horas existe un cambio en la concentración de la solución acuosa y esto es debido a que existen cambios en la resina.

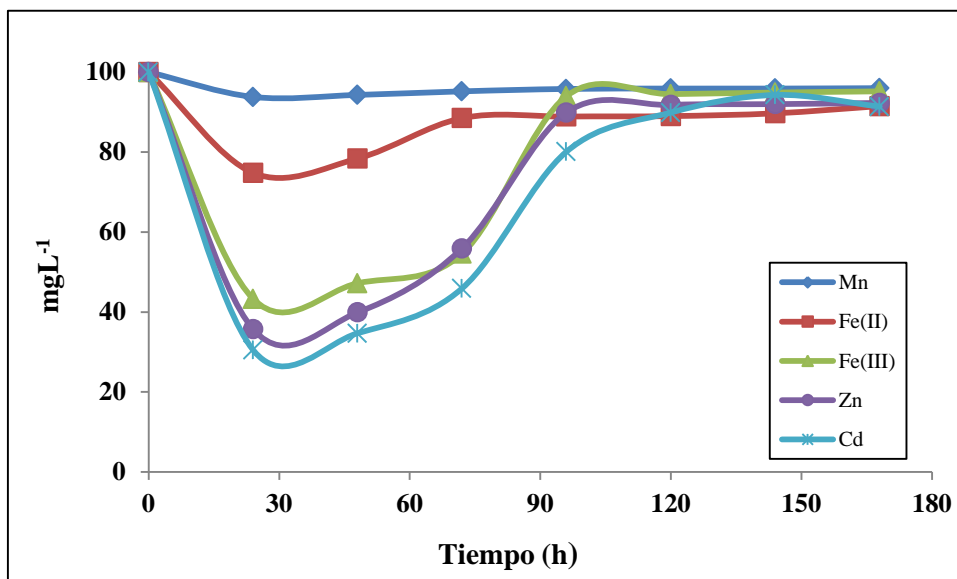


Figura 49. Prueba de envenenamiento de la resina cargada a partir de soluciones sintéticas.

$[M^+] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, temperatura = 25 °C,
resina = 8 grL⁻¹, tiempo = 168 h

La Figura 50 muestra la micrografía donde se observan los cambios de la resina debido al rompimiento de la misma después de 96 horas de agitación, por lo que se observó que su capacidad de adsorción disminuye.

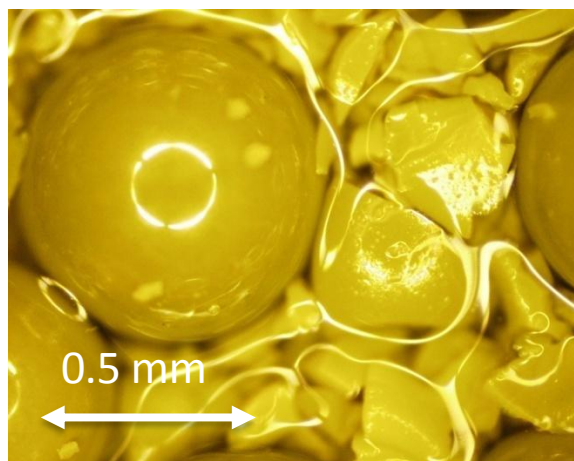


Figura 50. Micrografía de la resina Dowex-4195, 96 horas, 200 rpm y 25 °C

4.6.2. Solución Real

Muestra J1

La Figura 51 muestra el perfil de envenenamiento de la resina en la adsorción de hierro presente en la muestra J1, en las primeras 24 horas se tiene una adsorción del 75 % para después disminuir hasta llegar a las 120 horas que es donde se mantiene constante, el total acumulado en esta etapa es de 79 mg. En la adsorción de manganeso se observa que se adsorbe un 25% en las primeras 24 horas de contacto, apreciándose también que la saturación ocurre a las 48 horas de contacto con un acumulado de 39.3 mg. En el caso del zinc, la saturación de la resina ocurre a las 120 horas de contacto, alcanzando a adsorber 31.4 mg,

Se puede apreciar que la resina tiene un mayor afinidad hacia el cadmio como ya se había mencionado, ya que este se adsorbe más rápido con respecto a los otros metales en solución, logrando una saturación a las 96 horas de contacto con un acumulativo de 51.74 mg de cadmio en la resina.

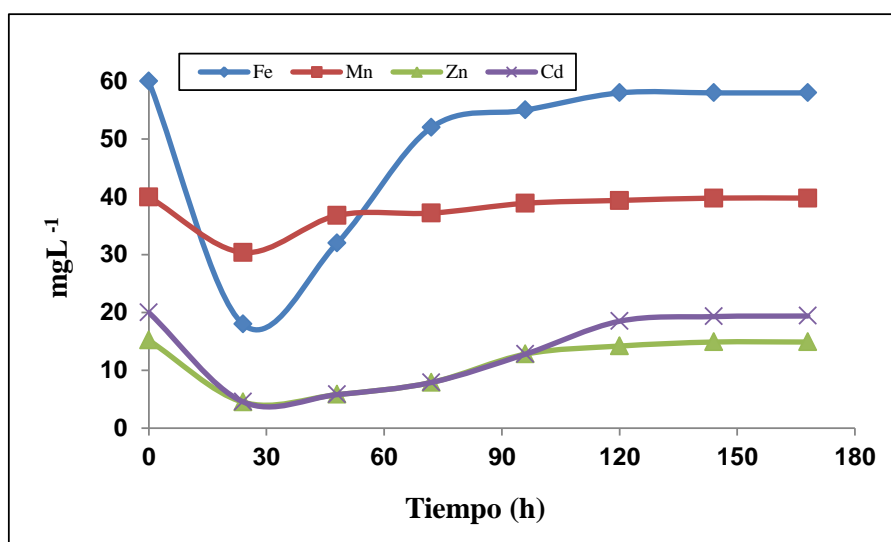


Figura 51. Efecto del envenenamiento de la resina con la solución J1.
Temperatura= 25 ° C, tiempo = 168 h, rpm = 200, resina = 8gL⁻¹

Muestra M1

La Figura 52 muestra el comportamiento de saturación de la resina al estar en contacto con la muestra M1. Inicialmente la resina se pone en contacto con la solución que tiene una concentración de 132.5 mgL^{-1} de hierro, por un tiempo de 7 días. La máxima cantidad acumulada en este proceso de adsorción es de 303.9 mg de hierro en 96 horas de contacto. Asimismo indica el perfil de envenenamiento con manganeso observándose una rápida velocidad de adsorción alcanzando el equilibrio después de las 48 horas de contacto, se logra una concentración total de 83.7 mg. Se aprecia también que se acumuló 117 mg de zinc en un tiempo de 120 horas y 27.4 mg de cadmio

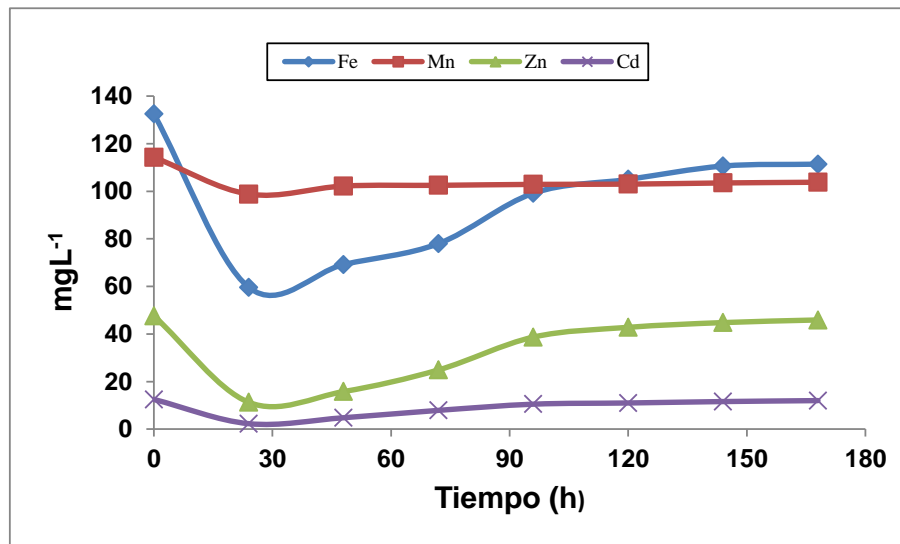


Figura 52. Efecto del envenenamiento de la resina con la solución M1
[M⁺] = 100 ppm, Temperatura = 25 °C, tiempo = 168 h,
rpm = 200, resina = 8 gL^{-1}

4.7. Despojamiento de la Resina

4.7.1. Solución sintética

La Figura 53 muestra el despojamiento de la resina, donde se observa la rápida velocidad de disolución del cadmio, lográndose disolver 104 g de cadmio lo que corresponde a un 39 % de cadmio disuelto en un tiempo de 8 horas.

Un balance de masa indica que la cantidad adsorbida de hierro fue de 176.5 mg, observándose también una rápida velocidad de disolución con respecto al tiempo en las

primeras 8 horas de contacto de la resina con la solución, estos resultados muestran que se disolvió 89.1 g lo que corresponde al 50 % del hierro adsorbido en la resina.

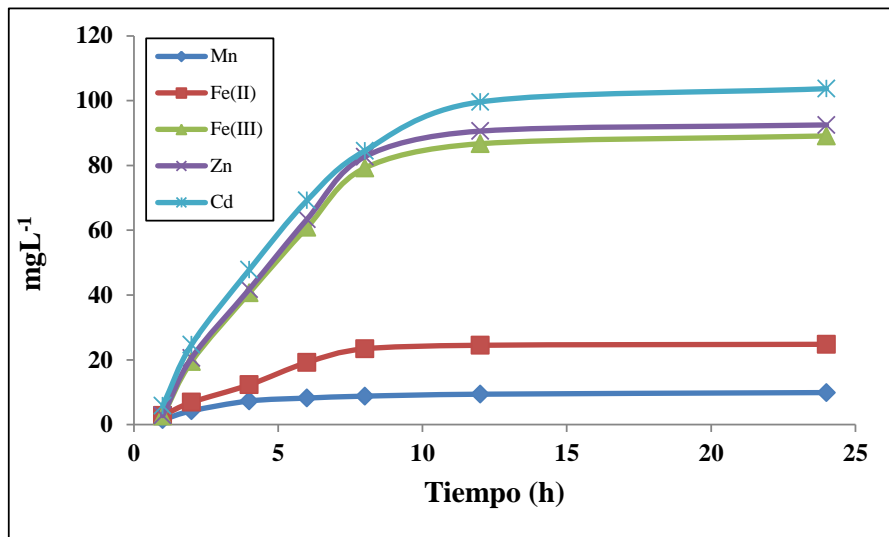


Figura 53. Prueba de despojamiento de la resina cargada de las soluciones sintéticas, [Cd]= 261.4 mg, [Fe] = 176 mg, [Fe] = 95.2 mg, [Mn] = 33.1 mg, [Zn] = 202.2 Mg, [H₂SO₄] = 2%, 200 rpm, temperatura = 25 °C, tiempo = 24 h

En el proceso de despojamiento del hierro (II) en la resina, se aprecia que la velocidad de disolución es rápida en las primeras 8 horas, lográndose disolver un 26 % del contenido total de la resina, que equivale a 24.8 mg. También se observa que la máxima disolución de manganeso se lleva a cabo en las primeras 8 horas de contacto, alcanzando el equilibrio en 24 horas de contacto. Se observa también que se disuelve solo 9.9 mg de los 33.1 mg presentes en la resina lo que equivale al 29.9 %.

Con respecto al zinc se adsorbe un total de 202.5 mg y se observa que en 8 horas de contacto se alcanza el equilibrio de disolución, lográndose disolver 92.5 mg lo que equivale al 45 % de zinc acumulado en la resina.

4.7.2. Solución real

Muestra J1

La Figura 54 muestra la prueba de despojamiento de la resina a partir de la solución J1. Se realizó un balance de masa para obtener la cantidad de hierro en la resina que es de 79 mg cuando se tiene una concentración de resina de 8 gL^{-1} en solución, en esta gráfica se puede apreciar que existe una rápida velocidad de disolución con respecto al tiempo en las primeras 8 horas de contacto con la solución de H_2SO_4 al 2 %, lográndose la disolución de 40.1 mg de hierro lo que equivale al 50.7 % de del hierro total de la resina.

Realizando también un balance de masa se observa en la Figura 54 que de los 31.4 mg de zinc acumulados en la resina se disuelve 6.3 mg lo que equivale al 20 %, alcanzando el máximo de disolución a las 8 horas. En cuanto al cadmio se logró un acumulado de 51.74 en la resina y se observa un despojamiento de 24.5 % del total acumulado en la resina.

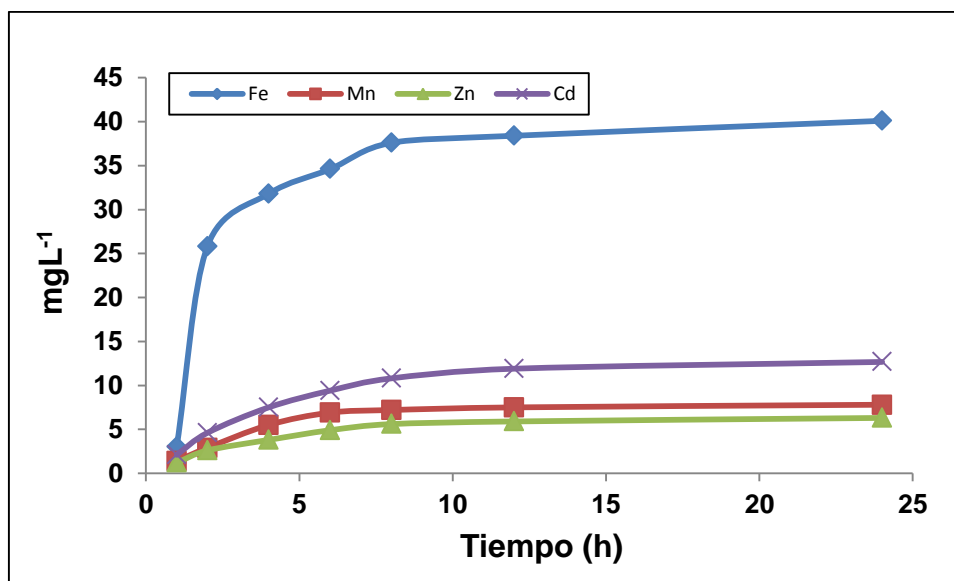


Figura 54. Prueba de despojamiento de la resina cargada de la muestra J1, [Cd] = 51.74 mg, [Fe] = 79 mg, [Mn] = 39.3mg, [Zn] = 31.4 mg, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ = 2%, 200 rpm, temperatura = 25 °C, tiempo =24 h.

En lo que respecta al manganeso se realizó un balance de masa y se determinó que la cantidad acumulada en la resina fue de 39.3 mg la cual al estar en contacto con la solución de ácido sulfúrico al 2 % provoca una rápida velocidad de despojamiento la cual ocurre en las primeras 6 horas de contacto, se puede apreciar que se obtiene un 20 % de disolución del manganeso

Muestra M1

En lo que respecta a la muestra M1, el análisis acumulativo indicó que se tiene una cantidad de 303.9 mg de Fe en la resina la cual al ponerla en contacto con la solución de ácido sulfúrico al 2 % se desprende del 51% de hierro acumulado. En la Figura 55 se puede apreciar el comportamiento de la disolución, la cual ocurre en las primeras 12 horas de contacto y a tiempos mayores la disolución no tiene cambios muy relevantes.

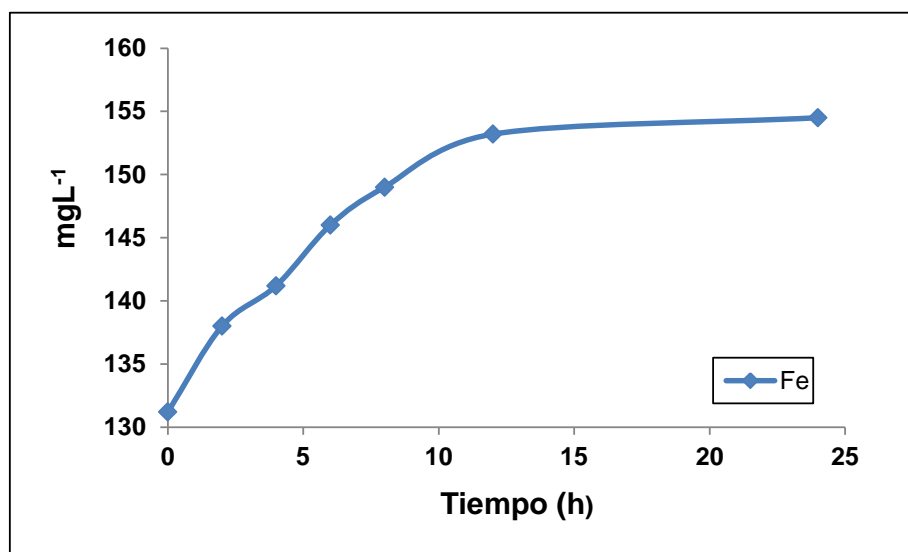


Figura 55. Prueba de despojamiento de Fe de la resina cargada de la muestra M1.

[Fe] = 303.9 mg, [H₂SO₄] = 2%, resina = 8 gL⁻¹, T = 25 °C, 200 rpm, t = 24 h.

La Figura 56 nos muestra el perfil de despojamiento del manganeso que mediante un balance de masa nos indicó que se tiene un acumulativo de 83.7 mg y al estar en contacto con la solución de H₂SO₄ al 2% se logra la disolución del 18.8% en un tiempo

de 8 horas. Con respecto al disolución, el balance de masa indica que en la resina había un acumulado de zinc de 117 mg y que en un tiempo de 8 horas de contacto con la solución de H_2SO_4 es del 38.2%. En el caso de el cadmio el balance de masa indicó que se tiene un acumulativo en la resina de 27.4 mg y que el despojamiento es de 28.8% del total acumulado en un tiempo aproximado de 8 horas.

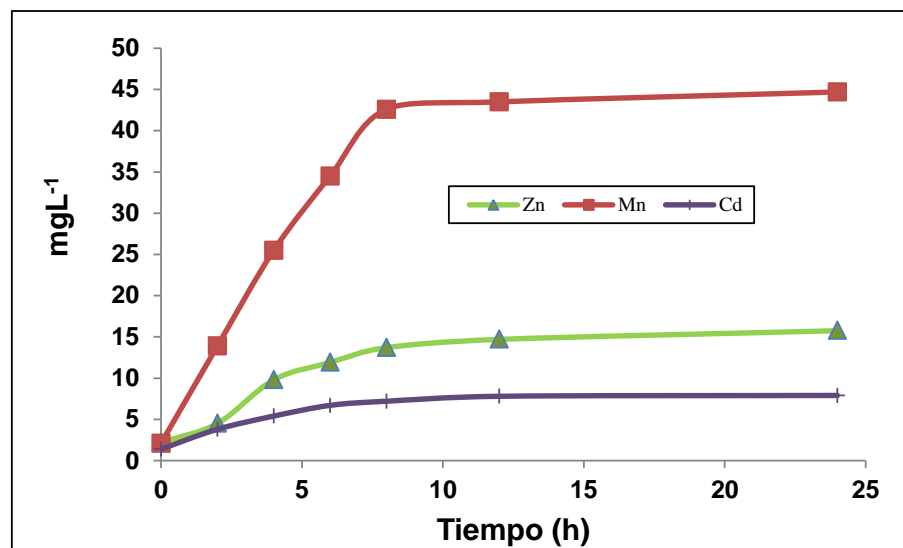


Figura 56. Prueba de despojamiento de Cd, Mn y Zn Fe de la resina cargada de la muestra M1.

[Cd] = 27.4 mg, [Mn]= 83.7 mg, [Zn] =117 mg, [H₂SO₄] = 2%,
200 rpm resina = 8 gL⁻¹, temperatura = 25 °C, tiempo = 24 h

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- ❖ El análisis de predicción indica que las variables que afectan favorablemente al proceso de adsorción son el pH, relación solido/líquido y tiempo

- ❖ La máxima predicción de la variable de respuesta es
 - $\text{Cd}^{(\text{II})} = 65 \%$
 - $\text{Fe}^{(\text{III})} = 66 \%$
 - $\text{Fe}^{(\text{II})} = 25 \%$
 - $\text{Mn}^{(\text{II})} = 7 \%$
 - $\text{Zn}^{(\text{II})} = 64 \%$

- ❖ La velocidad de agitación no debe rebasar los 200 rpm, ya que se ocasiona daños a la resina

- ❖ La adsorción de cadmio, hierro, manganeso y zinc es favorable en las primeras 12 horas de contacto

- ❖ La variación de los valores del pH en un rango de 1.6 a 3.5 no afecta la adsorción de $\text{Fe}^{(\text{III})}$.

- ❖ La adsorción del $\text{Fe}^{(\text{II})}$ varía de 12 a 25 % en un rango de valores de pH de 1.6 a 3.5.

- ❖ La adsorción es del tipo monocapa de acuerdo a los resultados obtenidos de las isotermas.

- ❖ La adsorción del cadmio ocurre rápidamente logrando un 99% de adsorción en la muestra J1 y del 85 % en la muestra M1, esto es debido a que la resina tiene una mayor selectividad por el cadmio.
- ❖ En la adsorción del hierro la resina sigue el mismo comportamiento tanto en la muestra J1 como en la muestra M1, ya que en ambas se logra un promedio de adsorción del 80 %.
- ❖ La capacidad de adsorción de la resina Dowex M-4195 para cadmio, hierro, manganeso y zinc cuando están presentes en soluciones sintéticas es:

$$\text{Cd}^{(\text{II})} = 14.28 \text{ mgg}^{-1}$$

$$\text{Fe}^{(\text{III})} = 31.54 \text{ mgg}^{-1}$$

$$\text{Fe}^{(\text{II})} = 21.05 \text{ mgg}^{-1}$$

$$\text{Mn}^{(\text{II})} = 0.26 \text{ mgg}^{-1}$$

$$\text{Zn}^{(\text{II})} = 14.68 \text{ mgg}^{-1}$$

- ❖ La máxima capacidad de adsorción de la resina Dowex M-4195 para cadmio, hierro, manganeso y zinc cuando están presentes en soluciones reales es:

Solución J1

$$\text{Cd} = 5.16 \text{ mgg}^{-1}$$

$$\text{Fe} = 7.5 \text{ mgg}^{-1}$$

$$\text{Mn} = 4.0 \text{ mgg}^{-1}$$

$$\text{Zn} = 14.68 \text{ mgg}^{-1}$$

Solución M1

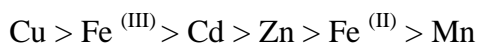
$$\text{Cd} = 3.65 \text{ mgg}^{-1}$$

$$\text{Fe} = 12.5 \text{ mgg}^{-1}$$

$$\text{Mn} = 2.96 \text{ mgg}^{-1}$$

$$\text{Zn} = 33.33 \text{ mgg}^{-1}$$

- ❖ La resina Dowex M-4195 tiene una afinidad hacia los iones metálicos en solución de la siguiente manera:



- ❖ En las pruebas de envenenamiento la resina Dowex M-4195 en puede utilizarse por 96 horas continuas, después ocurre su degradación.
- ❖ En las pruebas de envenenamiento y despojamiento , utilizando solución sintética, se obtuvo las siguientes concentraciones de iones metálicos en la resina:

Adsorción en la resina	Despojamiento
$\text{Cd}^{(\text{II})} = 261.4 \text{ mg}$	103 mg
$\text{Fe}^{(\text{III})} = 176 \text{ mg}$	89 mg
$\text{Fe}^{(\text{II})} = 95.2 \text{ mg}$	24.8 mg
$\text{Mn}^{(\text{II})} = 33.1 \text{ mg}$	9.9 mg
$\text{Zn}^{(\text{II})} = 202.5 \text{ mg}$	92.5 mg

Utilizando solución real:

Solución J1

$\text{Cd} = 51.74 \text{ mg}$	12.4 mg
$\text{Fe} = 79 \text{ mg}$	40 mg
$\text{Mn} = 39.3 \text{ mg}$	7.8 mg
$\text{Zn} = 31.4 \text{ mg}$	6.3 mg

Solución M1

$\text{Cd} = 27.4 \text{ mg}$	7.9 mg
$\text{Fe} = 303.9 \text{ mg}$	154 mg
$\text{Mn} = 83.7 \text{ mg}$	15.75 mg
$\text{Zn} = 117 \text{ mg}$	44.7mg

- ❖ El tiempo de despojamiento es de 8 horas de horas.

5.2. Recomendaciones.

- ❖ Realizar el experimento en un proceso en continuo.
- ❖ Determinar las especies químicas de los metales presentes en las soluciones procedentes de las infiltraciones.
- ❖ Hacer pruebas de despojamiento de la resina utilizando otras concentraciones de H_2SO_4 .

APENDICE A

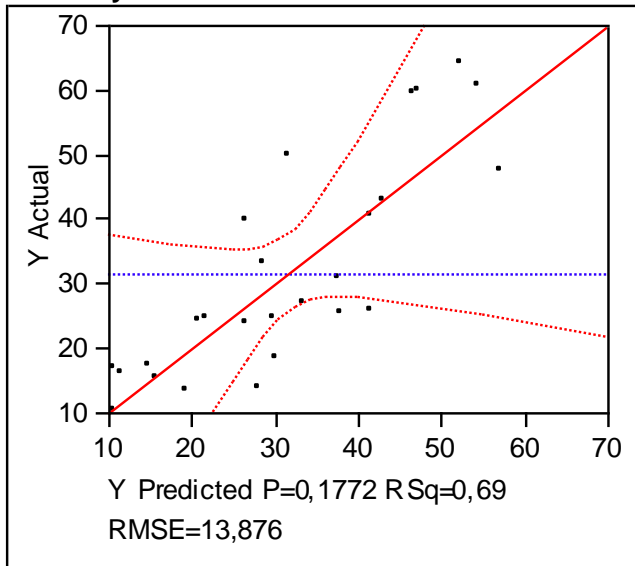
Resultados del Diseño de Experimentos

A.1 Tabla de diseño de experimentos en JMP IN 5.1

Modelo	pH	t (h)	Relación S/L (g/L ⁻¹)	rpm	% [Cd]ads
++++	1.4	12	8	200	60.5
00A0	2.2	8	8	100	50.3
----+	1.4	4	4	200	25.8
+--+	3.2	4	8	50	61.2
---+	1.4	4	8	200	39.5
----	1.4	4	4	50	21.4
0A00	2.2	12	6	100	55.3
-++-	1.4	12	8	50	60.7
-+++	1.4	12	4	200	38.9
+++-	3.2	12	8	50	61.3
++++	3.2	12	8	200	65.8
-+--	1.4	12	4	50	39.5
+++	3.2	4	4	50	19.4
0a00	2.2	4	6	100	42.8
0000	2.2	8	6	100	42.9
++++	3.2	4	8	200	39.7
++++	3.2	4	4	200	21.2
000a	2.2	8	6	50	46.9
a000	1.4	8	6	100	36.7
000A	2.2	8	6	200	47.9
+++	3.2	12	4	50	18.2
+++	3.2	12	4	200	43.5
00a0	2.2	8	4	100	36.9
--+	1.4	4	8	50	39.7
A000	3.2	8	6	100	45.7

A.1.2 Response % (Cd)ads

Actual by Predicted Plot



A.1.3 Summary of Fit

RSquare	0,690527
RSquare Adj	0,296653
Root Mean Square Error	13,87553
Mean of Response	31,63615
Observations (or Sum Wgts)	26

A.1.4 Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	14	4725,5275	337,538	1,7532
Error	11	2117,8335	192,530	Prob > F
C. Total	25	6843,3610		0,1772

Lack Of Fit

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Lack Of Fit	10	2011,2535	201,125	1,8871
Pure Error	1	106,5800	106,580	Prob > F
Total Error	11	2117,8335		0,5167
				Max RSq
				0,9844

A.1.5 Parameter Estimates











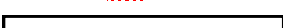




Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	49,098543	6,110949	8,03	<,0001
pH(1,6,3,5)&RS	7,6952272	6,08465	1,26	0,2321
S/L(4,8)&RS	-0,668534	3,424656	-0,20	0,8488
t(4,24)&RS	6,6684646	3,423212	1,95	0,0774
rpm(50,200)&RS	7,3281512	3,420642	2,14	0,0554

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
pH*S/L	-2,621149	3,659131	-0,72	0,4887
pH*t	2,4221238	3,651116	0,66	0,5207
S/L*t	3,5035016	3,461303	1,01	0,3332
pH*rpm	4,6338147	3,636825	1,27	0,2289
S/L*rpm	-3,580831	3,447787	-1,04	0,3213
t*rpm	0,2538348	3,44009	0,07	0,9425
pH*pH	-2,62066	9,790865	-0,27	0,7939
S/L*S/L	-10,73139	8,670952	-1,24	0,2416
t*t	6,1253228	9,058777	0,68	0,5129
rpm*rpm	-12,75539	9,83272	-1,30	0,2211

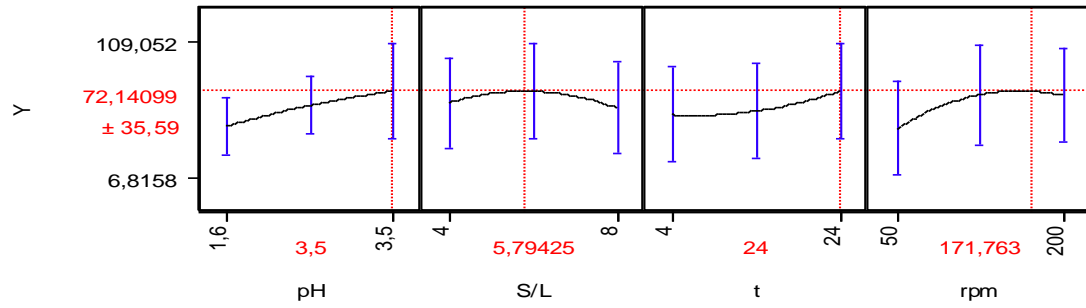
A.1.6 Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
pH(1,6,3,5)&RS	1	1	307,94331	1,5995	0,2321
S/L(4,8)&RS	1	1	7,33689	0,0381	0,8488
t(4,24)&RS	1	1	730,60593	3,7948	0,0774
rpm(50,200)&RS	1	1	883,63455	4,5896	0,0554
pH*S/L	1	1	98,79311	0,5131	0,4887
pH*t	1	1	84,73065	0,4401	0,5207
S/L*t	1	1	197,25341	1,0245	0,3332
pH*rpm	1	1	312,55874	1,6234	0,2289
S/L*rpm	1	1	207,67574	1,0787	0,3213
t*rpm	1	1	1,04824	0,0054	0,9425
pH*pH	1	1	13,79362	0,0716	0,7939
S/L*S/L	1	1	294,90195	1,5317	0,2416
t*t	1	1	88,02741	0,4572	0,5129
rpm*rpm	1	1	323,99556	1,6828	0,2211

A.1.7 Scaled Estimates

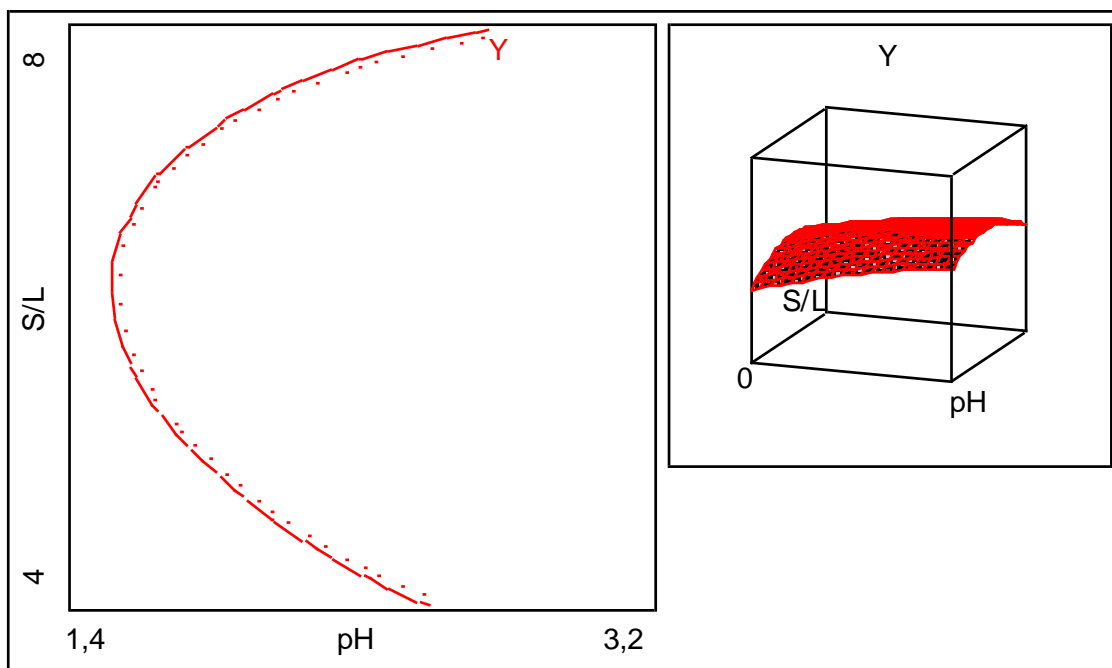
Term	Scaled Estimate	Plot Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	49,098543		6,110949	8,03	<,0001
pH(1,6,3,5)&RS	7,6952272		6,08465	1,26	0,2321
S/L(4,8)&RS	-0,668534		3,424656	-0,20	0,8488
t(4,24)&RS	6,6684646		3,423212	1,95	0,0774
rpm(50,200)&RS	7,3281512		3,420642	2,14	0,0554
pH*S/L	-2,621149		3,659131	-0,72	0,4887
pH*t	2,4221238		3,651116	0,66	0,5207
S/L*t	3,5035016		3,461303	1,01	0,3332
pH*rpm	4,6338147		3,636825	1,27	0,2289
S/L*rpm	-3,580831		3,447787	-1,04	0,3213
t*rpm	0,2538348		3,44009	0,07	0,9425
pH*pH	-2,62066		9,790865	-0,27	0,7939
S/L*S/L	-10,73139		8,670952	-1,24	0,2416
t*t	6,1253228		9,058777	0,68	0,5129
rpm*rpm	-12,75539		9,83272	-1,30	0,2211

A.1.8 Prediction Profiler



A.1.9 Contour Profiler

Horiz	Vert	Factor	Current X	Response	Contour	Current Y	Lo Limit	Hi Limit
⊙	○	pH	2,2692308	—	Y	37,24	45,508498	.
○	⊙	S/L	6					
○	○	t	13,384615					
○	○	rpm	117,30769					



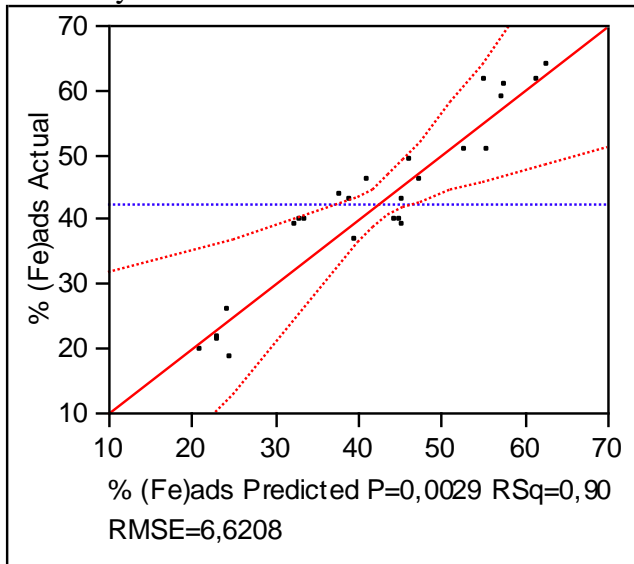
A.2.1 Tabla de diseño de experimentos en JMP IN 5.1

Modelo	pH	t (h)	Relación S/L (gL ⁻¹)	rpm	% [Fe]ads
+++	1.6	12	8	200	60.5
00A0	2.2	8	8	100	50.3
---+	1.6	4	4	200	25.8
++-	3.5	4	8	50	61.2
---+	1.6	4	8	200	39.5
---	1.6	4	4	50	21.4
0A00	2.22	12	6	100	50.3
++-	1.6	12	8	50	58.7
+++	1.6	12	4	200	38.9
+++-	3.5	12	8	50	61.3
++++	3.5	12	8	200	63.8
+-	1.6	12	4	50	39.5
+++	3.5	4	4	50	19.4
0a00	2.2	4	6	100	42.8
0000	2.2	8	6	100	42.9
+++	3.5	4	8	200	39.7
+++	3.5	4	4	200	21.2
000a	2.22	8	6	50	48.9
a000	1.6	8	6	100	36.7
000A	2.22	8	6	200	45.9
+-	3.5	12	4	50	18.2
+++	3.5	12	4	200	43.5
00a0	2.22	8	4	100	38.9

---+	1.6	4	8	50	39.7
A000	3.5	8	6	100	45.7

A.2.2 Response % (Fe)ads

Actual by Predicted Plot



A.2.3 Summary of Fit

R Square	0,89857
R Square Adj	0,756567
Root Mean Square Error	6,620773
Mean of Response	42,188
Observations (or Sum Wgts)	25

A.2.4 Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	14	3883,3000	277,379	6,3278
Error	10	438,3464	43,835	Prob > F
C. Total	24	4321,6464		0,0029

A.2.5 Parameter Estimates









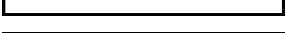






Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	45,688136	2,858769	15,98	<,0001
pH(1,6,3,5)&RS	0,7388889	1,560531	0,47	0,6460
t(4,12)&RS	6,8888889	1,560531	4,41	0,0013
S/L(4,8)&RS	11,55	1,560531	7,40	<,0001
rpm(50,200)&RS	0,5833333	1,560531	0,37	0,7164
pH*t	-1,61875	1,655193	-0,98	0,3511

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
pH*S/L	3,18125	1,655193	1,92	0,0835
t*S/L	0,74375	1,655193	0,45	0,6628
pH*rpm	0,16875	1,655193	0,10	0,9208
t*rpm	2,78125	1,655193	1,68	0,1238
S/L*rpm	-3,01875	1,655193	-1,82	0,0982
pH*pH	-4,952825	4,148723	-1,19	0,2601
t*t	0,3971751	4,148723	0,10	0,9256
S/L*S/L	-1,552825	4,148723	-0,37	0,7160
rpm*rpm	1,2471751	4,148723	0,30	0,7699

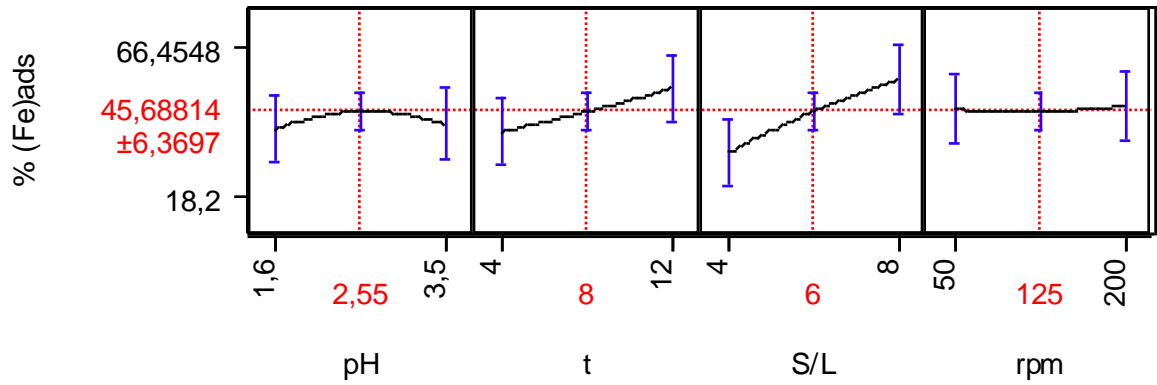
A.2.6 Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
pH(1,6,3,5)&RS	1	1	9,8272	0,2242	0,6460
t(4,12)&RS	1	1	854,2222	19,4874	0,0013
S/L(4,8)&RS	1	1	2401,2450	54,7796	<,0001
rpm(50,200)&RS	1	1	6,1250	0,1397	0,7164
pH*t	1	1	41,9256	0,9564	0,3511
pH*S/L	1	1	161,9256	3,6940	0,0835
t*S/L	1	1	8,8506	0,2019	0,6628
pH*rpm	1	1	0,4556	0,0104	0,9208
t*rpm	1	1	123,7656	2,8235	0,1238
S/L*rpm	1	1	145,8056	3,3263	0,0982
pH*pH	1	1	62,4733	1,4252	0,2601
t*t	1	1	0,4017	0,0092	0,9256
S/L*S/L	1	1	6,1409	0,1401	0,7160
rpm*rpm	1	1	3,9614	0,0904	0,7699

A.2.7 Scaled Estimates

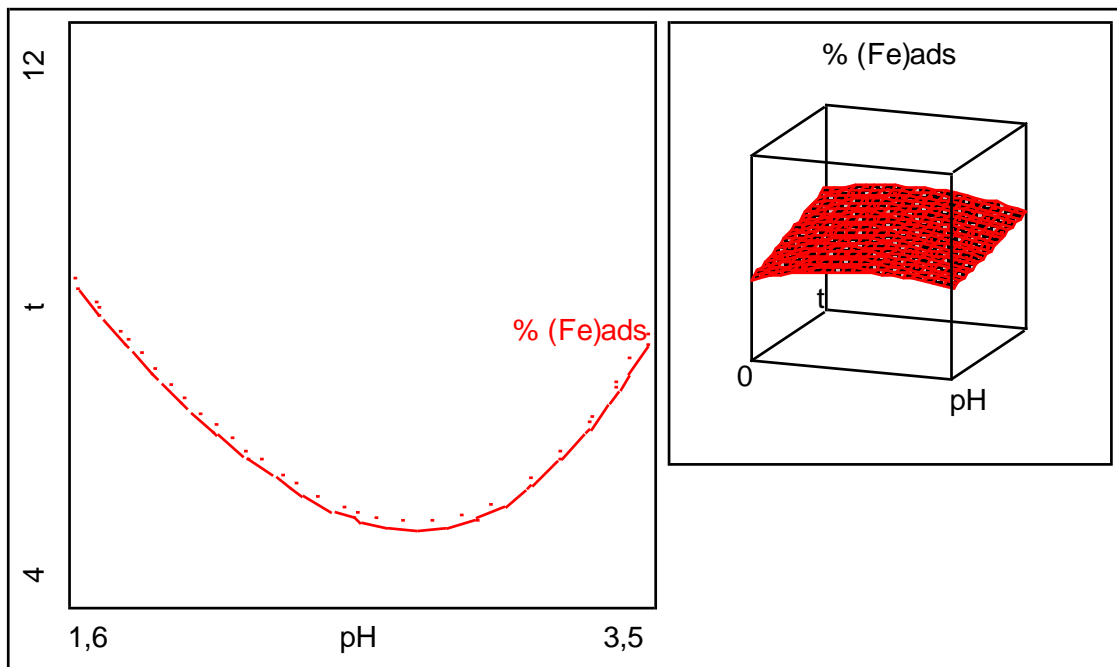
Term	Scaled Estimate	Plot Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	45,688136		2,858769	15,98	<,0001
pH(1,6,3,5)&RS	0,7388889		1,560531	0,47	0,6460
t(4,12)&RS	6,8888889		1,560531	4,41	0,0013
S/L(4,8)&RS	11,55		1,560531	7,40	<,0001
rpm(50,200)&RS	0,5833333		1,560531	0,37	0,7164
pH*t	-1,61875		1,655193	-0,98	0,3511
pH*S/L	3,18125		1,655193	1,92	0,0835
t*S/L	0,74375		1,655193	0,45	0,6628
pH*rpm	0,16875		1,655193	0,10	0,9208
t*rpm	2,78125		1,655193	1,68	0,1238
S/L*rpm	-3,01875		1,655193	-1,82	0,0982
pH*pH	-4,952825		4,148723	-1,19	0,2601
t*t	0,3971751		4,148723	0,10	0,9256
S/L*S/L	-1,552825		4,148723	-0,37	0,7160
rpm*rpm	1,2471751		4,148723	0,30	0,7699

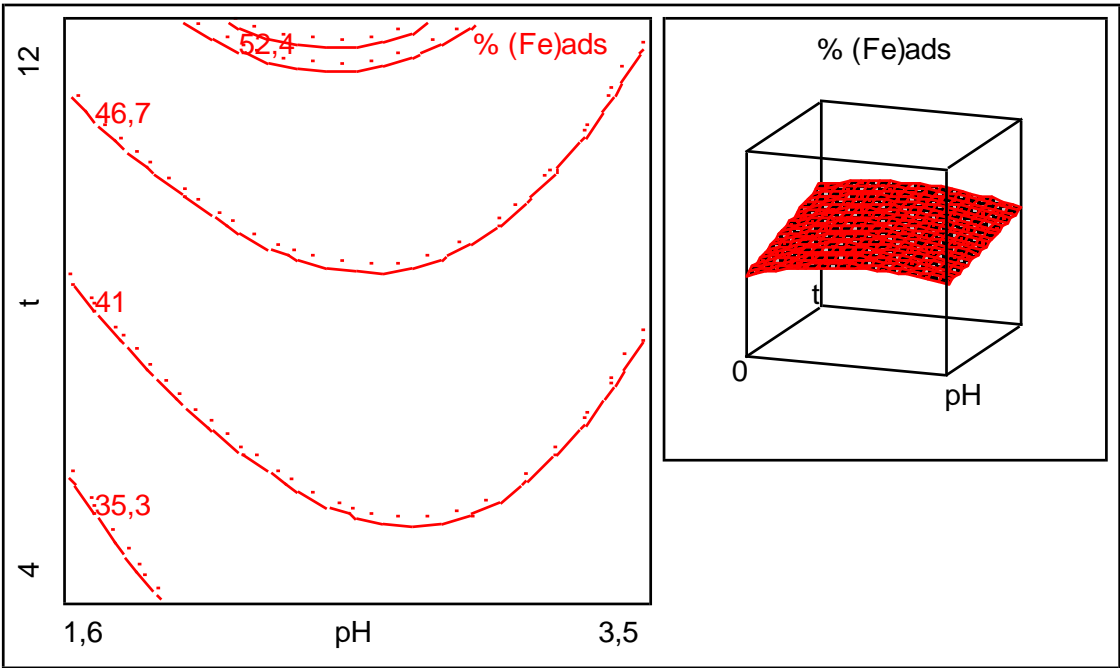
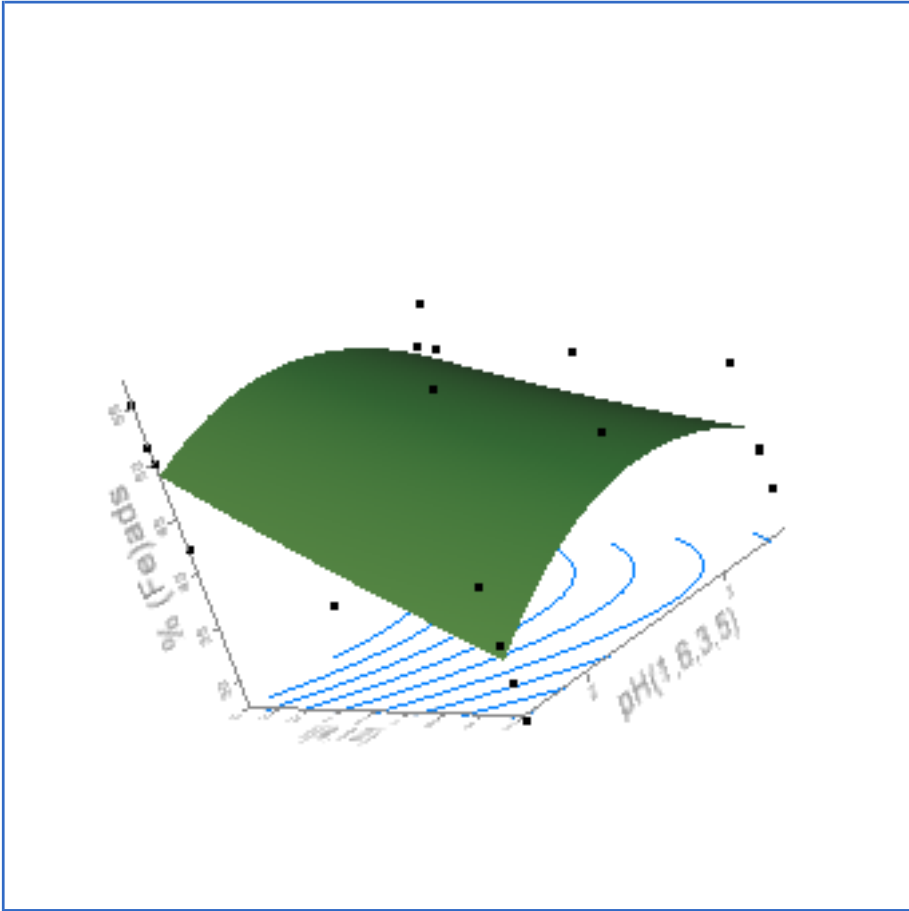
A.2.8 Prediction Profiler



A.2.9 Contour Profiler

Horiz	Vert	Factor	Current X	Response	Contour	Current Y	Lo Limit	Hi Limit
⊙	○	pH	2,55	% (Fe)ads	41	45,688136	.	.
○	⊙	t	8					
○	○	S/L	6					
○	○	rpm	125					



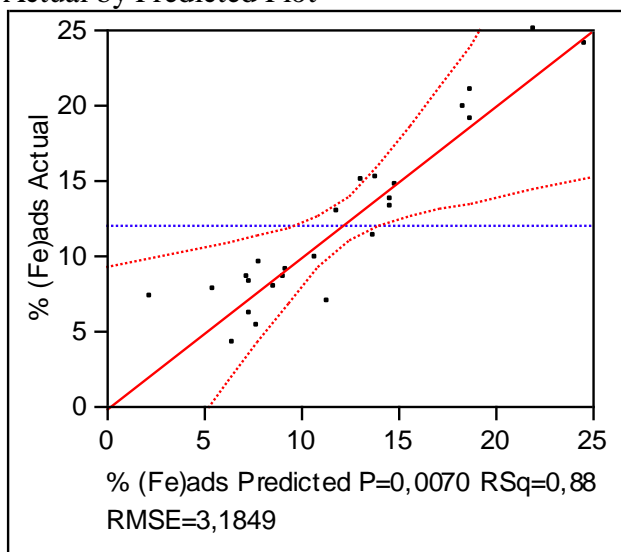


A.3.1. Tabla de diseño de experimentos en JMP IN 5.1

Modelo	pH	Tiempo (h)	Relación S/L	rpm	% [Fe]
A000	3,5	12	6	100	20,87
+---	3,5	4	4	50	8,9
++++	3,5	24	8	200	24,95
+++-	3,5	24	4	200	6,8
---+	1,6	4	8	200	6,1
----	1,6	4	8	50	7,2
00A0	2,8	12	8	100	5,2
-+++	1,6	24	8	200	14,63
a000	1,6	12	6	100	11,2
+++-	3,5	4	8	50	7,9
00a0	2,8	12	4	100	7,6
----	1,6	4	4	50	4,1
000A	2,8	12	6	200	15
-+--	1,6	24	4	50	12,8
0A00	2,8	24	6	100	19
-++-	1,6	24	8	50	13,6
++++	3,5	4	4	200	8,5
-+++	1,6	24	4	200	9,4
++++	3,5	4	8	200	9,83
000a	2,8	12	6	50	13,1
0000	2,8	12	6	100	14,9
+++-	3,5	24	8	50	24
0a00	2,8	4	6	100	8,4
---+	1,6	4	4	200	8,16
+++--	3,5	24	4	50	19,8

A.3.2 Response % (Fe)ads

Actual by Predicted Plot



A.3.3 Summary of Fit

RSquare	0,876325
RSquare Adj	0,70318
Root Mean Square Error	3,18492
Mean of Response	12,0776
Observations (or Sum Wgts)	25

A.3.4 Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	14	718,75308	51,3395	5,0612
Error	10	101,43718	10,1437	Prob > F
C. Total	24	820,19026		0,0070

A.3.5 Parameter Estimates
















Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	12,871866	1,53122	8,41	<,0001
pH(1,6,3,5)&RS	2,4573258	0,751462	3,27	0,0084
t(4,24)&RS	4,1432465	0,75161	5,51	0,0003
S/L(4,8)&RS	1,5714758	0,751813	2,09	0,0631
rpm(50,200)&RS	-0,451625	0,751249	-0,60	0,5611
pH*t	0,9286565	0,791492	1,17	0,2679
pH*S/L	0,8998621	0,793234	1,13	0,2831

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
t*S/L	1,7457048	0,794501	2,20	0,0527
pH*rpm	-0,749398	0,788387	-0,95	0,3642
t*rpm	-1,234196	0,789668	-1,56	0,1491
S/L*rpm	1,0678414	0,791418	1,35	0,2070
pH*pH	4,0559531	2,155361	1,88	0,0893
t*t	-0,190896	2,085281	-0,09	0,9289
S/L*S/L	-6,523455	1,995972	-3,27	0,0085
rpm*rpm	1,418112	2,26353	0,63	0,5450

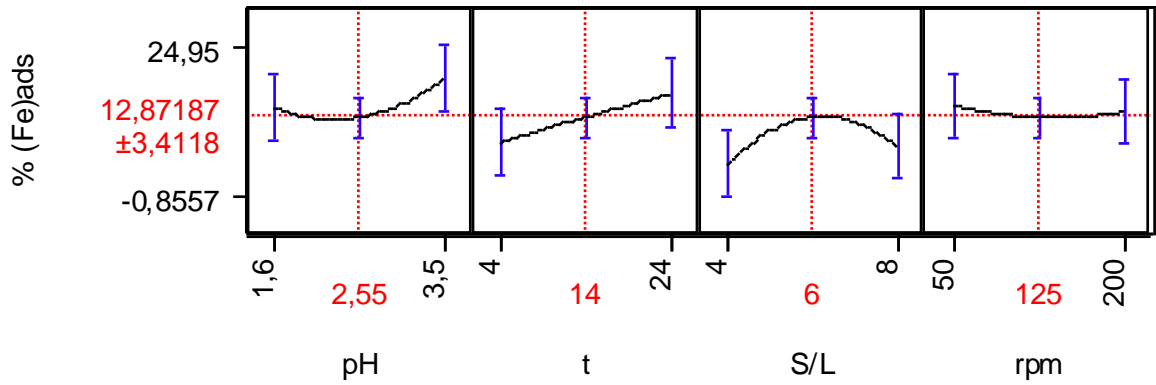
A.3.6 Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
pH(1,6,3,5)&RS	1	1	108,46988	10,6933	0,0084
t(4,24)&RS	1	1	308,24310	30,3876	0,0003
S/L(4,8)&RS	1	1	44,31925	4,3691	0,0631
rpm(50,200)&RS	1	1	3,66595	0,3614	0,5611
pH*t	1	1	13,96413	1,3766	0,2679
pH*S/L	1	1	13,05407	1,2869	0,2831
t*S/L	1	1	48,97222	4,8278	0,0527
pH*rpm	1	1	9,16523	0,9035	0,3642
t*rpm	1	1	24,77854	2,4427	0,1491
S/L*rpm	1	1	18,46710	1,8205	0,2070
pH*pH	1	1	35,92056	3,5412	0,0893
t*t	1	1	0,08501	0,0084	0,9289
S/L*S/L	1	1	108,35370	10,6819	0,0085
rpm*rpm	1	1	3,98149	0,3925	0,5450

A.3.7 Scaled Estimates

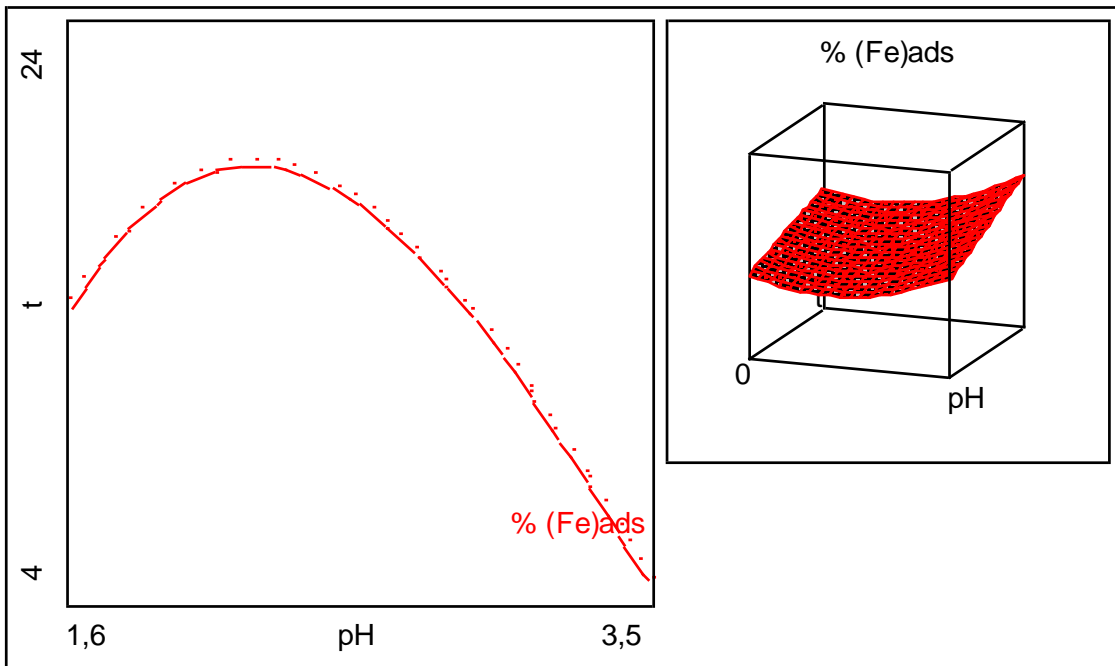
Term	Scaled Estimate	Plot Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	12,871866		1,53122	8,41	<,0001
pH(1,6,3,5)&RS	2,4573258		0,751462	3,27	0,0084
t(4,24)&RS	4,1432465		0,75161	5,51	0,0003
S/L(4,8)&RS	1,5714758		0,751813	2,09	0,0631
rpm(50,200)&RS	-0,451625		0,751249	-0,60	0,5611
pH*t	0,9286565		0,791492	1,17	0,2679
pH*S/L	0,8998621		0,793234	1,13	0,2831
t*S/L	1,7457048		0,794501	2,20	0,0527
pH*rpm	-0,749398		0,788387	-0,95	0,3642
t*rpm	-1,234196		0,789668	-1,56	0,1491
S/L*rpm	1,0678414		0,791418	1,35	0,2070
pH*pH	4,0559531		2,155361	1,88	0,0893
t*t	-0,190896		2,085281	-0,09	0,9289
S/L*S/L	-6,523455		1,995972	-3,27	0,0085
rpm*rpm	1,418112		2,26353	0,63	0,5450

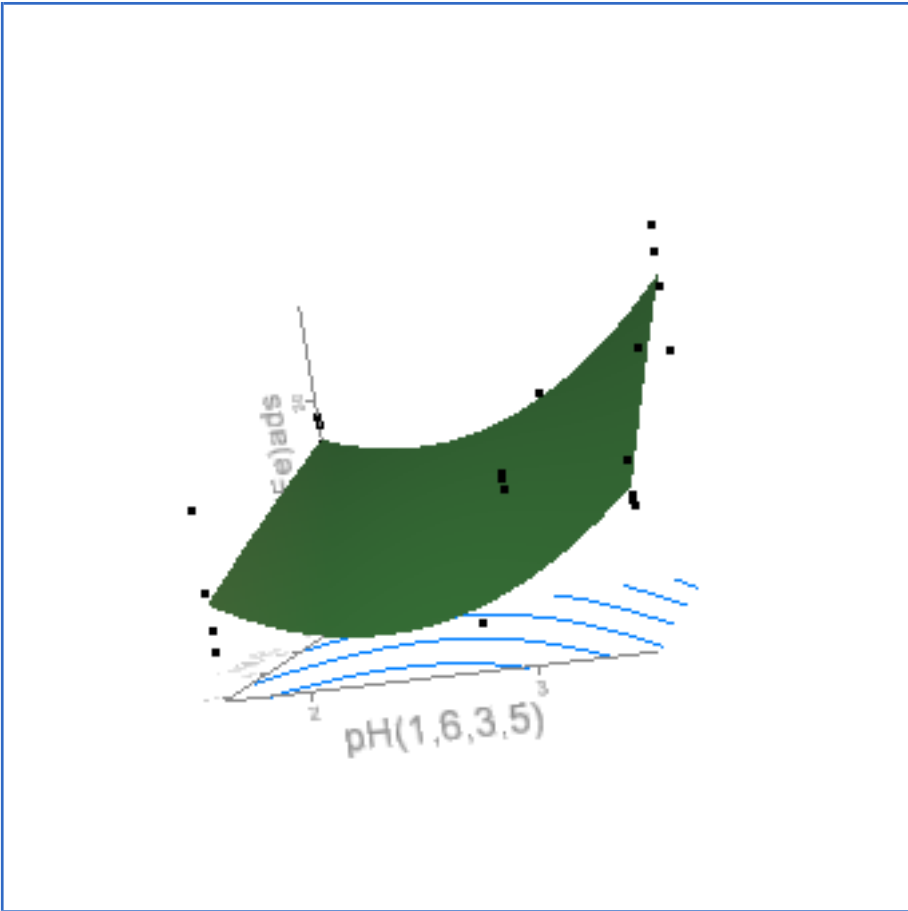
A.3.8 Prediction Profiler

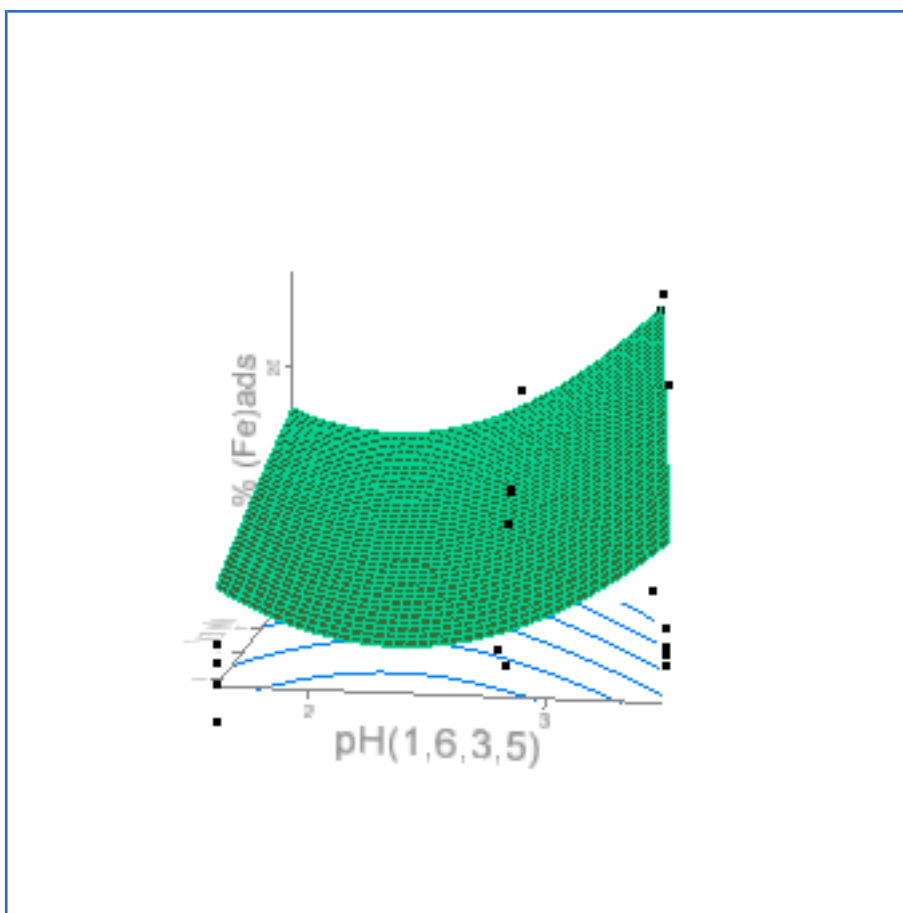


A.3.9 Contour Profiler

Horiz	Vert	Factor	Current X	Response	Contour	Current Y	Lo Limit	Hi Limit
⊙	○	pH	2,62	% (Fe)ads	14,525	12,891709	.	.
○	⊙	t	13,44					
○	○	S/L	6					
○	○	rpm	118					





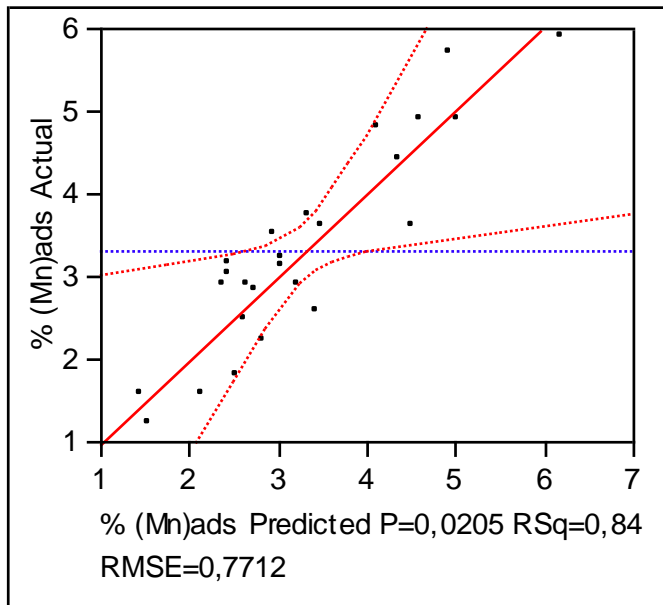


A.4.1 Tabla de diseño de experimentos en JMP IN 5.1

Modelo	pH	Relación S/L(g/L)	t (h)	rpm	%[Mn]ads
---+	1.6	4	24	50	3,11
---+	1.6	4	4	200	1.58
+++	4.4	4	24	200	4.9
+++	4.4	8	24	50	5.68
+++	4.4	4	4	200	3.6
0a00	2	4	12	100	1.58
---+	1.6	8	4	50	3
0000	2	6	12	100	3.5
---+	1.6	4	24	200	2.9
+++	4.4	8	4	200	4.8
A000	4.4	6	12	100	2.56
---+	1.6	8	4	200	2.2
a000	1.6	6	12	100	3.13
----	1.6	4	4	50	1.2
000a	2	6	12	50	3.2
000A	2	6	12	200	2.9
00A0	2	6	24	100	4.4

----	1.6	8	24	200	4.9
----	1.6	8	24	50	3.61
+---	4.4	4	4	50	2.9
0A00	2	8	12	100	3.73
00a0	2	6	4	100	2.48
++--	4.4	8	4	50	18
+--+	4.4	4	12	50	2.82
++++	4.4	8	24	200	5.9

A.4.2 Response % [Mn]_{ads}
Actual by Predicted Plot



A.4.3 Summary of Fit

RSquare	0,840537
RSquare Adj	0,61729
Root Mean Square Error	0,771199
Mean of Response	3,2952
Observations (or Sum Wgts)	25

A.4.4 Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	14	31,349546	2,23925	3,7650
Error	10	5,947478	0,59475	Prob > F
C. Total	24	37,297024		0,0205

A.4.5 Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
------	----------	-----------	---------	---------

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	3,97854	0,707803	5,62	0,0002
pH(1,6,4,4)&RS	0,6123756	0,187255	3,27	0,0084
S/L(4,8)&RS	0,5236963	0,188771	2,77	0,0196
t(4,24)&RS	0,8961962	0,196144	4,57	0,0010
rpm(50,200)&RS	0,2941932	0,189097	1,56	0,1508
pH*S/L	-0,194218	0,194128	-1,00	0,3407
pH*t	0,0787652	0,205711	0,38	0,7098
S/L*t	0,1404095	0,208247	0,67	0,5154
pH*rpm	0,2997918	0,193105	1,55	0,1516
S/L*rpm	0,1188259	0,197788	0,60	0,5614
t*rpm	-0,078508	0,206249	-0,38	0,7114
pH*pH	-0,78771	1,023489	-0,77	0,4593
S/L*S/L	-0,221037	0,477496	-0,46	0,6533
t*t	0,3809588	0,468093	0,81	0,4347
rpm*rpm	0,1597991	0,541299	0,30	0,7739

A.4.6 Effect Tests

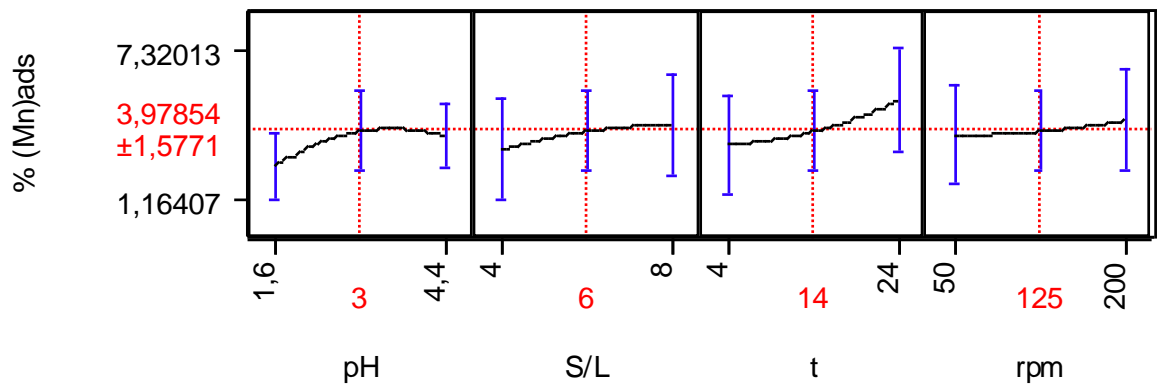
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
pH(1,6,4,4)&RS	1	1	6,360681	10,6948	0,0084
S/L(4,8)&RS	1	1	4,577429	7,6964	0,0196
t(4,24)&RS	1	1	12,416176	20,8764	0,0010
rpm(50,200)&RS	1	1	1,439553	2,4204	0,1508
pH*S/L	1	1	0,595298	1,0009	0,3407
pH*t	1	1	0,087194	0,1466	0,7098
S/L*t	1	1	0,270377	0,4546	0,5154
pH*rpm	1	1	1,433455	2,4102	0,1516
S/L*rpm	1	1	0,214662	0,3609	0,5614
t*rpm	1	1	0,086175	0,1449	0,7114
pH*pH	1	1	0,352289	0,5923	0,4593
S/L*S/L	1	1	0,127445	0,2143	0,6533
t*t	1	1	0,393934	0,6624	0,4347
rpm*rpm	1	1	0,051833	0,0872	0,7739

A.4.7 Scaled Estimates

Term	Scaled Estimate	Plot Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	3,97854		0,707803	5,62	0,0002
pH(1,6,4,4)&RS	0,6123756		0,187255	3,27	0,0084
S/L(4,8)&RS	0,5236963		0,188771	2,77	0,0196
t(4,24)&RS	0,8961962		0,196144	4,57	0,0010
rpm(50,200)&RS	0,2941932		0,189097	1,56	0,1508
pH*S/L	-0,194218		0,194128	-1,00	0,3407
pH*t	0,0787652		0,205711	0,38	0,7098
S/L*t	0,1404095		0,208247	0,67	0,5154
pH*rpm	0,2997918		0,193105	1,55	0,1516

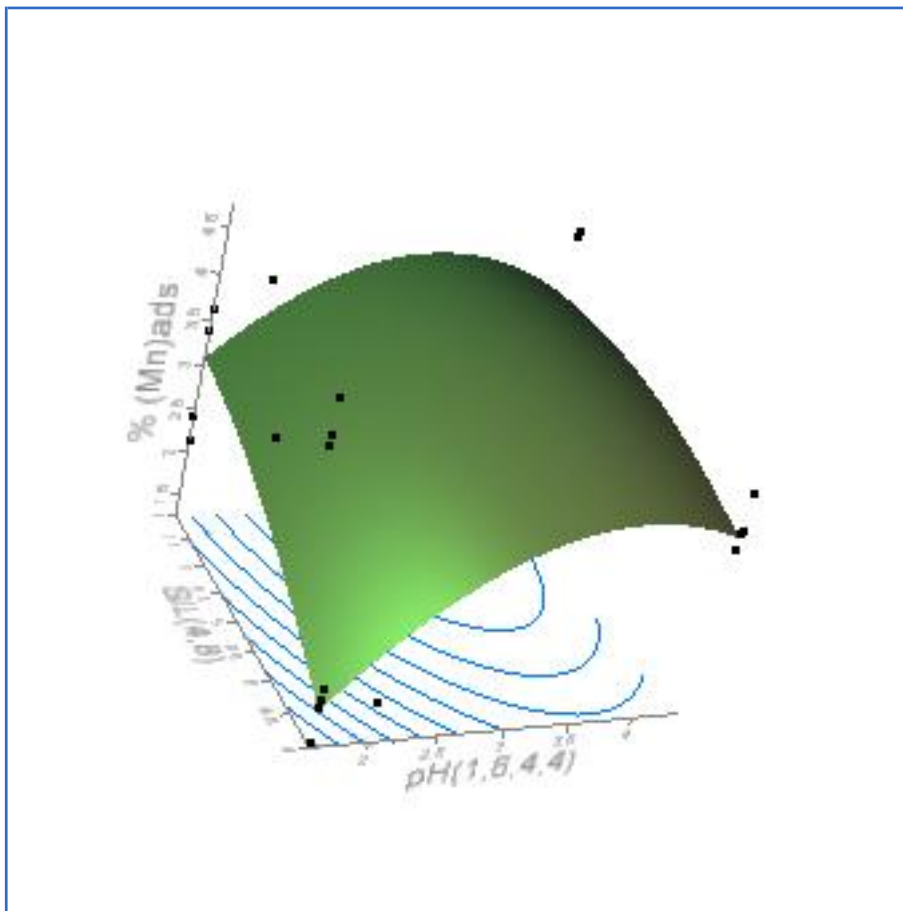
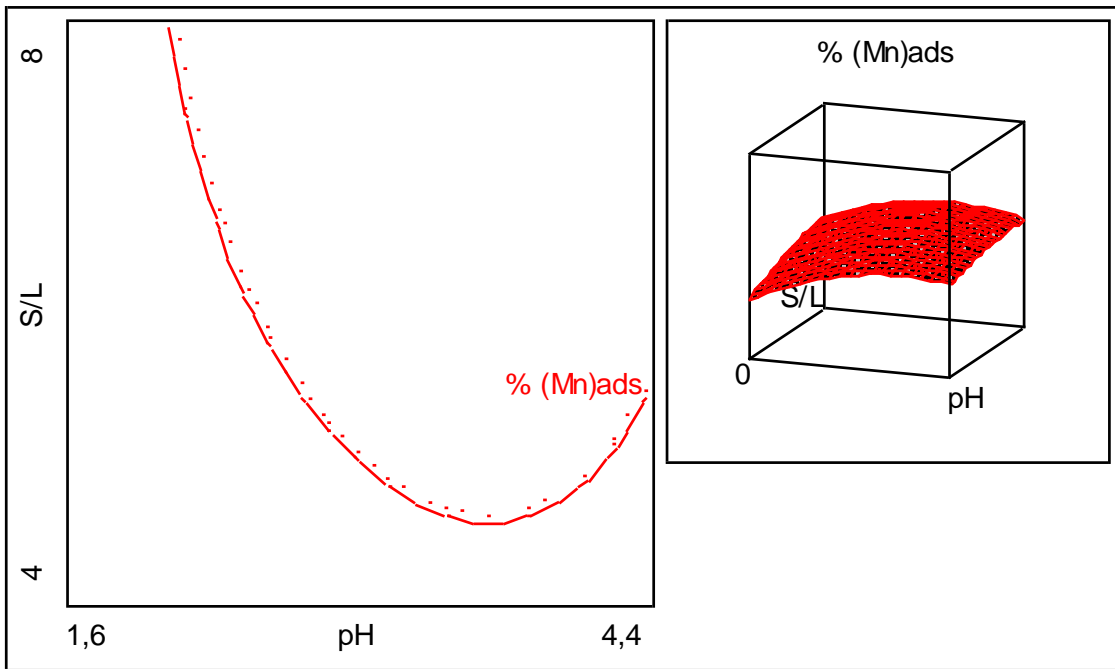
Term	Scaled Estimate	Plot Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
S/L*rpm	0,1188259		0,197788	0,60	0,5614
t*rpm	-0,078508		0,206249	-0,38	0,7114
pH*pH	-0,78771		1,023489	-0,77	0,4593
S/L*S/L	-0,221037		0,477496	-0,46	0,6533
t*t	0,3809588		0,468093	0,81	0,4347
rpm*rpm	0,1597991		0,541299	0,30	0,7739

A.4.8 Prediction Profiler



A.4.9 Contour Profiler

Horiz	Vert	Factor	Current X	Response	Contour	Current Y	Lo Limit	Hi Limit
⊙	○	pH	2,72	— % (Mn)ads	3,55	3,7158789	.	.
○	⊙	S/L	6					
○	○	t	12,96					
○	○	rpm	118					



Variables

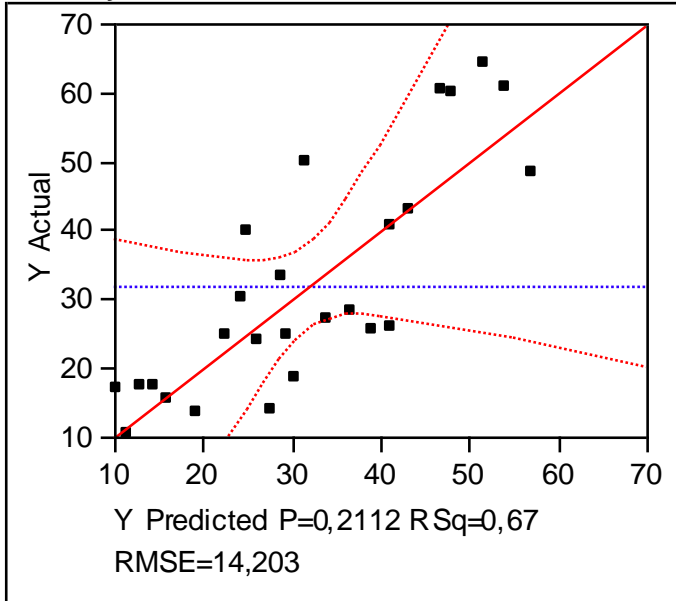
X	Y	Value	
	X	pH(1,6,4,4)	3
X		S/L(4,8)	6
		t(4,24)	14
		rpm(50,200)	125
		% (Mn)ads	1,25

A.5.1 Tabla de diseño de experimentos en JMP IN 5.1

Modelo	pH	Tiempo (h)	Relación S/L	rpm	% [Zn]ads
A000	3,5	12	6	100	20,87
+---	3,5	4	4	50	8,9
++++	3,5	24	8	200	24,95
++++	3,5	24	4	200	6,8
--++	1,6	4	8	200	6,1
---+	1,6	4	8	50	7,2
00A0	2,8	12	8	100	5,2
-+++	1,6	24	8	200	14,63
a000	1,6	12	6	100	11,2
+--+	3,5	4	8	50	7,9
00a0	2,8	12	4	100	7,6
----	1,6	4	4	50	4,1
000A	2,8	12	6	200	15
-+--	1,6	24	4	50	12,8
0A00	2,8	24	6	100	19
-++-	1,6	24	8	50	13,6
++++	3,5	4	4	200	8,5
-+++	1,6	24	4	200	9,4
++++	3,5	4	8	200	9,83
000a	2,8	12	6	50	13,1
0000	2,8	12	6	100	14,9
+++-	3,5	24	8	50	24
0a00	2,8	4	6	100	8,4
---+	1,6	4	4	200	8,16
+++--	3,5	24	4	50	19,8

A.5.2 Response Y

Actual by Predicted Plot



A.5.3 Summary of Fit

RSquare	0,674323
RSquare Adj	0,259826
Root Mean Square Error	14,20325
Mean of Response	31,83577
Observations (or Sum Wgts)	26

A.5.4 Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	14	4594,6215	328,187	1,6268
Error	11	2219,0550	201,732	Prob > F
C. Total	25	6813,6764		0,2112

Lack Of Fit

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Lack Of Fit	10	2112,4750	211,247	1,9821
Pure Error	1	106,5800	106,580	Prob > F
Total Error	11	2219,0550		0,5063
				Max RSq
				0,9844

A.5.5 Parameter Estimates














Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	48,806679	6,25528	7,80	<,0001
pH(1,6,3,5)&RS	7,8375042	6,228361	1,26	0,2343
S/L(4,8)&RS	-0,917359	3,505541	-0,26	0,7984



Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
t(4,24)&RS	6,4309291	3,504063	1,84	0,0936
rpm(50,200)&RS	7,4601483	3,501433	2,13	0,0565
pH*S/L	-2,375017	3,745554	-0,63	0,5390
pH*t	2,8904496	3,73735	0,77	0,4556
S/L*t	3,7337209	3,543054	1,05	0,3146
pH*rpm	4,2157171	3,722721	1,13	0,2815
S/L*rpm	-3,938799	3,529219	-1,12	0,2882
t*rpm	-0,110092	3,521339	-0,03	0,9756
pH*pH	-1,700022	10,02211	-0,17	0,8684
S/L*S/L	-10,24653	8,875747	-1,15	0,2728
t*t	6,6905454	9,272732	0,72	0,4856
rpm*rpm	-13,91948	10,06495	-1,38	0,1941

A.5.6 Effect Tests

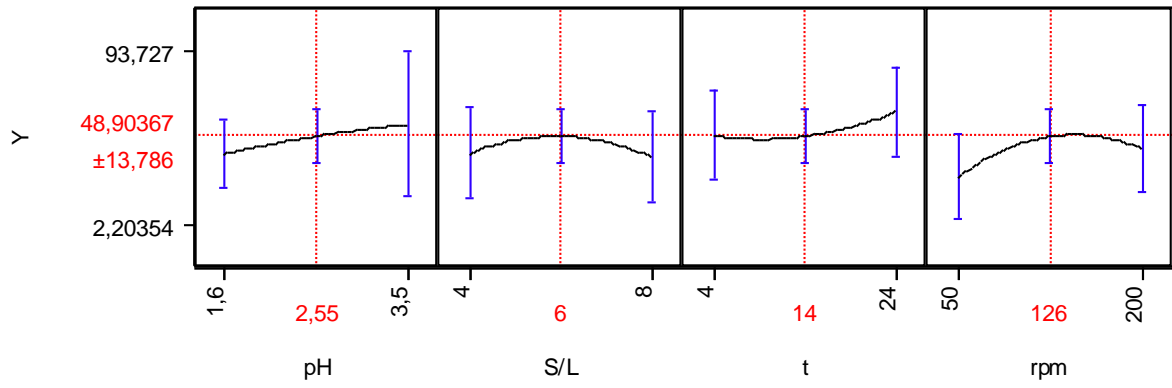
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
pH(1,6,3,5)&RS	1	1	319,43570	1,5835	0,2343
S/L(4,8)&RS	1	1	13,81477	0,0685	0,7984
t(4,24)&RS	1	1	679,48355	3,3682	0,0936
rpm(50,200)&RS	1	1	915,75387	4,5395	0,0565
pH*S/L	1	1	81,11044	0,4021	0,5390
pH*t	1	1	120,66426	0,5981	0,4556
S/L*t	1	1	224,02867	1,1105	0,3146
pH*rpm	1	1	258,70048	1,2824	0,2815
S/L*rpm	1	1	251,27294	1,2456	0,2882
t*rpm	1	1	0,19718	0,0010	0,9756
pH*pH	1	1	5,80452	0,0288	0,8684
S/L*S/L	1	1	268,85574	1,3327	0,2728
t*t	1	1	105,02266	0,5206	0,4856
rpm*rpm	1	1	385,83139	1,9126	0,1941

A.5.7 Scaled Estimates

Term	Scaled Estimate	Plot Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	48,806679		6,25528	7,80	<,0001
pH(1,6,3,5)&RS	7,8375042		6,228361	1,26	0,2343
S/L(4,8)&RS	-0,917359		3,505541	-0,26	0,7984
t(4,24)&RS	6,4309291		3,504063	1,84	0,0936
rpm(50,200)&RS	7,4601483		3,501433	2,13	0,0565
pH*S/L	-2,375017		3,745554	-0,63	0,5390
pH*t	2,8904496		3,73735	0,77	0,4556
S/L*t	3,7337209		3,543054	1,05	0,3146
pH*rpm	4,2157171		3,722721	1,13	0,2815
S/L*rpm	-3,938799		3,529219	-1,12	0,2882
t*rpm	-0,110092		3,521339	-0,03	0,9756
pH*pH	-1,700022		10,02211	-0,17	0,8684
S/L*S/L	-10,24653		8,875747	-1,15	0,2728

Term	Scaled Estimate	Plot Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
t*t	6,6905454		9,272732	0,72	0,4856
rpm*rpm	-13,91948		10,06495	-1,38	0,1941

A.5.8 Prediction Profiler



APENDICE B

Tablas de Resultados Experimentales

Tabla B.1 Datos del efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de cadmio de la Figura 11. $[Cd^{(II)}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $pH = 3.2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y resina = 8.0 gL^{-1}

Tiempo (h)	50 rpm	100 rpm	200 rpm	400 rpm
0	100	100	100	100
0.33	97.73	96.49	88.77	100
0.66	95.46	96.36	86.24	97.75
2	94.32	95.46	85.23	88.66
4	82.92	77.04	77.21	73.13
8	68.0	62.5	58.02	64.16
12	55	52.0	46.80	61.24
24	41.64	38.61	34.10	74.52

Tabla B.2 Datos del efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de hierro para la Figura 12. $[Fe(III)] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $pH = 1.8$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y resina = 8.0 grL^{-1} .

Tiempo (h)	50 rpm	100 rpm	200 rpm	300 rpm	400 rpm
0	100	100	100	100	100
0.33	97.73	96.49	89.9	100	100
0.66	95.46	96.36	88.9	98.64	97.75
2	94.32	95.46	85.23	86.11	88.66
4	82.92	81.95	77.21	54.2	66.11
8	61.4	62.5	58.02	71.58	77.2
12	54.6	53.5	48.74	90.7	89.64
24	43.2	42.1	36.52		91.51

Tabla B.3 Datos del efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de hierro para la Figura 13. $[\text{Fe}^{(II)}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 1.8$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y resina = 8.0 grL^{-1} .

Tiempo (h)	50 rpm	100 rpm	200 rpm	300 rpm	400 rpm	500 rpm
0	100	100	100	100	100	100
0.33	97.73	95.3	91.6	91.6	100	100
0.66	95.46	93.11	89.2	89.1	97.2	98.64
2	90.32	87.74	85.2	87.5	90.3	90.3
4	85.79	82.92	79.3	86.6	87.1	87.8
8	82.3	79.4	76.2	84.3	89.3	90.19
12	81.39	78.02	75.1	84.2	91.39	92.7
24	79.6	77.3	74.9	85.2	93.6	94.1

Tabla B.4. Datos del efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de manganeso para la Figura 14. $[\text{Mn}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 4.8$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y resina = 8.0 .

Tiempo (h)	50 rpm	100 rpm	200 rpm	400 rpm
0	100	100	100	100
0.33	99.88	99.77	99.44	100
0.66	99.67	99.54	99.23	99.7
2	0.4545	99.43	98.52	99.75
4	1.818	98.29	97.42	99.55
8	3.75	96.14	95.50	99.45
12	4.65	95.46	95.24	99.45
24	5.79	95.42	95.02	99.35

Tabla B.5. Datos del efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de zinc, para la Figura 15 $[Zn^{(II)}]_i = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 4.8$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{resina} = 8.0 \text{ gL}^{-1}$.

Tiempo (h)	50 rpm	100 rpm	200 rpm	400 rpm
0	100	100	100	100
0.33	97.73	96.491	88.77	100
0.66	95.46	95.9	86.24	97.75
2	92.8	91.8	85.23	88.66
4	82.92	81.95	77.21	66.11
8	68	62.5	58.02	71.64
12	56.8	53.5	48.74	74.61
24	46.2	42.1	36.52	80.22

Tabla B.6 Datos del efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de cadmio de la Figura 17

Tiempo (h)	8 gL^{-1}	6 gL^{-1}	4 gL^{-1}
0	100	100	100
2	91.7	82.86	67.16
4	86.64	75.77	52.57
8	85.72	72.58	47.07
12	83.8	69.11	40.62
24	83.11	67.91	35.82
36	83.11	65.7	33.2

Tabla B.7 Datos del efecto de la cantidad de resina en la adsorción de hierro de la Figura 18. $[\text{Fe}^{(\text{III})}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 1.6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 200 rpm.

Tiempo (h)	4 gL ⁻¹	6 gL ⁻¹	8 gL ⁻¹
0	100	100	100
0.33	96.4	95.41	92.9
0.66	91.79	89.73	85.01
1	89.55	85.48	77.32
2	85.94	80.99	72.34
4	78.42	71.47	58.58
8	76.13	66.54	54.13
12	74.12	62.35	49.12
24	70.53	56.16	39.45
36	68.04	51.73	34.72

Tabla B.8 Datos del efecto de la cantidad de resina en la adsorción de hierro de la Figura 19. $[\text{Fe}^{(\text{II})}] = 200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 3.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 200 rpm= 100.

Tiempo (h)	4 gL ⁻¹	6 gL ⁻¹	8 gL ⁻¹
0	100	100	100
0.33	99.17	95.66	89.37
0.66	98.8	91.64	87.42
1	95.33	90.77	86.30
2	92.18	89.10	85.5
4	91.37	86.83	84.6
8	87.50	85.73	83.25
12	87.30	85.04	80.66
24	85.47	82.64	79.19
36	84.77	82.57	78.68

Tabla B.9. Datos del efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de manganeso de la Figura 20. $[\text{Mn}] = 200 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 4.8$, $T = 25^\circ \text{C}$, 200 rpm

Tiempo (h)	4 gL^{-1}	6 gL^{-1}	8 gL^{-1}
0	100	100	100
0.33	99.773	99.88	99.938
0.66	99.6591	99.83	99.911
1	99.6591	99.821	99.908
2	98.295	99.11	99.41
4	96.79	98.211	98.68
8	96.05	97.7	98.44
12	95.2	97.55	98.41
24	94.1	96.79	98.025
36	93.7	96.41	97.86

Tabla B.10. Datos del efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de zinc de la Figura 21. $[\text{Zn}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 2.87$, $T = 25^\circ \text{C}$, 200 rpm, $t = 36 \text{ h}$.

Tiempo (h)	4 gL^{-1}	6 gL^{-1}	8 gL^{-1}
0	100	100	100
0.33	99.59	99.31	98.82
0.66	99.052	98.11	96.549
1	98.24	97.02	94.551
2	95.98	93.41	87.194
4	93.51	86.852	74.76
8	88.55	77.5	63.04
12	85.64	73.7	50.96
24	82.48	67.02	39.17

Tabla B.11. Datos del efecto del pH en la adsorción de cadmio de la Figura 22. [Cd] = 100 mgL⁻¹, 20 rpm, Temperatura = 25 ° C, resina = 8.0 gL⁻¹, tiempo = 24 h.

Tiempo (h)	pH = 1.47	pH = 2.23	pH = 3.2
0	100	100	100
0.33	89.62	90.9	89.77
0.66	88.47	83.03	82.15
1	88.1	75.14	74.54
2	86.57	70.52	67.16
4	84.1	57.11	52.57
8	80.68	50.42	47.07
12	77.11	43.16	40.62
24	75.37	37.45	35.82
36	98.53	97.77	96.8

Tabla B.12 Datos del efecto del pH en la adsorción de hierro^(III) de la Figura 23. [Fe^(III)] = 100 mgL⁻¹, rpm= 200, T = 25 ° C, resina = 8.0 gL⁻¹, tiempo = 36 h.

Tiempo (h)	pH = 1.6	pH = 2.28	pH = 3.53
0	100	100	100
0.33	99.39	99.14	98.812
0.66	98.98	98.66	98.22
1	98.68	97.3	97.91
2	94.9	94.83	95.34
4	91.84	91.51	90.17
8	88.78	87.7	83.67
12	86.74	84.1	79.23
24	85.37	80.81	75.05

Tabla B.13. Datos del efecto del pH en la adsorción de hierro^(III) de la Figura 24.
 $[\text{Fe}^{(III)}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, rpm= 200, T = 25 ° C, resina = 8.0 grL⁻¹, t = 24 h.

Tiempo (h)	pH = 1.6	pH = 2.8	pH = 3.5
0	100	100	100
0.33	99.39	99.14	98.82
0.66	98.98	98.66	98.21
1	98.68	97.3	97.91
2	94.9	93.51	95.34
4	91.84	91.52	90.17
8	88.78	87.7	83.67
12	86.74	84.1	79.23
24	85.37	80.81	75.05

Tabla B.14 Datos del efecto del pH en la adsorción de manganeso para la Figura 25.

$[\text{Mn}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, T = 25 ° C, rpm= 200, resina = 8.0 gL⁻¹, = 24 h.

Tiempo (h)	pH = 4.48	pH = 2.08	pH = 1.62
0	100	100	100
0.33	99.773	99.887	99.896
0.66	99.6591	99.774	99.792
1	99.6591	99.661	99.6869
2	98.295	98.417	99.1457
4	96.591	97.512	98.435
8	95.95	96.95	97.742
12	95.2	96.27	96.87
24	94.1	95.25	96.211

Tabla B.15 Datos del efecto del pH en la adsorción de zinc para la Figura 26.

[Zn] = 100 mgL⁻¹, 200 rpm, Temperatura = 25 °C, resina = 8.0 gL⁻¹,
 tiempo = 24 h.

Tiempo (h)	pH = 1.58	pH = 2.08	pH = 2.87
0	100	100	100
1	95	88.13	87.92
2	94.13	77.15	74.76
4	93.63	65.45	63.04
8	93.66	58.75	50.96
12	93.55	56.98	45.36
24	93.55	52	39.17

Tabla B.16 Datos de del efecto de la relación sólido/liquido en la adsorción de cadmio de la solución J1 para la Figura 27. [Cd]_i= 20 mgL⁻¹, 200 rpm, pH 2.03, Temperatura =25 °C.

Tiempo (h)	4 gL ⁻¹	6 gL ⁻¹	8 gL ⁻¹
0		15.2	15.2
2		9.58	13.57
4		7.6	9.5
8		6.02	7.39
12		5.4	6.3
24		4.201	5.9

Tabla B.17. Datos del efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de hierro de la solución J1 para la Figura 28. $[\text{Fe}] = 60 \text{ mgL}^{-1}$, rpm= 200, T = 25 °C, pH = 2.03, tiempo = 24 h

Tiempo (h)	4 gL ⁻¹	6 gL ⁻¹	8 gL ⁻¹
0	60	60	60
4	25.74	30	35
12	26.28	34.56	25.9
24	27	37.9	19.6

Tabla B.18. Datos del efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de manganeso de la solución J1 para la Figura 29. $[\text{Mn}] = 40 \text{ mgL}^{-1}$, rpm= 200, T = 25 °C y pH = 2.03.

Tiempo (h)	4 gL ⁻¹	6 gL ⁻¹	8 gL ⁻¹
0	40	40	40
4	31	30	30
12	30	30	30
24	30	28	30

Tabla B.19. Datos el efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de zinc de la solución J1 para la Figura 30. $[\text{Zn}^{(II)}]_i = 15.2 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, pH = 2.03, T = 25 °C.

Tiempo (h)	4 gL ⁻¹	6 gL ⁻¹	8 gL ⁻¹
0	15.2	15.2	15.2
4	8.65	7.60	9.5
12	3	5.4	6.3
24	1.6	4.20	5.9

Tabla B.20. Datos del efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de cadmio de la solución M1 para la Figura 31. $[Cd^{(II)}]_i = 15.2 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, pH 2.5, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tiempo (h)	4 gL^{-1}	6 gL^{-1}	8 gL^{-1}
0	15.52	15.52	15.52
4	5.432	7.76	9.68448
12	4.1904	6.27008	7.97728
24	3.7248	5.46304	7.09264
	2.29696	3.60064	5.21472

Tabla B.21. Datos del efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de hierro de la solución M1 para la Figura 32. $[Fe] = 132.5 \text{ mgL}^{-1}$, rpm= 200, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y pH = 2.5.

Tiempo (h)	4 gL^{-1}	6 gL^{-1}	8 gL^{-1}
0	132.5	132.5	132.5
4	85.86	82.00	66.40
12	77.73	72.00	61.40
24	75.69	70.01	60.40

Tabla B.22. Datos del efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de manganeso de la solución M1 para la Figura 33. $[Mn] = 114.3 \text{ mgL}^{-1}$, rpm= 200, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y pH = 2.5.

Tiempo (h)	4 gL^{-1}	6 gL^{-1}	8 gL^{-1}
0	114.3	114.3	114.3
4	100	100	100
12	98	98	98
24	92	94	96

Tabla B.23. Datos del efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de zinc de la solución M1 para la Figura 34. $[Zn^{(II)}]_i = 47.6 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\text{pH} = 2.5$

Tiempo (h)	4 gL^{-1}	6 gL^{-1}	8 gL^{-1}
0	47.6	47.6	47.6
2	32.4	35.9	38.2
4	24.36	28.9	33.2
8	18.35	21.98	25.8
12	15.1	18.14	22.22
24	9.5	13	18.3

Tabla B.24. Datos para la Isoterma de Langmuir de cadmio en solución sintética, para la Figura 35. $[Cd^{(II)}]_i = 100 \text{ ppm}$, 200 rpm, tiempo = 24 horas, $\text{pH} = 3.2$, $T = 25^\circ\text{C}$

Ce	Ce/qe
81.99	4.55
65.7	2.87
32.1	0.945

Tabla B.25. Datos para la Isoterma de Langmuir de hierro en solución sintética, Figura 36. $[Fe^{(III)}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 36 \text{ h}$, $\text{pH} = 3.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce	Ce/qe
68.04	31.96
59.50	1.98
51.76	48.27
43.98	1.38
34.73	1.06

Tabla B.26. Datos para la Isoterma de Langmuir de hierro en solución sintética para la Figura 37. $[\text{Fe}^{(II)}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 36 \text{ h}$, $\text{pH} = 3.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce	Ce/qe
78.68	3.61
81.57	5.56
84.77	6.64
87.99	7.38

Tabla B.27. Datos para la Isoterma de Langmuir de manganeso en solución sintética para la Figura 38. $[\text{Mn}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 36 \text{ h}$, $\text{pH} = 3.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce	Ce/qe
97.84	45.29
97.2	44.02
96.41	40.33
95.00	37.5
93.70	29.74

Tabla B.28. Datos para la Isoterma de Langmuir de zinc en solución sintética para la Figura 39. $[\text{Zn}^{(II)}]_i = 100 \text{ ppm}$, 200 rpm, tiempo = 24 horas, $\text{pH} = 2.87$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce	Ce/qe
81.36	4.364
65.55	2.854
33.1	0.9895

Tabla B.29. Datos para la Isoterma de Langmuir de cadmio en solución J1 para la Figura 40. $[\text{Cd}]_i = 20 \text{ ppm}$, 200 rpm, tiempo = 24 h, $\text{pH} = 3.2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce	Ce/qe
0.2	0.0808
0.7	0.2176
1.9	0.4198
1.3	0.3

Tabla B.30. Datos para la Isoterma de Langmuir de hierro en solución J1, Figura 41.
 $[\text{Fe}] = 60 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 36 \text{ h}$, $\text{pH} = 2.03$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce	Ce/qe
14	2.43
16.4	2.45
20	2.53
23	2.557

Tabla B.31. Datos para la Isoterma de Langmuir de manganeso en solución J1,
 42. $[\text{Mn}] = 40 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 36 \text{ h}$, $\text{pH} = 2.03$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce	Ce/qe
17.3	6.09
21.8	7.18
25	8.0
27.3	8.59

Tabla B.32. Datos para la Isoterma de Langmuir de zinc en solución J1, Figura 43.
 $[\text{Zn}] = 15.2 \text{ ppm}$, 200 rpm, tiempo = 24 horas, $\text{pH} = 2.03$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce	Ce/qe
1.6	0.9411
3.1	1.7
4.8	2.29
5.9	2.53

Tabla B.33. Datos para la Isoterma de Langmuir de cadmio en solución M1, Figura 44.
 $[\text{Cd}]_i = 15.2$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 rpm, $\text{pH} = 2.5$, tiempo = 24 h

Ce	Ce/qe
1.82	1.36
2.9	1.81
4.2	2.02
3.6	1.9

Tabla B.34. Datos para la Isoterma de Langmuir de hierro en solución M1, Figura 45.
 $[\text{Fe}] = 132.5 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 36 \text{ h}$, $\text{pH} = 2.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce	Ce/qe
50	4.91
57	4.96
62	5.00
75	5.21

Tabla B.35. Datos para la Isoterma de Langmuir de manganeso en solución M1,
 Figura 46. $[\text{Mn}] = 114.3 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 36 \text{ h}$, $\text{pH} = 2.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce	Ce/qe
80	19.45
90	22.25
95	99.00
99	25.88

Tabla B.36. Datos para la Isoterma de Langmuir de zinc en solución M1, Figura 47.
 $[\text{Zn}] = 47.6 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $t = 24 \text{ h}$, $\text{pH} = 2.5$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce	Ce/qe
10.5	2.26
13	2.3
15	2.39
18.3	2.49

B.37 Datos para la grafica de afinidad de los metales pesados por la resina M-4195 de la Figura 48. [M] = 100 mgL⁻¹, resina = 8 grL⁻¹, t = 24 h, T = 25 ° C y 200 rpm

pH	mgL ⁻¹ Cd	mgL ⁻¹ Cu	mgL ⁻¹ Fe	mgL ⁻¹ Fe ^(III)	mgL ⁻¹ Mn	mgL ⁻¹ Zn
1.47	24.63					
2.23	62.55					
3.2	64.18					
2.2	65.2					
1.38		77.4				
2.08		91.4				
3.78		86.3				
1.6			14.63			
2.8			19.19			
3.5			24.95			
1.6				65.28		
2.28				66.87		
3.53				68.65		
4.45					6.45	
1.62					3.42	
2.08					4.75	
0.5					0.136	
1.58						6.45
2.08						48.0
2.87						60.83

Tabla B.38. Datos para Figura 49 de la prueba de envenenamiento de la resina.
 $[M^+] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, resina = 8 grL^{-1} , $t = 24 \text{ h}$.

Tiempo (h)	Cd(II) mgL^{-1}	Fe (II) mgL^{-1}	Fe (III) mgL^{-1}	Mn mgL^{-1}	Zn(II) mgL^{-1}
0	100	100	100	100	100
24	30.5	74.8	43.3	93.8	35.7
48	34.7	78.4	47.2	94.3	39.9
72	45.9	88.5	54.6	95.2	55.9
96	80.1	88.9	94	98.8	89.9
120	89.9	89	94.5	95.9	91.8
144	94.3	89.7	94.9	95.9	92
168	91.4	91.5	95.2	96.0	92.3

Tabla 39. Datos para la Figura 51 de la prueba para de envenenamiento de la resina con la solución J1. Temperatura= $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 168 h, rpm = 200, resina = 8 gL^{-1}

Tiempo (h)	Cd(II) mgL^{-1}	Fe (II) mgL^{-1}	Mn(II) mgL^{-1}	Zn(II) mgL^{-1}
0	20	60	40	15
24	4.56	18	30.4	4.5
48	5.8	32	36.8	5.8
72	7.9	52	37.2	7.9
96	12.8	55	38.9	12.8
120	18.5	58	39.4	14.2
144	19.3	58	39.8	14.9
168	19.4	58	39.8	14.9

Tabla 40. Datos de la figura 52. Efecto del envenenamiento de la resina con la solución M1. Temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 168 h, rpm = 200, resina = 8 gL^{-1}

Tiempo (h)	Cd(II) mgL⁻¹	Fe (II) mgL⁻¹	Mn(II) mgL⁻¹	Zn(II) mgL⁻¹
0	12.5	132.5	114.3	47.6
24	2.3	59.62	98.8	11.28
48	4.8	69.2	102.5	15.8
72	7.9	78	102.5	24.9
96	10.5	99.2	102.9	38.7
120	11	105	103	42.8
144	11.6	110.6	103.5	44.8
168	12	111.4	103.8	45.9

Tabla 41. Datos de la Figura 53 Prueba de despojamiento de la resina cargada de las soluciones sintéticas, [Cd]= 261.4 mg, [Fe] = 176 mg, [Fe] = 95.2 mg, [Mn] = 33.1 mg, [Zn] = 202.2 Mg, [H₂SO₄] = 2%, 200 rpm, Temperatura = 25 °C, tiempo = 24 h

Tiempo (h)	Cd(II) mgL⁻¹	Fe (II) mgL⁻¹	Mn(II) mgL⁻¹	Zn(II) mgL⁻¹
1	2.1	3	1.4	1.2
2	4.6	25.8	2.89	2.6
4	7.5	31.8	5.5	3.8
6	9.4	34.6	6.9	4.9
8	10.8	37.6	7.2	5.6
12	11.9	38.4	7.5	5.9
24	12.67	40.1	7.8	6.3

Tabla 42. Datos de la Figura 54. Prueba de despojamiento de la resina cargada de la muestra J1, [Cd] = 51.74 mg, [Fe] = 79 mg, [Mn] = 39.3mg, [Zn] = 31.4 mg [H₂SO₄] = 2%, 200 rpm, temperatura = 25 °C, tiempo =24 h.

Tiempo (h)	Cd(II) mgL⁻¹	Fe (II) mgL⁻¹	Mn(II) mgL⁻¹	Zn(II) mgL⁻¹
-------------------	--------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	--------------------------------

1	2.1	3	1.4	1.2
2	4.6	25.8	2.89	2.6
4	7.5	31.8	5.5	3.8
6	9.4	34.6	6.9	4.9
8	10.8	37.6	7.2	5.6
12	11.9	38.4	7.5	5.9
24	12.67	40.1	7.8	6.3

Tabla 43. Datos de la Figura 55. Prueba de despojamiento de Fe de la resina cargada con la muestra M1. $[\text{Fe}] = 303.9 \text{ mg}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2\%$, resina = 8 gL^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 rpm, $t = 24 \text{ h}$.

Tiempo (h)	Fe (II) mgL^{-1}
1	131.2
2	138
4	141.2
6	146
8	149
12	153.2
24	154.5

Tabla 44. Datos de la Figura 56. Prueba de despojamiento de Cd, Mn y Zn Fe de la resina cargada con la muestra M1. $[\text{Cd}] = 27.4 \text{ mg}$, $[\text{Mn}] = 83.7 \text{ mg}$, $[\text{Zn}] = 117 \text{ mg}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2\%$, 200 rpm resina = 8 gL^{-1} , temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo = 24 h.

Tiempo (h)	Cd(II) mgL⁻¹	Mn(II) mgL⁻¹	Zn(II) mgL⁻¹
1	1.4	2.2	2.1
2	3.8	4.5	13.9
4	5.4	9.8	25.5
6	6.7	11.9	34.5
8	7.2	13.7	42.6
12	7.8	14.7	43.5
24	7.9	15.75	44.7

Artículos:



EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE ADSORCIÓN DE CADMIO Y ZINC DE UN EFLUENTE, UTILIZANDO UNA RESINA QUELANTE

RAMONA GPE. MARTINEZ MEZA,
LUIS ALONSO ALMAZAN HOLGUIN

Por mucho tiempo el impacto que las industrias han tenido sobre el medio ambiente se ha visto reflejado en los grados de contaminación, tanto en suelo como en aire y agua. Dentro de estos contaminantes se cuentan los metales pesados que repercuten en la salud de los seres vivos. La contaminación acuática, por los desechos generados por la compañía minera ubicada en la Ciudad de Cananea, Sonora, México, influyen fuertemente en el río San Pedro; en especial dos de ellos, Cd y Zn fueron estudiados por adsorción en una resina para disminuir sus concentraciones, lográndose remover aproximadamente el 95% de Cd y 90% de zinc de la muestra J-1 y 81% y 78% de Cd y Zn de la muestra M-1 respectivamente.

DRA. RAMONA GPE. MARTÍNEZ MEZA
Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional
Autónoma de Baja California
Correo: ramona.martinez@iq.uson.mx
DR. LUIS ALFONSO ALMAZAN HOLGUIN
Departamento de Ingeniería Química y metalurgia,
Universidad de Sonora
Correo: lamazan@guaymas.uson.mx



INTRODUCCIÓN

El grado de peligrosidad de los metales pesados es mayor debido a que no son química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Además, su concentración en los seres vivos aumenta por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación.

La actividad humana y el no control adecuado, incrementa el contenido de estos metales en el ambiente en cantidades considerables; siendo ésta, sin duda, la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas.

El incremento de la población, el crecimiento industrial y el empleo, cada vez mayor de sustancias químicas, han causado problemas de contaminación sobre el ambiente y particularmente en el agua. En años recientes, la contaminación del agua superficial con metales pesados ha llamado la atención de las autoridades y de la comunidad científica en general. Las industrias relacionadas con la fabricación de pinturas y pigmentos, minería y fundiciones, entre otras, han generado un nivel elevado de metales pesados en las corrientes de agua (1).

El aumento de la concentración de metales pesados, por arriba de los límites estipulados, es una gran preocupación de salud pública. Estos metales, una vez móviles en el ambiente en forma iónica como muchos otros elementos tóxicos, se incorporan al cuerpo humano a través del agua, los alimentos y el aire. Los cuales afectan el sistema nervioso, causan enfermedades como la anemia, encefalopatías, la hepatitis, perturbaciones renales, la insuficiencia pulmonar, lesiones de hueso, cáncer e hipertensión (1).

El cadmio se encuentra mayormente en la corteza terrestre como mineral combinado con otras sustancias, tales como el oxígeno (óxido de cadmio) o azufre (sulfato de cadmio, sulfuro de cadmio), se puede localizar en todo tipo de terrenos y rocas, incluso en minerales de carbón y abonos minerales. La mayor parte del cadmio que se utiliza es extraído durante los procesos de beneficio de otros metales como zinc, plomo y cobre.

El cadmio se incorpora al aire por fuentes como la industria minera, la quema de carbón y desechos domésticos; se integra al agua y al suelo mediante los derrames y escapes en sitios de desechos peligrosos; se adhiere fuertemente a las partículas en la tierra; gran parte se disuelve en agua; no se degrada en el medio ambiente pero puede cambiar de forma. Las plantas, peces y otros

organismos incorporan cadmio del medio ambiente, el cual permanece en el organismo por largo tiempo y puede acumularse después de años de exposición a bajos niveles (2).

El zinc es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre. Se encuentra en el aire, el suelo y el agua; está presente en todos los alimentos.

El zinc se combina con otros elementos para formar compuestos. Algunos compuestos comunes se encuentran en sitios de desechos peligrosos incluyen al cloruro de zinc, óxido de zinc, sulfato de zinc y sulfuro de zinc. Los compuestos de zinc son ampliamente usados en la industria para fabricar pinturas, caucho, tinturas, preservativos para maderas y ungüentos.

Cierta cantidad de zinc es liberada al ambiente por procesos naturales, pero la mayor parte proviene de actividades humanas tales como la minería, producción de acero, combustión de petróleo e incineración de basura. Este se adhiere al suelo, sedimentos y a partículas de polvo en el aire, la lluvia y la nieve remueven las partículas de polvo con zinc del aire.

Dependiendo del tipo de suelo, algunos compuestos de zinc pueden movilizarse al agua subterránea, lagos, arroyos y ríos. La mayor parte del zinc en el suelo permanece adherido a partículas de suelo y no se disuelve en agua.

Además, es un elemento esencial en la dieta, ingerir muy poco puede causar problemas, pero demasiado también es perjudicial. Los efectos nocivos generalmente se empiezan a manifestar a niveles de 10-15 veces más altos que la cantidad necesaria para mantener buena salud. La ingestión de grandes cantidades puede causar calambres estomacales, náusea y vómitos. Si se ingieren grandes cantidades durante un periodo prolongado pueden generar anemia y la disminución de los niveles del tipo de colesterol (2).

CONTAMINACIÓN EN CANANEA, SONORA

Los problemas de contaminación, generados de las actividades mineras de la región de Cananea, se han presentado desde hace tiempo. De 1983 a 1985 el Río San Pedro recibió los excedentes de los depósitos de almacenamiento de aguas ácidas (con altos contenidos de metales pesados) proveniente de la compañía minera que se encuentra en la Ciudad antes mencionada, debido a que se observaron precipitaciones extraordinarias. Este problema ocasionó una gran mortandad de peces, tanto en México como en estados Unidos. Por otra parte, se tienen problemas de



descarga de aguas residuales municipales de la ciudad en el cauce del río, las cuales contribuyen al incremento de los metales pesados como Cd, Cu, Fe, Mn y Zn. Este aporte se considera mínimo comparado con el que se tiene de la mina. Los niveles altos de metales y bajo pH pueden ocasionar problemas de salud a los pobladores de la región, incluyendo a la flora y fauna (3).

En lo que respecta al agua subterránea, las concentraciones de los metales son bajas comparadas con el agua superficial, la cual supera la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL-1996)(4).

El problema de contaminación por metales pesados del río San Pedro existe desde hace varios años, y se puede apreciar que los sitios más contaminados son los cercanos a la presa de jales de la mina, la cual se encuentra en desuso desde 1984 (5). Estas concentraciones se encuentran en la mayoría de los puntos muestreados a lo largo del río San Pedro (6).

Las soluciones provenientes de las infiltraciones de la presa de jales tienen un alto contenido de metales entre los que se encuentran el cadmio y zinc en solución ácida, los cuales rebasan la Norma, la cual indica que se puede descargar una concentración límite de Cd(II) de 0.005 mg/L en una fuente de abastecimiento de agua potable, 0.01 mg/L para riego agrícola y 0.01 mg/L para la protección de la vida acuática de agua dulce. En cuanto al zinc (II) se establece que se puede descargar 5 mg/L a una fuente de abastecimiento de agua potable, 2.0 mg/L para riego agrícola y 50 mg/L para vida acuática.

Es conocido que las resinas se utilizan mayormente para remover iones metálicos traza, pero la resina M-4195 se ha utilizado para remover iones metálicos en concentraciones altas en proceso de lixiviación de minerales de manganeso con alto contenido de metales pesados, utilizando ácido clorhídrico en solución acuosa (7). Así como en procesos de purificación de las aguas de lavado de procesos de galvanoplastia (8). En 1985 se utilizó para separar y recuperar cobalto a partir de soluciones de lixiviación. Se han realizado trabajos de investigación para la recuperación de cobalto y níquel a partir de residuos de fundición primaria (9, 10).

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es evaluar los parámetros de adsorción (velocidad de agitación, pH, cantidad adsorbente y tiempo de contacto) en la remoción de cadmio y zinc de soluciones sintéticas y en soluciones provenientes de las infiltraciones de la presa de jales de la mina de Cananea, utilizando la resina quelante Dowex M-4195 en un proceso en discontinuo.

METODOLOGIA

Se utilizó un proceso de adsorción por lotes mediante la técnica adsorción utilizando la resina quelante Dowex M-4195, dado su potencial de aplicaciones para la separación

de cadmio y zinc entre otros metales, en soluciones ácidas concentradas.

Las soluciones sintéticas se prepararon con sulfato de cadmio ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). El ajuste de pH se hizo con ácido sulfúrico (H_2SO_4). El estudio en discontinuo se llevó a cabo en un reactor de vidrio con agitador (Stir Park, 23- 2300 rpm. Modelo 50002-30, COLE PALMER).

En las pruebas por lotes se utilizó 250 mL de solución sintética (una para analizar cadmio y otra para el zinc respectivamente) en una concentración de 100 mg/L, a la cual se añadió una determinada cantidad de resina quelante Dowex M-4195 con matriz estireno-DVB macroporosa con grupo funcional bis-picolamina (Figura 1). La resina es opaca de color café oscuro a verde oscuro, con un 40-60 % de retención de agua, con un tamaño de partícula de 20-50 mallas. Esta se mantuvo en agitación por un tiempo de 24 horas en un rango de valores de pH de 0.5 a 4.5. Las muestras fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo 3110. Los experimentos se realizaron en un rango de velocidad de 50 a 500 (rpm). Estas condiciones son tanto para las pruebas de cadmio como las de zinc.

En las pruebas donde se utilizó aguas provenientes de las infiltraciones se utilizó 250 mL de solución, la cual se puso en contacto con una determinada cantidad de resina a una velocidad de agitación de 200 rpm el valor de pH empleado en estas pruebas es el pH natural de la solución y un tiempo de contacto de 24 horas.

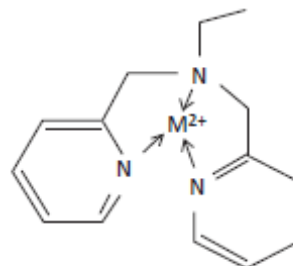


Figura 1. Estructura de la resina quelante Dowex M-4195

RESULTADOS Y DISCUSION

a) Análisis de Soluciones sintéticas

Con relación al efecto de la velocidad de agitación, en las Figuras 2 y 3, se observa que no existe un efecto relevante a velocidades en un rango de 50 a 200, pero a 400 rpm se observa que hay una variación en la adsorción de cadmio y zinc, debido a que se rompe la resina. Manteniéndose para la evaluación del resto de los parámetros una velocidad de agitación de 200 rpm, ya que a esta velocidad es donde se obtiene el máximo de remoción de cadmio y de zinc respectivamente.

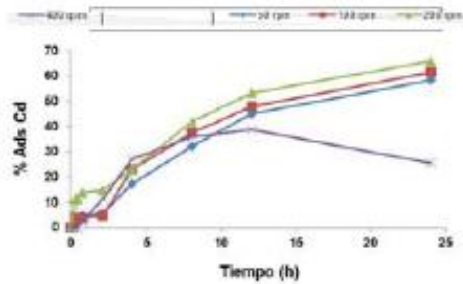


Figura 2. Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de cadmio

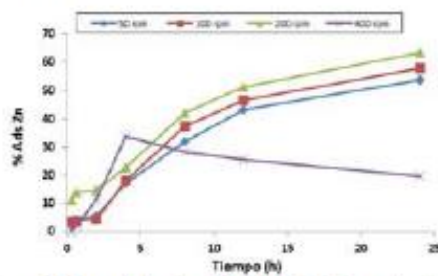


Figura 3. Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de zinc

Con respecto al efecto del tiempo de contacto y de la cantidad de resina, al incrementar la cantidad de adsorbente también se aumenta la cantidad de sitios en la resina y por consecuencia un incremento en la adsorción; tal como se observa en la Figura 4 donde la adsorción de cadmio es rápida en las primeras 12 horas de contacto logrando un 60 % de adsorción de cadmio presente en la solución con una concentración de resina de 8 g/L.

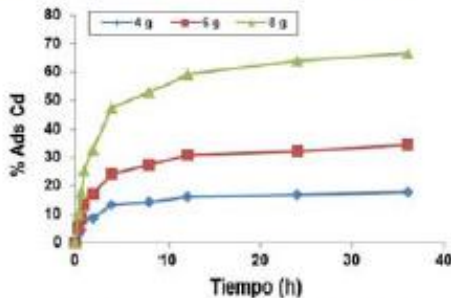


Figura 4. Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de cadmio. 100 mgCd/L, pH =3.2, T = 25 °C, 200 rpm, tiempo de contacto = 36 hrs.

De igual manera en la Figura 5 se observa el comportamiento de la adsorción del zinc, la cual muestra que es en las primeras 12 horas, además que a concentraciones de 8 g/L se puede remover hasta un 65 % de zinc presente en la solución; también se puede apreciar que la velocidad de adsorción para el caso del zinc en condiciones de pH con 8 g/L de resina en solución tiene una mayor velocidad de adsorción en comparación con el cadmio, ya que en la gráfica anterior podemos observar que después de las 12 horas de contacto este tiene un comportamiento asintótico con respecto al tiempo.

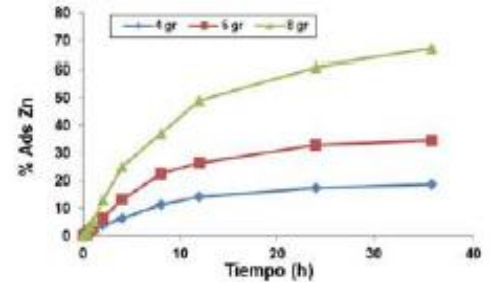


Figura 5. Efecto de la cantidad de adsorbente en la adsorción de zinc. 100 mgZn/L, pH = 2.87, T = 25 °C, 200 rpm, tiempo de contacto = 36 hrs.

El efecto del pH se observa en las Figuras 6 y 7 para la adsorción de cadmio y zinc respectivamente, donde se observa en el caso del cadmio que el pH afecta la capacidad de adsorción de la resina, apreciándose que a valores de pH bajos la adsorción disminuye.

En el proceso de adsorción del zinc ocurre lo contrario, ya que a altos valores de pH es donde se obtiene una mayor recuperación del mismo, tal como se aprecia en la Figura 7, lo cual está totalmente de acuerdo con Grinstead (10) que indica los comportamientos relativos a la afinidad de la resina con respecto al pH, en función de la especie Cd (II) y Zn (II).

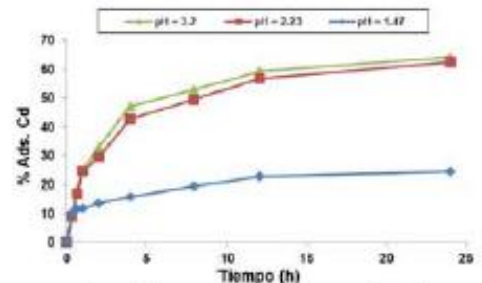


Figura 6. Efecto del pH en la adsorción de cadmio. 100 mgCd/L, 200 rpm, T = 25 °C, resina = 8.0 gL⁻¹, tiempo de contacto = 24 hrs.

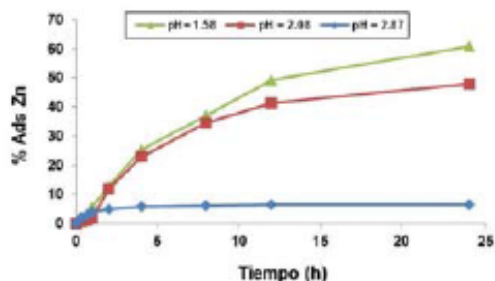


Figura 7. Efecto de pH en la adsorción de zinc. 100 mgZn/L, 200 rpm, T = 25 °C, resina = 8.0 gL⁻¹, tiempo = 24 hrs.

b) Análisis de Soluciones Reales

Las muestras obtenidas se denominaron J-1 y M-1 a las cuales se les analizó por espectrofotometría de absorción atómica, donde se determinó que la muestra J1 contiene 20 mg/L de cadmio y 15.2 mg/L de zinc; la a muestra M1 contiene 15.2 mg/L de cobre y 47.6 de de zinc entre otros elementos. En la Tabla 1 se indican las concentraciones de metales presentes en las soluciones acuosas, las cuales conservaron su pH natural en el proceso de adsorción el cual es de 2.03 para J-1 y 2.5 para M-1.

Tabla 1. Concentración de metales presentes en las soluciones J-1 y M-1

Muestra	pH	Cu*	Cd*	Fe*	Mn*	Zn*
J-1	2.03	19.2	20	60	40	15.2
M-1	2.5	12.5	15.2	132.5	114.3	47.6

*La Concentración está en mg/L.

Se utilizó 250 mL de solución a la cual se añadió la resina quelante en las cantidades mencionadas (4, 6 y 8 g/L), esta se mantuvo en agitación por 24 horas, tomando muestras a las 4, 12 y 24 horas; de igual manera que las muestras sintéticas estas fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica. En resultados previos se ha observado que la velocidad de agitación óptima es de 200 rpm, un tiempo de contacto de 24 horas y pH natural.

c). Muestra J-1

En la Figura 8 se indica la adsorción de cadmio variando la cantidad de resina en 4, 6 y 8 g/L, se puede observar que la cinética de adsorción es muy rápida y que aproximadamente a las 4 horas ya se ha recuperado del 86 al 95 %, logrando una remoción del 99 % en un tiempo de contacto de 24 horas. A diferencia de los resultados obtenidos en la adsorción de cadmio en la solución sintética

se obtiene una mayor recuperación que, además de que existe una mayor afinidad de la resina hacia el cadmio, éste se encuentra en una concentración mucho menor comparada con la empleada en la solución sintética.

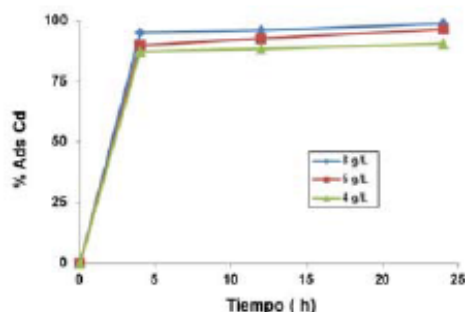


Figura 8. Efecto de la adsorción de cadmio de la muestra J-1. 20 mgCd/L, 200 rpm, pH 2.03 T 25 °C.

En la Figura 9 se observa que se puede remover el 90 % de zinc de la solución cuando se pone en contacto con 8 g/L de resina en un tiempo de contacto de 24 horas, así mismo se aprecia que al incrementar la cantidad de resina aumenta la cantidad adsorbida, debido a que existe una mayor área de contacto. La concentración de zinc en la muestra J-1 es mucho menor que la utilizada en la solución sintética, por lo cual se aprecia un incremento en el porcentaje de adsorción, éste se debe a que existe una mayor disponibilidad de sitios activos de la resina.

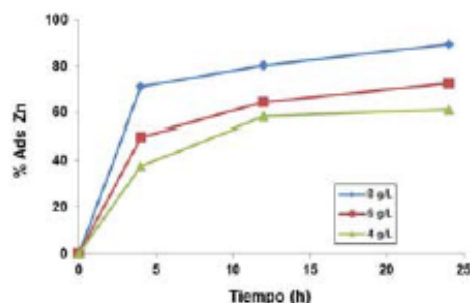


Figura 9. Efecto de la adsorción de zinc de la muestra J-1. 15.2 mgZn/L, 200 rpm, pH 2.03, T 25 °C.

d). Muestra M-1

La Figura 10 indica la adsorción de cadmio variando la concentración de la resina en 4, 6 y 8 g/L; se puede apreciar que la cinética de adsorción es muy rápida y que a las 4 horas se ha recuperado 37% cuando se tiene una concentración de adsorbente de 4 g/L y de 65 % cuando la concentración es de 8 g/L de cadmio presente en la



solución. Finalmente se tiene una remoción del 85 % al término de 24 horas de contacto con la resina. Se observa que sigue prevaleciendo la afinidad hacia el cadmio, lo cual concuerda con lo mencionado en otros trabajos en los cuales se a utilizado esta resina.

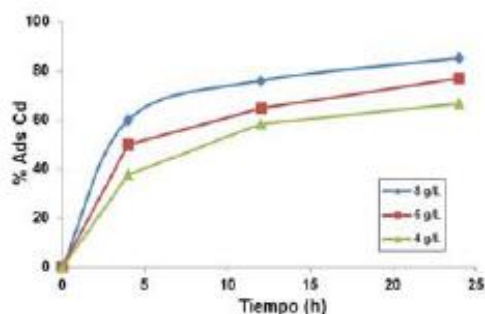


Figura 10. Efecto de la adsorción de cadmio de la muestra M-1. 15.2 mgCd/L, 200 rpm, pH 2.5, T 25 °C.

La Figura 11 nos muestra que la adsorción varía proporcionalmente con respecto a la cantidad de resina en la solución. Se puede apreciar que el mayor efecto de adsorción ocurre en las primeras 4 horas con una remoción del 48 a 59 % y a las 24 horas de contacto se tiene de un 50 a 78 % de remoción de zinc de la solución acuosa.

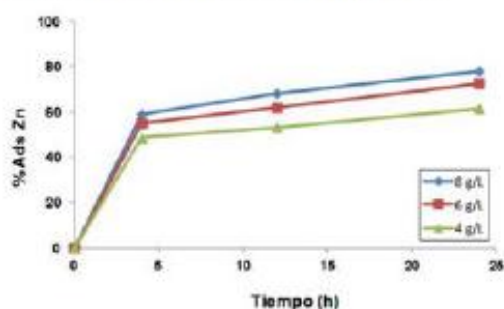


Figura 11. Efecto de la adsorción de zinc de la muestra M-1. 47.6 mgZn/L, 200 rpm, pH 2.5, T 25 °C.

CONCLUSIONES

Una vez evaluada la velocidad de agitación, los valores de pH óptimos para la adsorción de cadmio y zinc, podemos

concluir que la resina muestra una mayor afinidad hacia el cadmio, ya que se observa una mayor velocidad de adsorción en comparación a la del zinc, tanto en soluciones sintéticas como en las soluciones reales. Esta afinidad permanece aún cuando se tienen otros iones en solución, como es el caso de las soluciones reales que contienen Cu, Fe y Mn.

Por otra parte, se encontró que el mayor porcentaje de adsorción se lleva a cabo a valores de pH muy cercanos a los de las soluciones reales, las cuales son fuertemente ácidas. Así mismo, se observa una mayor remoción con respecto al tiempo cuando se tienen bajas concentraciones de los metales y cuando se aumenta la cantidad de la resina en solución debido al incremento de sitios activos disponibles. Una de las ventajas que se tiene al utilizar este tipo de resina es que tiene una alta resistencia a los medios fuertemente ácidos y altas concentraciones, en comparación con otras resinas (7).

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Drost RL, (1997) Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment. Wiley, New York, Pp 184
- 2) ATSDR. (2008). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Statement.
- 3) Gómez A. A., Villalba A. A., y Romero A. A. (1997). "Estudio de la contaminación por metales pesados en el agua superficial del río San Pedro, Sonora, México." Departamento de Geol. Universidad de Sonora. Vol. 14. No. 2. p. 1-16.
- 4) NOM-001-ECOL-1996. Norma Oficial Mexicana.
- 5) Gómez A. A., Villalba A. A., Acosta R. G., Castañeda O., M. Kamp D., (2004) "Metales pesados en el agua superficial del río San Pedro durante 1997 y 1999." Revista Internacional Ambiental, Enero-Marzo, vol. 20, número 001. UNAM. Pp18
- 6) Gómez A. A. (2001). Evaluación de la calidad física y química del agua y sedimento del río San Pedro, Sonora, México. Durante el período 1997-1999. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora.
- 7) Diniz C.V, Doyle F.M. and Martins A.H (2000). " Uptake of heavy metals by chelating resins from acidic manganese chloride solution" Minerals and Metallurgical processing; 17, 4; Pp. 217
- 8) Mendes F.D. and A Martins A.H.(2004). International Journal, of mineral processing. Volume 72, issues 1-4. 19. Pp. 359-371
- 9) Kennedy, D. C.; Becker, A.; Worcester III, A. A. (1987) "Development of an ion exchange process to recover cobalt and nickel from primary lead smelter. Conference: Metals Specifications, separation, and Recovery, Chicago Illinois, USA, 27 July-1 August, 1986 Lewis Publishers, Inc, Chelsea Michigan.
- 10) Grinstead, R.R. (a) (1984) "New development in the chemistry of XFS-4195 and XFS 43084 chelating ion exchange resins" Ion Exchange Technology, Pp 509-518.

2012



DESARROLLOS RECIENTES EN METALURGIA, MATERIALES Y MEDIO AMBIENTE

CAPÍTULO 9

CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y DESPOJAMIENTO DE ZINC PRESENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA, UTILIZANDO LA RESINA QUELANTE, DOWEX M-4195

*Martinez Meza, Ramona Guadalupe^{a,b},
Almazán Holguin, Luis Alonso^b*

^A INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

^B DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA, UNIVERSIDAD DE SONORA

ISBN 978-607-9023-17-1

Metalurgia Extractiva

CAPÍTULO 9

Capacidad de Adsorción y Despojamiento de Zinc Presente en Solución Acuosa, Utilizando la Resina Quelante, Dowex M-4195

Martinez Meza, Ramona Guadalupe ^{a,b}, Almazán Holguin, Luis Alonso ^b

^a Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California

^b Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora
Rosales y Blvd. Luis Encinas, Hermosillo, Sonora, México.

Resumen

La adsorción en resinas es una tecnología alternativa a los tratamientos convencionales en recuperación de metales en soluciones acuosas. Se evaluó los parámetros de velocidad de agitación, tiempo de contacto, pH y relación sólido/líquido, utilizando una resina comercial, Dowex M-4195 para la adsorción de Zn^{2+} en solución acuosa. Se realizaron los experimentos a escala laboratorio utilizando solución sintética, a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) en proceso en discontinuo. El análisis de las muestras se realizó utilizando espectroscopia de absorción atómica, se determinó mediante el modelo de Langmuir que capacidad de adsorción de la resina es de 14.68 mg g^{-1} , se determinó que la resina tiene 5 ciclos de uso de 24 horas que es donde alcanza su máxima saturación y que además tiene la ventaja de un rápido despojamiento utilizando H_2SO_4 .

Palabras clave: metales pesados; adsorción; resina Quelante; capacidad de adsorción

1. Introducción

La contaminación del agua por zinc se produce a través de la introducción directa o indirecta en los mantos acuíferos de sustancias sólidas o líquidas ya sea de manera natural o por factores antropogénicos. Esta contaminación es causante de daños en los organismos vivos del medio acuático y representa además un riesgo para la salud de las personas y los animales debido a la bioacumulación y su incorporación a las cadenas alimenticias [1].

El problema de contaminación del efluente del Río San Pedro, como consecuencia de las actividades mineras de la región de Cananea, se ha presentado desde hace tiempo, debido a las infiltraciones de la presa de jales, además que se tienen problemas de descarga de aguas residuales municipales de la ciudad en el cauce del río, las cuales contribuyen al incremento de los metales pesados como Cd, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn. Este aporte se considera mínimo comparado con el que se tiene de la mina. Los altos niveles de concentración de metales pesados y bajos pH, pueden ocasionar problemas de salud a los pobladores de la región, además de impactar la flora y la fauna [2].

En lo que respecta al agua subterránea, la concentración de los metales pesados es baja, comparada con la del agua superficial donde la concentración de metales pesados supera la Norma Oficial Mexicana (NOM) [3] para la descarga de metales pesados en mantos acuíferos. El agua que reciben los habitantes de Cananea presenta altas concentraciones de metales pesados [4].

La existencia de esta problemática nos motiva a llevar a cabo un trabajo experimental, con sustancias que simulen las soluciones de las infiltraciones de la presa de jales de la mina ya que es aquí donde existe mayor contaminación. Por lo que se evaluará la capacidad de adsorción en una resina quelante, así como el efecto del envenenamiento de esta y el comportamiento de despojamiento.

La adsorción en resinas es una tecnología que constituye una alternativa a los tratamientos convencionales para la recuperación de los metales pesados en solución acuosa. En 1984 Grinstead [5], utilizó la resina Dow XFS-4195 (posteriormente nombrada Dowex M-4195) que tiene el grupo funcional bis-picolamina en una matriz de poliestireno divinil-benceno, encontrando que esta tiene la habilidad capturar selectivamente iones de metales de transición a partir de soluciones con un pH inferior a 2 o en presencia de agentes quelantes homogéneos como el EDTA. La química de DOWEX-M4195 se basa en un ligando de amina quelantes que está parcialmente cuaternizado por ácido sulfúrico la cual tiene la tarea de atrapar los metales pesados como el Cu, Cd, Fe, Mn, Ni y Zn a partir de soluciones acuosas de fuertemente acida, en este trabajo se obtuvo como resultado que la resina tiene una particular afinidad hacia el cobre y zinc. En otro trabajo de investigación Grinstead [6], determinó que la afinidad de la resina hacia los metales pesados era $Cu > Ni > Co > Fe$ en sistema cloruro en condiciones muy similares a un sistema sulfato.

Además esta resina también se ha utilizado para la destoxificación de soluciones de lixiviación de manganeso con ácido clorhídrico, este mineral de manganeso contenía altas concentraciones de metales pesados como Cu, Ni, Fe, Co, Pb y Zn, se encontró que la resina tenía una gran afinidad hacia el cobre y zinc [7, 8]. Así mismo la resina quelante Dowex M-4195 ha demostrado tener muy buenos resultados en la remoción de trazas de níquel presentes en las soluciones residuales provenientes de procesos de galvanoplastia [9].

2. Procedimientos experimentales

2.1 Adsorción

Se utilizaron soluciones sulfato de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) grado reactivo. El ajuste de pH se hizo con H_2SO_4 . El estudio en discontinuo se llevó a cabo en un reactor de vidrio con agitador (Stir Park, 23-2300 RPM. Modelo 50002-30, COLE PALMER).

En las pruebas por lotes se utilizó 250 ml de solución sintética de 100 mgL^{-1} a la cual se añadió una determinada cantidad (8, 6 y 4 gL^{-1}) de resina quelante Dowex M-4195 (Figura 1), esta se mantuvo en agitación por un tiempo de 24 horas, a valores de pH de 3.78, 2.08 y 1.38. Las muestras se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica en un espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 3110. Los experimentos se realizaron en un rango de velocidad de 50 a 400 revoluciones por minuto (rpm).

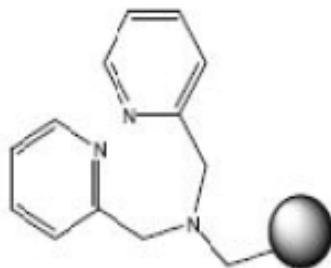


Figura 1. Estructura de la resina quelante Dowex M-4195

Las isotermas de adsorción se calcularon con los datos de equilibrio generados por los experimentos de adsorción, variando la cantidad de resina. La capacidad de adsorción se determinó con el análisis de los datos aplicados a la isoterma de Langmuir.

Se calculó la capacidad de adsorción con la ecuación (1):

$$q_e = \frac{(C_{inicial} - C_{residual})v}{g_{resina}} \quad (1)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en un tiempo determinado (mg metal/mg de resina), v es el volumen de muestra utilizada (L) y C representa la concentración del metal en solución acuosa (mgL^{-1}).

Los datos experimentales se ajustaron al modelo matemático de Langmuir (2)

$$q_e = \frac{q_{max} k C_e}{1 + k C_e} \quad (2)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mgL^{-1}); C_e es la concentración en el equilibrio (mgL^{-1}); q_{max} es la capacidad máxima de adsorción (mgg^{-1}) y k es el parámetro de la ecuación.

2.2 Envenenamiento de la resina

Después de una serie de ciclos de adsorción la resina sufre la pérdida de sitios activos o sufre rompimiento, disminuyendo por tanto su capacidad de adsorción. Los ciclos de contacto fueron de 24

horas en el que al término de este se cambiaba por solución fresca, el experimento se llevó a cabo por 7 ciclos.

2.3 Proceso de despojamiento de la resina

Se utilizó 250 ml de solución a la cual se añadió la resina quelante, Dowex M-4195, en las cantidades mencionadas, esta se mantuvo en agitación por 24 horas, de igual manera que las muestras sintéticas estas fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica, en resultados previos se ha observado que la velocidad de agitación óptima es de 200 rpm y la cantidad de resina es 8 gL^{-1} así como un tiempo de equilibrio de 24 horas

3. Resultados y discusión

3.1 Efecto de la velocidad de agitación

El estudio de la adsorción se llevó a cabo con una solución de 100 mgL^{-1} de zinc, en un rango que va de 50 a 400 rpm. La Figura 2 muestra el comportamiento de la adsorción del zinc en la resina donde se puede apreciar que no existe un efecto relevante a velocidades en un rango de 50 a 200 rpm, pero a 400 rpm se observa que hay una variación en la adsorción de zinc debido a que se rompe la resina

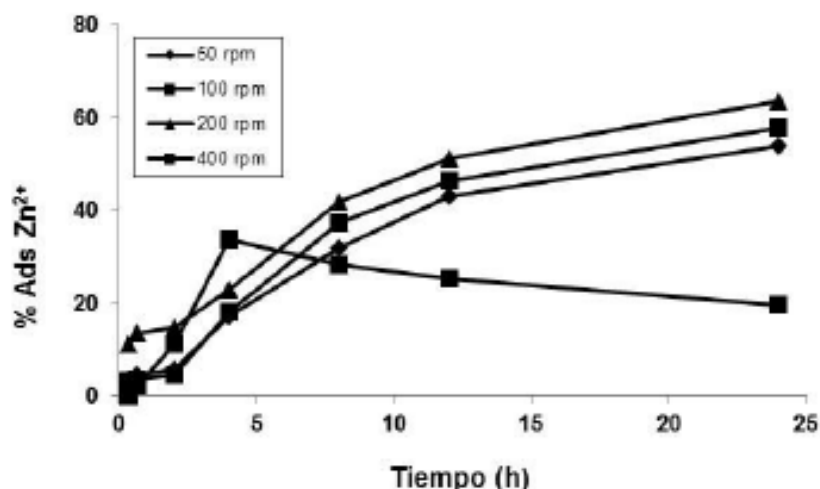


Figura 2. Efecto de la velocidad de agitación en la adsorción de zinc. $[\text{Zn}^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 1.78$, resina = 8 gL^{-1} , $T = 25^\circ \text{C}$.

3.2 Efecto del pH

El efecto del pH en la adsorción de iones Zn^{2+} se muestra en la Figura 3. Los experimentos se realizaron a una concentración inicial de 100 mgL^{-1} de Zn^{2+} , utilizando con una cantidad de adsorbente de 8 gL^{-1} y una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 200 rpm , el pH se ajustó con H_2SO_4 concentrado. Se puede apreciar que la variación de pH tiene un efecto muy significativo en la adsorción del zinc en la resina ya que a valores bajos de pH (aproximadamente 1.5) es cuando se obtiene una mejor remoción de Zn^{2+} , lográndose obtener un 60 % de remoción en comparación con valores de pH de 2.8 donde la recuperación es de 10 %. Los valores presentados en trabajos previos en soluciones provenientes del efluente del Río San Pedro tienen un pH aproximado de 2.0, lo cual significa que en soluciones reales la posibilidad de remoción de Zn^{2+} es buena y factible [2].

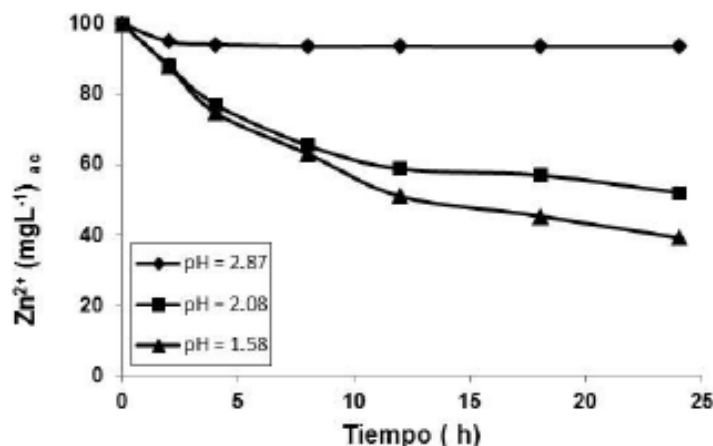


Figura 3. Efecto del pH en la adsorción de zinc. $[Zn^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm , resina 8 gL^{-1} y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3 Efecto de la relación sólido/líquido

El efecto de la cantidad de adsorbente en solución acuosa para la remoción de Zn^{2+} se puede observar en la Figura 4 donde se aprecia que la concentración de iones metálicos en el acuoso disminuye con respecto al tiempo a medida que se incrementa la dosis de adsorbente, esto es debido a que al incrementar la cantidad de la resina se tiene como consecuencia una mayor disposición de sitios activos para la adsorción, se puede apreciar un incremento de 18% al 66% en la adsorción de Zn^{2+} . La cantidad de adsorbente utilizada fue de 4 gL^{-1} a 8 gL^{-1} a un pH óptimo de adsorción.

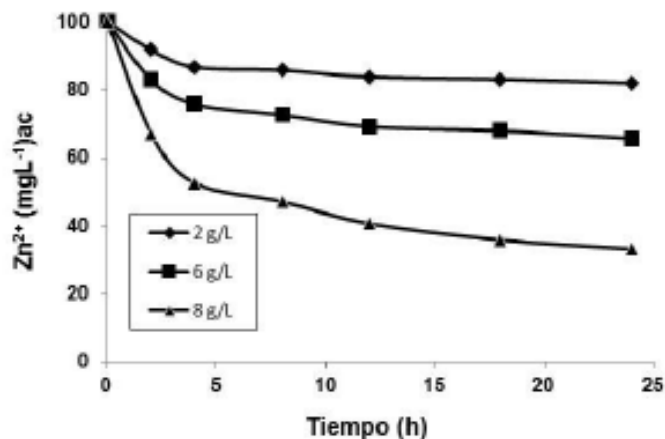


Figura 4. Efecto de la cantidad desorbente en la adsorción de zinc, $[Zn^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $\text{pH} = 1.58$ y $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 Isoterma de adsorción

Para cuantificar la capacidad de adsorción de la resina para remover el zinc de la solución acuosa se utilizó la ecuación de Langmuir.

La ecuación de Langmuir fue aplicada de la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{kq_{max}} \quad (3)$$

Donde q_{max} (mgL^{-1}) y k (L/mg) son las constantes de Langmuir que indican la capacidad de adsorción y la energía de adsorción respectivamente. La relación lineal entre C_e/q_e y C_e para la adsorción de Zn^{2+} se muestra en la Figura 5, indicando la validación de la isoterma de adsorción de Langmuir, un análisis de la isoterma linealizada (Ec. 1) arroja como resultado una $q_{max} = 14.6 \text{ mgg}^{-1}$.

Para este análisis se utilizaron los datos de equilibrio generados por los experimentos de adsorción de zinc manteniendo una concentración constante en solución y los originados por las pruebas variando la cantidad de resina.

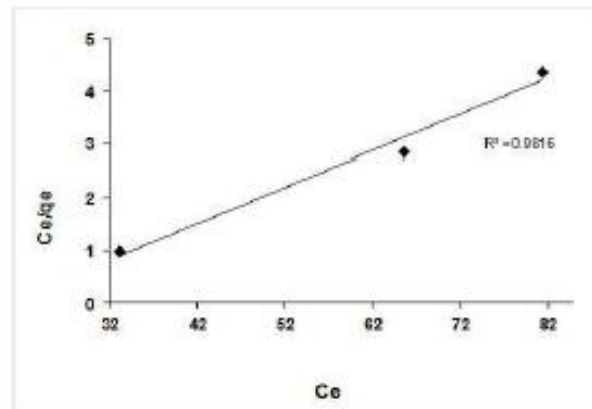


Figura 5. Isoterma de adsorción de zinc mediante el modelo de Langmuir Linealizado.

3.5 Efecto del envenenamiento y despojamiento de resina

Para la prueba de envenenamiento se colocó 250 ml de solución en un reactor al cual se le añadió dos gramos de resina, la concentración inicial de la solución fue de 100 mgL^{-1} de zinc, los ciclos de contacto fueron de 24 horas en el cual al término de éste se cambiaba por solución fresca, el experimento se llevó a cabo por 7 ciclos de 24 horas cada uno.

Después de 120 horas de adsorción la resina sufre la pérdida de sitios activos o sufre rompimiento (Figura 6), disminuyendo por tanto su capacidad de adsorción.

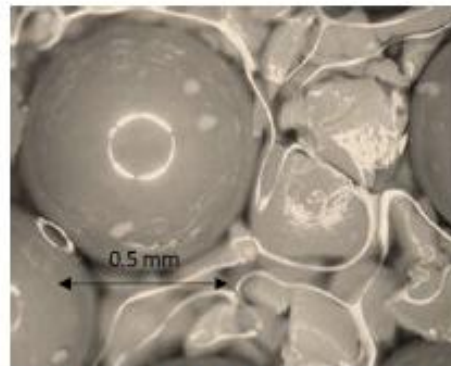


Figura 6. Micrografía de la resina Dowex-4195, 96 horas 200 rpm, 25°C

En los resultados mostrados en la Figura 7, se observan los resultados obtenidos, para cada ciclo, obteniéndose como resultado final una adsorción total de 261.4 mg de Zn^{2+} . En el análisis de la gráfica se puede apreciar que a las 96 horas ya no existe un cambio en la concentración de la solución acuosa y esto es debido a la saturación o envenenamiento de la resina.

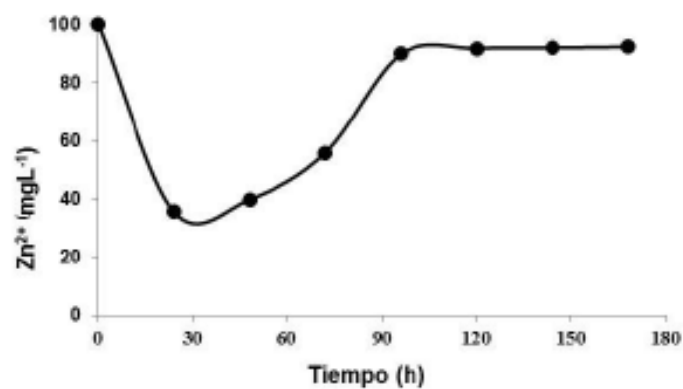


Figura 7. Prueba de envenenamiento de la resina cargada con zinc. $[Zn^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 revoluciones por minuto, temperatura a 25°C , resina = 8 grL^{-1} , 168 horas de tiempo de contacto

La Figura 8 muestra el despojamiento de la resina, en la cual se observa la rápida velocidad de disolución o despojamiento, al cabo de 8 horas se tiene una disolución del 45% de zinc en solución, equivalente a 91.125 mg .

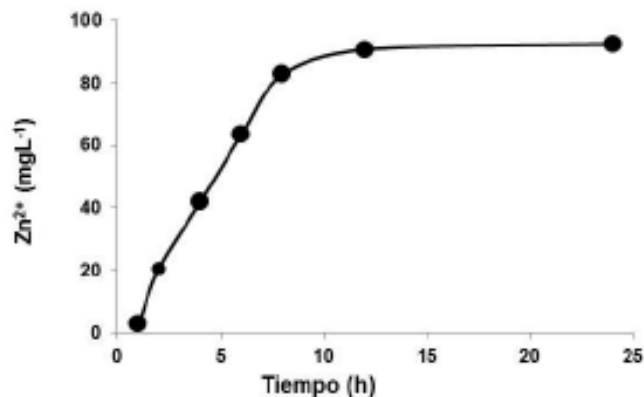


Figura 8. Prueba de despojamiento de la resina, $[H_2SO_4] = 2\%$, 200 rpm, Temperatura a 25°C y tiempo de contacto de 24 horas

4. Conclusiones

- La velocidad de agitación óptima es de 200 rpm.
- El pH afecta la capacidad de adsorción de la resina a valores de pH menores que 2.0 se obtiene una mayor remoción de Zn^{2+} .
- La adsorción es del tipo monocapa ya que se ajusta al modelo de Langmuir.
- La capacidad de adsorción de la resina quelante Dowex M-4195 para una solución con zinc es: $Zn = 14.60 \text{ mgg}^{-1}$
- En la prueba de envenenamiento la resina se puede utilizar por 96 horas continuas, después ocurre degradación de la misma.
- En 120 horas de contacto continua se observó que se adsorbe un total de 262.4 mg de Zn^{2+} y que se puede despojar 91.12 mg de Zn^{2+} , en un tiempo de 8 horas utilizando H_2SO_4 al 2%.

Agradecimientos

Al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora por su apoyo en la realización de este proyecto.

Referencias

1. RL, Droste, (1997). *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. Wiley and Sons, ISBN: 0471124443, Universidad de Michigan.
2. A. A Gómez, A. A Villalba, y A. A. Romero. (1997) "Estudio de la contaminación por metales pesados en el agua superficial del río San Pedro, Sonora, México." Boletín del Departamento de Geol. Universidad de Sonora. Vol. 14, No. 2. pp. 1-16. Hermosillo, Sonora, México.
3. Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL-1996, NOM-001-SEMARNAT-1996) Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. México, D.F.
4. A. A Gómez, A. A Villalba, R. G Acosta., O.Castañeda, M. D Kamp., (2004). "Metales pesados en el agua superficial del río San Pedro durante 1997 y 1999." Revista Internacional Ambiental, Enero -Marzo, vol. 20, Número 00. pp.18. UNAM.
5. R.R Grinstead. "New development in the chemistry of XFS-4195 and XFS 43084 chelating ion exchange resins" Ion Exchange Technology,(1984) pp. 509-518.
6. R.R,Grinstead, (1984) "Selective adsorption of copper, nickel, cobalt and other transition metals ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resins XFS-4195" Hidrometallurgy, vol. 12. pp. 387-400.

- 7.- C.V. Diniz, F.M. Doyle, V. Ciminelli. (2002) "Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin dowex m-4195" *Separation Science and Metallurgy*. Volume 37, Issue 14. Pages; 3169-3185.
8. C.V. Diniz, F.M Doyle., and A.H. Martins (2000) "*Uptake of Heavy Metals by Chelating Resins from Acidic Manganese Chloride Solutions*" *Minerals and Metallurgical Processing*, Nov.; 17, 4; pp. 217.
9. R.J. Dave, G.B. Dave, V.P. Mishra. (2011) "*Removal of nickel from electroplating wastewater by weakly basic chelating anion exchange resins; Dowex 50x4, Dowex 50x2 and Dowex M-4195*" *Journal applied Sciences in Environmental Sanitation*, ISSN 0126-2807, Volume 6, Number 1; Pages, 34-44.

2012



RECENT DEVELOPMENTS IN METALLURGY, MATERIALS AND ENVIRONMENT

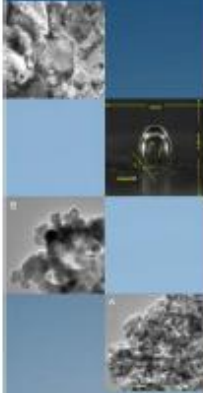
CHAPTER 7

Ability of Adsorption and Stripping of Zinc Present in Solution, Using Chelating Resin, Dowex M-4195

Martinez Meza, Ramona Guadalupe^{a,b}, Almazan Holguin, Luis Alonso^b

^a INSTITUTE OF ENGINEERING, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA,
^b DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING AND METALLURGY, UNIVERSITY OF SONORA

ISBN 978-607-9023-18-8



Extractive Metallurgy

CHAPTER 7

Ability of Adsorption and Stripping of Zinc Present in Solution, Using Chelating Resin, Dowex M-4195

Martinez Meza, Ramona Guadalupe ^{a,b}, Almazan Holguin, Luis Alonso ^b

^a *Institute of Engineering, Universidad Autónoma de Baja California*, ^b *Department of Chemical Engineering and Metallurgy, University of Sonora*
Rosales y Blvd. Luis Encinas, Hermosillo, Sonora, México.

Abstract

The adsorption in resins is an alternative technology to conventional treatments in recovery of metals in aqueous solutions. We evaluated the parameters of speed agitation, time of contact, pH and relationship solid/liquid, using a commercial resin Dowex M-4195 for the adsorption of Zn^{2+} in aqueous solution. Experiments were conducted the laboratory scale using synthetic solution at room temperature (25 °C) in a discontinuous process. Samples analysis is performed using atomic absorption spectroscopy, using the Langmuir model was determined that the resin adsorption capacity is 14.68 mg g⁻¹. It was noted that the resin has 5 cycles of use of 24 hours which is where it reaches its maximum saturation and also has the advantage of a fast stripping using H₂SO₄.

Keywords: heavy metals; adsorption; chelating resin; adsorption capacity

1. Introduction

The pollution of water by zinc occurs through the direct or indirect introduction in the aquifers of solid or liquid substances as either natural or anthropogenic factors. This pollution is the cause of damage in living organisms in the aquatic environment and represents also a risk to the health of people and animals due to bioaccumulation and joining the food chain [1].

The pollution problem of the effluent of the San Pedro River as a result of mining activities in the region of Cananea, has been submitted for some time, due to infiltration of the tailings dam,

also have problems of discharge of municipal wastewater of the city on the River, which contribute to the increase of the heavy metals such as Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn. This contribution is considered to be minimum compared to the contribution of mine. High levels of concentration of heavy metals and low pH can cause health problems to the inhabitants of the region, as well as impact the plants and animals [2].

Regarding the ground water, the concentrations of metals are low, compared with the surface water where the concentration of heavy metals exceeds the official Mexican standard (NOM) [3] for the discharge of heavy metals in aquifers. The water received by the habitants of Cananea City has high values of heavy metals [4].

The existence of this problem motivates us to carry out an experimental work with substances that simulate the infiltration by the mine tailings dam solutions it is here where there is more pollution. So it will be assessed the ability of adsorption in a resin binders, as well as the effect of the poisoning of this and the behavior of stripping

The adsorption in resins is a technology which is an alternative to conventional treatments for the recovery of heavy metals in aqueous solution. In 1984 Grinstead [5], used the resin Dow XFS-4195 (later named Dowex M-4195) that has the bis-picolamina functional group of polystyrene glycol-benzene, finding that it has the ability to selectively capture ion transition metals from solutions with a pH less than 2 or in the presence of EDTA as homogeneous chelating agents. DOWEX-M4195 chemistry is based on a ligand of amine chelating is partially quaternized by sulfuric acid which has the task of catching the heavy metals such as Cu, Cd, Fe, Mn, Ni and Zn from aqueous solutions of strongly acid, this work was obtained as result that the resin has a particular affinity for copper and zinc. In another research Grinstead [6], found that the affinity of the resin to heavy metals was $Cu > Ni > Co > Fe$ in system chloride in conditions very similar to a sulfate system.

Addition this resin also has been used for detoxification of manganese leaching solutions with hydrochloric acid, this manganese ore contained high concentrations of heavy metals such as Cu, Ni, Fe, Co, Pb, and Zn, found that the resin had a great affinity for the copper and zinc [7, 8]. Likewise the resin Dowex M-4195 chelating has shown very good results in removal of traces of nickel present in wastewater solutions from electroplating processes [9].

2. Experimental procedures

2.1 Adsorption

Synthetic solution was used ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) zinc sulfate reagent grade. Adjustment of pH was H_2SO_4 . The study on discontinuous was carried out in a glass reactor with stirrer (Stir Park, 23-2300 rpm.) Model 50002-30, COLE PALMER).

250 ml of synthetic solution of 100 mgL^{-1} of Zn^{2+} was used in batch testing, using dose 8, 6, 4 gL^{-1} respectively of chelating resin Dowex M-4195) with a group functional bispicolamina (Figure 1), the reactor remained in agitation for a 24-hour time, to values of pH of 3.78, 2.08 and

1.38. The samples were analysed by spectrophotometry of atomic absorption in a spectrophotometer Perkin Elmer, 3110 model. The experiments were conducted in a range of speed of 50 to 400 revolutions per minute (rpm).

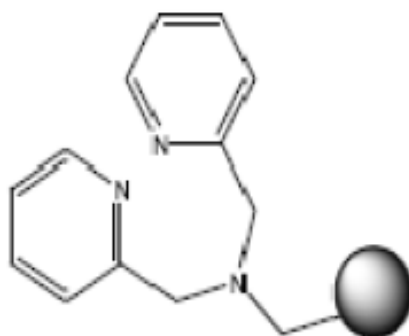


Figure 1. Structure of the chelating resin Dowex M-4195.

Adsorption isotherms was calculated with balance data generated by the experiments of adsorption, varying the amount of resin. Adsorption capacity was determined with the analysis of the data applied to the mathematical model of Langmuir.

Adsorption capacity was obtained using equilibrium data generated by the experiments of adsorption of Zn^{2+} by keeping a constant solution concentration and the originated by testing varying the amount of chelating resin of 4, 6 and 8 gL^{-1} respectively. The capacity of adsorption was determined by means of the equation

$$q_e = \frac{(C_{initial} - C_{residual})V}{g_{resin}} \quad (1)$$

Where q_e is the ability of adsorption in a given time (metal/resin mg mg), V is the volume of used sample (L) and (C) represents the concentration of metal in aqueous solution (mgL^{-1}).

The experimental information was analyzed by means of the mathematical model of Langmuir (2)

$$q_e = \frac{q_{max} k C_e}{1 + k C_e} \quad (2)$$

Where is q_e the ability of adsorption at equilibrium (mgL^{-1}); C_e is the concentration at the equilibrium (mgL^{-1}); q_{max} is the maximum capacity of adsorption (mgg^{-1}) and (k) is the parameter of the equation.

2.2 Resin poisoning

After a series of cycles of adsorption resin suffers the loss of active sites or suffers breakdown, thus decreasing its adsorption capacity. Contact cycles were 24 hours in which at the end of this is changed by fresh solution and was in contact again for 24 hours, the experiment was carried out by seven cycles.

2.3 Process of stripping of the resin

250 ml of solution to which was added the chelating resin was used, Dowex M-4195, in the above-mentioned quantities, this remained in agitation for 24 hours, in the same way that these synthetic samples were analyzed by atomic absorption spectrophotometry, in previous results has been observed an ideal the agitation speed is 200 rpm, and the amount of resin is 8gL^{-1} as well as a time of 24 hours balance.

3. Results and discussion

3.1 Effect of the agitation speed

The study of the adsorption was carried out with a solution of Zn^{2+} 100mgL^{-1} , in a range of 50 to 400 rpm speed. Figure 2 shows the behavior of the adsorption of zinc in the resin, when it can be observed that there is not at relevant speed defect in a range of 50 to 200 rpm, but at 400 rpm it is observed that there is a variation on the adsorption of zinc due to brake in the resin.

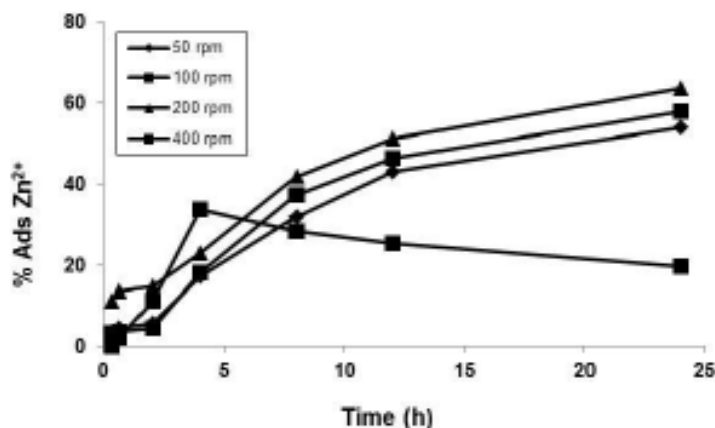


Figure 2. Effect of agitation speed in zinc adsorption. $[\text{Zn}^{2+}] = 100\text{mgL}^{-1}$, $\text{pH} = 1.78$, resin = 8gL^{-1} , $T = 25^\circ\text{C}$

3.2 Effect of pH

The effect of pH on the adsorption of ions Zn^{2+} is shown in Figure 3. The experiments were conducted at a concentration of 100 mgL^{-1} of Zn^{2+} , using with a dose of adsorbent was 8 gL^{-1} and a temperature of 25°C and 200 rpm , the pH is adjusted with concentrated H_2SO_4 . It can be seen that the variation of pH has a very significant effect on the absorption of zinc in the resin at low pH (approximately 1.58) it is when you get a better removal of Zn^{2+} , it be obtained 60% of adsorption in comparison with values of pH of 2.8 where recovery is 10%. The importance of these results is that preliminary work has found that from the effluent of the Rio San Pedro solutions have a pH of 2.0 approximately[4].

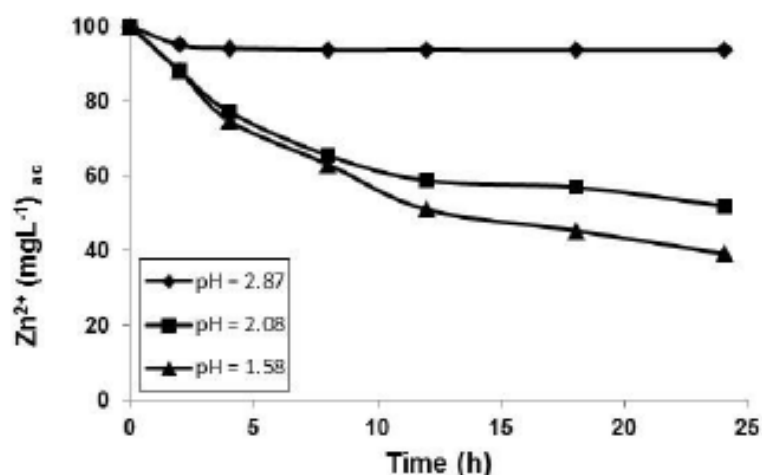


Figure 3. pH effect on zinc adsorption [Zn^{2+}] = 100 MgL^{-1} , 200 rpm , chelating resin 8 gL^{-1} and $T = 25^\circ \text{C}$.

3.3 Effect of the relationship solid / liquid

The effect of the amount of adsorbent in aqueous solution for the removal of Zn^{2+} can be seen in Figure 4 which shows that the concentration of metal ions in the water decreases with time as increasing the amount of adsorbent, this is because when the amount of resin is increased, it is obtained, as a consequence, a greater number of active sites for the adsorption, the data indicate an increase of 18 % to 66 % in the adsorption of Zn^{2+} . The amount of chelating resin used was of 2 gL^{-1} , 4 gL^{-1} and 8 gL^{-1} using a value of pH of 1.58.

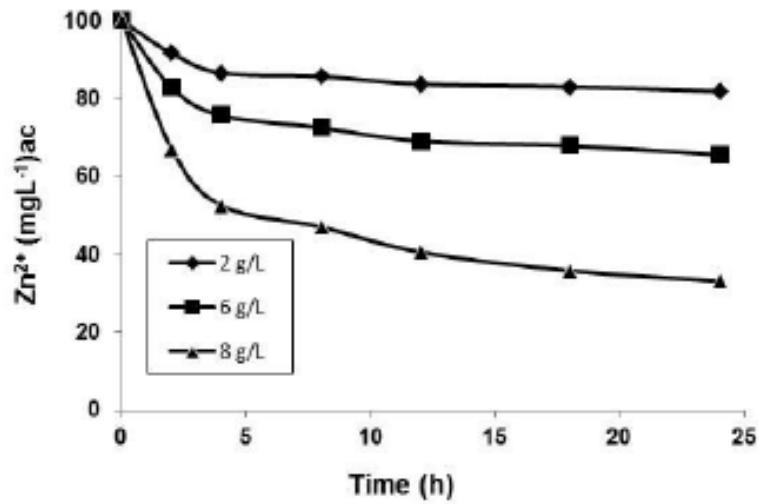


Figure 4. Effect of the relationship solid/liquid in the adsorption of zinc, $[Zn^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, pH = 1.58 and T = 25 ° C.

3.4 Adsorption isotherms

The Langmuir equation was used to quantify the ability of adsorption of the resin to remove zinc from the aqueous solution.

The Langmuir equation was applied in the following way:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{kq_{max}} \quad (3)$$

where q_{max} (mgL^{-1}) and (k) ($1/\text{mg}$) are the Langmuir constants that indicate the ability of adsorption and adsorption energy respectively. The linear relationship between C_e/q_e and C_e for zinc is shown in Figure 5, indicating the validation of the Langmuir adsorption isotherm, an analysis of the linearized isotherm (Ec.1) gives as a result a $q_{max} = 14.6 \text{ mgg}^{-1}$.

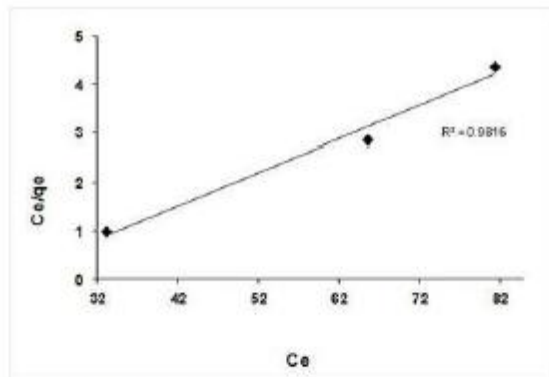


Figure 5. Linear isotherm in the adsorption of zinc.

3.5 Effect of poisoning and stripping of resin

The test of poisoning occurred in a reactor with 250 ml of solution to which are added two grams of resin, the initial concentration of the solution was 100 mgL^{-1} zinc contact cycles were 24 hours in which to the end of it is changed by fresh solution, the experiment was carried out by 7 cycles of 24 hours each.

After 120 hours of adsorption resin suffers the loss of active sites or suffers breaking (Figure 6), therefore reducing its adsorption capacity.

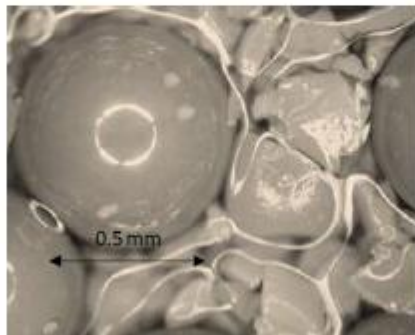


Figure 6. Micrography of the resin Dowex-4195, 96 hours, 200 rpm, 25, °C.

The results shown in Figure 7, were obtained for each cycle, getting as final result a total adsorption of 261.4 mg Zn^{2+} . In the analysis of the graph you can see that at 96 hours it does not exist a change in the concentration of aqueous solution and this is due to saturation or poisoning of the resin.

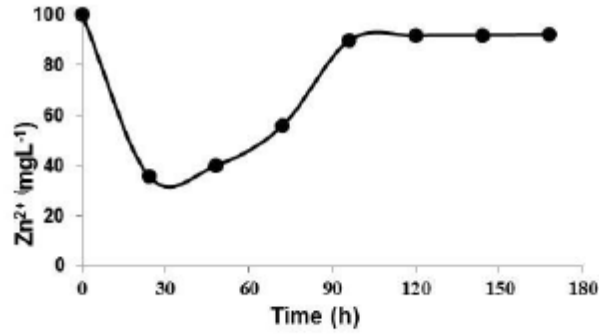


Figure 7. Poisoning test of resin loaded with zinc, $[Zn^{2+}] = 100 \text{ mgL}^{-1}$, 200 rpm, $T = 25^\circ \text{C}$, chelating resin = 8 gL^{-1} , $t = 168 \text{ h}$

Figure 8 shows the stripping of the resin, which notes the rapid speed of dissolution, 8 hours, recovering 45% zinc in solution, equivalent to 91.125 mg.

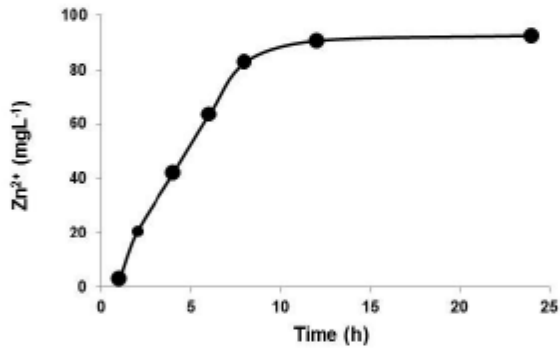


Figure 8. Stripping test of the resin loaded with zinc, $[H_2SO_4] = 2\%$, 200 rpm, $T = 25^\circ \text{C}$, $t = 24 \text{ h}$.

4.0 Conclusions

- Gets a better removal when the agitation speed is 200 rpm
- pH affects the ability of adsorption of resin at pH lower 2.0 obtaining a greater removal of Zn^{2+} .
- Adsorption is the monolayer type that fits the model of Langmuir.
- The ability to adsorption in the chelating resin Dowex M-4195 for a solution with zinc is; $Zn = 14.60 \text{ mgg}^{-1}$
- In the tests of poisoning the resin in it can be used by 96 continuous hours, then occurs the same degradation.
- In 120 hours of continuous contact it is observed that it is adsorbed a total of 262.4 mg Zn^{2+} and that can strip 91.12 mg Zn^{2+} , in a time of 8 hours using H_2SO_4 to 2%.

Acknowledgements

Thanks to the Department of Chemical Engineering and Metallurgy of the University of Sonora for its support in the realization of this project.

References

1. RL, Droste, (1997). *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. Wiley and Sons, ISBN: 0471124443, Michigan University.
2. A. A Gómez, A. A Villalba, y A. A. Romero. (1997) "Estudio de la contaminación por metales pesados en el agua superficial del río San Pedro, Sonora, México." Boletín del Departamento de Geol. Universidad de Sonora. Vol. 14, No. 2. pp. 1-16. Hermosillo, Sonora, México.
3. Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL-1996, NOM-001-SEMARNAT-1996) Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. México, D.F.
4. A. A Gómez, A. A Villalba., R. G Acosta., O.Castañeda, M. D Kamp., (2004). "Metales pesados en el agua superficial del río San Pedro durante 1997 y 1999." Revista Internacional Ambiental, Enero -Marzo, vol. 20, Número 00. pp.18. UNAM.
5. R.R. Grinstead,(a) ,(1984) " New development in the chemistry of XFS-4195 and XFS 43084 chelating ion exchange resins" Ion Exchange Technologypp. 509-518.
6. R.R.,Grinstead, (b) .(1984) " Selective adsorption of copper, nickel, cobalt and other transition metals ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resins XFS-4195" Hidrometallurgy, vol. 12pp. 387-400.

- 7.- C.V. Diniz, F.M. Doyle, V. Ciminelli. (2002) "Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin dowex m-4195" *Separation Science and Metallurgy*. Volume 37, Issue 14. Pages; 3169-3185.
8. C.V. Diniz, F.M Doyle., and A.H. Martins (2000) "*Uptake of Heavy Metals by Chelating Resins from Acidic Manganese Chloride Solutions*" *Minerals and Metallurgical Processing*, Nov.; 17, 4; pp. 217.
9. R.J. Dave, G.B. Dave, V.P. Mishra. (2011) "*Removal of nickel from electroplating wastewater by weakly basic chelating anion exchange resins; Dowex 50x4, Dowex 50x2 and Dowex M-4195*" *Journal applied Sciences in Environmental Sanitation*, ISSN 0126-2807, Volume 6, Number 1; Pages, 34-44.

BIBLIOGRAFIA

Ahluwalia, S.S. and Goyal D. (2007) "Microbial and Plant Derived Biomass for Removal of Heavy Metals from Wastewater" *Bioresource Tecnology* 98: 2243-2257

Appelo, C. A. J. and Postma, D. (1993). "Geochemistry, groundwater and pollution". Balkema, Rotterdam

Arias, M. , Perez-Novo, C. , Osorio, F. , Lopez, E. and Soto, B. (2005). "Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils". *Journal of Colloid and Interface Science* 288: 21-29.

Bopx, G.E, Wilson, K.G. (1951) On the experimental attainment of optimum conditions, *J. Royal Statis. Soc.* B13 1-45

Caussy, D., Gochfeld, M., Gurzau, E., Neagu, C. and Ruedel, H. (2003). "Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk". *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56: 45-51.

C. V. Diniz, F. M Doyle, V. S. T. Ciminelli (2002). "Effect of pH on the adsorption of selected heavy metal ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin Dowex M-4195". *Separation Science and Technology*, 37(14), 3169-3185

Dabrowski, A. (2001). "Adsorption - from theory to practice". *Advances in Colloid and Interface Science* 93: 135- 138

Dal Bosco, S. M., Jimenez, R. S. and Carvalho, W. A. (2005). "Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite". *Journal of Colloid and Interface Science* 281: 424-431

Dar-Yuan Lee, Pei-Fan Yu, Kai-Wei Juang (2004). "Assessment of the phytotoxicity of chromium in soils using the selective ion exchange resin extraction method". *Plant and Soil* 258: 333- 340

Drost, RL (1997), *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment.* Wiley, New York, pp 184.

Duffus, J.H. (2002) "Heavy Metals a Meaningless Pure and Applied" *Chemistry* 71: 793-807.

Farajzadeh, M. A. and Monji, A. B. (2004). "Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations". Separation and Purification Technology 38: 197-207.

FDA. Food, Drugs administration. <http://www.fda.gov/> Iron

Fergusson, J.F. (1990). The heavy Elements. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press.

G. Figueroa. (2003) "Optimización de una superficie de respuesta utilizando JMP IN", Mosaicos Matemáticos., Sonora, pp. 17-23

Giles, C. H., Smith, D. and Huitson, A. (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. " Journal of Colloid and Interface Science **47**: 755-765.

Gómez-Álvarez, A., Yocupicio-Anaya, M.T. de J. y Ortega-Romero, (1993). Concentraciones de Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en los sedimentos del Río Sonora y su afluente el Río Bancanuchi, Sonora, México. Boletín del Departamento de Geología 10 (1): 49-62. Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México.

Gómez-Álvarez, A., Kulatilake, P.H.S.W., Villalba-Atondo, A. I., Burgos-Flores, D. y Sortillón-Valenzuela, M. R. (1994). Investigación de la calidad del agua en la cuenca hidrológica del Río San Pedro, Sonora, México. (Primera Etapa) Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora. *Informe Académico Final*. Hermosillo, Sonora, México. 97 p.149

Gómez-Álvarez, A., Villalba-Atondo, A. I. y Romero-Acosta, A. (1996). Investigación de la calidad del agua en la cuenca hidrológica del Río San Pedro, Sonora, México. (Segunda Etapa) Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia y Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Sonora. *Informe Académico Final*. Hermosillo, Sonora, México. 76 p.

Gómez-Álvarez, A. (2001). Evaluación de la calidad física y química del agua y sedimento del Río San Pedro, Sonora, México, durante el periodo 1997-2000. Tesis de Maestría. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora. 243 p.

Gómez A. A., Villalba A. A., y Romero A. A. (1997). "Estudio de la contaminación por metales pesados en el agua superficial del río San Pedro, Sonora, México." Departamento de Geol. Universidad de Sonora. Vol. 14, No. 2. p. 1-16.

Grinstead, R.R., 1984. "New developments in the chemistry of XFS 4195 and XFS 43084 chelating ion exchange resins". In: Naden, D., Streat, M. (Eds.), Ion Exchange Technology.

Ellis Harwood Limited, Chichester, pp. 509–518.

Grinstead, R.R. 1984 ,(b) “Selective adsorption of copper, nickel, cobalt and other transition metals ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resins XFS-4195” *Hidrometallurgy*, vol. 12.pp387-400 G.E. Bopx, K.G. Wilson, On the experimental attainment of optimum conditions (1951), *J. Royal Statis. Soc.* B13 1-45.

He, Z. L., Yang, X. E. and Stoffella, P. J. (2005). "Trace Elements in Agroecosystems and Impacts on the Environment". *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* Vol. **19**: 125-140

<http://www.astdr.cdc.gov/Cadmium>. ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de Toxicología, 1600 Clifton Road NE, Mailstop F-32, Atlanta, Ga 30333.

<http://www.epa.gov/iris/Iris>. Integrated Risk Information system (IRIS) US EPA.

<http://www.astdr.gov/iron>. ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, División de Toxicología, 1600 Clifton Road NE, Mailstop F-32, Atlanta, Ga 30333.

Inglezakis, V. J., Loizidou, M. D. and Grigoropoulou, H. P. (2003). "Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake". *Journal of Colloid and Interface Science* **261**: 49

Jarup, L. (2003). "Hazards of Heavy Metal contamination". *British Medical Bulletin*. Vol. **68**: 167-182.

Kizilkaya, R., Askin, T., Bayrakli, B. and Saglam, M. (2004). "Microbiological characteristics of soils contaminated with heavy metals". *European Journal of Soil Biology* 40: 95-102.

Lake, Graciela Esther (2002). Tesis de Maestria “Quantification of potential arsenic bioavailability in spatially varying geologic environments at the watershed scale using chelating resins” Texas A&M University

Langmuir, (1918) “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum” “*J. Am. Chemical Soc.*” 40 1361,-1403

Limousin, G. , Gaudet, J. P. , Charlet, L. , Szenknect, S. , Barthès, V. and Krimissa, M. (2007). "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement". Applied Geochemistry 22: 249-275

Lomelí R. M. G. y R. Tamayo O. 2005. "Contaminación por Metales." http://www.sagan-gea.org/hojared_AGUA/paginas/15agua.html. www.epa.gov/iris/

Margineda de Godos, J. (2004). "Estudio de procesos de adsorción/desorción de iones en resinas encapsuladas. Aplicaciones a la remineralización de tejidos dentales". Tesis Doctoral. Departamento de Química. Universidad Autonoma de Barcelona

Mark L. McFarland, Monty C. Dozier, 2001. Iron and Manganese. Water and Earths Resources. Extension Texas Cooperative. The Texas A & University Sistem. L-5451S 2-04

Mendes F.D. and A. Martins A.H. 2004. "International Journal, of mineral processing". Volume 72, issues 1-4. 19 November. Pages 359-371.

Montgomery D.C., Diseño y Análisis de Experimentos (2002), Segunda edición, Limusa,. Pp. 10-13 y 472-512

Norma Oficial Mexicana 1994, NOM-127-SSA1-1994, QUE ESTABLECE LOS LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTO A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION

Norma Oficial Mexicana, 1996. NOM-001-ECOL-1996, QUE ESTABLECE LOS LIMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUAS Y BIENES NACIONALES. Diario Oficial de la Federación, 24 Junio de 1996.

Ong, S. A., Lim, P. E., Seng, C. E., Hirata , M. H. and Hano, T. (2005). "Effects of Cu(II) and Cd(II) on the performance of sequencing batch reactor treatment system". Process Biochemistry 40: 453-460.

Peña Limón Carlos, Dean E. Carter, Felix Ayala F. (2001). "Toxicologia Ambiental, Evaluación de Riesgos y Restauración Ambiental." Southwest Hazardous Waste Program, A Superfund Basic Research and Training Program. At the Pharmacy Collage of Arizona University.

Santos, M.J. and de Oliveira, E. (2003). “Heavy Metal Removal in Industrial Effluents by Sequential Adsorbent Treatment” *Advances in Environmental Research* 7; 263-271.

SAS Institute Inc. (2004). JMP design of experiments, version 5.1.2. Manual de usuario. Cary, NC, 90 pp.

Serna-Félix, M. (2006). Evaluación preliminar del riesgo a la salud y caracterización de la contaminación del acuífero del Río San Pedro, Sonora, México. Tesis de Maestría. División de Ingeniería, Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora. P. 159

Sommerfeld, Elmer O. (1999). “Iron and Manganese Removal Handbook”, American Water Works Association.

Sommer, C.I., Fernández, I. P. Rivas, S. H. y Gutiérrez, R.E. (2000). ”La Geoestadística como Herramienta en Estudios de Contaminación de suelos. Análisis de Caso: Afectación por Arsénico, Plomo y Cadmio contenidos en Jales Mineros”. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 16(4)205-214.

Tan, K.J. (1998). "Principles of soil chemistry". 3° Ed. Marcel Dekker, Inc. Nueva York

Techobanoglus G., F.L. Burton (1991). Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse third edition, Mc. Graw –Hill, New York, Pp 318-324.

Treybal, E.R., (1980). Operaciones de transferencia de masa. Segunda edición. McGraw-Hill de México, S.A de C.V. p. 858

Tuñón, I. (2007). "Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea."
http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf. Valencia .Visitada el 18 de Octubre de 2007.

www.tecnociencia.es.htm (2001). *Tecnociencia Especial*, Clasificación de los intercambiadores iónicos.

SAS Institute Inc. (2004). JMP Design of Experiments, version 5.1.2. Manual de usuario. Cary, NC, pp. 90

