

# ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

**“EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE PLOMO Y MERCURIO DE AGUAS SINTÉTICAS UTILIZANDO ZEOLITAS HIDROTERMALES SINTETIZADAS EN PRUEBAS DE LABORATORIO Y PROPUESTA DE DISEÑO DE SISTEMAS DE ADSORCIÓN INDUSTRIALES”**

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO AMBIENTAL

**BARRERA MOLINA CHRISTIAN JONATHAN**

[christian.barrera@epn.edu.ec](mailto:christian.barrera@epn.edu.ec)

**GRANDA RIVERA RANDY ARIEL**

[randy.granda@epn.edu.ec](mailto:randy.granda@epn.edu.ec)

**DIRECTOR: PhD. PAZMIÑO EDDY FERNANDO**

[eddy.pazmino@epn.edu.ec](mailto:eddy.pazmino@epn.edu.ec)

**CO-DIRECTOR: MSc. ALDÁS MARÍA BELÉN**

[maria.aldas@epn.edu.ec](mailto:maria.aldas@epn.edu.ec)

**Quito, octubre 2020**

## DECLARACIÓN

Nosotros Barrera Molina Christian Jonathan y Granda Rivera Randy Ariel, declaramos bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de nuestra autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que hemos consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

**BARRERA MOLINA  
CHRISTIAN JONATHAN**

---

**GRANDA RIVERA  
RANDY ARIEL**

## CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Christian Jonathan Barrera Molina y Randy Ariel Granda Rivera, bajo nuestra supervisión

-----  
**PhD. PAZMIÑO EDDY  
FERNANDO**

-----  
**MSc. ALDÁS MARÍA  
BELÉN**

## **AUSPICIO**

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PIJ1602, que se ejecuta en el Departamento de metalurgia extractiva (DEMEX).

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres, por toda su ayuda en cada paso y decisión que tome a lo largo de mi vida.

A cada uno de los compañeros y amigos con los cuales compartí en la universidad, especialmente a cada momento y enseñanza que aportó en mi crecimiento profesional y personal.

A mi director de tesis Eddy por cada uno de sus consejos ayuda y especialmente su paciencia. De igual manera a la inge Aldas por su ayuda y apoyo incondicional

A mi compañero de tesis por cada momento que pasamos en la realización que fueron uno de los mejores momentos que pase en la universidad.

A cada una de las personas del laboratorio de metalurgia, cada momento que pase con ustedes lo llevare por siempre.

Chris

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia que me apoyó desde el principio hasta el fin.

A mis amigos que me han animado en el camino.

A mis profesores que me han brindado conocimientos y valores.

A toda la comunidad de la EPN, en especial a los miembros de mi facultad por la formación profesional y a los del DEMEX de Ingeniería Química por darme la oportunidad de realizar mi trabajo de titulación en su departamento.

Randy

## **DEDICATORIA**

A mis padres, por su apoyo incondicional

A mis hermanas, Dayana y Ahilyn por su alegría y por ser mi fuente de inspiración

A mi familia, especialmente a mi tía Norma por estar hay en cada paso de mi vida y ayudarme a conseguir cada uno de mis objetivos

Chris

## **DEDICATORIA**

A todas las personas que dan su tiempo y esfuerzo desinteresadamente por cuidar la naturaleza.

Randy



## CONTENIDO

DECLARACIÓN .....	II
CERTIFICACIÓN .....	III
AUSPICIO .....	IV
AGRADECIMIENTOS .....	V,VI
DEDICATORIA.....	VII, VIII
CONTENIDO.....	IX
ÍNDICE DE TABLAS .....	XII
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XIII
RESUMEN .....	XV
ABSTRACT .....	XVI
PRESENTACIÓN .....	XVII
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 ANTECEDENTES .....	1
1.2 OBJETIVOS .....	3
1.2.1 OBJETIVO GENERAL .....	3
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
1.3 ALCANCE .....	4
1.4 JUSTIFICACIÓN .....	4
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 METALES PESADOS .....	7
2.1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....	7
2.1.2 MERCURIO.....	8
2.1.3 PLOMO .....	12
2.1.4 TIPOS DE TRATAMIENTO.....	18
2.2 ZEOLITAS .....	19
2.2.1 ESTRUCTURA.....	19

2.2.2 PROPIEDADES .....	21
2.2.3. CLASIFICACIÓN.....	23
2.2.4 APLICACIONES AMBIENTALES.....	28
2.3 SÍNTESIS HIDROTERMAL DE ZEOLITAS.....	29
2.3.1 PREPARACIÓN DEL GEL SEMILLA.....	30
2.3.2 CRISTALIZACIÓN .....	30
2.4 CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS .....	31
2.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	31
2.5 REMOCIÓN DE METALES PESADOS CON ZEOLITA.....	32
2.5.1 ADSORCIÓN DE CATIONES METÁLICOS.....	32
2.6 OPERACIONES UNITARIAS DE ADSORCIÓN .....	33
2.6.1 LECHO FIJO.....	33
2.6.2 LECHO AGITADO.....	34
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....	36
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	36
3.2. CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS.....	36
3.3. SÍNTESIS .....	37
3.3.1 SODALITA .....	37
3.3.2 ZEOLITA A.....	39
3.4. ADSORCION DE MERCURIO Y PLOMO.....	39
3.5. DISEÑO DE OPERACIONES UNITARIAS DE ADSORCIÓN.....	40
3.5.1. DEFINICIÓN DE LOS PARÁMETROS PARA EL DIMENSIONAMIENTO....	40
3.5.2. PARÁMETROS PARA LA ADSORCIÓN EN LECHO FIJO .....	41
3.5.3. PARÁMETROS PARA LA ADSORCIÓN EN LECHO AGITADO .....	42
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
4.1 ANÁLISIS DE METODOS DE SINTESIS Y CARACTERIZACION .....	44
4.1.1 SODALITA .....	44
4.1.2 ZEOLITA A.....	50

4.1.3. MÉTODO DE SÍNTESIS DETERMINADO.....	52
4.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE MERCURIO Y PLOMO .....	52
4.2.1 ADSORCIÓN CON SODALITA.....	54
4.2.2 ADSORCIÓN CON ZEOLITA A .....	56
4.3 DISEÑO DE LAS OPERACIONES UNITARIAS DE ADSORCIÓN .....	58
4.3.1 LECHO FIJO.....	58
4.3.2 LECHO AGITADO.....	61
4.4 ANÁLISIS ECONÓMICO.....	68
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	68
5.1 CONCLUSIONES.....	68
5.2 RECOMENDACIONES .....	69
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación estructural de las zeolitas según Meier, 1968..	24
<b>Tabla 2.</b> Ejemplos de zeolitas naturales con su proporción molar de Si/Al.....	28
<b>Tabla 3.</b> Masa de precursores utilizados en la síntesis de la zeolita sodalita (SOD) a diferentes proporciones molares. ....	38
<b>Tabla 4.</b> Parámetros de diseño típicos para plantas de tratamiento de efluentes mineros salidos del proceso de amalgamación.....	41
<b>Tabla 5.</b> Parámetros establecidos para el diseño de absorción con columnas de lecho fijo.....	59
<b>Tabla 6.</b> Parámetros establecidos para el cálculo del tiempo de servicio de profundidad de lecho (BDST).....	61
<b>Tabla 7.</b> Comparación de costos de diferentes métodos de remoción de metales pesados.....	65

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ciclo del mercurio en: agua, suelo (sedimentos) y aire con los procesos fisicoquímicos que pueden alterar su estado y transportarlo.....	10
<b>Figura 2.</b> Especies de mercurio en diferentes fases presentes en la atmósfera con los procesos que pueden alterar su estructura química o física.. .....	12
<b>Figura 3.</b> Efectos negativos que puede causar el plomo en el organismo en distintas concentraciones en la sangre.....	16
<b>Figura 4.</b> Diferentes vías que tiene el plomo para llegar al entorno y entrar al organismo de los niños.. .....	17
<b>Figura 5.</b> Países miembros y voluntarios de la Alianza Global para Eliminar la Pintura con Plomo. (GAELP por sus siglas en inglés).. .....	18
<b>Figura 6.</b> Esquema de las diferentes unidades que componen las estructuras de las zeolitas.. .....	20
<b>Figura 7.</b> Unidades estructurales secundarias Meier.....	25
<b>Figura 8.</b> Unidades estructurales de la Sodalita.. .....	26
<b>Figura 9.</b> Unidades estructurales de la Zeolita A.: .....	26
<b>Figura 10.</b> Unidades estructurales de la zeolita Cancrinita.....	27
<b>Figura 11.</b> Esquema general de síntesis hidrotermal de una zeolita.. .....	29
<b>Figura 12.</b> Curva de cristalización de una zeolita.. .....	31
<b>Figura 13.</b> Ejemplo difractograma zeolita Sodalita (SOD). .....	32
<b>Figura 14.</b> Zonas de adsorción desarrolladas en un lecho fijo de adsorción.. .....	34
<b>Figura 15.</b> DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotermal de la sodalita (SOD) con un tiempo de agitación de 48 horas, a diferente proporción molar de Si/Al a) 1,65; b) 2 y c) 3. ....	45
<b>Figura 16.</b> DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotermal de la sodalita (SOD) para tiempo de agitación de: a) 24 horas y b) 48 horas a una proporción molar de Si/Al= 1,65. ....	46

<b>Figura 17.</b> DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotermal de la sodalita (SOD) con $\text{Si/Al} = 1,65$ para tiempo de agitación de 48 horas, en donde la zeolita a) fue sometida a un proceso de calcinación y b) no fue calcinada. ....	48
<b>Figura 18.</b> DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotermal de la sodalita (SOD) con un $\text{Si/Al} = 1,65$ para un tiempo de agitación tiempo de agitación de 48 horas a una temperatura de a) $22^{\circ}\text{C}$ y b) $47^{\circ}\text{C}$ . ....	49
<b>Figura 19.</b> DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotermal de la sodalita (SOD) con un $\text{Si/Al} = 1,65$ utilizando como fuentes de silicio: a) Sílice de cromatografía $\text{SiO}_2$ y b) Silicato de Sodio $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .....	50
<b>Figura 20.</b> DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotermal de la zeolita A con un $\text{Si/Al} = 1$ para un tiempo de agitación tiempo de agitación de 2 horas a una temperatura de agitación de $22^{\circ}\text{C}$ , con una disolución a) previa de los precursore .....	51
<b>Figura 21.</b> Diagrama de Pourbaix del sistema de cloruro de mercurio en agua a $25^{\circ}\text{C}$ . ....	53
<b>Figura 22.</b> Diagrama de Pourbaix del sistema de nitrato de plomo en agua a $25^{\circ}\text{C}$ . ....	54
<b>Figura 23.</b> Porcentaje de mercurio removido por la zeolita SOD con respecto al tiempo (horas) con pH 4 y 7. ....	55
<b>Figura 24.</b> Porcentaje de plomo removido por la zeolita SOD con respecto al tiempo (horas) con pH 7. ....	56
<b>Figura 25.</b> Porcentaje de mercurio removido por la zeolita A con respecto al tiempo (horas) con pH 7. ....	57
<b>Figura 26.</b> Porcentaje de plomo removido por la zeolita A con respecto al tiempo (horas) con pH 4 y 7. ....	58
<b>Figura 27.</b> Esquema de propuesta de diseño de sistema de absorción de lecho fijo. ....	60
<b>Figura 28.</b> Vista frontal y de planta del tanque de agitación con sus dimensiones. ....	63

## RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de investigación es evaluar la eficiencia de remoción de plomo y de mercurio con el uso de zeolita A y Sodalita sintetizadas por el método hidrotermal. Para establecer el método de síntesis se realizaron variaciones en los parámetros de: temperatura y tiempo tanto en el proceso de agitación de la muestra para la formación del gel semilla como en la cristalización de la misma, proporciones molares de Si/Al, precursores de silicio y efectos de la calcinación del producto, analizando la mejor metodología de síntesis según la caracterización realizada en cada ensayo mediante difracción de rayos X (DRX).

Posteriormente se realizaron ensayos de remoción de plomo y mercurio para las zeolitas sintetizadas a diferentes condiciones de pH para un tiempo de 8 h con una concentración inicial de cada contaminante de 10 mg/l. Se observó que para pH 7 la Sodalita presento una eficiencia de remoción de: 93,59 y 99,72 % para mercurio y plomo respectivamente, mientras que a pH 4 esta eficiencia presento un valor máximo de 60,25 % para mercurio. Por otro lado, para la zeolita A con pH 7 se obtuvo una eficiencia de 88,91 y 80,4 % para mercurio y plomo respectivamente.

Adicionalmente se desarrolló un diseño de dos sistemas de adsorción industriales: uno mediante lecho fijo (filtración en columnas) y otro mediante lecho agitado (remoción en batch). Finalmente se realizó un análisis económico mediante la comparación con otras metodologías convencionales de remoción de metales pesados.

## ABSTRACT

The aim of this research was to evaluate the removal efficiency of lead and mercury with the use of zeolite A and Sodalite synthesized by the hydrothermal method. To establish the synthesis method, variations were made in the parameters of temperature and time both in the stirring process of the sample for the formation of the seed gel and in its crystallization, molar ratios of Si / Al, silicon precursors, and effects of product calcination, analyzing the best synthesis methodology according to the characterization carried out in each test by X-ray diffraction (XRD).

Subsequently, lead and mercury removal tests were carried out for the synthesized zeolites at pH conditions for a time of 8 h with an initial concentration of each contaminant of 10 mg / l. It is executed that for pH 7 the Sodalite presented a removal efficiency of 93.59 and 99.72% for mercury and lead respectively, while at pH 4 this efficiency presented a maximum value of 60.25% for mercury. On the other hand, for zeolite A with pH 7, an efficiency of 88.91 and 80.4% were obtained for mercury and lead respectively.

Additionally, a design of two industrial adsorption systems was developed: one using a fixed bed (column filtration) and the other using an agitated bed (batch removal). Finally, an economic analysis was carried out by comparing it with other conventional heavy metal removal methodologies.



## PRESENTACIÓN

El presente proyecto de titulación evaluó la eficiencia de remoción de plomo y de mercurio en aguas sintéticas con el uso de zeolita A y Sodalita, materiales sintetizados por el método hidrotermal. Adicionalmente en el trabajo se propuso un diseño preliminar de dos sistemas de adsorción industriales.

El documento consta de 5 capítulos, brevemente descritos a continuación:

El capítulo I se encuentran especificados los antecedentes, la justificación, el alcance, los objetivos generales y específicos planteados en la investigación.

El capítulo II hace referencia al marco teórico, en donde se describe la problemática de cada uno de los contaminantes estudiados (plomo y mercurio) y sus métodos convencionales de tratamiento. Además, se realiza una descripción de las características físico-químicas de las zeolitas, así como una explicación de su metodología de síntesis. Adicionalmente se realiza una mención de cada uno de los sistemas de adsorción propuestos.

En el capítulo III se describe la metodología experimental aplicada para la síntesis hidrotermal de cada material, la preparación de las soluciones con cada uno de los contaminantes, su método de evaluación, así como los parámetros establecidos para el desarrollo de los sistemas de adsorción.

En el capítulo IV se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de cada material, su eficiencia de remoción, parámetros de dimensionamiento con su respectiva discusión y análisis.

Finalmente, en el capítulo V, se presentan las conclusiones y recomendaciones del trabajo de investigación.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 ANTECEDENTES

Todos los días, millones de toneladas de desechos líquidos provenientes de industrias y agricultura son vertidos en cuerpos de agua. Este tipo de desechos líquidos incluyen contaminantes como materia orgánica, nutrientes, tensoactivos y metales pesados. Los metales pesados son uno de los principales causantes de alteraciones a la salud y a los ecosistemas porque tienen la capacidad de acumularse en organismos vivos pudiendo causar como consecuencia enfermedades y cambios en los ecosistemas acuáticos (Indhumathi et al., 2017).

Este tipo de descargas tienen una carga contaminante considerable y representan concentraciones 100 a 200 veces sobre los niveles seguros para uso del agua para riego y consumo humano, por lo tanto, es un potencial problema para la salud humana (Palaniappan et al., 2010; Reyes et al., 2006).

Las principales fuentes de contaminación por metales pesados son las industrias como la minería artesanal y la curtiembre, siendo sus principales constituyentes el mercurio, plomo, cobre, y cromo (Soares & Soares, 2013). Estos metales pueden representar un grave problema en la salud principalmente para los habitantes de las comunidades aledañas a las zonas de explotación minera (Vasconez & Torres, 2018).

En el caso del mercurio y el plomo la exposición a estos materiales en pequeñas cantidades puede causar daños permanentes a la salud humana, por ejemplo: ceguera, deficiencia auditiva, problemas de crecimiento, discapacidades cognitivas o inclusive la muerte (Liu et al., 2012; Ferrante et al., 2013). En este sentido también se debe considerar que el plomo es tóxico para microorganismos, plantas y animales, además de bioacumularse en la mayoría de la biota (United Nations Environment Programme, 2010). Por otra parte, el mercurio puede ser transformado por ciertas bacterias en metilmercurio que es la forma más tóxica de este metal, en esta forma el mercurio se acumula principalmente en especies marinas y se biomagnifica a través de la cadena trófica (Organización Mundial de la Salud, 2017).

Por tal motivo estos compuestos son regulados por la normativa ecuatoriana TULSMA Anexo 1, los límites máximos permisibles para descargas a cuerpos de agua dulce son de: 0.005 mg/l para el mercurio y 0.2 mg/l para el plomo respectivamente (TULSMA, 2015).

Ante esta problemática, las zeolitas, al ser estructuras cristalinas microporosas, son utilizadas en tratamientos alternativos para la remoción de metales pesados, gracias a que presentan propiedades como una amplia área superficial, porosidad, capacidad de adsorción e intercambio iónico. Una aplicación de las zeolitas es la descontaminación de drenajes ácidos de mina sobre todo en la remoción de contaminantes como hierro, plomo, cadmio y zinc (Moreno, 2017). Además, estas estructuras presentan varias ventajas en comparación con otros tipos de tratamientos convencionales como por ejemplo la filtración por membrana, la precipitación química y adsorción utilizando carbón activado. Las principales ventajas de las zeolitas con respecto a los métodos mencionados son: remoción de una amplia variedad de contaminantes, alta capacidad de adsorción, ausencia de generación de lodos y adicionalmente la posibilidad de regeneración del material y su relativo bajo costo de producción. Por estos motivos las zeolitas son materiales ideales para este tipo de tratamientos (Caviedes et al., 2015).

Este trabajo propone una metodología con la que se pueda remover tanto el mercurio como el plomo en agua de forma eficiente, a través de la síntesis y caracterización dos tipos de zeolitas: Zeolita A y Sodalita (SOD) como material adsorbente. Se utilizan estos materiales debido a que pueden remover mercurio y plomo con altos rendimientos llegando inclusive a valores mayores al 90%. (Huanca et al., 2018). Las zeolitas serán colocadas en soluciones preparadas de cada metal con concentraciones definidas para determinar el porcentaje de remoción de dichos metales en un medio con agitación constante. Adicionalmente los ensayos de adsorción se realizarán en soluciones con un rango de pH entre 5 y 7 para evaluar el comportamiento de estos materiales en distintos medios. Finalmente, se realizará una propuesta de dos sistemas de adsorción de metales pesados que incorporen zeolitas.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la eficiencia de remoción de Pb y Hg en aguas sintéticas con una concentración fija de cada contaminante mediante el uso de zeolita A y Sodalita sintetizadas por el método hidrotérmal en pruebas de laboratorio y proponer el diseño preliminar de dos sistemas de adsorción industriales.

### **1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar mediante el método hidrotérmal las zeolitas Sodalita y A para utilizarlas como material adsorbente de los metales pesados plomo y mercurio.
- Caracterizar las zeolitas mediante difracción de rayos X para conocer su grado de cristalización y su morfología.
- Utilizar las zeolitas Sodalita y A para remover Pb y Hg de aguas sintéticas.
- Evaluar la influencia del pH de operación en el grado de remoción de Pb y Hg.
- Definir la viabilidad económica de la producción de estas zeolitas comparada con otros materiales utilizados en remoción de metales pesados.
- Diseñar dos operaciones unitarias para adsorber metales pesados que incorporen las zeolitas sintetizadas, una mediante lecho fijo (filtración en columnas) y otra mediante lecho agitado (remoción en batch).

## **1.3 ALCANCE**

En este estudio, se presenta la evaluación de la eficiencia de remoción de plomo y mercurio mediante dos zeolitas (A y Sodalita). Las zeolitas fueron sintetizadas por el método hidrotérmal y caracterizadas por la metodología de difracción de rayos X (DRX). La evaluación de la remoción de los metales se realizó mediante la aplicación de ensayos de adsorción para cada uno de los contaminantes a diferentes condiciones de pH. Adicionalmente se incluye un análisis de viabilidad del material mediante la comparación de costos con otros materiales utilizados en la remoción de metales pesados. Para finalizar, se realizó una propuesta de diseño

para la aplicación de estos materiales en procesos unitarios de adsorción de lecho fijo y lecho agitado orientados a procesos industriales de tratamiento de efluentes.

## 1.4 JUSTIFICACIÓN

El presente estudio propone una metodología de remoción de mercurio y plomo con lecho de adsorción de zeolitas (A y SOD) sintetizadas y caracterizadas mediante un análisis físico químico que permita identificar la estructura de cada material. Una vez caracterizados los materiales, se realizarán ensayos para determinar el porcentaje de eficiencia de remoción de mercurio y plomo con cada zeolita. Estos ensayos son de carácter cinéticos y con variación de pH en aguas sintéticas con una concentración inicial fija para cada metal. Posteriormente, se realizará un análisis económico comparativo de costos de síntesis de zeolitas como alternativa de tratamiento frente a otras tecnologías y materiales. Finalmente se realizará una propuesta de diseño de dos sistemas de remoción de metales con zeolitas, uno con columnas de filtración (lecho fijo) y otro con un tanque de agitación (lecho agitado). Estos datos servirán como estudio preliminar que podrá ser aplicado posteriormente en plantas de tratamiento para la remoción de este tipo de contaminantes.

En la parte experimental del presente trabajo se realizará la síntesis hidrotérmal y la caracterización de dos tipos de zeolitas (Sodalita, Zeolita A). La caracterización se realizará mediante análisis de difracción de rayos X (DRX), para identificar su morfología y determinar el porcentaje de cristalización del material. La estructura de las zeolitas hace que tengan una elevada área superficial, además posee carga negativa, lo que le da una mayor afinidad con los cationes metálicos (Rhodes, 2010).

Para la parte de síntesis se propone utilizar como precursores de silicio y aluminio el metasilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) respectivamente, debido a que tienen alta solubilidad en agua (National Center for Biotechnology Information, 2019), lo que facilita la preparación de la solución. Adicionalmente se evaluará la síntesis utilizando sílice de cromatografía como fuente de silicio para compararla con la síntesis con metasilicato de sodio (Valdivia, 2016).

Las proporciones molares a utilizar se encuentran entre un rango de  $\text{Si/Al} = 1$  a 3 con una concentración de NaOH de 4 a 5 M, estas proporciones permiten la formación de un gel homogéneo para este tipo de zeolitas. La síntesis se realizará en un reactor sellado de alta presión, en un rango de temperatura de 100 °C a 140 °C durante 24 h a 48 h, estas condiciones permitirán obtener una zeolita mesoporosa con diámetro promedio de poro de aproximadamente 5,7 nm, con gran afinidad con cationes metálicos. (Melo de Carvalho et al., 2018; Sánchez-Hernández et al., 2016)

Posteriormente al proceso de síntesis y caracterización las zeolitas serán utilizadas para remover mercurio y plomo en muestras de agua sintéticas mediante ensayos para determinar la cinética de adsorción en un rango de pH de 5 hasta 7 que traten de emular las condiciones encontradas en diferentes efluentes industriales. Se ha registrado que la remoción de Hg y Pb con zeolitas tiene una eficiencia de más de 90% (Sánchez-Hernández et al., 2016), esta eficiencia de remoción es mayor a la de otros métodos como: carbón activado, electrocoagulación, floculación o flotación y no genera lodos como otros métodos convencionales como: precipitación química o filtración por membrana. (Caviedes et al., 2015). Para concluir, se va a realizar una propuesta de diseño de dos operaciones unitarias que utilicen zeolitas para la remoción de plomo y mercurio, las operaciones son de: lecho fijo (columnas) y de lecho agitado (batch) adicionalmente, se van a indicar las características, ventajas y desventajas de cada una de ellas.

En la parte practica el presente estudio presenta una alternativa de tratamiento a la problemática de la contaminación de efluentes industriales contaminados con metales pesados. Las descargas provenientes de actividades como minería, curtiembre, elaboración de pinturas, lámparas, paneles LCD e instrumental médico, tienen la presencia de contaminantes como el plomo y el mercurio. Por tal motivo el uso de materiales como la zeolita ofrece una opción eficiente y a bajos costos en comparación con los métodos convencionales de tratamiento (filtración por membrana, precipitación química, carbón activado), debido a que este tipo de materiales presentan una capacidad de filtración superior a otros adsorbentes, además de otras propiedades que permiten una adsorción eficiente de iones

metálicos, resultando en lechos que requieren menos mantenimiento y en consecuencia tratamientos más eficientes.

## **CAPÍTULO II**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1 METALES PESADOS**

##### **2.1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL**

Los metales pesados son elementos naturales con una densidad al menos cinco veces mayor al agua y peso atómico considerable (Tchounwou et al., 2014). Se consideran 19 elementos como metales pesados, entre éstos están el plomo, el cadmio y el mercurio que a pesar de que no tienen ninguna importancia biológica conocida, son tóxicos para cualquier organismo (Rajeswari & Sailaja, 2014).

Los metales pesados son un tema de preocupación ambiental debido a que pueden causar diversos daños en la salud de organismos, además de ser persistentes y no biodegradarse en el ambiente (Kumar et al., 2018). Estas características causan alteraciones en la capacidad de los ecosistemas de albergar y mantener su equilibrio y funcionamiento (Londoño et al., 2016).

Las principales fuentes de contaminación antropogénicas de metales pesados son colas y efluentes de minería, desechos de industrias siderúrgicas, emisiones de combustión de combustibles fósiles y actividades de agricultura como uso de pesticidas o fertilizantes (Ali et al., 2019). Los metales pesados pueden acumularse en el suelo y en las plantas y en organismos acuáticos, especialmente en peces (Rajeswari & Sailaja, 2014). Algunos metales también pueden estar presentes en el aire en forma de material particulado que pueden causar problemas como: irritación de ojos y piel, problemas respiratorios, mortalidad prematura y enfermedades cardiovasculares (Masindi & Muedi, 2018).

Cada metal puede afectar a los organismos biológicos de maneras distintas con efectos agudos o crónicos, aún en pequeñas dosis de exposición. En seres humanos, los metales pesados pueden actuar en diferentes formas: uniéndose a moléculas como proteínas o ADN y provocar la disrupción de funciones enzimáticas o catalizar la formación de radicales (Singh et al., 2018).



### 2.1.2 MERCURIO

El mercurio es un metal que se puede encontrar en la naturaleza principalmente en forma de sulfuros o unido con otros elementos como el zinc, oro, cobre y plomo (Hong et al., 2012). Este material es utilizado en gran medida debido a su capacidad de poder reaccionar con otros metales para formar amalgamas, también se utiliza en la fabricación de instrumentos médicos y en productos de limpieza y desinfección (Iqbal & Asmat, 2012). La toxicidad de este metal se debe principalmente a que puede acumularse fácilmente en la mayoría de los seres vivos (Carocci et al., 2016).

La forma más tóxica del mercurio es la orgánica: metilmercurio  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , también abreviado como MeHg, que puede empezar a presentar efectos adversos como trastornos cognitivos, parálisis e inclusive afectaciones en el sistema cardiovascular en las personas a partir de concentraciones extremadamente bajas  $> 0.1\mu\text{g}$  de MeHg por cada kilogramo de peso del individuo (González-Estecha et al., 2014; WHO, 2007). Se estima que este compuesto se encuentra presente en la mayoría de las especies acuáticas, principalmente debido a las descargas de industrias como la minería (Young et al., 2012). Las especies marinas que presentan mayor concentración de MeHg en su organismo son: atún, bacalao y pez espada. El metilmercurio es un compuesto que tiene afinidad por las moléculas lipídicas, por lo que es fácilmente absorbido por cualquier organismo que ingiera una sustancia que contenga este contaminante (Hong et al., 2012).

El organismo de las personas puede absorber entre el 7 y 8 % del mercurio total ingerido (WHO, 2005). Los órganos más afectados por las diferentes formas de mercurio son: el encéfalo, aparato digestivo y los riñones pudiendo causar desde trastornos mentales como el Parkinson, hasta la muerte en concentraciones altas (Nordberg & Nordberg, 2017). Del metilmercurio que se ingiere, el sistema digestivo puede absorber entre el 90 y 95 %, lo que hace aumentar la toxicidad y persistencia de este compuesto (Carocci et al., 2016). El MeHg cuando es asimilado, puede llegar fácilmente a la sangre y por consiguiente puede llegar y afectar a otros órganos como el hígado, el cerebro y los riñones principalmente (Hong et al., 2012).

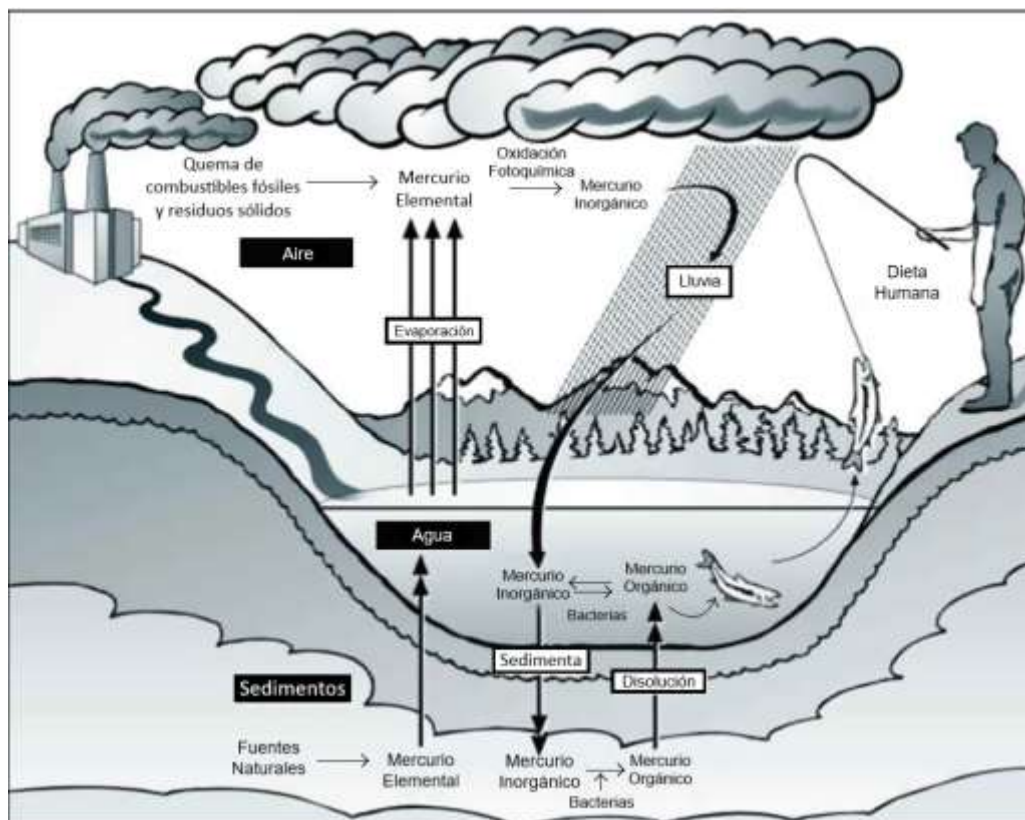
En el siglo XX, el mercurio fue utilizado ampliamente en varias industrias como: pintura, fabricación de equipos eléctricos, instrumentos de medición o elaboración de empastes dentales, sin embargo, en las últimas décadas el uso de este metal ha disminuido progresivamente en dichas industrias (Steinnes, 2013). Una de las fuentes de emisión de mercurio más importante es la quema de carbón y otros combustibles fósiles en plantas de generación energética, se estima que esta actividad representa alrededor del 24% de las emisiones antropogénicas de mercurio a nivel mundial (UN Environment, 2018). Otra industria que genera especial preocupación por sus desechos con contenido de mercurio es la minería aluvial de oro, en donde el metal es utilizado para la extracción del metal de interés y ocurre en contacto cercano a fuentes hídricas superficiales (Ramírez, 2008).

El mercurio debido a sus propiedades como su bajo punto de fusión, volatilización y facilidad de ingreso en la cadena trófica, es considerado como un contaminante global. Esto se debe principalmente a que el mismo puede permanecer en forma de vapor en la atmósfera por largos periodos: de 6 meses a 2 años (Sierra et al., 2015). Este hecho permite que este metal persista en el ambiente, afectando tanto a la salud humana como a los ecosistemas (Xu, 2018).

La especie de mercurio más frecuente en la naturaleza es el sulfato mercúrico ( $\text{HgS}$ ); las formas primarias de este metal son: mercurio elemental ( $\text{Hg}^{0+}$ ), compuestos inorgánicos mercuriosos ( $\text{Hg}^{+1}$ ) o mercúricos ( $\text{Hg}^{+2}$ ) y compuestos orgánicos (alquilo, fenilo) (Osores et al., 2010). Los océanos son el medio más contaminado por mercurio, contienen aproximadamente  $10^{17}$  g de mercurio principalmente en forma de  $\text{HgS}$ , los suelos y sedimentos albergan aproximadamente  $10^{11}$  g y la atmósfera cuenta con alrededor de  $10^8$  g de este contaminante (Gaona, 2004).

Hay varias fuentes por las que el mercurio puede llegar al agua; los ríos, lagos y el mar reciben este metal principalmente de descargas de efluentes industriales y del desecho de residuos sólidos como: instrumentos médicos, químicos cáusticos, baterías o lámparas (Kumar et al., 2018). En el agua el mercurio puede formar diferentes compuestos, por ejemplo, cuando llega a aguas superficiales, es oxidado a  $\text{Hg}$  (II) y al ser transportado a ambientes atóxicos con elevada carga orgánica (estuarios y humedales), puede ser reducido a mercurio elemental o formar

metilmercurio por acción microbiana (Kallithrakas & Foteinis, 2015). Este metal al tener un punto de fusión y evaporación bajo en comparación con otros metales pesados, tiene facilidad de cambiar su estructura física o química y transportarse entre diferentes medios, incluso puede llegar a lugares muy distantes de donde fue liberado en primer lugar (Hylander & Goodsite, 2006). En la figura 1 se observa el ciclo del mercurio en diferentes medios.



**Figura 1.** Ciclo del mercurio en: agua, suelo (sedimentos) y aire con los procesos fisicoquímicos que pueden alterar su estado y transportarlo. Fuente: (Azevedo & Rodríguez, 2012).

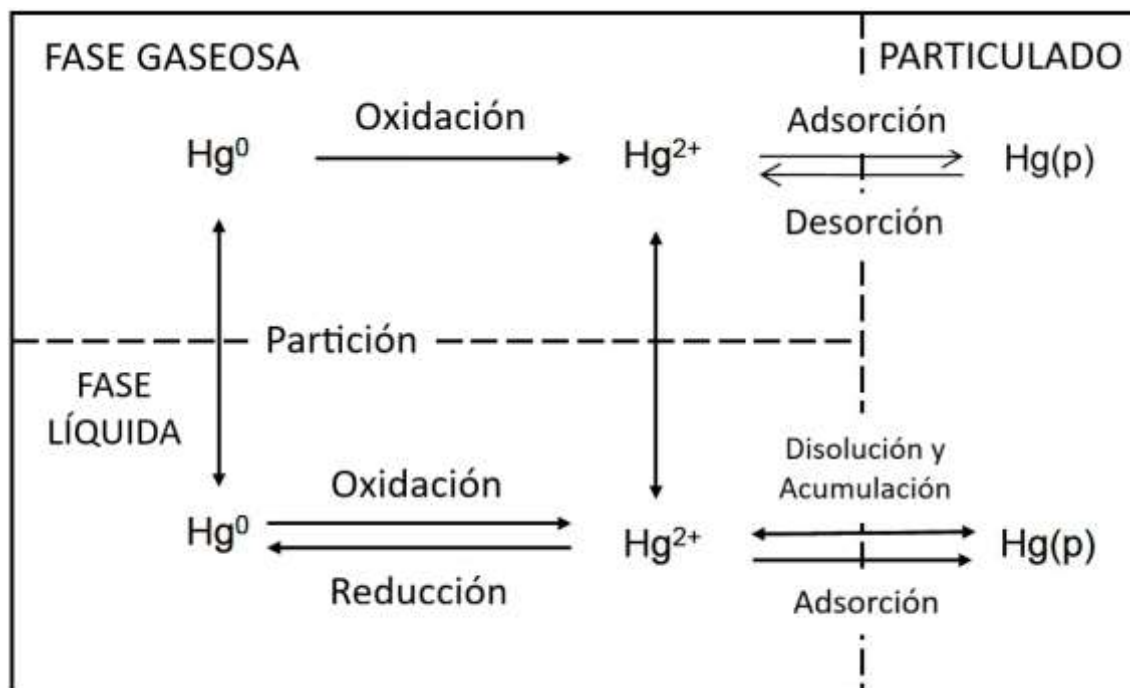
El mercurio en el agua puede transportarse por las corrientes de los ríos y de los océanos, también las especies marinas que contengan MeHg en su organismo pueden transportarlo entre diferentes cuerpos de agua (UNEP, 2018). La concentración promedio de mercurio en los océanos es de alrededor de 1,5 picomolar (pM), la concentración más alta es la del Mar Mediterráneo con 2,5 pM aproximadamente y la más baja es la del Océano Atlántico con alrededor de 0,8

pM; la proporción de MeHg con respecto al mercurio total en los mares está en el rango de 2–35% (Gworek et al., 2016).

El suelo puede almacenar diferentes especies de mercurio. Las principales fuentes de contaminación de este metal en las capas de suelo son las infiltraciones de aguas contaminadas que provienen de industrias que utilizan mercurio en sus procesos, como fabricación de químicos o equipos eléctricos (Piani et al., 2013). En suelos las especies de mercurio más abundantes son: mercurio elemental, sulfuros (HgS), cloruros (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y mercurio inorgánico adsorbido a arcillas o a materia orgánica. (Gilli et al., 2018).

Otra fuente importante de contaminación de mercurio en suelos es el uso de pesticidas, herbicidas y fertilizantes. Estos productos pueden afectar a la mayoría de las especies vegetales en su desarrollo y crecimiento (Sengar et al., 2010). En plantas, el mercurio puede bloquear el transporte de iones esenciales, inactivar proteínas y actuar como disruptor de membranas y organelos celulares. (Azevedo & Rodriguez, 2012)

El mercurio puede permanecer en la atmósfera en forma gaseosa o en forma coloidal particulada. En estos estados, el metal puede transportarse grandes distancias dependiendo de las corrientes de aire (Kumar et al., 2018). Las principales fuentes de emisión de mercurio en el aire son emisiones antropogénicas naturales que corresponden principalmente a la quema de carbón o erupciones volcánicas, respectivamente. Los materiales suspendidos pueden asentarse y contaminar el suelo y el agua en especial cuando hay precipitaciones (Si & Ariya, 2018). En la Figura 2 se puede observar las diferentes fases del mercurio en el aire y cómo puede sufrir cambios físicos y químicos.



**Figura 2.** Especies de mercurio en diferentes fases presentes en la atmósfera con los procesos que pueden alterar su estructura química o física. Fuente: (Si & Ariya, 2018).

En Ecuador se han realizado diversos estudios que determinan los niveles de concentración de este metal en cuerpos de agua, siendo la minería artesanal del oro una de sus principales fuentes. Se han detectado concentraciones del metal de varios órdenes de magnitud por encima de la norma ecuatoriana de 0,001 mg/l en los ríos Calixto, Calera y Siete al sur del país (Carling, 2013).

### 2.1.3 PLOMO

El plomo fue uno de los primeros metales en ser conocido y utilizado por la humanidad, se encuentra en la naturaleza principalmente en forma de minerales junto con otros elementos, como en la galena ( $PbS$ ) (Acharya, 2013). El plomo es uno de los metales pesados más abundantes en el planeta, por lo que es utilizado en varias industrias como: construcción, pintura, fabricación de tuberías, fabricación de baterías, armas y municiones. (Nas & Ali, 2018).

Los principales depósitos naturales de plomo se encuentran en: Canadá, Estados Unidos, México, Perú, Europa, Asia y Australia. Para la década del 2010, las emisiones antropogénicas del metal fueron aproximadamente 120 a 130 000 toneladas por año (Burger & Pose, 2010). Actualmente, la industria que más utiliza plomo en sus procesos, es la de fabricación de baterías de plomo-ácido que se utilizan en automóviles, por lo tanto, el desecho de estas baterías puede suponer una gran fuente de contaminación (World Health Organization, 2019). La época donde se produjo más emisiones de plomo fue en las décadas desde 1920 hasta 1980, debido al uso extendido de plomo en la gasolina de los automóviles, en esos años se llegó a emitir hasta 400 000 toneladas por año, desde esa época hasta ahora, las emisiones de metal han ido disminuyendo progresivamente (Ubillus, 2003).

El plomo puede transferirse continuamente entre el suelo, el agua y el aire mediante procesos naturales como la erosión, precipitación o sedimentación de material particulado. (Alushllari & Civici, 2016). Las especies más solubles y por lo tanto con más movilidad son: los nitratos, cloratos y en menor medida los cloruros de plomo, los demás compuestos tienen baja solubilidad en agua (WHO, 2001).

En el suelo, el plomo que se concentra proviene principalmente de residuos de baterías, de pinturas o de soldaduras desechados sin control. Este metal es asimilado fácilmente por las raíces de las plantas y puede ingresar a la cadena trófica (Tiwari, 2013). En ecosistemas con presencia de este metal la vegetación puede presentar problemas de inhibición de crecimiento y clorosis (pérdida de clorofila) (Nas & Ali, 2018). Las plantas son unos de los organismos más afectados por la presencia del plomo en el suelo, por lo que se debe evitar que dicho metal se concentre en bosques y tierras de siembra (Ramírez, 2017).

El ganado, en especial el vacuno, también puede asimilar plomo al beber agua contaminada o por la ingesta de vegetales con este metal, algunos síntomas que pueden presentar son: taquicardia, falta de apetito, constipación y muerte, entre otros (Reza et al., 2011). En la ciudad de Kabwe en Zambia, hubo casos de poblaciones que consumieron carne de res contaminada, los órganos de los animales que tenían mayor concentración de plomo eran el hígado y los riñones;

después se encontró que el suelo donde vivía el ganado, contenía concentraciones altas de este metal (Corley & Mutiti, 2017).

El plomo presente en el agua proviene principalmente de descargas industriales, aguas residuales domésticas y desechos de agricultura, debido a que este metal se puede acumular en los sedimentos de los cuerpos de agua (Charlotha & Prulley, 2017). Las especies vegetales marinas también pueden absorber plomo, viéndose afectadas de la misma forma que las especies terrestres (Nas & Ali, 2018).

Los peces también son muy sensibles a la contaminación por el metal, porque pueden albergar algunas formas del mismo en sus tejidos, el plomo ingresa a los organismos marinos por absorción por branquias y piel o por su dieta mediante la ingesta de partículas suspendidas o de otros organismos contaminados (Kragulj et al., 2018). Los seres humanos y algunos animales terrestres también pueden ingerir plomo si consumen peces contaminados (Morales, 2019).

Algunas de las principales fuentes de emisión de plomo en el aire son: la industria de fundición de metales, fábricas y recicladoras de baterías, plantas de energía y el uso de gasolina con plomo en vehículos terrestres y aéreos principalmente (Schmidt, 2010). La mayoría del plomo en el aire se encuentra en forma de partículas con un diámetro de menos de un micrómetro, la fracción orgánica representa menos del 10% del plomo en la atmósfera, el resto está en forma de diferentes sales; las partículas con plomo en el aire pueden asentarse o transportarse dependiendo de las condiciones meteorológicas (WHO, 2001).

Como se mencionó, una fuente importante de plomo es el uso de combustible para vehículos que utilizan tetraetilo de plomo  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ , también llamado TEL por sus siglas en inglés, como un antidetonante barato y efectivo. A pesar de que ya casi no se utiliza en automóviles, aún se utiliza frecuentemente en aeroplanos (Zhang et al., 2015). En la combustión de la gasolina con TEL, se pueden formar compuestos como: cloruros, bromuros y óxidos de plomo, que pueden ingresar al organismo humano por vía respiratoria. (Tiwari et al., 2013).

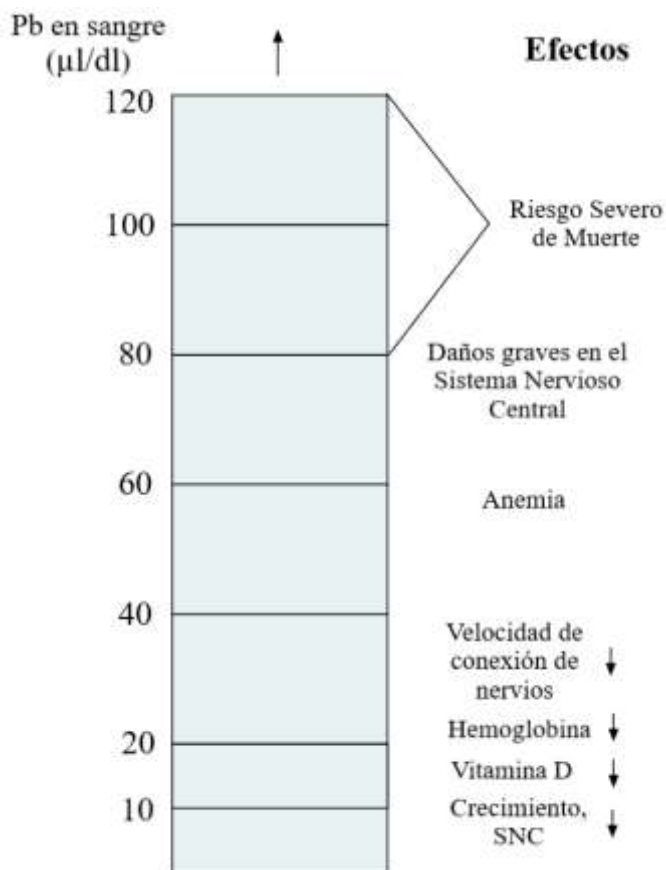
Otra gran fuente de contaminación por plomo a nivel mundial son las pinturas que tienen el metal en su composición y otras propiedades. Entre estas, mejorar el color, hacer a la pintura más resistente a la corrosión y acelerar el secado (WHO, 2019).

A medida que la pintura se desgasta, se convierte en polvo que puede acumularse en el inmueble afectando directamente a sus ocupantes. Así también la demolición eventual de estas edificaciones representa una fuente de contaminación atmosférica. (WHO, 2010).

Una de las vías más comunes por la que el plomo ingresa al organismo humano, es por vía respiratoria, en este caso, el plomo orgánico inhalado puede ser asimilado y metabolizado por el hígado, el inorgánico no se metaboliza y puede ser excretado por la orina o por las heces (Poma, 2008). El plomo que puede ser eliminado, tiende a permanecer en el cuerpo de 3 a 6 semanas, el plomo restante puede acumularse en diferentes partes del cuerpo como en los huesos, el hígado o la sangre (Torres et al., 2001).

La población también puede asimilar plomo por la ingestión de comida y agua contaminada; el agua con plomo proviene principalmente de aguas que han recibido descargas industriales (fabricación de baterías y minería principalmente) (ATSDR, 2019). También se puede ingerir el metal al beber agua conducida a través de tuberías fabricadas con plomo, pues este tiende a lixiviarse lentamente de las mismas (Ramírez, 2008). El plomo en muy bajas concentraciones puede ser causante de efectos crónicos en la salud que van desde la anemia hasta el desarrollo de afecciones en el sistema nervioso (Flores et al., 2012; Sanborn et al., 2002). En la Figura 3 se puede observar algunos efectos del plomo en el organismo en diferentes concentraciones en sangre.



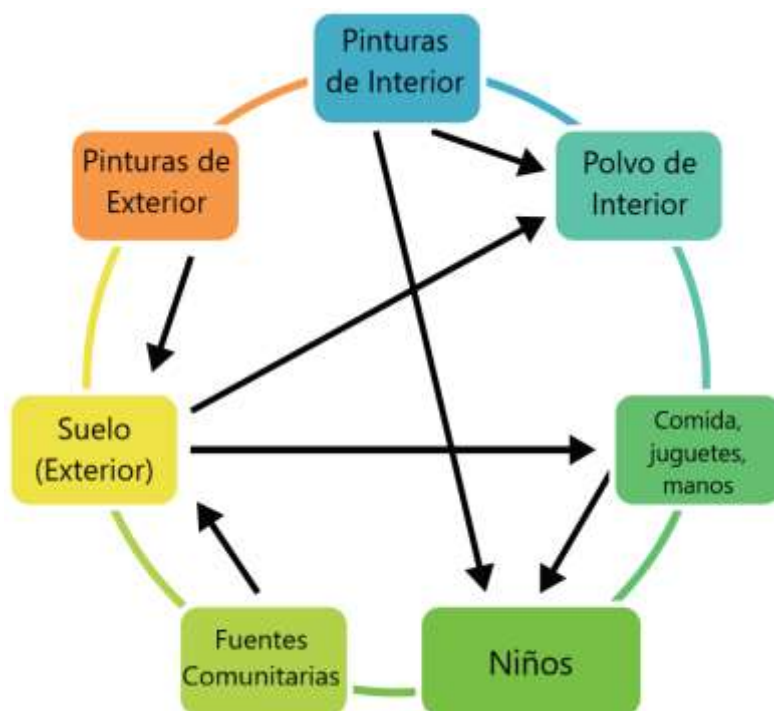


**Figura 3.** Efectos negativos que puede causar el plomo en el organismo en distintas concentraciones en la sangre. Fuente: (Tong et al., 2000).

Las personas más vulnerables a la exposición a plomo son los niños, en especial en sus primeros años de vida (Zhang et al., 2015). La exposición de niños al plomo puede provocar un mal desarrollo cognitivo y crecimiento, además estos efectos son en su mayoría irreversibles (Tong et al., 2000). Adicionalmente, el metal puede provocar anemia especialmente en niños porque puede inhibir la acción de una enzima encargada de sintetizar un cofactor que se encuentra en la hemoglobina (Wani et al., 2015).

El Centro de Control de Enfermedades (*Center for Disease Control, CDC*) de Estados Unidos recomienda niveles de plomo en la sangre por debajo de los 5 µg/dl en niños, mientras que la Agencia de Protección Ambiental (*Environmental Protection Agency EPA*) del mismo país reporta que por encima de 10 µg/dl en sangre, el plomo empieza a causar enfermedades y discapacidades. (Corley & Mutiti, 2017). Los niños además pueden absorber plomo en su organismo mucho

más fácilmente que los adultos, por lo que la prevención a la exposición a este metal debe ser prioritaria para este grupo (Poma, 2008). En la Figura 4 se observan algunas formas de cómo los niños pueden exponerse al plomo.



**Figura 4.** Diferentes vías que tiene el plomo para llegar al entorno y entrar al organismo de los niños. Fuente: (Wani et al., 2015).

La Alianza Global para eliminar la Pintura con Plomo es un grupo formado por la OMS y por el Programa de las Naciones Unidas por el Medio Ambiente; el objetivo es disminuir la exposición de pintura con plomo en los niños y en el ámbito laboral, con esfuerzos conjuntos entre dichas organizaciones y gobiernos (WHO, 2019). Para el año 2015 el grupo contaba con la colaboración de 70 países, que adoptaron una legislación referente al manejo de pinturas con plomo, también hay países que se unieron voluntariamente (como Ecuador) con el objetivo reducir la exposición al plomo de su población (UNEP, 2016). En la figura 5 se muestran los países colaboradores con la Alianza.



**Figura 5.** Países miembros y voluntarios de la Alianza Global para Eliminar la Pintura con Plomo. (GAELP por sus siglas en inglés). Fuente: (UNEP, 2016).

#### 2.1.4 TIPOS DE TRATAMIENTO

Debido a la problemática que presentan los metales pesados en el ambiente, actualmente existen una gran variedad de técnicas que permiten su remoción, pudiendo abarcar desde tratamientos biológicos con el uso de plantas o microorganismos, hasta métodos electroquímicos con la utilización de reacciones de oxidación-reducción (INS, 2019). En la actualidad, los más utilizados son la precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción (Reyes, 2006). Entre estos destaca la adsorción como uno de los tratamientos más eficaces debido a su simplicidad (Carreño, 2015).

Una de las técnicas comunes para la remoción de metales pesados en agua es el tratamiento químico o precipitación química. Este tratamiento consiste en agregar agentes precipitantes y coagulantes como hidróxido de sodio, óxido de magnesio, óxido de calcio, o sales metálicas que permiten la precipitación y aglomeración o formación de *flocs* del metal que se desea remover a un pH determinado (Brbooti et al., 2010). Para evaluar este tipo de tratamiento se utiliza la prueba de jarras, ensayo que consiste en la variación de la dosis de estos agentes y controlando el pH y tiempo de agitación de la muestra. Estos ensayos son considerados

preliminares ya que determinan de las condiciones óptimas de operación para el tratamiento de contaminantes a escala industrial (Regalado et al., 2004).

Otro método que se ha investigado recientemente es el de las membranas de adsorción, hechas de polímeros. Las membranas son especialmente efectivas para la adsorción de cationes metálicos, aniones de fosfatos y nitratos en concentraciones de trazas (Khulbe & Matsuura, 2018). Sin embargo, el costo de producción de las membranas y el alto requerimiento energético y condiciones muy restrictivas de operación han limitado su uso extendido para la remoción de metales pesados (Molina et al., 2012).

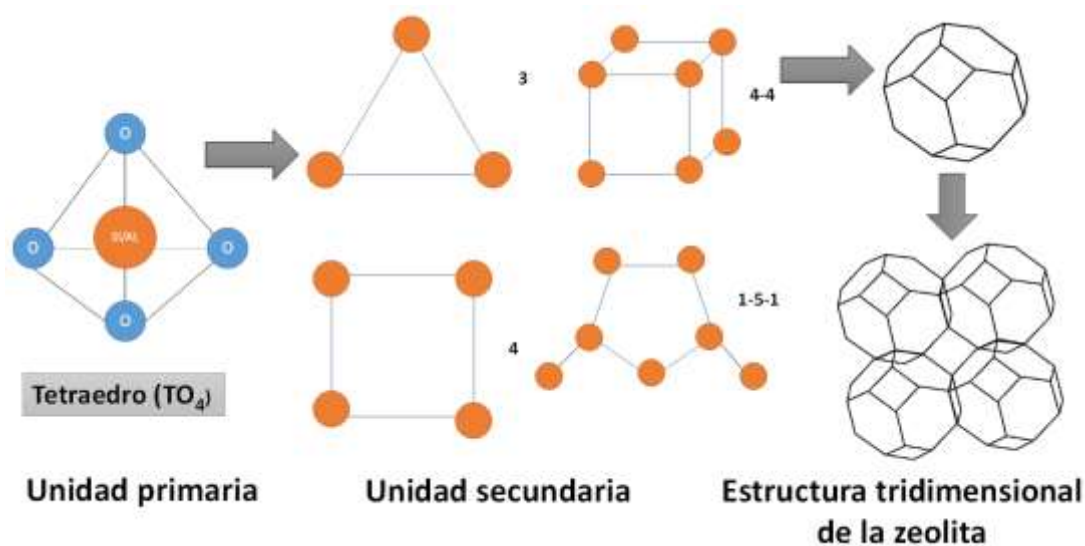
Por otro lado, la adsorción en la actualidad es una que técnica permite la remoción de una amplia variedad de contaminantes. Los materiales como las zeolitas o el carbón activado tienen una alta capacidad de adsorción porque tienen una gran área superficial, cinética rápida y selectividad en la remoción de un contaminante dado (Rubio et al., 2015). Las zeolitas se han utilizado como un material eficiente en el tratamiento de los metales pesados, debido a sus propiedades de gran capacidad de intercambio iónico y su versatilidad al poder ser modificadas para aplicaciones específicas. Por esto, en los últimos años se han llevado a cabo diversos estudios demostrando su alta efectividad en la remoción de metales como  $Cr^{+2}$  con eficiencias superiores al 80%. (Carreño, 2015).

## **2.2 ZEOLITAS**

### **2.2.1 ESTRUCTURA**

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados que se constituyen fundamentalmente por la unión ordenada de unidades primarias, siendo una unidad primaria la constituida por cuatro átomos de oxígeno que forman los vértices de un tetraedro, unidos por un átomo de silicio o aluminio en el centro, esta unidad es denominada tetraedro  $TO_4$  (Mgbemere, 2017). Los tetraedros se pueden agrupar de distintas maneras formando una variedad de arreglos geométricos en forma de cubos, prismas hexagonales u octaedros (Georgiev, 2009). Los arreglos geométricos se denominan unidades secundarias o anillos, siendo la unión de unidades secundarias las responsables de la formación la estructura tridimensional

de la zeolita (Prieto, 2010). Esto se puede observar en la figura 6, donde se representa las diferentes unidades que componen las estructuras de las zeolitas.



**Figura 6.** Esquema de las diferentes unidades que componen las estructuras de las zeolitas. Fuente: (Rojas, 2012).

Cabe mencionar que los anillos o unidades secundarias, dependiendo de su número, dan lugar a distintos tamaños de poro en la estructura de la zeolita como se puede observar en la figura 6 (Guo et al., 2017). De tal forma que una unidad constituida por 8 tetraedros da lugar a la formación de un poro pequeño ( $\approx 4\text{Å}$ ), con 10 poro mediano ( $\approx 5.5\text{Å}$ ), 12 un poro grande ( $\approx 7\text{Å}$ ) y con más de 12 un poro muy grande ( $\geq 7.5\text{Å}$ ) (Rojas, 2012). Otra forma de caracterizar a los poros presentes en la estructura tridimensional de la zeolita es por su tamaño. Así son considerados microporos a las cavidades que varían entre  $3,5\text{Å}$  hasta  $7,4\text{Å}$ , mesoporos a todas las de 10 hasta  $500\text{Å}$  y macroporos a las que poseen más de  $500\text{Å}$  (Bello, 2018).

Finalmente, otra característica importante de las zeolitas es su carga eléctrica superficial. La carga varía dependiendo del átomo con el cual se encuentre constituida su unidad primaria central, de tal forma que la carga eléctrica es neutra cuando en su unidad primaria se encuentra un átomo de silicio y negativa cuando la misma se encuentra formada por uno de aluminio. En este último caso la carga es compensada con cationes orgánicos o inorgánicos que se fijan en los espacios

o cavidades de la estructura cristalina (Bello, 2018). Estos espacios también alojan moléculas de agua (Muñoz, 2013).

### **2.2.2 PROPIEDADES**

A partir de la década de 1950, con los avances en investigación de zeolitas, se han logrado sintetizar más de 200 tipos de las mismas con diferentes estructuras (Cejka et al., 2010). Cada zeolita tiene distintas propiedades definidas por su estructura y composición química (Bustillos & Suin, 2014). Por ello, es necesario tener en consideración la relación molar Si/Al de estos materiales. Esto se debe al desequilibrio electrónico provocado por la sustitución de átomos de Si y Al en el armazón estructural de la zeolita, que les confiere ciertas propiedades, de entre las cuales se puede mencionar el carácter altamente hidrofóbico, la capacidad de intercambio iónico, su capacidad para resistir ácidos o su estabilidad térmica (Cortés, 2009), propiedades directamente relacionadas a la cantidad de silicio de la muestra (Mustelier, 2014). Finalmente, cabe mencionar que esta relación puede tomar valores de 1 como es el caso de la zeolita A, hasta incluso obtener zeolitas sin contenido de aluminio es decir con una relación Si/Al equivalente a infinito (Mgbemere, 2017).

Para profundizar más en el tema se mencionará las principales propiedades de este tipo de materiales, considerando su relevancia en las aplicaciones en el ámbito ambiental pudiendo mencionar las siguientes:

#### **A) CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO.**

La capacidad de intercambio iónico de estos materiales se da debido a la presencia de iones de aluminio que sustituyen de forma isomórfica a los iones de silicio en la estructura del material (Prieto, 2010). Estos iones provocan una carga neta negativa en la zeolita la cual es compensada por iones alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ) dispuestos en su red cristalina. Debido a la distribución de estos iones alcalinos en la superficie del material, son fácilmente intercambiables por otros cationes como  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$  o  $\text{Ca}^{+2}$ . El intercambio iónico se da sin sufrir cambios apreciables en la estructura del material y es afectado por diversos factores como el pH, la temperatura y la concentración de los cationes en solución (Montalvo, 2013; Curi et al., 2006).

Cabe señalar que la capacidad de intercambio iónico confiere a las zeolitas una amplia gama de aplicaciones en el control de contaminantes en medios acuosos e inclusive en el aire. Debido a este factor en los últimos años las zeolitas han constituido una parte importante en los tratamientos alternativos para la remoción de contaminantes, siendo una de sus principales aplicaciones en el campo de la petroquímica como catalizadores y tamices moleculares (Villavicencio et al., 2009).

### **B) POROSIDAD.**

La porosidad de una zeolita hace referencia a los canales y cavidades regulares formados debido a la estructura tridimensional de la misma (Curi et al., 2006). Estos canales y cavidades permiten la adsorción de moléculas en su interior, dependiendo de su tamaño o apertura, formando una red de microporos que confiere a las zeolitas la capacidad de actuar como tamiz molecular, hecho que permite su empleo en la descontaminación de efluentes mineros (Cortés, 2009).

### **C) ELEVADA SUPERFICIE ESPECÍFICA Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.**

La superficie específica del material está determinada por el número de poros y volumen del material que representan una elevada superficie por unidad de masa, siendo esta una propiedad típica de las zeolitas gracias a la distribución uniforme de las moléculas en su red tridimensional. El elevado número de cavidades regulares a lo largo del volumen de todo el material zeolítico permiten un efecto de tamiz molecular y exponen una gran área superficial. Gracias a esto las zeolitas pueden actuar como adsorbentes selectivos microporosos de contaminantes (Prieto, 2010).

Adicionalmente es preciso mencionar que estas propiedades les permiten a las zeolitas su uso en la eliminación de contaminantes como metales pesados. En este sentido se han realizado diversos estudios principalmente en las denominadas zeolitas naturales. Este tipo de zeolitas presentan una eficiencia alta en la remoción de metales como Pb, Cu, Ni, As, Cd, Hg y Zn, en efluentes mineros (Curi et al., 2006).

### 2.2.3. CLASIFICACIÓN

Debido a que las zeolitas son materiales con una gran variedad de características y propiedades existen diversas maneras de clasificarlas tanto por su origen (natural o sintético), como su tamaño de poro o su estructura (Jiménez, 2004). Siendo esta última la más aceptada debido a que toma en consideración una gran variedad de características como su unidad estructural básica, la cual permiten establecer inclusive relaciones entre las diferentes proporciones molares de Si/Al de cada uno de los grupos en las cuales se clasifican (Mustelier, 2014).

Bajo este criterio, en la Tabla 1 y la figura 7 se puede observar la clasificación estructural y la descripción gráfica respectivamente propuesta por Meier en 1968 en la que se considera ocho grupos de zeolitas diferenciadas por su unidad secundaria o subunidad estructural y el número de tetraedros  $TO_4$  de cada una de ellas. Adicionalmente se puede observar las diferentes proporciones de Si/Al de cada una de las zeolitas dependiendo de su grupo y la descripción (Jiménez, 2004).

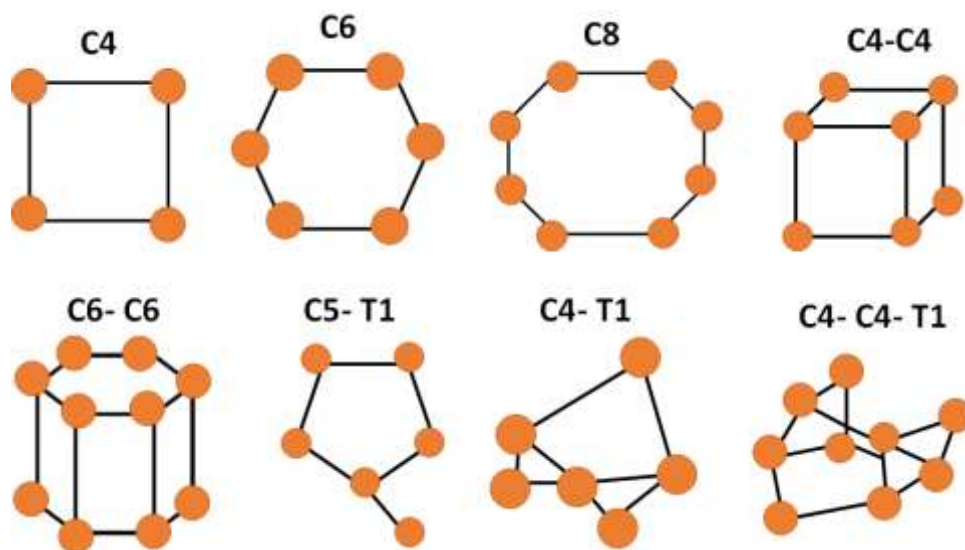


**Tabla 1.**

*Clasificación estructural de las zeolitas según Meier, 1968. Modificado de: (Mustelier, 2014).*

Grupo C4 (Grupo de la Filipsita)			Grupo C8-T1 (Grupo de la Modernita)			Grupo C6-C6 (Grupo de la Fuajasita)		
Zeolita	TO <sub>4</sub>	Si/Al	Zeolita	TO <sub>4</sub>	Si/Al	Zeolita	TO <sub>4</sub>	Si/Al
Li-ABW	8	1 a 3	Bikitaita	9	4 a 7	Linde	24	1 a 3
Filipsita	16		Dischiardira	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	
Gismondita	16		Ferrierita	36		Fuajasita	192	
Na-P	16		Modernita	48	Paulingita	672		
Amicita	16		ZSM-5	96	Linde N	768		
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlionita	32							
Grupo C4-C4 (Grupo de la Analcima)			Grupo C6 (Grupo de la Chabazita)			Grupo C4-C4-T1 (Grupo de la Heulandita)		
Analcita	48	1 a 3	Sodalita	12	2,5 a 4	Brewsterita	16	2,2 a 5
Leucita	48		Cancrinita	12		Estibita	72	
Wairakita	48		Ofrerita	18		Stellerita	72	
A	48		Losod	24		Barretita	72	
			Gmelinita	24				
Grupo C4-T1 (Grupo de la Notrolita)			Liotita	36		Grupo C8 (Grupo de la Laumontita)		
Edingtinita	10	1 a 2	Chabazita	36		Laumontita	24	1 a 2
Gonnadita	20		Mazzita	36				
Thomsonita	40		Erionita	36				
Natrolita	40		Aghanita	48				
Scolecita	40		Levynita	54				
Mesolita	120							

Es importante mencionar que la clasificación propuesta por Meier observada en la tabla 1 se considera una determinada unidad secundaria o base para la construcción estructural de cada zeolita (Macas, 2013). Esto se puede observar en la figura 7 en la cual se presentan cada una de las unidades estructurales consideradas para la clasificación.

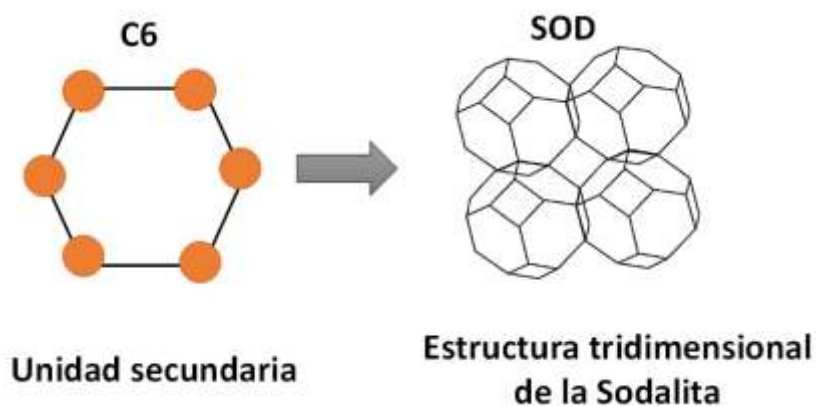


**Figura 7.** Unidades estructurales secundarias Meier. Modificado de: (Jiménez, 2004).

A continuación, se describe las diferentes estructuras y características presentadas de cada una de las zeolitas sintetizadas en el presente estudio.

#### A) SODALITA

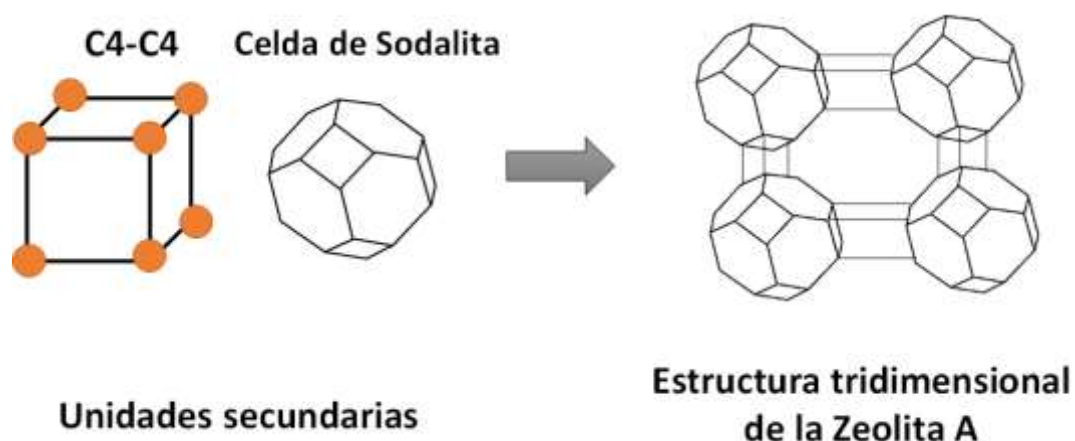
La Sodalita (SOD) es una zeolita con estructura cristalina microporosa compuesta por un anillo con 6 iones en su unidad secundaria como se puede observar en la figura 8, siendo su fórmula general  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ . La principal característica de este tipo de zeolitas es su tamaño de poro el cual se encuentra alrededor de los 2,8 Å, tamaño ideal para su utilización como material en la absorción de pequeñas partículas como hidrógeno o helio de mezclas líquidas e inclusive gaseosas (Bayati et al., 2009; Esaifan et al., 2019).



**Figura 8.** Unidades estructurales de la Sodalita. Modificado de: (Villavicencio et al., 2009).

## B) ZEOLITA A

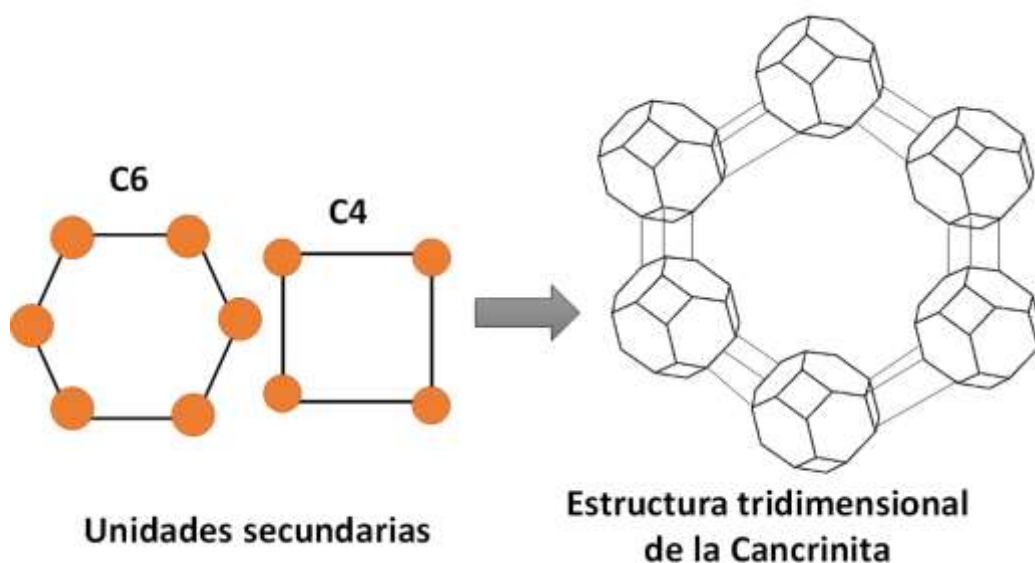
La zeolita A es un material con una estructura cristalina microporosa formada por una unidad secundaria de 4 iones como se puede ver en la figura 9. Este arreglo estructural se encuentra unido por medio de un octaedro truncado o celda de Sodalita, configurando un mineral con un tamaño de poro alrededor de 4,2 Å (Villavicencio et al., 2009). La fórmula general de esta zeolita es  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , siendo su principal característica la cantidad de aluminio en su configuración, haciéndola principalmente útil como absorbente de tensoactivos y soporte de fertilizantes (Kumar et al., 2019).



**Figura 9.** Unidades estructurales de la Zeolita A. Modificado de: (Villavicencio et al., 2009).

### C) CRANCRINITA

La cancrinita es un mineral con una estructura cristalina conformada por un anillo de 6 iones como unidad secundaria como se puede ver en la figura 10. Esta zeolita tiene una estructura similar a la de la Sodalita con la diferencia que la cancrinita presenta un anión divalente de carbonato como se puede ver en su fórmula  $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$ . Este anión generalmente es formado en un medio básico con concentraciones de NaOH entre 4 M a 16 M (Ocanto et al., 2019; Bayati et al., 2009). La principal característica de este tipo de zeolitas es la presencia de aniones de compensación en su estructura que le dan un tamaño de poro promedio de 6,8 Å. Adicionalmente cabe mencionar que este tipo de materiales es relativamente fácil de obtener mediante síntesis por lo que es inclusive obtenido de los residuos de otros materiales como cenizas volantes o de otras zeolitas como es el caso de la zeolita X (Ocanto et al., 2009; Ocanto et al., 2012).



**Figura 10.** Unidades estructurales de la zeolita Cancrinita. Modificado de: (Liu, 2017).

Adicionalmente cabe mencionar que también existen varios tipos de zeolitas que se encuentran en depósitos naturales. Estas zeolitas a diferencia de las sintéticas, se caracterizan porque pueden contar con adheridos cationes como:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ; pero también tienen propiedades como su capacidad de intercambio iónico, porosidad o elevada área superficial (Badalians et al., 2010). En la tabla 2 se

presentan algunos ejemplos de zeolitas naturales con su respectiva proporción molar (Margeta, 2013).

**Tabla 2.**

*Ejemplos de zeolitas naturales con su proporción molar de Si/Al. Modificado de: (Margeta, 2013).*

<b>Zeolita</b>	<b>Proporción Molar de Si/Al</b>
Analcima	1,4-3,0
Chabasita	1,4-4,3
Clinoptilolita	2,7-5,7
Erionita	2,3-3,4
Heulandita	4,0-6,1
Laumontita	1,3-3,3
Modernita	4,17-5,0
Phillipsita	1,7-3,3
Natrolita	1,5

**2.2.4 APLICACIONES AMBIENTALES**

Las zeolitas han sido utilizadas tanto en aplicaciones industriales como en el ámbito ambiental debido a sus propiedades y características. Las principales aplicaciones en el ámbito industrial se dan en el sector de la agricultura, utilizando a las zeolitas generalmente como desalinizante de suelos o inclusive como plaguicidas (Jordán et al., 2014). Por otro lado, en el ámbito ambiental se han usado como intercambiadores de iones, adsorbentes y catalizadores, las zeolitas naturales son las más utilizadas para estas aplicaciones actualmente. (Jiménez, 2004).

Debido al amplio abanico de posibilidades de uso, estos materiales han sido utilizados en diversos procesos de descontaminación. Entre estos, la reducción de la dureza del agua y eliminación de contaminantes en las aguas residuales industriales y municipales (Jiménez, 2004). En este último aspecto las zeolitas han sido ampliamente utilizadas en la adsorción de cationes como cesio, amonio y algunos metales pesados (Montalvo, 2013).

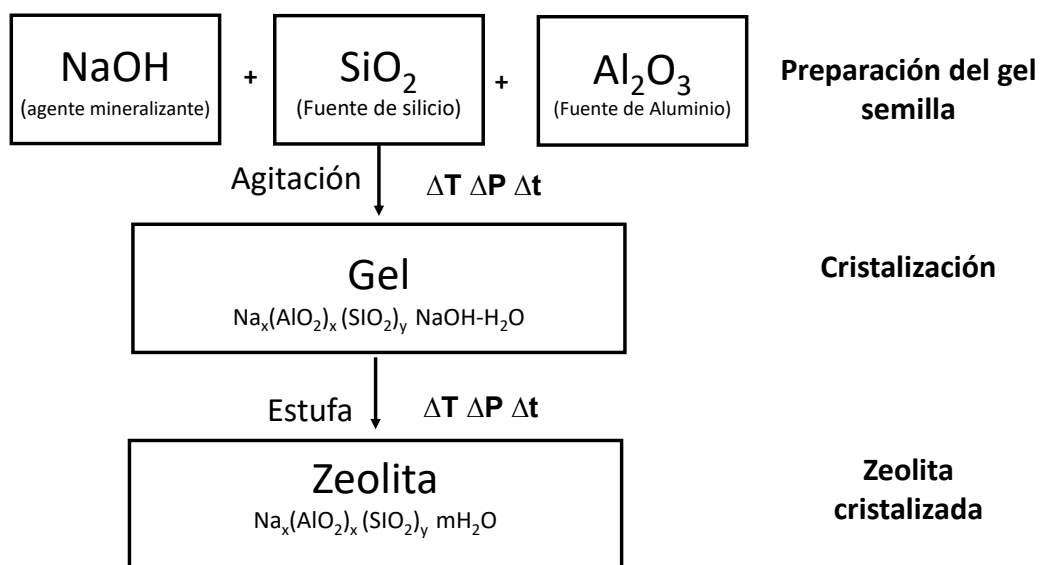
Finalmente, es necesario indicar que el uso de las zeolitas como materiales adsorbentes para la remoción de metales ha aumentado principalmente en el sector minero. Esto se da en su mayor parte con iones metálicos como el Pb, Cu, Zn, Cd,

Ni, Mn, Fe Hg, que han llegado inclusive a tener eficiencias de remoción por encima del 99%. (Curi et al., 2006).

### 2.3 SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE ZEOLITAS

La síntesis hidrotermal de zeolitas es un método desarrollado a partir de los trabajos de Barrer y Milton en los años 40 y 50 del siglo XX (Prieto, 2010). Esta metodología engloba una serie de procesos y reacciones químicas que permiten la síntesis de materiales porosos. Esto se da gracias a que la metodología se lleva a cabo por medio de reacciones con variaciones de presiones y temperaturas en un medio acuoso (Mateo et al., 2006).

De forma general en la síntesis hidrotermal se pueden distinguir dos partes importantes: la formación del gel y el proceso de cristalización. Cómo se puede observar en la figura 11, donde se muestra de forma general el esquema de síntesis hidrotermal de una zeolita.



**Figura 11.** Esquema general de síntesis hidrotermal de una zeolita. Modificado de: (Zarate, 2018).

En los siguientes subcapítulos se explicará más a detalle los dos procesos principales que dan lugar a la formación de la zeolita.

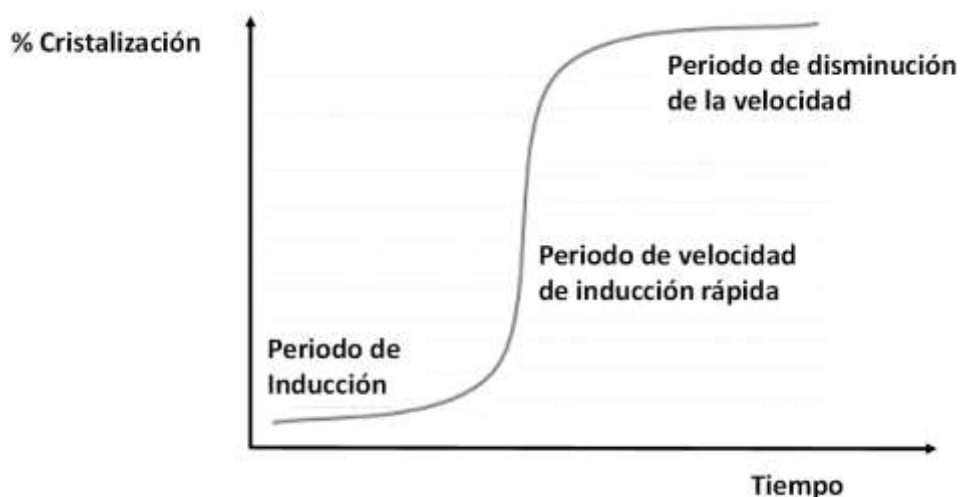
### **2.3.1 PREPARACIÓN DEL GEL SEMILLA**

La preparación del gel semilla consiste en la elaboración de una solución homogénea, precursora de la síntesis. Esta solución se logra mediante la mezcla de una fuente de silicio, con una de aluminio en un medio acuoso que normalmente es agua con hidróxido de sodio, esta mezcla es agitada de forma constante a una temperatura determinada hasta lograr una solución homogénea denominada usualmente como gel semilla. Es importante considerar que para la formación del gel semilla es necesario la adición de un agente mineralizante, siendo este el hidróxido de sodio. Esto permite que la síntesis se pueda llevar a cabo en un medio básico, condición importante para la formación correcta de los cristales en el material, que varía el pH entre un rango 8 a 12 (Benavent, 2015).

Adicionalmente para la formación del gel semilla se necesita considerar ciertos parámetros, entre los más relevantes se encuentran las condiciones de presión, tiempo de agitación, la solubilidad de los precursores y la temperatura (generalmente  $< 100^{\circ}\text{C}$ ) a las cuales se encuentra sometida la mezcla (Mateo et al., 2006).

### **2.3.2 CRISTALIZACIÓN**

Este proceso se da posterior a la formación del gel semilla, y consiste en la parte principal del método de síntesis hidrotermal. Esta etapa es la fase final para la obtención de la zeolita. La cristalización se lleva en un reactor cerrado de alta presión que soporta hasta 8000 psi y con una temperatura controlada de 60 a 200  $^{\circ}\text{C}$ . En la fase de cristalización se puede observar la presencia de tres distintas zonas de crecimiento en base al tiempo de cristalización. Estas son: el periodo de inducción, periodo de cristalización rápida y el periodo de disminución de la velocidad, siendo la más relevante la fase de inducción ya que es la que propicia la formación de los cristales, en comparación a la segunda y tercera etapa las cuales propician el crecimiento de los cristales formados en la primera fase (Zarate, 2018). Esto se puede ver en la figura 12, la cual muestra el porcentaje de cristalinidad del material en función del tiempo de reacción.



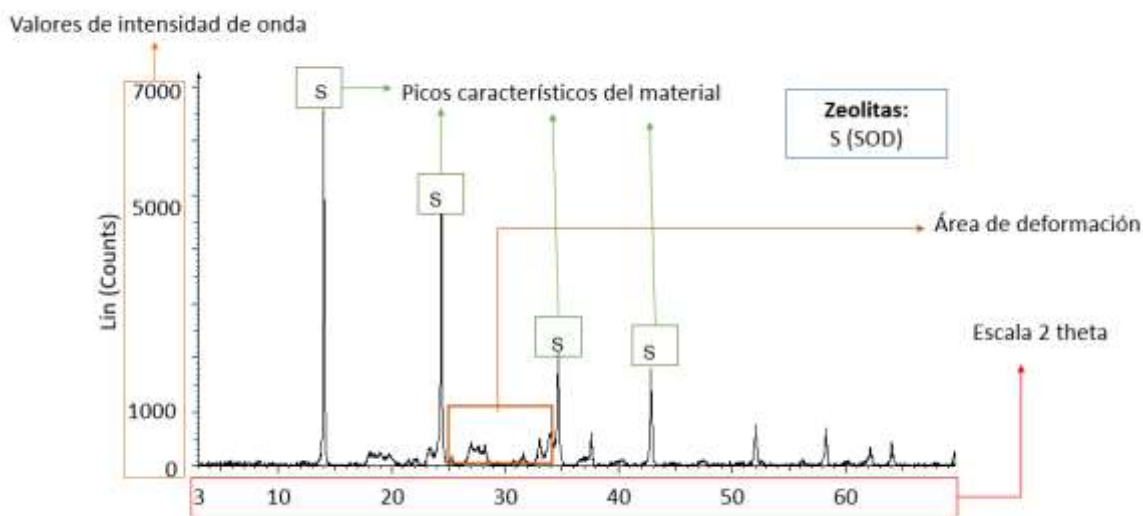
**Figura 12.** Curva de cristalización de una zeolita. Fuente: (Zarate, 2018).

## 2.4 CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS

### 2.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica analítica que permite determinar la composición mineralógica de una estructura cristalina (García, 2007). Esta técnica se realiza con la ayuda de un equipo especializado denominado difractómetro mediante la radiación de la muestra en una determinada longitud de onda  $\lambda$  (IPICYT, 2018). El resultado de este tipo de análisis es un gráfico conocido como difractograma, en el cual se encuentran expresadas la posición relativa de los átomos mediante un gráfico de intensidades de onda respecto a un ángulo  $2\theta$  (Aguaza, 2013). Este gráfico permite identificar el patrón característico del material y la presencia de deformaciones mediante la posición de los picos y sus intensidades expresadas como número de eventos contados por el detector (Abad & Velilla, 2018; Quispe et al., 2019). Esto se puede observar en la figura 13 en la cual se puede distinguir tanto los picos característicos de una zeolita, así como las escalas  $2\theta$  y sus valores de intensidad de onda.





**Figura 13.** Ejemplo difractograma zeolita Sodalita (SOD).

## 2.5 REMOCIÓN DE METALES PESADOS CON ZEOLITA

### 2.5.1 ADSORCIÓN DE CATIONES METÁLICOS

La adsorción se puede entender como un fenómeno que permite acumulación o concentración de sustancias en una superficie. Este tipo de fenómenos se presenta generalmente en moléculas dentro de un fluido, en el cual se provoca la atracción de un determinado compuesto hacia la superficie del material adsorbente (Ramos, 2017). En el caso específico de las zeolitas este tipo de fenómenos se dan gracias a diversos mecanismos. Estos permiten la formación de enlaces en la superficie del material, proceso llevado gracias a que la zeolita al ser un material poroso presenta en sus cavidades moléculas de agua. Esta peculiaridad permite que los cationes de la zeolita ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ ) puedan ser fácilmente intercambiables, comportándose este tipo de materiales como tamiz molecular, principalmente en la adsorción de cationes metálicos (Rodríguez, 2017).

Cabe mencionar que el proceso de adsorción de metales es afectado por diversos parámetros. De estos se puede mencionar la concentración inicial de los metales pesados presentes en la solución, parámetro que afecta directamente a la adsorción, siendo inversamente proporcional a la eficiencia de remoción. Otro parámetro es el pH, dado que afecta directamente a la eficiencia de remoción a causa de la formación de compuesto inorgánicos. Este fenómeno se da

comúnmente a pH bajo, con valores menores a 5 aproximadamente. Por último, es necesario indicar que la temperatura determina el número de sitios activos en los cuales puede adsorberse el material, lo cual es atribuido a diversos factores como el aumento de la energía cinética de los iones de la solución, factor que contribuye directamente a una mejor afinidad de estos iones en la superficie del material. Por lo tanto, a temperaturas elevadas existe una mayor remoción de metales (Carbonel, 2018).

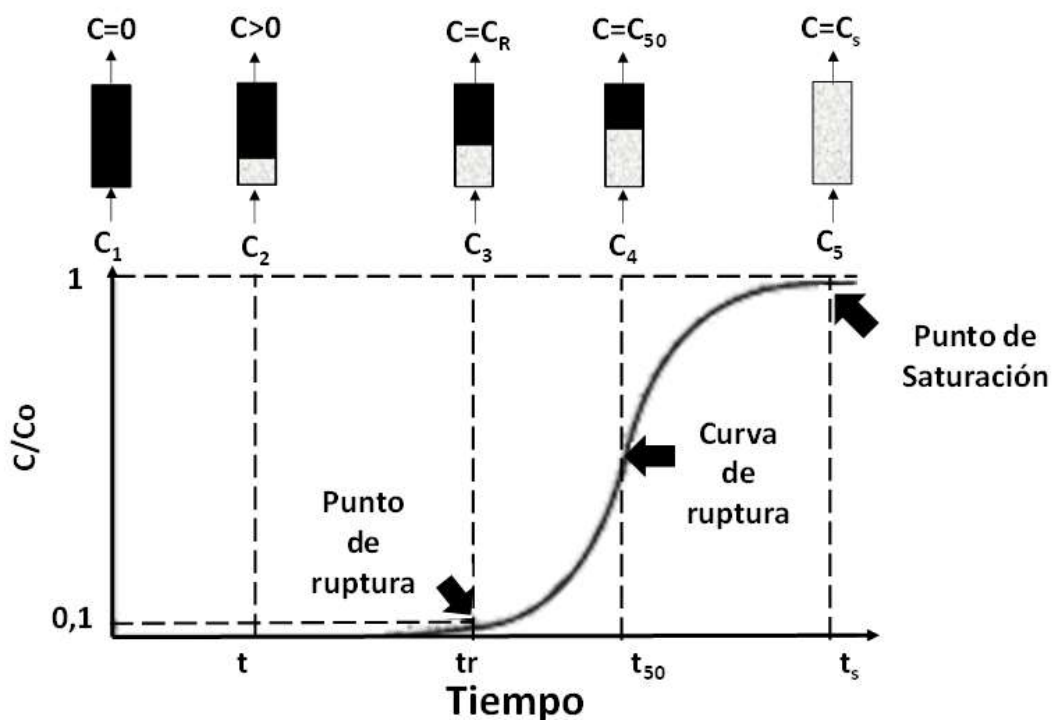
## **2.6 OPERACIONES UNITARIAS DE ADSORCIÓN**

### **2.6.1 LECHO FIJO**

El proceso de adsorción por lecho fijo consiste en la remoción de un determinado compuesto presente en un fluido con el uso de un material poroso el cual es empacado en una columna vertical por la cual pasa el efluente. Este proceso es usado generalmente para el tratamiento de contaminantes en concentraciones relativamente bajas (García et al., 2012). Por lo que este tipo de operaciones unitarias no funcionan bajo las mismas condiciones de equilibrio que las operaciones con lecho agitado, debido a que el continuo ingreso del contaminante provoca una transferencia de masa con el material absorbente de forma constante. Por lo mencionado, este proceso es generalmente utilizado para el tratamiento de efluentes industriales contaminados con iones metálicos en volúmenes mayores a otros tipos de tratamientos debido al tiempo de contacto que tiene el efluente con el material adsorbente y al flujo continuo del mismo (Ortega et al., 2013; Ciosek & Luk, 2017).

Uno de los principales factores que influyen en el proceso de adsorción en lecho fijo es la estructura y naturaleza del adsorbente, ya que este factor limita su capacidad de adsorción (García et al., 2012). Por tal motivo es importante considerar el comportamiento de las diferentes zonas producidas a lo largo del lecho, como se puede observar en la figura 14, en la cual se representa el proceso mediante el cual el contaminante es retenido en la columna. Este grafico también es conocido como curva de ruptura y es la representación de la variación  $C/C_0$  de contaminante en función del tiempo hasta su completa saturación ( $C_s$ ), donde  $C_0$  es la concentración inicial del compuesto en el efluente,  $C$  la concentración final del

mismo en un determinado momento y  $C_R$  la concentración en el punto de ruptura a 10% de su concentración inicial (Álvarez, 2014; Ríos & Ortega, 2013).



**Figura 14.** Zonas de adsorción desarrolladas en un lecho fijo de adsorción. Fuente: (Álvarez, 2014).

Cabe señalar que cada una de las zonas de adsorción presentadas en la figura 14 es característica de un material en particular por lo que es imprescindible la estimación de la misma en el proceso de adsorción de lecho fijo (Contreras, 2011). Adicionalmente es importante recalcar que materiales como las zeolitas son utilizados principalmente para empacar columnas en el tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados como plomo, hierro o cobre. Esto se debe a su alta selectividad y capacidad de remoción, aunque cabe considerar que la principal limitante de su uso es la compactación de estos materiales (Ciosek & Luk, 2017).

### 2.6.2 LECHO AGITADO

El lecho agitado, también llamado agitación en batch, es una operación que consiste en una mezcla de dos o más sustancias en un volumen definido con agitación continua, en este caso la mezcla es entre el efluente contaminado y la zeolita para lograr la adsorción de los iones metálicos. El proceso batch a diferencia

del de lecho fijo, sirve para determinar la tasa de adsorción, la capacidad de adsorción máxima y permite el análisis de las interacciones entre el adsorbato (Pb, Hg) y el adsorbente (zeolita) (Bonilla et al., 2017). En el proceso, los parámetros más importantes a considerar son: cantidad de adsorbente y de adsorbato, temperatura, pH y tiempo, también se debe considerar la especiación de los elementos que se deben adsorber para evitar que, con la variación de algún parámetro como el pH, se transformen en especies sin afinidad por el adsorbente o en especies insolubles. (Disli, 2010).

La remoción con lecho agitado también es utilizada para ajustar los resultados de adsorción al modelo de Langmuir o Freundlich que sirven para determinar el comportamiento del adsorbato en la superficie del adsorbente. (Desta, 2013). Se han realizado ensayos con lecho agitado para adsorber diferentes contaminantes del agua como: metales pesados, contaminantes orgánicos, colorantes, fenoles, pesticidas o herbicidas (Rodriguez, 2017; Nageeb, 2013).

En general la eficiencia de remoción de contaminantes del lecho agitado es mayor a la del lecho fijo, sin embargo, el lecho fijo puede manejar caudales mayores en el mismo tiempo. (Bonilla et al., 2017). Una vez que las zeolitas estén saturadas, pueden ser regeneradas; en el caso de adsorber metales pesados, las soluciones regeneradoras pueden ser de: KCl, NaCl, EDTA,  $\text{KNO}_3$  o HCl dependiendo del ion adsorbido (Margeta et al., 2013).

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

#### 3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Para la síntesis hidrotérmica tanto de Sodalita (SOD) como de la zeolita A se emplearon los mismos precursores químicos. Estos fueron metasilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y sílice de cromatografía ( $\text{SiO}_2$ ) como fuente de silicio y aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_3$ ) como fuente de aluminio, debido a su solubilidad en agua con valores de 200 g/l (I.Q.E., 2005), 0,12 g/l (Gámez, 2016) y 400 g/l (Merck, 2019), respectivamente. Todos los reactivos fueron de grado reactivo con un 99% de pureza, condición que ayuda al proceso de síntesis y evita la formación de zonas no cristalinas (amorfos). Se evaluó diferentes relaciones molares de Si/Al para una cada una de las zeolitas sintetizadas.

Para la solución activadora se utilizó NaOH (grado reactivo) en diferentes concentraciones como agente mineralizante para cada material.

En las pruebas de adsorción de plomo (Pb) y mercurio (Hg) se emplearon soluciones de cloruro de mercurio  $\text{HgCl}_2$  y nitrato de plomo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  respectivamente con una concentración inicial de 1 g/l. Adicionalmente se usó ácido clorhídrico (HCl) 1M e hidróxido de sodio (NaOH) 1M para la regulación del pH. Todos estos materiales fueron de grado reactivo.

#### 3.2. CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS

Para la caracterización de las zeolitas se utilizó la técnica DRX para determinar la composición mineralógica del material sintetizado, su grado de cristalización y la identificación de picos característicos en el difractograma obtenido para compararlos con los materiales en la literatura. El análisis computacional de dicho difractograma permite definir el tipo y composición de la zeolita sintetizada.

Cabe mencionar que la identificación de cada uno de los picos presentes en el difractograma se realizó mediante la comparación de la bibliografía disponible para cada una de las zeolitas (Fontes et al., 2018; Esaifan et al., 2016).

Adicionalmente es necesario añadir que para la identificación y caracterización se tomó en cuenta como puntos importantes la existencia de zonas amorfas, la intensidad y definición de los picos. Esto con el objetivo de definir la metodología que facilite la mejor adsorción de los cationes metálicos propuestos.

### **3.3. SÍNTESIS**

El proceso de síntesis de las zeolitas A y Sodalita (SOD) se lo realizó mediante el método hidrotermal. En primer lugar, se prepara el gel semilla mediante la disolución completa de los precursores: silicato de sodio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , sílice de cromatografía pulverizada ( $\text{SiO}_2$ ) y aluminato de sodio  $\text{NaAlO}_2$  en una solución de hidróxido de sodio  $\text{NaOH}$  con una concentración definida para cada zeolita (Mohamed et al., 2015). Se establecieron distintas proporciones molares de Si/Al para cada zeolita. Las soluciones se prepararon en un vaso de precipitación de 100 ml, en agitación continua a una velocidad aproximada de 300 rpm para formar una solución totalmente homogénea.

Posterior a la preparación del gel semilla, el material obtenido fue trasladado a un reactor de teflón de 40 ml colocado ajustadamente dentro de un recipiente de acero resistente a alta presión para proceder a la cristalización hidrotermal. Este proceso se realizó en un rango de temperaturas de 100 a 140 °C y un rango de tiempos de 24 a 48 h en una estufa con un control de temperatura en cascada medido por un sensor incorporado en el equipo.

Después de la cristalización, los materiales obtenidos fueron lavados con agua destilada hasta llegar a un rango de pH de 9-10 para ser finalmente secados a una temperatura aproximada de 70° C durante 24 horas.

#### **3.3.1 SODALITA**

Para la síntesis hidrotermal de la zeolita Sodalita (SOD) se realizaron varios ensayos variando los distintos parámetros experimentales propuestos en la metodología de la bibliografía consultada (Mainganye et al., 2013). Los parámetros a considerar fueron: la variación de proporción molar entre silicio y aluminio de la mezcla, el tiempo y temperatura de agitación, el efecto de la calcinación de la

muestra y el cambio del precursor de silicio, estos parámetros tienen un efecto considerable en la estructura cristalina del material (Morante et al., 2005).

La metodología tomada como base fue adaptada para la realización de la síntesis con los precursores de silicio y aluminio propuestos, tomando como punto de partida una proporción molar Si/Al = 1,65 y una concentración de NaOH de 5 M, según la metodología presentada por Mainganye et al. (2013). Los pesos tomados de cada precursor se pueden observar en la tabla 3, en la cual se encuentran expuestos las diferentes cantidades de compuestos utilizadas para los ensayos de variación de proporción de Si/Al en la síntesis de la Sodalita (SOD).

Para evaluar la calidad del material fuente de silicio, se realizó una síntesis utilizando sílice de cromatografía SiO<sub>2</sub> pulverizada con una proporción molar de Si/Al de 1,65 para comparar los resultados con la síntesis con silicato de sodio como fuente de silicio. Todas las demás zeolitas fueron sintetizadas con silicato de sodio.

Para la zeolita sintetizada con sílice de cromatografía pulverizada, la proporción molar de Si/Al utilizada fue de 1,65 con pesos de 1,66 g de Sílice (SiO<sub>2</sub>); 1,34 g de aluminato de sodio (NaAlO<sub>3</sub>) y 5,40 g de NaOH (5M). Cada una de las muestras fue preparada en un vaso de precipitación para un volumen de 30 ml y un peso total de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y NaAlO<sub>2</sub> de 3 gramos. La solución fue agitada a una velocidad continua de 300 rpm aproximadamente por un periodo de 24 a 48 horas hasta la formación del gel semilla. El material obtenido se trasladó al reactor, el cual fue colocado en una estufa a 140 °C durante 48 horas. Finalmente, el material fue lavado con agua destilada y posteriormente secado durante 24 h.

**Tabla 3.**

*Masa de precursores utilizados en la síntesis de la zeolita Sodalita (SOD) a diferentes proporciones molares.*

Proporción molar de Si/Al	Masa de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (g)	Masa de NaAlO <sub>2</sub> (g)	Masa de NaOH añadida (g)
1,65	2,14	0,86	4,22
2	2,25	0,75	4,20
3	2,46	0,54	4,17

Adicionalmente una muestra de Sodalita sintetizada a una proporción molar de Si/Al de 1,65 y un tiempo de agitación de 48 horas fue sometida a un proceso de calcinación a 550°C durante 2 horas. Este proceso se llevó a cabo para la eliminación de las posibles zonas amorfas en el material y como medida comparativa para la selección del proceso final de síntesis (He et al., 2016).

### **3.3.2 ZEOLITA A**

La síntesis de la zeolita A se realizó con una proporción molar Si/Al = 1, según los parámetros establecidos en la bibliografía consultada (Abid et al., 2019; Fontes et al., 2018). Esta solución fue preparada adaptando el proceso para los precursores de silicio y aluminio propuestos, con una cantidad de 1,8 gramos de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y 1,2 gramos de  $\text{NaAlO}_2$  en una solución de NaOH 4 M (3,07 g de NaOH en 30 ml). La solución obtenida fue agitada durante 2 horas hasta obtener el gel homogéneo. Cabe añadir que por motivos prácticos para la síntesis del material se realizó una comparación de los efectos de la disolución previa de los precursores en la metodología, debido a su relativo corto periodo de agitación para la formación del gel semilla. Finalmente, el material obtenido se trasladó al reactor de 40 ml y fue colocado en una estufa a 100 °C durante 24 horas. En la parte final del proceso, el material fue lavado con agua destilada y secado en la estufa durante 24 h a una temperatura aproximada de 70°C (Abid et al., 2019; Fontes et al., 2018).

## **3.4. ADSORCION DE MERCURIO Y PLOMO**

Para los ensayos de adsorción de mercurio y plomo se utilizaron soluciones madre de 1 g/l preparadas a partir de soluciones de: cloruro de mercurio  $\text{HgCl}_2$  y nitrato de plomo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  respectivamente, en balones de aforo de 100 ml cada uno.

En el experimento se utilizó una concentración de aproximadamente 10 mg/l de cada metal (Hg y Pb) en 250 ml de agua destilada, a las soluciones se les añadió un tipo de zeolita (A, SOD) con una concentración de 1g/l. El ensayo de remoción se realizó en un lapso de 8 horas en agitación continua.

Las alícuotas tomadas fueron de 3 ml en diferentes tiempos: (0 h, 0.25 h, 0.5 h, 1h, 2h, 4h, 8h). Cada ensayo fue realizado a diferentes rangos de pH entre 5-7. Se emplearon soluciones de ácido clorhídrico (HCl) 1M y de hidróxido de sodio (NaOH)



1M para ajustar el pH. Para finalizar cada una de las muestras fue enviada para análisis de absorción atómica dependiendo el metal utilizado.

### **3.5. DISEÑO DE OPERACIONES UNITARIAS DE ADSORCIÓN**

#### **3.5.1. DEFINICIÓN DE LOS PARÁMETROS PARA EL DIMENSIONAMIENTO**

En el presente estudio se tomó en consideración la bibliografía disponible para la definición de cada uno de los parámetros de dimensionamiento de las operaciones unitarias de lecho fijo y batch. Cabe recalcar que el mismo es un diseño preliminar de estos sistemas utilizando el material adsorbente (zeolita) enfocado en el tratamiento de efluentes mineros a pequeña y mediana escala.

En primer lugar, debido a la gran variabilidad en los parámetros en cada uno de los procesos relacionados con la minería, en el presente estudio se tomó en consideración los efluentes salidos de la operación de amalgamación los cuales no han sido oxidados. Estos típicamente presentan un rango de pH de 6 a 9, una temperatura aproximada de 22 °C y concentraciones de iones metálicos que generalmente no superan los 100 mg/l (Fashola et al., 2016; Belaire et al., 2017). Adicionalmente es necesario mencionar que únicamente se consideró como material adsorbente a la zeolita Sodalita, debido a que presentó un mayor porcentaje de remoción de cada metal con valores por encima del 90 %.

Los parámetros a considerar se encuentran expuestos en la tabla 4, en la cual se puede observar una media de cada uno de los parámetros según la bibliografía consultada. Cabe destacar que estos valores se encuentran dentro de los rangos analizados en el presente estudio. Adicionalmente para la estimación de la concentración de cada contaminante se tomó en cuenta un límite máximo de 100 mg/l. Este límite es establecido como óptimo para el diseño de ensayos de adsorción de metales pesados por medio de intercambio iónico (Acheampong et al., 2010).

**Tabla 4.**

*Parámetros de diseño típicos para plantas de tratamiento de efluentes mineros salidos del proceso de amalgamación. Fuente: (Fashola et al., 2016; Ansa, 2013).*

Parámetro	Valor
pH	7
Caudal(m <sup>3</sup> /d)	30-50
Temperatura (°C)	22
Concentración inicial de Mercurio (ppm)	10
Concentración inicial de Plomo (ppm)	50

### 3.5.2. PARÁMETROS PARA LA ADSORCIÓN EN LECHO FIJO

Para la determinación de los parámetros de diseño en el proceso de adsorción de lecho fijo se tomó en consideración la aplicación de ecuaciones relacionadas con el modelo de tiempo de servicio de profundidad de lecho o método BDST por sus siglas en inglés (*Bed depth service time*). Este modelo es aplicable y extensamente utilizado en estudios enfocados en la remoción de iones metálicos con materiales adsorbentes especialmente zeolitas. En este modelo se asume que el material adsorbente no es afectado significativamente por las condiciones externas y que la velocidad de adsorción del contaminante es controlada únicamente por los procesos que ocurren dentro de la zeolita, como se muestra en la ecuación 1 (Cortes, 2007).

$$t = \frac{N_o}{C_o u} \left[ L - \frac{u}{k N_o} \ln \left( \frac{C_o}{C_b} - 1 \right) \right] \quad (1)$$

Donde:

$t$  = Tiempo de servicio (s)

$u$  = Velocidad lineal (cm/s)

$L$  = Profundidad del lecho adsorbente (cm)

$k$  = Constante de velocidad (L/mg.s)

$N_o$  = Capacidad de adsorción (mg/l)

$C_o$  = Concentración del influente (mg/L)

$C_b$  = Concentración de ruptura (mg/L)

Cabe recalcar que para el dimensionamiento únicamente se tomarán valores aproximados según la bibliografía consultada, tanto para la porosidad, el porcentaje de remoción del material como la profundidad del lecho y diámetro del mismo. Estos valores siendo aproximados lo más posible a los del material adsorbente seleccionado.

Adicionalmente para el cálculo de la constante de filtración del material se utilizó las ecuaciones 2 y 3 en las cuales se considera una concentración invariable del contaminante en el tiempo. Cabe señalar que la velocidad intersticial  $v$  es la velocidad promedio del fluido con el contaminante a través de los poros en el medio filtrante y  $k_f$  la constante cinética de filtración la cual representa la transferencia de masa de la solución al medio filtrante medido en  $d^{-1}$  (Pazmino et al., 2011).

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{k_f}{v} \cdot x \quad (2)$$

$$v = \frac{Q}{A \cdot \theta} \quad (3)$$

Donde:

$\frac{C}{C_0}$  = Concentración normalizada del contaminante

$k_f$  = Constante de filtración ( $d^{-1}$ )

$v$  = Velocidad de flujo intersticial (m/d)

$x$  = Longitud del lecho efectivo (m)

$Q$  = Caudal de operación ( $m^3/d$ )

$A$  = Área transversal de la columna ( $m^2$ )

$\theta$  = Porosidad del medio filtrante

### 3.5.3. PARÁMETROS PARA LA ADSORCIÓN EN LECHO AGITADO

Para el diseño del tanque de agitación se tomaron en cuenta los parámetros descritos en el estudio de Shah (2016). Los parámetros del mencionado estudio, son adecuados para mezclas entre un sólido y un líquido (zeolita y agua con metales pesados en este caso), el diseño permite que los sólidos estén en

suspensión durante toda la mezcla y mejorar el proceso de adsorción de los metales disueltos.

Los parámetros del tanque de agitación son los siguientes:

- Volumen total del tanque agitador (V)
- Altura del líquido (H)
- Diámetro del tanque cilíndrico (T)
- Número de deflectores (*baffles*) que ayudan a la suspensión de los sólidos durante todo el proceso de mezcla.
- Ancho de los deflectores (B): Se recomienda un ancho de acuerdo a la relación:  $T/12$
- Número de impulsores: Se recomienda un solo impulsor cuando existe una relación  $H/T < 1,3$ ; dos impulsores cuando se tiene  $1,3 < H/T < 2,5$ ; no se recomienda tener una relación  $H/T > 2,5$  por la dificultad de la suspensión de los sólidos en esas condiciones.
- Forma y ubicación del impulsor
- Distancia entre el impulsor y el fondo del tanque (C): Debe ser menor que la relación  $T/4$
- También se toma en cuenta la forma del tanque para facilitar la suspensión de las zeolitas.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 ANÁLISIS DE METODOS DE SINTESIS Y CARACTERIZACION

Se realizó un análisis comparativo de los resultados de la síntesis de las zeolitas obtenidos tras variar diferentes parámetros para determinar la metodología con la que se obtienen los mejores resultados.

Se toma en cuenta que, a mayor intensidad de los picos característicos y menor presencia de zonas amorfas en los difractogramas, la zeolita es más cristalina y por lo tanto más efectiva en la remoción de metales pesados.

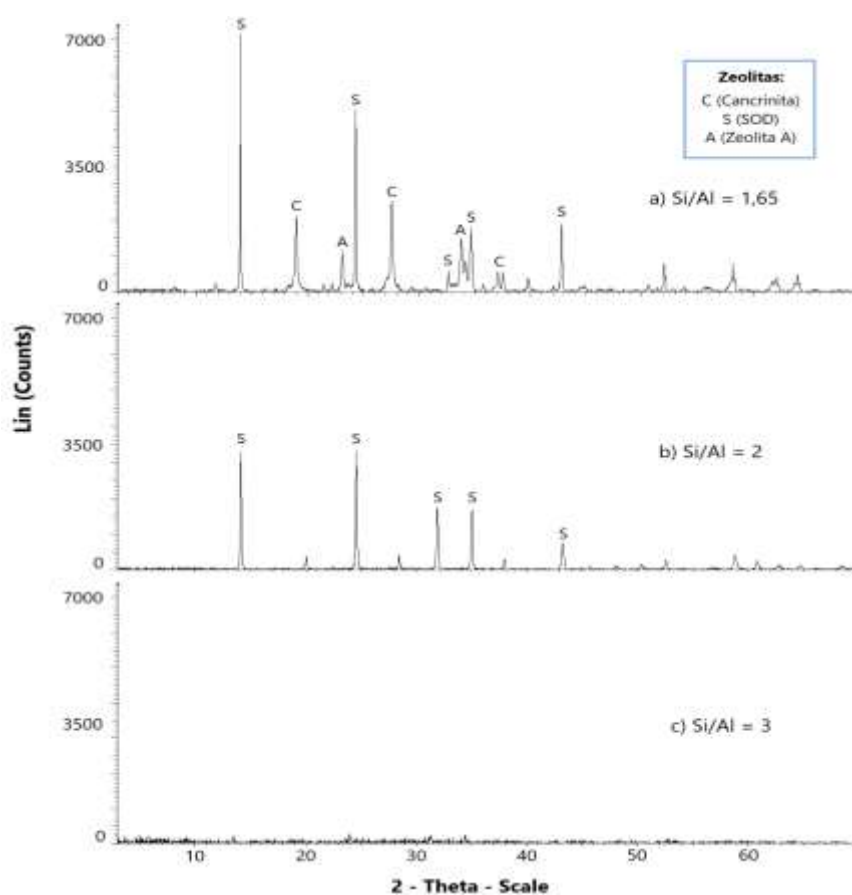
##### 4.1.1 SODALITA

###### A) VARIACIÓN DE PROPORCIÓN MOLAR SI/AL

En la figura 15 se muestran los difractogramas (DRX) obtenidos mediante el proceso de síntesis hidrotermal de la Sodalita (SOD) a diferentes proporciones molares de Si/Al de 1,65; 2 y 3 respectivamente. Las tres zeolitas fueron sintetizadas con un tiempo de agitación de 48 horas a temperatura ambiente (22°C). En la figura mencionada se puede observar los diferentes picos de intensidad (*counts*) en función del ángulo de difracción, que se registran con respecto a la variación de las proporciones molares de Si/Al. La muestra que cuenta con una mayor cristalinidad es la zeolita con una proporción de Si/Al de 1,65 lo que se indica con una mayor intensidad y picos en su difractograma. Esta característica es estrechamente vinculada con el grado de cristalización y por ende con una estructura porosa más ordenada en el mineral (Casagrande & Blanco, 2004).

Cada una de las tres muestras sintetizadas presentan picos característicos sumamente distintos para cada una de las proporciones molares. Se observa que a una proporción molar de Si/Al de 2 existe una formación solamente de zeolita Sodalita. En contraste, para la proporción molar de Si/Al 1,65 se observan los mismos picos de Sodalita con mayor intensidad y simultáneamente picos característicos de Cancrinita y zeolita A. Esto se debe a que según la clasificación

estructural de las zeolitas por su rango de Si/Al establecida por Mier en 1978, estas zeolitas se encuentran en valores molares de Si/Al próximos (Mustelier, 2014). Adicionalmente cabe recalcar que para una proporción de Si/Al de 3 la muestra se encuentra completamente amorfa, por lo que se establece que, para una concentración de NaOH de 5 M la síntesis no se puede dar, debido a la saturación de la solución por una elevada concentración tanto de silicio como de sodio.



**Figura 15.** DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotérmal de la Sodalita (SOD) con un tiempo de agitación de 48 horas, a diferente proporción molar de Si/Al a) 1,65; b) 2 y c) 3.

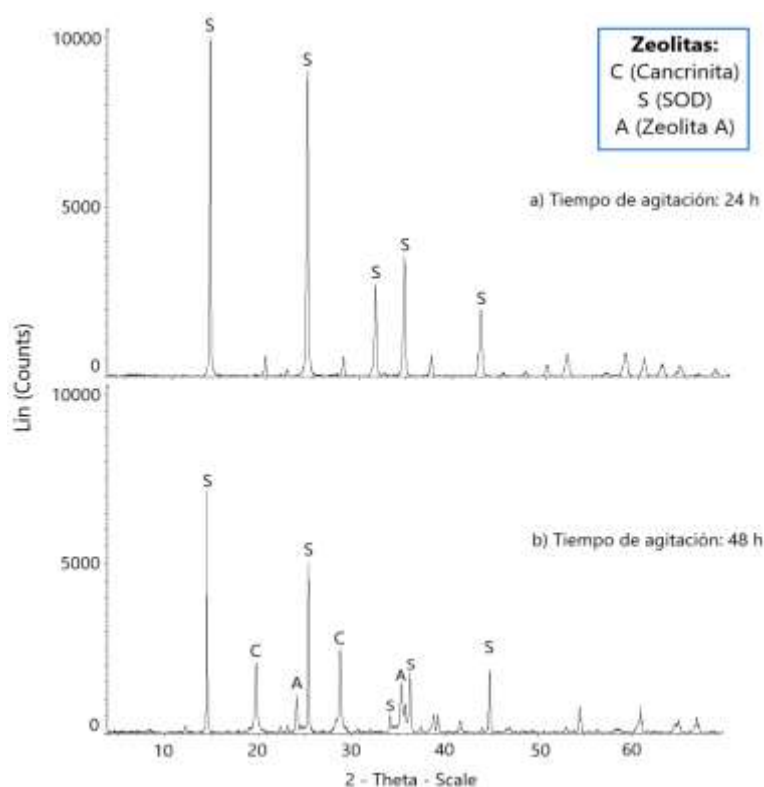
## B) VARIACIÓN DEL TIEMPO DE AGITACIÓN

En la figura 16 se presentan los diferentes difractogramas obtenidos mediante el método de síntesis hidrotérmal de Sodalita para diferentes tiempos de agitación que

corresponden a: a) 24 horas y b) 48 horas, ambos para una proporción molar Si/Al de 1,65, a temperatura ambiente (22°C).

En la figura 16 se puede observar que, a mayor tiempo de agitación, la muestra de Sodalita presenta una mayor cantidad de picos característicos de otras zeolitas (Cancrinita y zeolita A). Esto se debe a que el aumento del tiempo de agitación de gel semilla favorece la formación de otra fase cristalina de zeolitas de similar proporción molar y estructuras secundarias (Mesa et al., 2015).

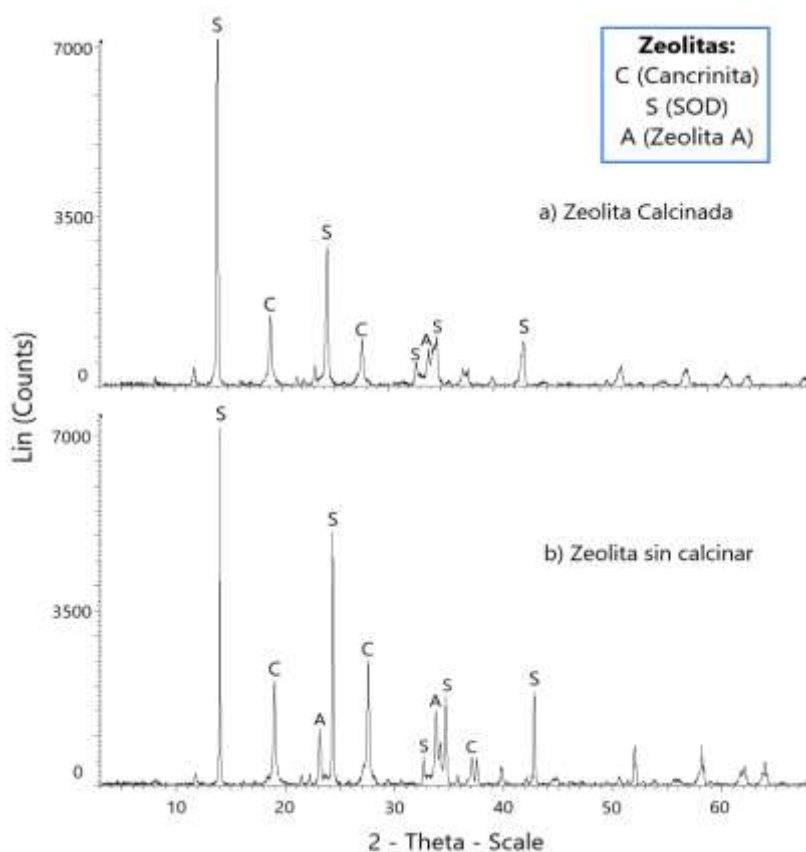
En lo referente a la intensidad de los picos presentados, cada una de las muestras se encuentran en rangos similares, siendo la muestra con mayores intensidades, la agitada por un tiempo de 24 horas, además de presentar los picos más definidos. Esto se da debido a que para la metodología establecida a un tiempo de 24 horas existe la formación de una única fase cristalina, lo que propicia una mejor síntesis del material.



**Figura 16.** DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotérmica de la Sodalita (SOD) para tiempo de agitación de: a) 24 horas y b) 48 horas a una proporción molar de Si/Al= 1,65.

### C) CALCINACIÓN DE LA MUESTRA

En la figura 17 se muestran los diferentes difractogramas obtenidos en la síntesis de la zeolita Sodalita a una proporción molar de Si/Al de 1,65 sometiendo a la muestra a) a una temperatura de 550°C por 2h posterior al proceso de secado del material y b) sin un tratamiento posterior al secado de los cristales. En la figura se puede observar que el material calcinado presenta una mejor definición en los picos (picos más intensos) lo cual se atribuye a una mejor cristalización del material. Sin embargo, al comparar con el material no calcinado, la intensidad de señal de algunos picos de Sodalita y Cancrinita disminuyen. Cabe recalcar que además la figura muestra la desaparición de ciertos picos característicos tanto de la cancrinita como de la zeolita A, como se observa en el pico presentado en el valor  $2\theta$  de 24,5. La desaparición de estos picos potencialmente se debe a que en el material sin calcinar la cristalización no era completa. Al tratar térmicamente este material, se mejora la cristalización de la matriz en general del material zeolítico y se espera que zonas no completamente cristalizadas de una especie mineral específica desaparezcan y se favorezca la red cristalina predominante. (He et al., 2016).

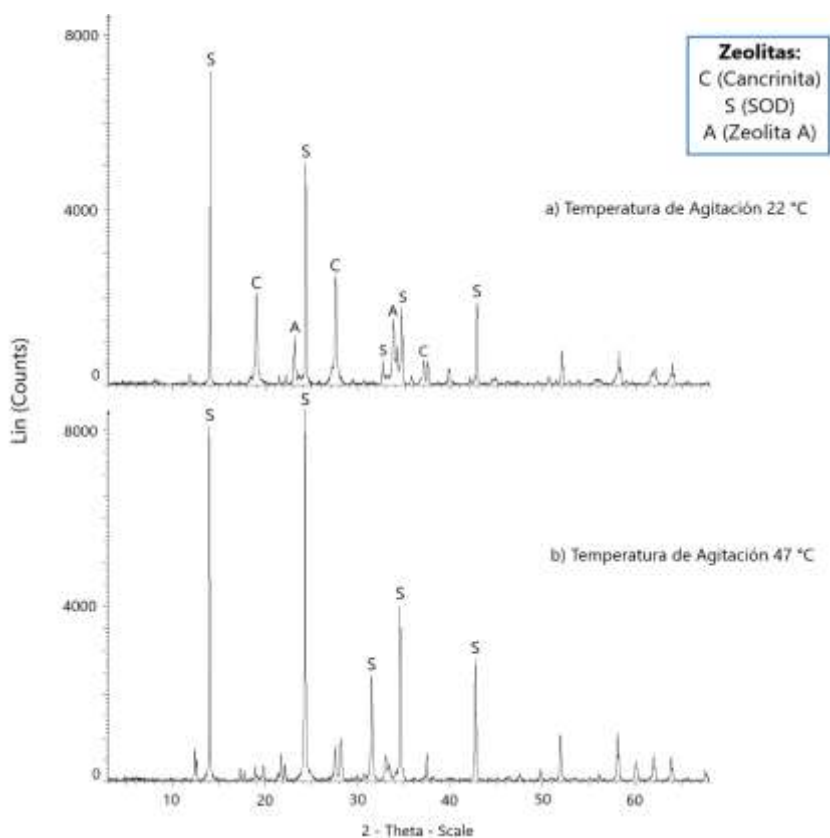




**Figura 17.** DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotérmal de la Sodalita (SOD) con Si/Al = 1,65 para tiempo de agitación de 48 horas, en donde la zeolita a) fue sometida a un proceso de calcinación y b) no fue calcinada.

#### D) VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE AGITACIÓN

En la figura 18 se pueden observar los diferentes difractogramas obtenidos como producto de la síntesis de la zeolita Sodalita (SOD) para una proporción molar de Si/Al de 1,65 con un tiempo de agitación de 48 horas a 22°C y 47 °C respectivamente. En el gráfico se muestra que el material sintetizado a una temperatura mayor presenta una notable diferencia en la intensidad de los picos formados. Este comportamiento se puede relacionar con una diferencia en el tamaño de los cristales y por ende a un mejor grado de cristalización en la muestra sometida a una temperatura de 47°C en la agitación, debido a que una mayor temperatura propicia una mejor formación de la fase cristalina ya que permite una mejor disolución de los precursores (Casagrande & Blanco, 2004; Valencia, 2013).



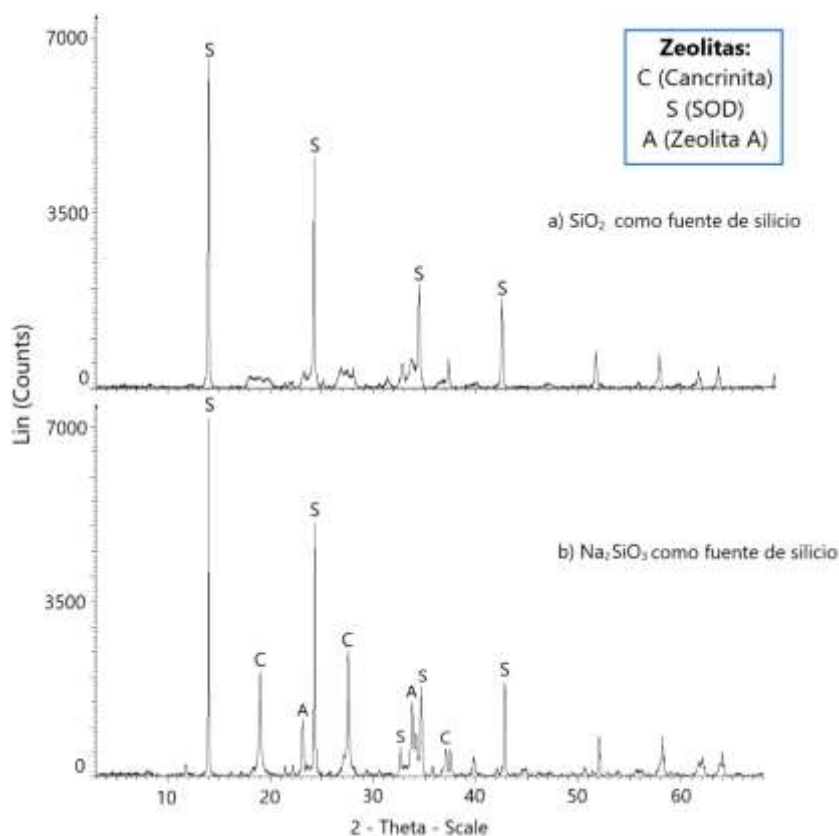
**Figura 18.** DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotérmal de la sodalita (SOD) con un Si/Al = 1,65 para un tiempo de agitación tiempo de agitación de 48 horas a una temperatura de a) 22°C y b) 47°C.

#### **E) VARIACIÓN DE LA FUENTE DE SILICIO**

En la figura 19 se observa una comparación de la síntesis de la Sodalita (SOD) utilizando diferentes precursores como fuente de silicio: sílice de cromatografía  $\text{SiO}_2$  y silicato de sodio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  a una proporción molar Si/Al de 1,65 y un tiempo de agitación de 48 horas. En la figura se puede observar una clara diferencia entre los picos presentados de la zeolita sintetizada con sílice de cromatografía y la que utiliza silicato de sodio, tanto en los picos característicos de cada material como en su intensidad.

La zeolita sintetizada mediante el uso de sílice presenta la mayor parte de los picos de Sodalita a pesar de no presentar una fase cristalina completa. Sin embargo, no se formaron todos picos característicos de la Sodalita, como en el valor 2-theta de 32,5 en el cual solamente se puede observar una zona amorfa en el material, debido a que la sílice no es tan soluble como el silicato de sodio y al no disolverse por completo, afecta a la formación de la estructura cristalina (Rodríguez, 2017).

También se observa que las intensidades de señal de los picos de la zeolita sintetizada con silicato de sodio son mayores a los de la zeolita sintetizada con sílice de cromatografía, debido a que el silicato de sodio presenta valores de solubilidad mucho mayores a los de la sílice de cromatografía (Chemical Book, 2016). La baja solubilidad de la sílice también se observó en la fase de la formación del gel semilla porque no se generó una solución homogénea después de la agitación.



**Figura 19.** DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotérmal de la Sodalita (SOD) con un Si/Al = 1,65 utilizando como fuentes de silicio: a) Sílice de cromatografía  $\text{SiO}_2$  y b) Silicato de Sodio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

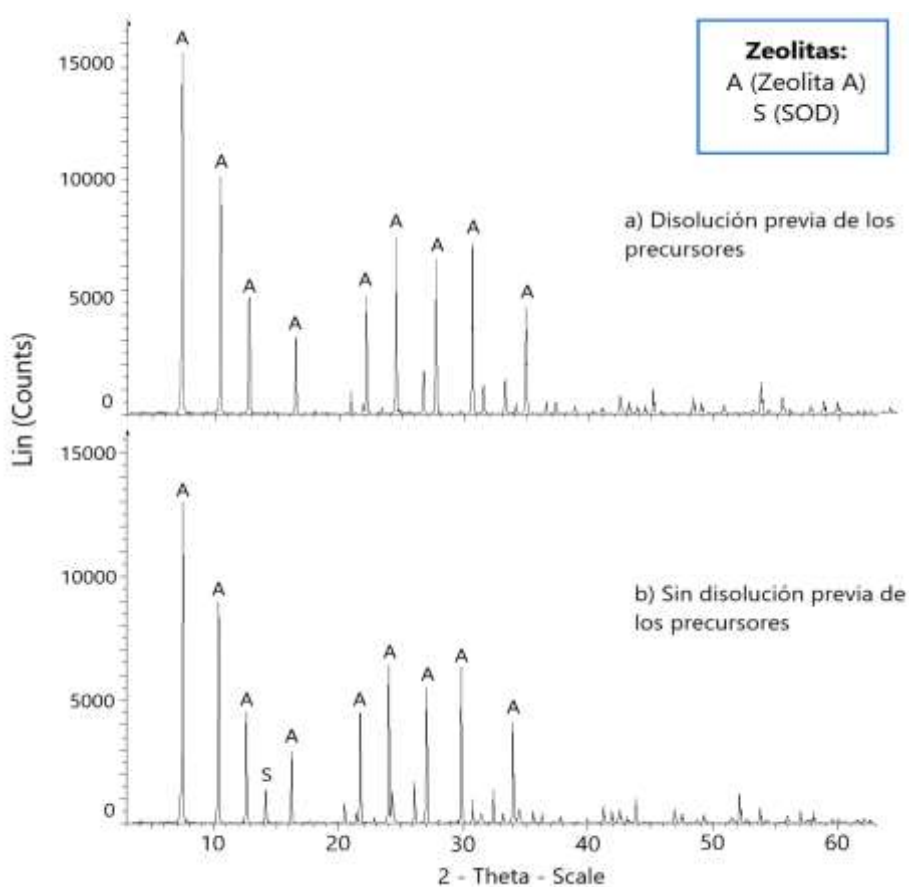
#### 4.1.2 ZEOLITA A

##### A) DISOLUCIÓN DE LOS PRECURSORES

La disolución previa de los precursores, se refiere a disolver el silicato de sodio y el aluminato de sodio en soluciones de NaOH por separado y después de su disolución, juntarlos para la agitación y preparación del gel semilla.

En la figura 20 se muestran los diferentes difractogramas obtenidos por el proceso de síntesis hidrotérmal de la zeolita A con una proporción molar de Si/Al de 1 a una temperatura de agitación  $22^\circ\text{C}$ . En la figura se muestran diferencias pequeñas en la muestra con una disolución previa de los precursores y la muestra con una disolución normal de los mismos. Se distingue que la disolución previa de los precursores afecta principalmente a la intensidad de los picos formados en el material cristalino, presentando ligeramente mayor intensidad de los picos

característicos que en el ensayo sin disolución previa. Incluso con la disolución previa, se evita la formación de más de una fase cristalina como se observa en la muestra en el difractograma b) donde hay un pico en el valor 2 theta de 14 perteneciente a una Sodalita. También hay una ligera diferencia de los valores de cristalinidad de cada material, presentando valor de 86,6% para la muestra b y de 89,3% para la muestra con una disolución previa de los precursores (muestra a).



**Figura 20.** DRX de las zeolitas obtenidas mediante el proceso de síntesis hidrotérmal de la zeolita A con un Si/Al = 1 para un tiempo de agitación tiempo de agitación de 2 horas a una temperatura de agitación de 22°C, con a) con *disolución previa de los precursores* y b) *sin disolución previa de los precursores*.

### **4.1.3. MÉTODO DE SÍNTESIS DETERMINADO PARA LAS ZEOLITAS SODALITA Y ZEOLITA A**

Para realizar los ensayos de remoción de metales pesados, se seleccionaron las zeolitas con la estructura cristalina mejor definida, posterior a la variación de los cada uno de los parámetros mencionados en el apartado 4.1.1 para cada una de las zeolitas. Tomando en cuenta la mayor intensidad de señal en los picos característicos, la ausencia de zonas amorfas y la presencia de una única fase cristalina en los difractogramas para cada uno de los ensayos. Es importante mencionar que para la Sodalita se estableció una mayor variabilidad de parámetros debido a que el protocolo de síntesis consultado en la bibliografía no presentó los resultados esperados, caso que no ocurre con la zeolita A ya que fue relativamente sencillo determinar sus mejores condiciones de síntesis.

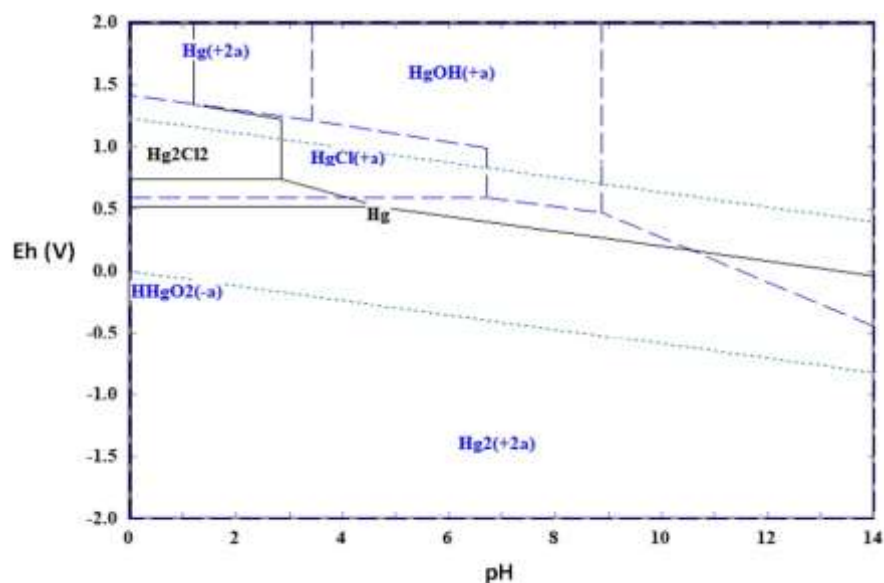
De esta manera para la Sodalita, se determinó que la metodología a utilizar consiste en: una proporción molar de Si/Al de 1,65 sintetizada con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  utilizando agitación durante 24 horas a una temperatura de  $22^\circ\text{C}$  para la preparación del gel semilla, y sometido a  $140^\circ\text{C}$  por 48 horas para su cristalización. La zeolita cuenta con grado de cristalización de 83,1%, y no se calcinó porque este proceso puede modificar la estructura del material. El difractograma de esta zeolita corresponde a la figura 16 a.

Por otro lado, para la zeolita A se determinó que la metodología que presenta mejores resultados es: una proporción molar de Si/Al de 1, agitación de 2 horas a  $22^\circ\text{C}$  con la disolución previa de los precursores de silicio y aluminio en la fase de preparación del gel semilla y con un tiempo de cristalización de 24 horas a  $100^\circ\text{C}$ . El difractograma de esta zeolita corresponde a la figura 20 a.

## **4.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE MERCURIO Y PLOMO**

Para los ensayos de adsorción se consideraron la especiación del plomo (Pb) y mercurio (Hg) a diferente pH en presencia de nitrógeno (N) y cloro (Cl), respectivamente. Las zonas de predominancia de cada especie en función del pH y Eh de cada sistema se indican en los diagramas de Pourbaix (figuras 13 y 14).

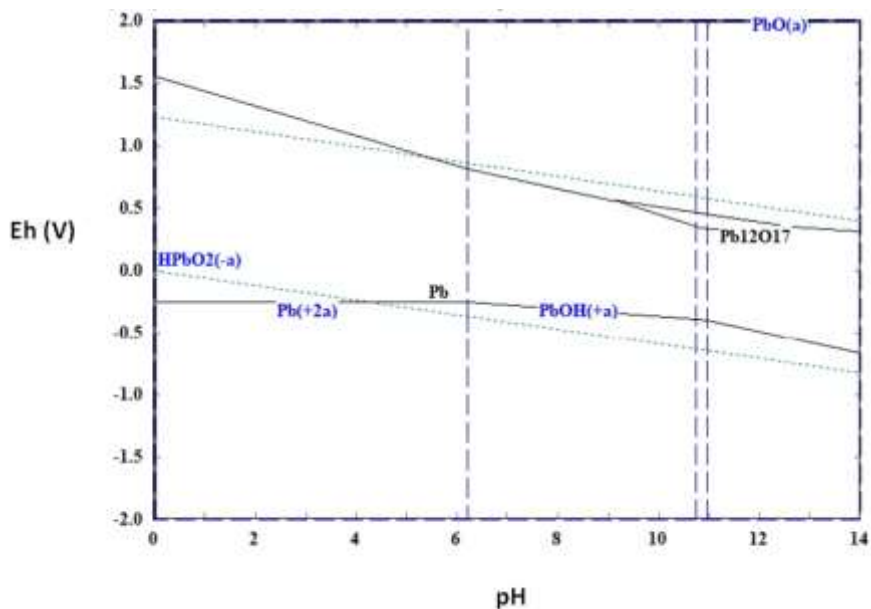
En la figura 21 se muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema cloruro de mercurio  $\text{HgCl}_2$  en agua a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  a 0,72 bares y con concentraciones molares de mercurio y plomo de  $3,68 \times 10^{-05}$  y  $7,367 \times 10^{-05}$  respectivamente. Este tipo de diagrama muestra las regiones Eh-pH de predominancia para una determinada especie del sistema en cuestión. En el diagrama se muestra que para un pH de 4 el mercurio se encuentra como  $\text{Hg}_2^{(2+)}$  a potenciales por debajo de 0,6 V, como  $\text{HgCl}^+$  a potenciales entre 0,6 V y 1,3 V y como  $\text{HgOH}^+$  a potenciales por encima de 1,3V. Por otro lado, para pH 7 el mercurio se encuentra como  $\text{Hg}_2^{(2+)}$  a potenciales por debajo de 0,6 V y como  $\text{HgOH}^+$  a potenciales por encima de 0,6 V. Esto indica que, para las condiciones propuestas en los ensayos de adsorción el contaminante se encuentra en forma de ion, estableciendo que la adsorción, se produce en su mayoría por medio de intercambio iónico con el material sintetizado.



**Figura 21.** Diagrama de Pourbaix del sistema de cloruro de mercurio en agua a  $25^\circ\text{C}$ .

De la misma manera en la figura 22 se puede observar el diagrama de Pourbaix para el sistema de nitrato de plomo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en agua a  $25^\circ\text{C}$ , 0,72 bares y concentraciones de plomo y nitrógeno de  $3,60 \times 10^{05}$  y  $7,367 \times 10^{-05}$  respectivamente. En el diagrama se observa que para pH 5 el plomo se muestra como  $\text{Pb}^{(2+)}$  mientras que a pH 7 se encuentra como  $\text{PbOH}^+$  independientemente de su potencial. Por lo que de la misma manera que se establece que el medio por

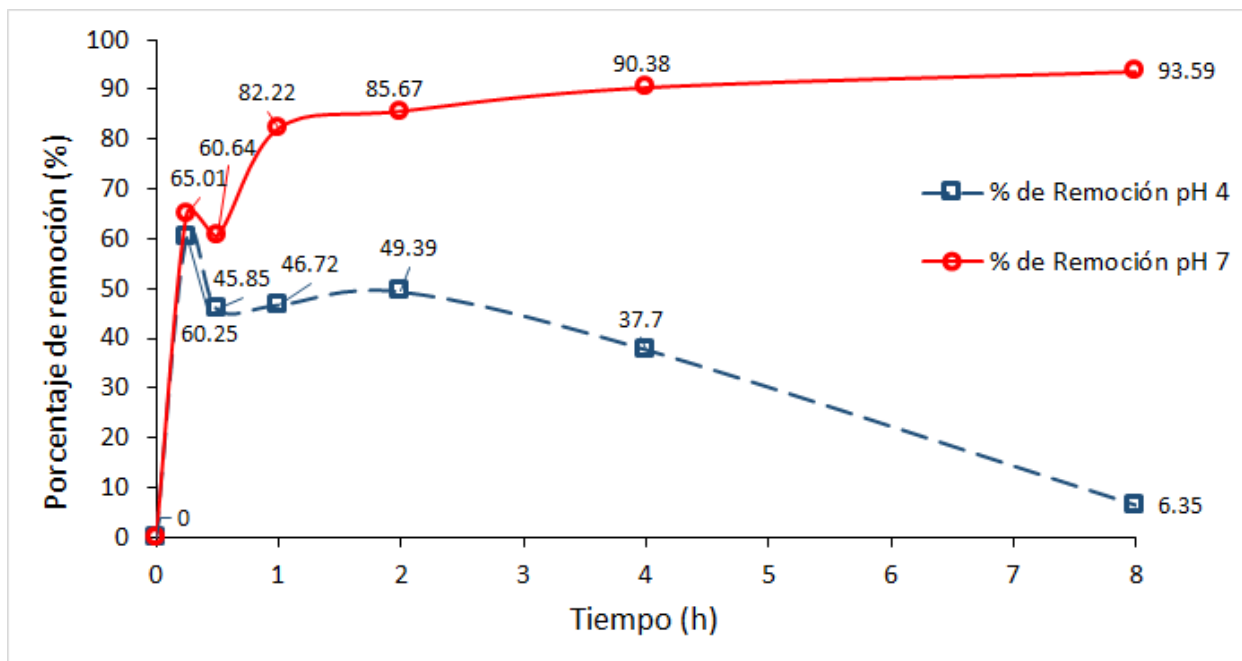
el cual se realiza la adsorción es el intercambio iónico, esto debido a que el contaminante se encuentra mayoritariamente en forma de ion  $\text{Pb}^{(2+)}$  y  $\text{PbOH}^+$  para pH 5 y 7 respectivamente.



**Figura 22.** Diagrama de Pourbaix del sistema de nitrato de plomo en agua a 25°C.

#### 4.2.1 ADSORCIÓN CON SODALITA

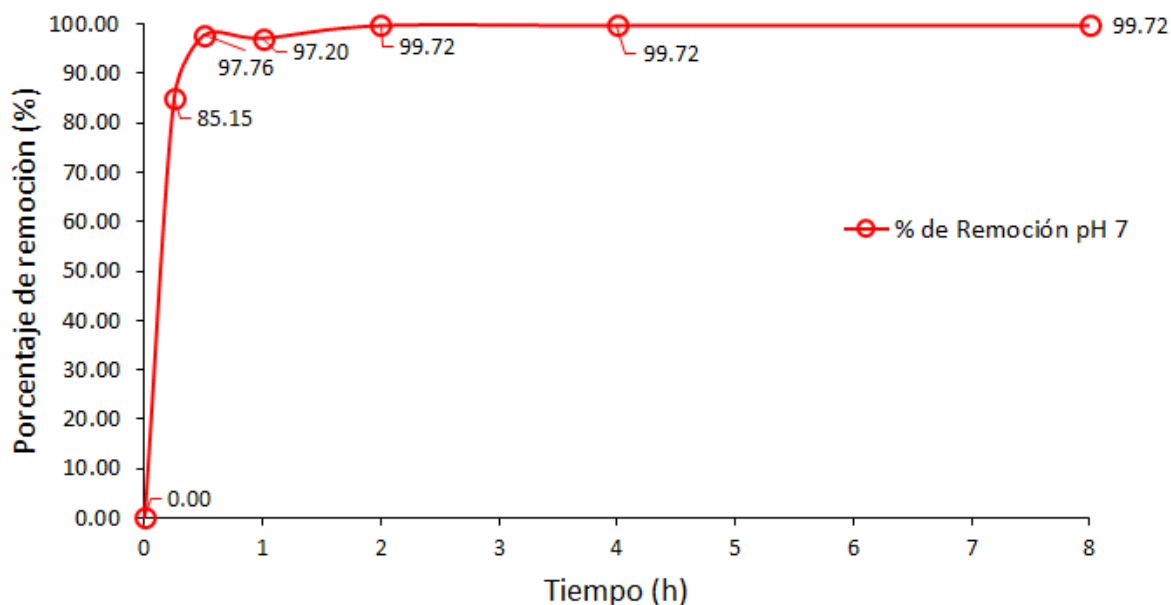
En la figura 23 se muestran los datos obtenidos a partir de los ensayos de remoción de mercurio realizados con la zeolita Sodalita con una concentración inicial del metal de 10 mg/l a pH 4 y 7 en un tiempo de 8h. En esta figura se puede observar el comportamiento de la Sodalita a diferentes pH obteniendo un porcentaje máximo de remoción del metal de 93,54% para un tiempo de 8h a pH 7, presentando una mayor capacidad de adsorción en los primeros 15 minutos. Según los datos obtenidos a pH 4 la Sodalita presenta un porcentaje de adsorción máximo de 60,25% a los 15 minutos, el cual disminuye con el tiempo debido a que el material no presenta una buena estabilidad para pH ácido, disolviéndose en el medio.



**Figura 23.** Porcentaje de mercurio removido por la zeolita SOD con respecto al tiempo (horas) con pH 4 y 7.

Para el plomo los datos obtenidos se muestran en la figura 24 en la cual se presenta que la mayor capacidad de remoción del metal se da en los primeros 15 minutos del ensayo, similar a los datos recopilados para los ensayos con mercurio. De la misma manera el porcentaje máximo de absorción se da para pH 7 en un tiempo de 8 h con un valor de 99,72%.

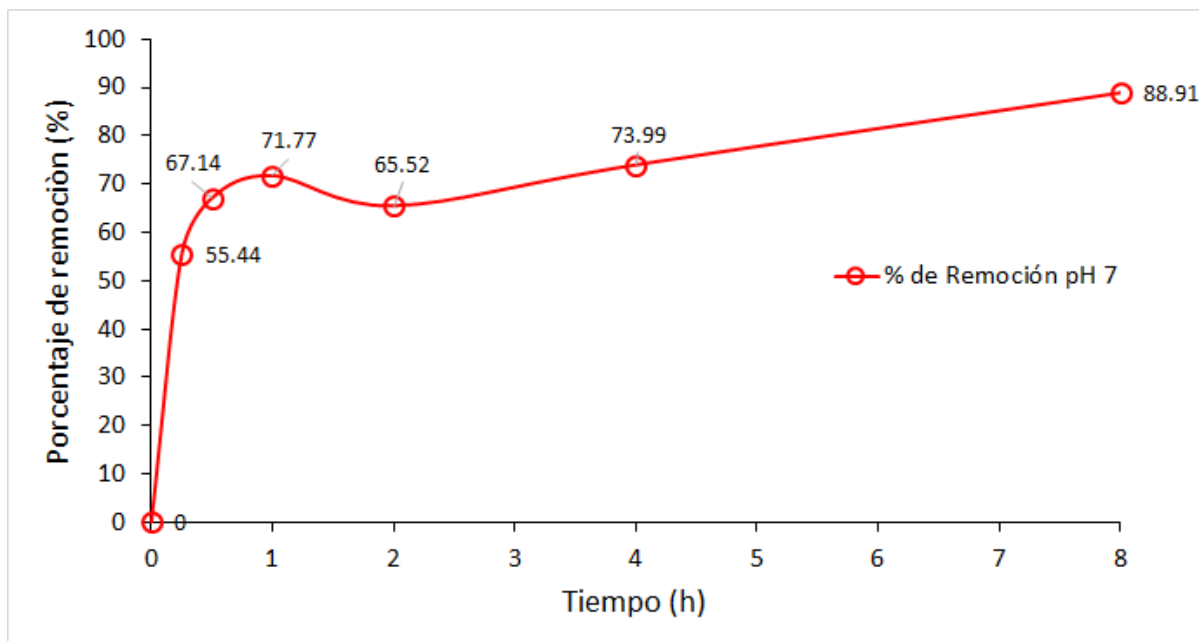




**Figura 24.** Porcentaje de plomo removido por la zeolita SOD con respecto al tiempo (horas) con pH 7.

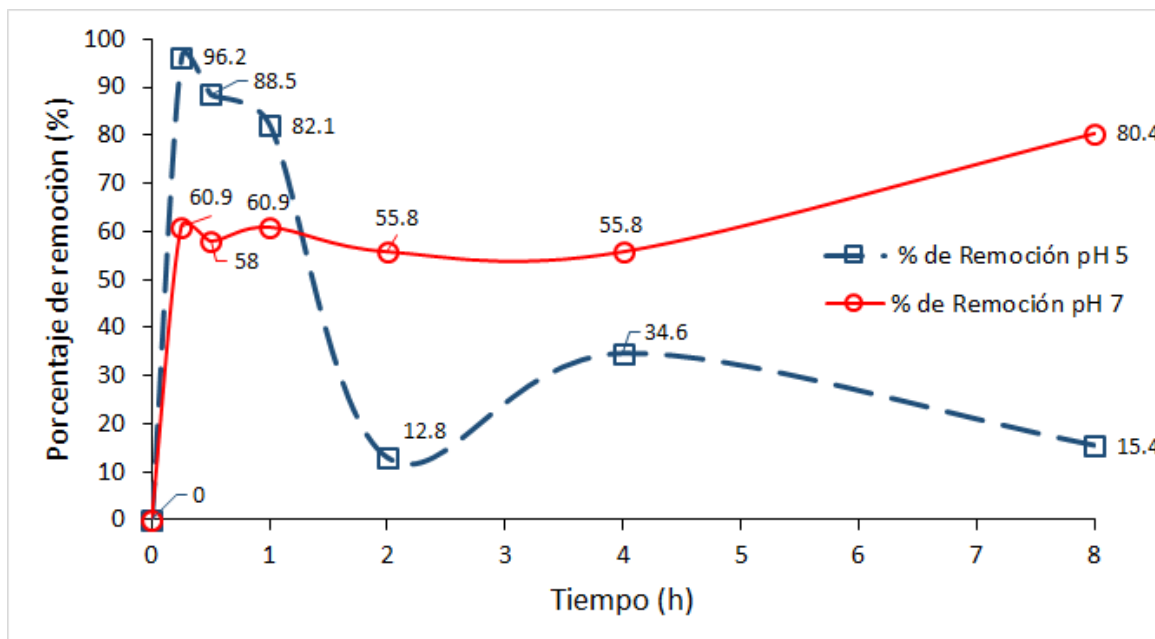
#### 4.2.2 ADSORCIÓN CON ZEOLITA A

En la figura 25 se presentan los datos obtenidos en los ensayos de remoción de mercurio con zeolita A. La concentración inicial del metal para el ensayo de remoción fue de 10 mg/l presentando un porcentaje máximo de remoción de 88,91% para un tiempo de 8h a pH 7. Es necesario mencionar que la mayor tasa de remoción del contaminante se realizó en los primeros 15 minutos del ensayo con un valor de 55,44%.



**Figura 25.** Porcentaje de mercurio removido por la zeolita A con respecto al tiempo (horas) con pH 7.

Para los ensayos de remoción de plomo a pH 4 y 7 como se muestra en la figura 26 existe un porcentaje máximo de remoción de 96,2% para pH 4 a un tiempo de 15 minutos. Al igual que los otros modelos de remoción el mayor porcentaje de remoción se da en los primeros 15 minutos del ensayo. A diferencia de los otros modelos este presenta un mayor porcentaje de remoción a pH 4 esto se debe a que a este valor de pH predomina el ion  $Pb^{+2}$  el cual presenta una mayor afinidad para ser adsorbido por la zeolita.



**Figura 26.** Porcentaje de plomo removido por la zeolita A con respecto al tiempo (horas) con pH 5 y 7.

## 4.3 DISEÑO DE LAS OPERACIONES UNITARIAS DE ADSORCIÓN

### 4.3.1 LECHO FIJO

En la tabla 5 se muestran los valores establecidos para el diseño del proceso de adsorción de lecho fijo con la utilización de la zeolita Sodalita como material adsorbente según las especificaciones establecidas en el capítulo 3. Cabe mencionar que para los valores propuestos se consideró que la zeolita tiene una eficiencia de remoción entre el 80 y 90 %, dato tomado de la bibliografía consultada y los ensayos de remoción para cada uno de los metales en los cuales el material mostro una eficiencia superior al 80 % en ambos casos (Vera et al., 2018). De la misma manera para la porosidad se consideró un valor promedio de 0,35 tomado en consideración la utilización de la zeolita en forma de pellets (Goel et al., 2017).

Esto quiere decir que a pesar de que el material contiene microporosidad debido a su estructura, el movimiento de efluente entre pellets (o zeolita compactada en granos macroscópicos) descrito por el flujo intergranular es el que gobierna el transporte de contaminantes a la superficie del pellet de zeolita. Adicionalmente, la aglomeración de polvo de zeolita en forma de los pellets no modifica la capacidad

del intercambio iónico del material, tiene una resistencia relativamente alta a la ruptura en medio acuoso, en especial en un lecho fijo y buena resistencia al taponamiento, haciéndolo ideal para su utilización en columnas empacadas (Segovia, 2019; Toro et al., 2006).

En lo referente a los parámetros de caudal (Q), altura de lecho y diámetro de la columna fueron tomados de plantas de tratamiento con operaciones de lecho fijo a escala industrial ajustándose a la media de los parámetros establecidos en la tabla 4 en con un volumen de 43,2 m<sup>3</sup>, este valor tomado como referencia el estudio realizado por Cortes (2007) para el diseño de una columna de lecho fijo utilizada en el tratamiento de efluentes mineros a mediana escala. Adicionalmente para las condiciones de operación de temperatura y pH únicamente se ajustó estos valores a los realizados en los ensayos de adsorción para cada uno de los metales en el laboratorio.

**Tabla 5.**

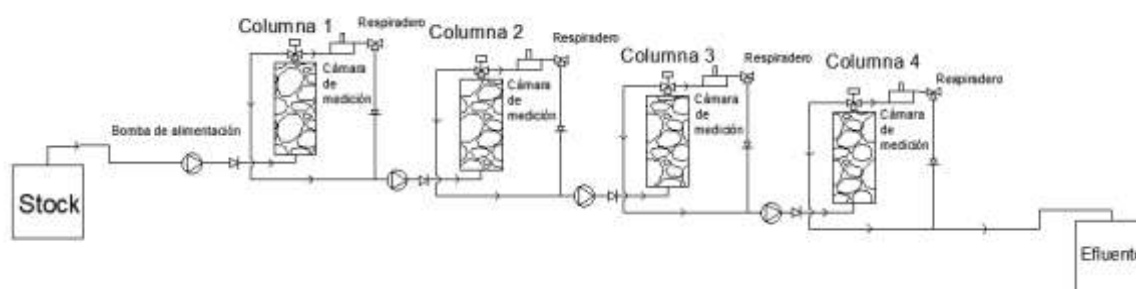
*Parámetros establecidos para el diseño de absorción con columnas de lecho fijo.*

*Modificado de: (Cortes, 2007, Pazmino et al., 2011)*

Parámetros	Valor
Caudal, Q, (m <sup>3</sup> /d)	43,2
Eficiencia de absorción, n, (%)	85
C/C <sub>0</sub>	0,15
Numero de columnas	4
Temperatura (°C)	22
Longitud columna (m)	5
Altura efectiva del lecho (m)	4,5
Diámetro (m)	1,5
Área transversal de la columna (m <sup>2</sup> )	1,76
Velocidad intersticial, v (m/d)	70,13
Constante de filtración, k <sub>f</sub> , (d <sup>-1</sup> )	29,57

De la misma manera tomando en consideración los valores presentados en la tabla 4 se impuso para el diseño un número de columnas igual a 4 como se puede observar en la figura 27, este sistema está diseñado para un tiempo mínimo de operación de 8 horas al día con un promedio de 2 horas por columna, esto dado las concentraciones de metales pesados establecidos para el diseño como son el pH, la temperatura y las concentraciones iniciales de cada uno de los contaminantes a considerar, mencionados en el apartado 3.5. Adicionalmente es necesario mencionar que el volumen de zeolita es de  $8,84 \text{ m}^3$  calculado según las especificaciones establecidas en la tabla 5. (Fashola et al., 2016; Ansa, 2013).

a) Esquema para el diseño de sistema de absorción con columnas de lecho fijo



b) Vista frontal (1) y planta (2) columna de lecho fijo



**Figura 27.** Esquema de propuesta de diseño de sistema de adsorción de lecho fijo. Fuente: (Al-Haj-Ali & Al-Hunaidi, 2004)

Adicionalmente para el cálculo del tiempo de servicio promedio de cada columna se tomó en consideración las constantes  $N_0$  y  $K$  que corresponden a la capacidad total de la columna medida en  $\text{mg/l}$  y la constante de velocidad de absorción en  $\text{l/mg.s}$  respectivamente, estos datos tomados de estudios aplicados a otras zeolitas como es la phillipsita con la misma metodología establecida en la ecuación 1 para la adsorción de metales pesados (Al-Haj-Ali & Al-Hunaidi, 2004). De esta manera el tiempo promedio de utilidad de la columna para el material se encuentra en un

valor de 151,27 días como se puede observar en la tabla 6 en la cual se muestran todos los parámetros considerados para su cálculo con la metodología BDST (*bed depth service time*). Cabe mencionar que por motivos prácticos para el establecimiento de los parámetros en el diseño únicamente se consideró la concentración inicial de plomo con un valor de 50 mg /l.

**Tabla 6.**

*Parámetros establecidos para el cálculo del tiempo de servicio de profundidad de lecho (BDST). Fuente: (Al-Haj-Ali & Al-Hunaidi, 2004).*

Parámetro	Valor
u(cm/s)	0.0283
Z(m)	5
K (l/mg.s)	0.0168
No (mg/l)	36980
Co (mg/l)	50
Cb (mg/l)	7.5
T(d)	151,27

#### 4.3.2 LECHO AGITADO

El volumen total del tanque de agitación es de 15 m<sup>3</sup>, no se toma en cuenta un volumen mayor porque requiere más energía para mantener la suspensión durante todo el proceso, además se requiere un tanque con unas dimensiones mucho mayores, lo que aumenta el costo de instalación y mantenimiento. El tanque en su operación puede realizar dos ciclos de adsorción por día, que duran 10 horas cada uno, por lo que puede tratar 30 m<sup>3</sup> por día, con una eficiencia de remoción aproximada de: 93% para mercurio y de 99% para plomo con pH neutral.

El tanque de agitación puede remover mercurio o plomo y se espera que su eficiencia sea similar a los ensayos realizados en el laboratorio. Se recomienda el uso de dos tanques en paralelo, de tal manera que se pueda realizar mantenimiento, reemplazo o recuperación de la zeolita mientras el otro tanque opera.

El tanque debe tener una forma cilíndrica y la base debe ser ligeramente cóncava para evitar que durante la agitación existan zonas donde la zeolita esté asentada

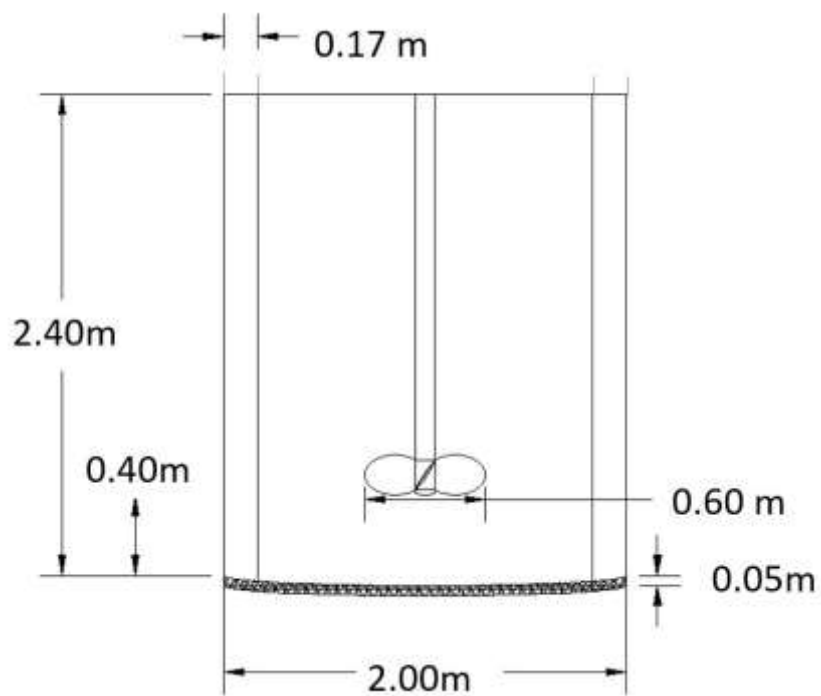
como se puede observar en la figura 28 a. Para facilitar la suspensión de las zeolitas durante todo el proceso, se deben incorporar deflectores (también llamados baffles) en el tanque.

Parámetros tanque lecho agitado:

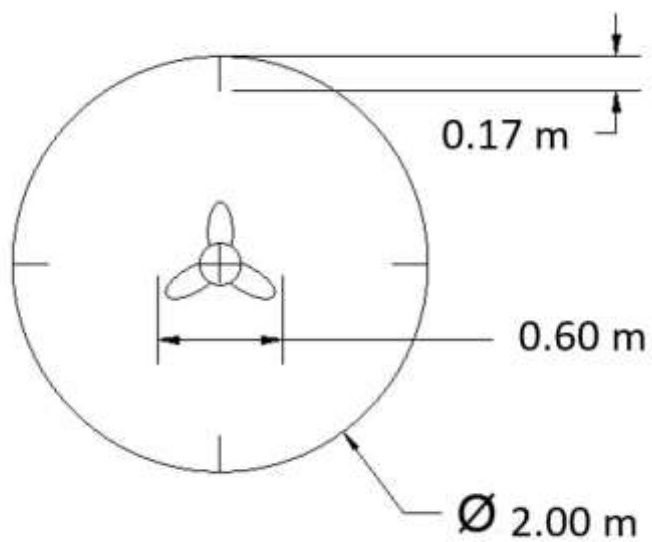
- Volumen (V): 15 m<sup>3</sup>
- Altura del líquido (H): 2,4 m
- Diámetro de tanque (T): 2 m
- Al existir una relación  $H/T < 1,3$  se va a utilizar un solo impulsor con paletas con 45° de inclinación para la agitación de la mezcla, este tipo de impulsor es conocido como hélice marina.
- Diámetro del Impulsor (D): 0,6 m
- Distancia del impulsor al fondo del tanque (C): 0,4 m
- El tanque tendrá cuatro deflectores, también llamados *baffles*, que ayudan a mantener la suspensión de las zeolitas durante todo el proceso de agitación. Los deflectores deben estar orientados perpendicularmente con respecto al flujo del agua.
- Altura de los deflectores (h): 2,4 m
- Ancho de los deflectores (B): 0,25 m

A la salida del efluente se debe colocar una capa de grava para evitar que las zeolitas escapen junto con el efluente después de la mezcla (Larrea, 2015). La capa de grava debe estar sostenida por una rejilla que no permita que se suspenda en la agitación y que no interfiera en la mezcla. Las dimensiones del tanque se pueden observar en la figura 28.

a) Vista frontal del tanque de agitación



b) Vista superior del tanque de agitación



**Figura 28.** a) Vista frontal y b) Vista superior del tanque de agitación con sus dimensiones



#### 4.4 ANÁLISIS ECONÓMICO

En primer lugar, se representa las cantidades y costos de los reactivos necesarios para la síntesis de Sodalita a nivel de laboratorio según los ensayos realizados en el presente estudio, cabe recalcar estos valores se encuentran ajustados para la síntesis de 2 g del material el cual es el peso promedio obtenido en cada síntesis. El costo de 2,14 g de metasilicato de sodio, es de 0,06 \$ (Chemical Book, 2020), por otro lado, el costo de 0,86 g de aluminato de sodio es de 0,02 \$ (Chemical Book, 2020), finalmente el costo de 4,22 g de NaOH es de 7,65 \$ (Fischer Scientific, 2020). El valor total para producir 2 gramos de Sodalita es de 0,11 \$ o 55 \$ por kilogramo aproximadamente. A nivel industrial el costo de producción disminuye porque los reactivos se adquieren al por mayor y la eficiencia en la síntesis aumenta.

A continuación, en la tabla 7, se presenta una comparación de costos aproximados de instalación y operación de algunos métodos convencionales de remoción de metales pesados a nivel industrial.

**Tabla 7.**

*Comparación de costos de diferentes métodos de remoción de metales pesados.*

<b>Método de Remoción</b>	<b>Costo de reactivos, adsorbente o filtro</b>	<b>Costo de Instalación</b>	<b>Costo Anual de operación y mantenimiento</b>
Zeolitas (Columnas) *	10 – 25 \$/kg de zeolita	35 000 – 50 000 \$ (Costo Promedio de Columnas de Adsorción)	2 000 – 3 000 \$ (Costo Promedio de Columnas de Adsorción)
Precipitación Química **	5 - 8 \$/kg de reactivo	110 000 \$	51 000 \$
Ósmosis Inversa +	300 – 400 \$ sistema de filtros o membranas (tiempo de vida: 12 meses)	820 000 \$	37 000 \$
Carbón Activado (Columnas) **	16 – 28 \$/kg de carbón	38 200 – 50 000 \$	2 500 \$

\* (Panitchakarn et al., 2014; Kulprathipanja, 2010; EPA, 2018; Bausk, 2015)

\*\* (EPA, 2000; EMIS-Vito, 2010)

+ (City of San Diego, 2013; EPA, 2019)

\*\* (Sorrels, 2018; Ji, 2010; EPA, 2019)

A continuación, se presentan algunas ventajas y desventajas que tienen los métodos mencionados:

- **Zeolitas**

Las zeolitas al tener una superficie con carga negativa tienen afinidad para adsorber cationes metálicos, al igual que el carbón activado pueden ser empacadas en columnas de adsorción para su uso a nivel industrial (Prieto, 2010). La ventaja que tienen las zeolitas es que pueden remover metales pesados con eficiencias por

encima de 90% con facilidad, además, no generan lodos (precipitados) y pueden ser regeneradas con NaCl, KOH o NaNO<sub>3</sub>, para aumentar su vida útil (Margeta et al., 2013), adicionalmente, su costo de producción es relativamente bajo en comparación con otras tecnologías y su costo de operación también es bajo. Las desventajas que tienen las zeolitas son que no son estables en condiciones de pH ácidos (por debajo de 5) en exposición prolongada, finalmente, los poros de las zeolitas se pueden obstruir fácilmente si la corriente de agua tratada contiene alta concentración de sólidos o de otros cationes no metálicos.

- **Precipitación química**

El método de precipitación química consiste en mezclar un compuesto que reaccione con el o los cationes metálicos para precipitar una especie sólida e insoluble, para que pueda ser retirada posteriormente para su tratamiento. (Wang et al., 2005). La ventaja de este método es que permite remover diferentes tipos de contaminantes (como metales pesados) con alta eficiencia y con selectividad, además que los reactivos al por mayor son más económicos que las zeolitas o el carbón activado. La principal desventaja de la precipitación química es que en el proceso se generan lodos por la acción de los reactivos que se añaden (EPA, 2000). Para tratar los lodos se tiene que implementar un sistema de remoción y también un sistema para almacenar o tratar dichos residuos, estas razones hacen que el costo de instalación y de operación de estos sistemas sean mayores a otros como los sistemas de adsorción por columnas.

- **Ósmosis Inversa**

La ósmosis inversa consiste en hacer traspasar a los iones metálicos a través de una membrana semipermeable aplicando presión sobre el fluido contaminado (Algureiri & Abdulmajeed, 2016). El método de ósmosis inversa tiene eficiencias por encima del 95% en general, por lo que es uno de los métodos más eficaces para el tratamiento de metales pesados, también es eficiente en tratar diferentes sales para potabilizar el agua (Yeo, 2010; Alsheghri et al., 2015). La limitación de este método es que solamente es recomendable para aguas con bajas concentraciones de metales pesados, porque si las concentraciones de dichos contaminantes son altas, el costo de operación puede aumentar debido a que se requiere aplicar mayor

presión y cambiar de filtros o membranas con mayor frecuencia (Bakalar et al., 2009). El costo de instalación y de operación también son elevados en comparación con otros métodos de remoción de metales pesados.

- **Carbón Activado**

El carbón activado por sí solo normalmente no es utilizado para la remoción de metales pesados porque no logra una remoción al nivel de otros métodos, para ese objetivo, el carbón es tratado o combinado con amoníaco, iones férrico o sílice (Karnib et al., 2014; Deliyanni et al., 2015). Las columnas de carbón activado por otro lado, son muy eficientes en remover materia orgánica en suspensión (Agrawal et al., 2017). Otra ventaja del carbón activado es que al igual que la zeolita, puede ser regenerado para aumentar su vida útil (Park et al., 2019). Finalmente, el costo de instalación y operación es menor en comparación con la precipitación química o la ósmosis inversa.

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

#### **5.1 CONCLUSIONES**

- De los diferentes precursores de silicio propuestos para la síntesis de las zeolitas, el metasilicato de sodio fue el que presentó mejores resultados debido a que el mismo tiene una mayor solubilidad, facilitando la formación del gel semilla, caso que no sucede con similares como la sílice de cromatografía la cual necesita de procesos adicionales para su utilización como compuesto en la síntesis del material.
- La metodología que presentó mejores resultados para la síntesis de Sodalita, se dio con una proporción molar Si/Al de 1,65; con un tiempo de agitación de 24 h a temperatura ambiente en la preparación del gel semilla y a 140 °C durante 48 horas en la etapa de cristalización, presentando la formación clara de los picos del material y una fase cristalina única.
- La muestra que presentó un mejor resultado en la síntesis de zeolita A fue la realizada a una proporción molar Si/Al de 1; con un tiempo de agitación de 24 horas a temperatura ambiente en la preparación del gel semilla y a 100 °C durante 24 horas en la cristalización, con la disolución previa de sus precursores, presentando una única fase cristalina y la definición de todos los picos de este material.
- Los mejores porcentajes de remoción tanto de plomo como de mercurio con las zeolitas sintetizadas (SOD y A) se dió a pH 7 para un tiempo de 8 h.
- La adsorción de los metales pesados propuestos por medio de la zeolita A y Sodalita a pH ácido muestra una tendencia decreciente a lo largo del tiempo, debido a diversos factores entre los cuales se menciona la baja estabilidad de los materiales en medio ácido, presentando un menor porcentaje de remoción para un tiempo de 8 h.
- El metal pesado que presenta un mayor porcentaje de adsorción tanto en la zeolita A como la Sodalita es el plomo, con una eficiencia de adsorción por encima del 80% en ambos casos, siendo  $PbOH^+$  el compuesto con mayor afinidad con un valor del 99,79% de remoción para un tiempo de agitación de 8h a pH 7.

- Tanto la zeolita A como la Sodalita no presentan una buena estabilidad a pH menor a 5, esto observado con los diferentes ensayos de remoción, porque la eficiencia de absorción del material se reduce después de los 15 min de agitación en el medio con el contaminante.
- De los dos procesos unitarios de adsorción propuestos en el presente estudio se obtuvo que la adsorción por lecho fijo puede trabajar con un mayor caudal que la adsorción por lecho agitado como se observó en los valores propuestos para el diseño de 43,2 m<sup>3</sup>/d y 30 m<sup>3</sup>/d respectivamente, sin embargo, la eficiencia teórica de remoción es mayor en el proceso de lecho agitado generalmente con valores mayores al 90%.
- Las zeolitas sintetizadas pueden ser una alternativa económicamente viable para la remoción de metales pesados, en comparación con otros métodos como la precipitación química, el carbón activado o la ósmosis inversa, acotando que la principal desventaja de las zeolitas es que no son estables a pH ácidos que son característicos de efluentes oxidados en piscinas de maduración.

## 5.2 RECOMENDACIONES

- Para la realización de la síntesis se debe considerar la utilización de precursores con una mayor solubilidad ya que facilitan la formación del gel semilla y propiciando la cristalización del material.
- Es necesario realizar ensayos de remoción con un rango de pH más amplio para observar el comportamiento de estos materiales en diferentes condiciones
- Realizar ensayos en donde se reutilice la solución que se desecha en el proceso de lavado de la zeolita en el proceso de preparación del gel semilla para evaluar su viabilidad.
- Realizar ensayos complementarios con la utilización de otros metales como Cd, Cr, Cu; con el fin de evaluar la efectividad de remoción de estos metales.
- Realizar ensayos de BET y SEM para determinar el área superficial y la estructura tridimensional de los materiales sintetizados.
- Determinar las constantes de Lagmuir y Freundlich con el objetivo de conocer el comportamiento de los contaminantes en cada una de las zeolitas.

- Considerar la realización de ensayos de adsorción con un lecho compuesto de Hg y Pb para determinar el comportamiento y eficiencia de las zeolitas en este medio.
- Realizar ensayos de síntesis a diferentes temperaturas en la formación del gel semilla y en la cristalización, para determinar la variación de la cristalinidad de material a diferentes condiciones
- Determinar la curva de ruptura del material para obtener la capacidad de intercambio iónico tanto de la zeolita A como de la Sodalita
- Utilizar diferentes precursores de silicio y aluminio de menor costo como: tierra de diatomea, cáscaras de arroz, cenizas volantes, metacaolín o alúmina y evaluar su eficiencia.
- Considerar la evaluación de adsorbentes zeolíticos en pruebas a escala piloto.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abad, I., & Velilla, N. (2018). ¿De qué está hecho este material? Una introducción al uso e interpretación de las técnicas básicas de caracterización de los minerales. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 26(3), 265.
- Abid, R., Delahay, G., & Tounsi, H. (2019). Preparation of LTA, HS and FAU/EMT intergrowth zeolites from aluminum scraps and industrial metasilicate. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21(5), 1188-1196. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00873-x>
- Acharya, S. (2013). Lead between the lines. *Nature Chemistry*, 5(10), 894-894. DOI: 10.1038/nchem.1761
- Acheampong, M. A., Meulepas, R. J. W., & Lens, P. N. L. (2010). Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(5), 590–613. DOI:10.1002/jctb.2358
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2019). ToxGuide for Lead. Atlanta, EU: U.S. Department of Health and Human Service. Recuperado de: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxguides/toxguide-13.pdf>
- Agrawal, V., Vairagade, V., Kedar, A. (2017). Activated Carbon as Adsorbent in Advance Treatment of Wastewater. *Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 14(4), 36-40. DOI: 10.9790/1684-1404023640
- Aguaiza Tasinchana, S. X. (2013). *Análisis por difracción de rayos x de fases cristalinas presentes en muestras de desechos sólidos producidos en la extracción de oro, sin y con tratamientos térmicos* (Tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional, Quito Ecuador.
- Aljureiri, A., Abdulmajeed, Y. (2016). Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater by Using RO Membrane. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 17(4), 125-136.



- Al-Haj-Ali, A., & Al-Hunaidi, T. (2004). Breakthrough Curves and Column Design Parameters for Sorption of Lead Ions by Natural Zeolite. *Environmental Technology*, 25(9), 1009–1019. doi:10.1080/09593330.2004.9619394
- Ali, H., Khan, E., Ilaho, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environment Persistence, Toxicity and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019, 1-14. DOI: 10.1155/2019/6730305
- Alsheghri, A., Sharief, S., Rabbani, S., Zhumabekuly, N., Rios, A. (2015). Design and Cost Analysis of a Reverse Osmosis Plant Integrated with Solar Photovoltaic for Masdar Institute. *Energy Procedia*, 1-6.
- Alushllari, M., Civici, N. (2016). Assessment of Lead Concentration in the Surface and Profile Soil. *International Journal of Crop Science and Technology*, 2(1), 25-31.
- Álvarez Torrellas, S. (2014). *Eliminación de contaminantes emergentes presentes en aguas mediante adsorción en lecho fijo* (Tesis de Doctorado). Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- Ansa, E.D.O. (2013). Physico-chemical Characteristics of a Gold Mining Tailings Dam Wastewater. *Journal of Environmental Science and Engineering*. A 2. 469-475.
- Azevedo, R., Rodriguez, E. (2012). Phytotoxicity of Mercury in Plants: A Review. *Journal of Botany*, 1-6. DOI: 10.1155/2012/848614
- Badalians, G., Mehdi, M., Dehghanifard, E., Salehi, S., Reza, A. (2010). Natural Zeolites Application as Sustainable Adsorbent for Heavy Metals Removal from Drinking Water. *Iranian Journal of Toxicology*, 3(3), 302-310.
- Bakalar, T., Búgel, M., Gajdosová L. (2009). Heavy Metal Removal Using Reverse Osmosis. *Acta Montanistica Slovaca*, 14(3), 250-253.
- Bausk, A. (2015). *Methodology for Selecting the Column Configuration with Lowest Media Replacement Cost for Small Adsorption Systems* (Tesis de Maestría) University of Nebraska, Lincoln, United States of America.

- Bayati, B., Babaluo, A. A., & Namini, P. A. (2009). Synthesis and Seeding Time Effect on the Inter-Crystalline Structure of Hydroxy-Sodalite Zeolite Membranes by Single Gas (H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) Permeation. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 28(4), 1-12.
- Belaire Cervantes, A. C., & Jacobs Fantassi, B. (2017). *Tratamiento de aguas contaminadas con plomo (II) mediante una técnica en continuo de bioadsorción en columna de corcho* (Tesis de pregrado). Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España.
- Bello, E. (2018). *Estudio de Tratamientos Ácidos/Básicos en Zeolitas Monodimensionales. Correlación entre Propiedades Texturales y Actividad Catalítica* (Tesis de Maestría). Universitat Politècnica de València, Valencia, España.
- Benavent Oltra, N. (2015). Verificación de los procedimientos de síntesis de las zeolitas ZSM-10, ZSM-57 y SSZ-82 para su incorporación en la base de datos (Tesis de Maestría). Universitat Politècnica de València, Valencia, España.
- Bonilla, A., Mendoza, D., Reynel, E. (2017). Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. *Springer*, 1-14. DOI: 10.1007/978-3-319-58136-1
- Brbooti, M., Abid, B., Al-Shuwaikl, N. (2010). Removal of Heavy Metal Using Chemical Precipitation. *Engineering & Technology Journal*, 29(3), 595-612.
- Burger, M. Pose, D. (2010). Plomo Salud y Ambiente. *Organización Panamericana de la Salud*. Recuperado de: [https://www.paho.org/uru/index.php?option=com\\_docman&view=download&aliases=31-plomo-salud-y-ambiente-experiencia-en-uruguay&category\\_slug=publicaciones-salud-y-ambiente&Itemid=307](https://www.paho.org/uru/index.php?option=com_docman&view=download&aliases=31-plomo-salud-y-ambiente-experiencia-en-uruguay&category_slug=publicaciones-salud-y-ambiente&Itemid=307)
- Bustillos Ana & Suin Mayra. (2014). *Diseño y construcción de un reactor químico para la obtención de zeolitas sintéticas* (Tesis de pregrado). Universidad de Cuenca, Cuenca, Ecuador.

- Carbonel Ramos, D. (2018). Cadmium, Copper and Lead Adsorption on Natural and Modified Bentonite, Kaolin and Zeolite: A Review of Process Parameters, Isotherms and Kinetics. *Ingeniería*, 23(3), 252-273. DOI: 10.14483/23448393.13418
- Carling, G. T., Diaz, X., Ponce, M., Perez, L., Nasimba, L., Pazmino, E & Johnson, W. P. (2013). Particulate and dissolved trace element concentrations in three southern Ecuador rivers impacted by artisanal gold mining. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(2), 1415.
- Carocci, A., Catalano, A., Lauria, G., Sinicropi, M., Genchi, G. (2016). A Review on Mercury Toxicity in Food. *Food Toxicology*, 315-326.
- Carreño-Sayago, U. F. (2015). Tratamientos de aguas industriales con metales pesados a través de zeolitas y sistemas de biorremediación. Revisión del estado de la cuestión. *Ingeniería Investigación y Desarrollo*, 15(1), 70-78.
- Casagrande, S. P., & Blanco, R. C. (2004). Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Revista de la facultad deficiencias de la UNI*, 9.
- Caviedes, D., Muñoz, R., Perdomo, A., Rodríguez, D., Sandoval, I. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73-90. DOI: 10.25054/22161325.710
- Cejka, J., Corma, A., Zones, S. (2010). Zeolites and Catalysis. *WILEY-VCH Verlag*, 1, 1-20.
- Charlotha, I., Prulley, A. (2017). Concentration of heavy metals lead (Pb) and cadmium (Cd) in water, sediment and seagrass *Thalassia hemprichii* in Ambon Island waters. *AACL Bioflux*, 10(6), 1610-1617.
- Chemical Book. (2016). Silicon dioxide. Recuperado de: [https://www.chemicalbook.com/ProductList\\_En.aspx?kwd=silica](https://www.chemicalbook.com/ProductList_En.aspx?kwd=silica)

Chemical Book. (2020). Sodium aluminate. Recuperado de: [https://www.chemicalbook.com/ProductList\\_En.aspx?kwd=sodium%20aluminate&hp=true](https://www.chemicalbook.com/ProductList_En.aspx?kwd=sodium%20aluminate&hp=true)

Chemical Book. (2020). Sodium metasilicate. Recuperado de: [https://www.chemicalbook.com/SupplierPriceList\\_EN.aspx?cbn=CB2199386#price](https://www.chemicalbook.com/SupplierPriceList_EN.aspx?cbn=CB2199386#price)

Ciosek, A. L., & Luk, G. K. (2017). An innovative dual-column system for heavy metallic ion sorption by natural zeolite. *Applied Sciences*, 7(8), 795. DOI: 10.3390/app708079

City of San Diego. (2013). Full-Scale Facility Estimated Costs. Recuperado de: <https://www.sandiego.gov/sites/default/files/legacy/water/purewater/pdf/projectreports/section5costs.pdf>

Contreras A. T. (2011) Manual de Laboratorio Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec. *Division Ingeniería Química y Bioquímica*

Corley, M., Mutiti, S. (2017). The Effects of Lead Species and Growth Time on Accumulation of Lead in Chinese Cabbage. *Global Challenges*, 1(3), 1600020. DOI: <https://doi.org/10.1002/gch2.201600020>

Cortés, A. C. (2009). La importancia de las zeolitas. *Cuadernos del Tomás*, (1), 211-227.

Cortes, M. (2007). Effect of the modification of a natural Mexican zeolite in the sorption of cadmium and 4-chloro phenol. Recuperado de: [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/39/027/39027968.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/027/39027968.pdf)

Curi, A., Granda, W., Lima, H., Sousa, W. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. *Información tecnológica*, 17(6), 111-118. DOI: 10.4067/S0718-07642006000600017

- Deliyanni, E., Kyzas, G., Triantafyllidis, K., Matis, K. (2015). Activated carbons for the removal of heavy metals ions: A systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions. *Open Chemistry* 13(1), 699-708.
- Desta, M. (2013). Batch Sorption Experiments: Langmuir and Freundlich Isotherm Studies for the Adsorption of Textile Metal Ions onto Teff Straw (*Eragrostis tef*) Agricultural Waste. *Journal of Thermodynamics*, 6(1), 1-6. DOI: 10.1155/2013/375830
- Disli, E. (2010). Batch and Column Experiments to Support Heavy Metals (Cu, Zn, and Mn) Transport Modeling in Alluvial Sediments Between the Morgan Lake and the Emyr Lake, Golbasi, Ankara. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 30(3), 125-139. DOI: 10.1111/j.1745-6592.2010.01302.x
- EMIS-Vito. (2010). Chemical Precipitation. Recuperado de: <https://emis.vito.be/en/bat/tools-overview/sheets/chemical-precipitation>
- Environmental Protection Agency (EPA). (2000). Chemical Precipitation. Recuperado de: [https://www3.epa.gov/npdes/pubs/chemical\\_precipitation.pdf](https://www3.epa.gov/npdes/pubs/chemical_precipitation.pdf)
- Environmental Protection Agency (EPA). (2018). Work Breakdown Structure (WBS) Model for Granular Activated Carbon (GAC) Treatment. *U. S. EPA Office of Ground Water and Drinking Water Treatment*
- Environmental Protection Agency (EPA). (2019). Work Breakdown Structure (WBS) Model for Reverse Osmosis/Nanofiltration Dri Treatment. *U. S. EPA Office of Ground Water and Drinking Water*
- Esaifan, M., Warr, L. N., Grathoff, G., Meyer, T., Schafmeister, M. T., Kruth, A., & Testrich, H. (2019). Synthesis of Hydroxy-Sodalite/Cancrinite Zeolites from Calcite-Bearing Kaolin for the Removal of Heavy Metal Ions in Aqueous Media. *Minerals*, 9(8), 484. DOI: 10.3390/min9080484
- Fashola, M., Ngole-Jeme, V., & Babalola, O. (2016). Heavy Metal Pollution from Gold Mines: Environmental Effects and Bacterial Strategies for Resistance.

*International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(11), 1047. DOI: 10.3390/ijerph13111047

Ferrante, M., Conti, O., Rasic-Milutinovic, Z., Jovanovic, D. (2013). Health Effects of Metals and Related Substances in Drinking Water. *IWA Publishing, ProQuest Ebook Central*, 60-61.

Fischer Scientific. (2020). Sodium Hydroxide. Recuperado de: <https://www.fishersci.co.uk/gb/en/products/I9C8K191/sodium-hydroxide.html>

Flores-Ramírez, R., Rico-Escobar, E., Núñez-Monreal, J. E., García-Nieto, E., Carrizales, L., Ilizaliturri-Hernández, C., & Díaz-Barriga, F. (2012). Exposición infantil al plomo en sitios contaminados. *Salud Pública de México*, 54(4), 383-392.

Fontes Melo de Carvalho, A., Roberto da Costa, T., Pereira de Figueredo, G., Antônio Barros Leal Reis Alves, J., César Santiago, R., Antônio de Freitas Melo, M., & Maria de Araújo Melo, D. (2018). Hydrothermal Synthesis of Zeolite a Using Non-Calcined Diatomite. *In Materials Science Forum*, 93.

Franus, W., Wdowin, M., & Franus, M. (2014). Synthesis and characterization of zeolites prepared from industrial fly ash. *Environmental monitoring and assessment*, 186(9), 5721-5729.

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011

Gámez Altamirano, G. E. (2016). *Evaluación de inhibidores para el control de incrustaciones de sílice en el separador ciclónico no. 3 de la planta San Jacinto Tizate, junio-diciembre de 2014* (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Gaona, X. (2004). *El mercurio como contaminante global* (Tesis de Doctorado). Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España.

- García, M. L. R. (2007). Introducción al método Rietveld. *Cdle Energía*. Recuperado de: [https://www.upct.es/~minaees/difraccion\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf)
- García-Rojas, N., Villanueva-Díaz, P., Campos-Medina, E., & Velázquez-Rodríguez, A. (2012). Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales. *Quivera Revista de Estudios Territoriales*, 14(1), 109-129.
- Georgiev, D., Bogdanov, B., Angelova, K., Markovska, I., Hristov, Y. (2009). Synthetic Zeolites—Structure, Clasification, Current Trends in Zeolite Synthesis Review. *Stara Zagora*, 7, 1-5.
- Gilli, R., Karlen, C., Weber, M., Ruegg, J., Barmettler, K., Biester, H., Boivin, P., Kretzschmar, R. (2018). Speciation and Mobility of Mercury in Soils Contaminated by Legacy Emissions from a Chemical Factory in the Rhone Valley in Canton of Valais, Switzerland. *Soil Systems*, 2(3), 44. DOI: 10.3390/soilsystems2030044
- Goel, A., McCloy, J. S., Riley, B. J., Matyas, J. (2017). *Apatite and sodalite based glass-bonded waste forms for immobilization of 129I and mixed halide radioactive wastes* (No. 14-6285). Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States); Rutgers Univ., New Brunswick, NJ (United States); Washington State Univ., Pullman, WA (United States).
- Goldbad, S. (2016). Synthesis and Characterization of Microporous and Mesoporous Zeolites from Fly ash fir Heavy Metal Removal from Wastewater. *Theses and Dissertations*, 1369.
- González-Estecha, M., Bodas-Pinedo, A., Rubio-Herrera, M., Martell-Claros, N., Trasobares-Iglesias, E., Ordóñez-Iriarte, J., Guillén-Pérez, J., Herráiz-Martínez, M., García-Donaire, J., Farré-Rovira, R., Calvo-Manuel, E., Martínez-Álvarez, J., Llorente-Ballesteros, M., Sáinz-Martín, M., Martínez-Astorquiza, T., Martínez-García, M., Bretón Lesmes, I., Cuadrado-Cenzual, M., Prieto-Menchero, S., Gallardo-Pino, C., Moreno-Rojas, R., Bermejo-Barrera, P., Torres-Moreno, M., Arroyo-Fernández, M., Calle-Pascual, A. (2014). Efectos

sobre la salud del metilmercurio en niños y adultos: estudios nacionales e internacionales. *Nutrición Hospitalaria*, 30(5), 989-1007. DOI: <https://dx.doi.org/10.3305/nh.2014.30.5.7728>

Guevara, M., Juárez, J., Díaz, J., Valle, L., Alatraste, K. (2016). *Simulador de isoterms de adsorción de Langmuir, Freundlich, Tempkin del colorante textil básico en diferentes bioadsorbentes*. Universidad Politécnica Metropolitana de Puebla, Puebla, México.

Guo, P., Yan, N., Wang, L., Zou, X. (2017). Database Minign of Zeolite Structures. *Crystal Growth & Design*, 17(12), 6821–6835. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b01410

Gworek, B., Beowska, O., Kijenska, M., Wrzosek, J. (2016). Mercury in Marine and Oceanic Waters – a Review. *Water, Air and Soil Pollution*, 227(10), 371. DOI: 10.1007/s11270-016-3060-3

He, K., Chen, Y., Tang, Z., & Hu, Y. (2016). Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(3), 2778-2788.

Hong, Y., Kim, Y., Lee, K. (2012). Methylmercury Exposure and Health Effects. *Journal of Preventive Medicine & Public Health*, 45(6), 353-363. DOI: 10.3961/jpmph.2012.45.6.353

Hsi, H., Hsu, Y., Chang, T., Chien, L. (2016). Metyilmercury Concentration in Fish and Risk-Benefit Assessmet of Fish Intake among Pregnant versus Infertile Women in Taiwan. *PLoS One*, 11(5). DOI: 10.1371/journal.pone.0155704

Huanca, P., Paredes, B., Rodríguez, M., Gonzales, D., Tejada, T., Chávez, J. (2018). Caracterización y aplicación de una zeolita natural de Ocuvi (Perú) para la remoción de Pb (II) en solución a nivel laboratorio. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 9(3), 1-12.



- Hylander, L., Goodsite, M. (2006). Environmental costs of mercury pollution. *Science of The Total Environment*, 368(1), 352-370. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.11.029
- Indhumathi, P., Sathiyaraj, S., Koelmel, J., Shoba, S., Jayabalakrishnan, C., Munusamy, S. (2017). The Efficient Removal of Heavy Metal Ions from Industry Effluents Using Waste Biomass as Low-Cost Adsorbent Thermodynamic and Kinetic Models. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 232(4), 527-543. DOI: 10.1515/zpch-2016-0900
- Industrias Químicas del Ebro S.A. (I.Q.E). (2005). Hoja de datos de seguridad metasilicato de sodio pentahidratado. Recuperado de: <https://www.ecosmep.com/cabecera/upload/fichas/7386.pdf>
- Instituto de Investigación Científica y Tecnológica. (IPICYT). (2018). Manual de Operación del difractor de rayos X D8 ADVANCE, BRUKER AXS. Recuperado de: <http://www.linan-ipicyt.mx/Manual%20XRD.pdf>
- Instituto nacional de salud Perú. (INS). (2019). Tecnologías para la recuperación de aguas contaminadas con metales pesados plomo, cadmio, mercurio y arsénico. Recuperado de: <https://web.ins.gob.pe/sites/default/files/Archivos/ogitt/cati/3%20BOLET%20C3%208DN%20T%20C3%20NOLOGICAS%20N-3%202019.pdf>
- Iqbal, K., Asmat, A. (2012). Uses and Effects of Mercury in Medicine and Dentistry. *Journal of Ayub Medical College Abbottabad*, 24(3-4), 204-207.
- Ismail, M. Eltayeb, M., Abdel Magdel, S. (2013). Elimination of Heavy Metals from Aqueous Solutions using Zeolite LTA Synthesized from Sudanese Clay. *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(5), 93-98.
- Jordán Hernández, R., Betancourt-Riera, R., Betancourt-Riera, R., Cabrera Galdo, E., & Cabrera Germán, D. (2014). Mejorador de suelo a partir de una zeolita natural: una propuesta sustentable para la agricultura. *Nova scientia*, 6(11), 1-11.

- Ji, M. (2010). *The Production, Applications and Economic Study of Activated Carbon for Large Scale Production Including an Educational Study on Undergraduate Laboratory Modules* (Tesis de maestría) University of Missouri, Columbia, United States of America.
- Jiménez, M. (2004). *Caracterización de Minerales zeolíticos mexicanos* (Tesis de pregrado). Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México.
- Kallithrakas, N., Foteinis, S. (2015). Recent Advances in the Analysis of Mercury in Water-Review. *Current Analytical Chemistry*, 12(1), 22-36. DOI: 10.2174/157341101201151007120324
- Kamal, M. (2004). Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants. *Environment International*, 29(8), 1029–1039. DOI: 10.1016/s0160-4120(03)00091-6
- Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., Olama, Z. (2014). Heavy Metall Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *Energy Procedia*, 50, 113-120.
- Khulbe, K., Matsuura, T. (2018). Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques. *Applied Water Science*, 8(1), 1-30. DOI: 10.1007/s13201-018-0661-6
- Kragulj, T., Puric, M., Bursic, V., Vukovic, G., Dukic, M., Puvaca, N., Petrovic, A. (2018). Lead Contamination of Fish and Water from Coastal Sea of Bar Region (Montenegro). *Journal of Agronomy, Technology and Engineering Managment*, 1(1), 124-129.
- Kulprathipanja, S. (2010). *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. WILEY-VCH Verlag.
- Kumar, N., Tiwari, K. R., Meenu, K., Sharma, A., Jain, A., Singh, S., & Tomar, R. (2019). Utilization of Various Analogy of Synthetic Nanoporous Zeolites and Composite of Zeolites for Decontamination/Detoxification of CWA Simulants—An Updated

Review. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, 8(04), 35. DOI: 10.4236/ijnm.2019.84004

Kumar, R., Singh, M., Kumar, R. (2018). Mercury Contamination in Water & Its Impact on Public Health. *International Journal of Forensic Science*, 1(2), 72-78.

Kumar, V., Singh, J., Kumar, P. (2019). Heavy metals accumulation in crop plants: Sources, response, mechanisms, stress tolerance and their effects. *Contaminants in Agriculture and Environment: Health Risks and Remediation*, 38-57.

Larrea, C. (2015). *Aplicación de un Filtro de Zeolita para Potabilización del Agua Nivel Domiciliario Sitio Palestina Cantón El Guabo Provincia El Oro* (Tesis de pregrado). Universidad Técnica de Machala, Machala, Ecuador.

Liu, C. (2017). *Theory of acidity and reactivity in zeolite catalysis* (Tesis de doctorado). Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Netherlands.

Liu, G., Cai, Y., O'Driscoll, N. (2012). Overview of Mercury in the Environment. *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*, 1-12. DOI: 10.1002/9781118146644.ch1

Liu, L., Luo, X., Ding, L., Luo, S. (2019). Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal from Water. *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, 83-147. DOI: 10.1016/b978-0-12-814837-2.00004-4

Londoño Franco, Fernando Luis, Londoño Muñoz, Tatiana Paula & Muñoz García, Gerardo Fabían. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145-153. DOI: [https://dx.doi.org/10.18684/BSAA\(14\)145-153](https://dx.doi.org/10.18684/BSAA(14)145-153)

Macas, A. F. (2013). Absorción y desorción de vapor de agua mediante la utilización de las zeolitas naturales de la provincia de Guayas (Tesis de pregrado). Escuela Politécnica del Litoral, Guayaquil, Ecuador.

- Mainganye, D., Ojumu, T. V., & Petrik, L. (2013). Synthesis of zeolites Na-P1 from South African coal fly ash: effect of impeller design and agitation. *Materials*, 6(5), 2074-2089.
- Margeta, K., Zabukovec, N., Siljeg, M. & Farkas, A. (2013). In water treat. (Elshorbagy, WInTech). Recuperado de: <http://www.intechopen.com/books/water-treatment/natural-zeolites-in-water-treatment-how-effective-is-their-use>.
- Masindi, V., Muedi, K. (2018). Environmental Contamination by Heavy Metals. *Heavy Metals*, 115-134. DOI: 10.5772/intechopen.76082
- Mateo, E., Paniagua, A., Coronas, J., & Santamaría, J. (2006). *Nuevas estrategias para sintetizar y caracterizar zeolitas: monocristales milimétricos y membranas micrométricas* (Tesis de doctorado). Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.
- Melgarejo, J., Proenza, J., Galí, S., Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), 1-23. DOI: 10.18268/BSGM2010v62n1a1
- Melo de Carvalho, A., da Costa, T., de Figueredo, G., Barros, J., de Freitas, M., de Araújo, D. (2018). Hydrothermal Synthesis of Zeolite a Using Non-Calcinated Diatomite. *Materials Science Forum*, 930, 3-7. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.930.3>
- Merck (2019). Hoja de seguridad aluminato de sodio. Recuperado de: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=11138-49-1&interface=CAS%20No.&N=0&mode=partialmax&lang=en&region=EC&focus=product>
- Mesa Espinal, S., Arboleda Echavarría, J. C., & Echavarría Isaza, A. P. (2015). Influencia de algunas variables de síntesis en la obtención de la zeolita ferrierita. *Revista Colombiana de Materiales*, 7, 69-81.

- Mgbemere, H., Ekpe I., Lawal, G. (2017). Zeolite Synthesis, Characterization and Application Areas: A Review. *International Research Journal of Environmental Sciences*. 6(10), 45-59.
- Mohamed, E. A., Selim, A. Q., Seliem, M. K., & Abukhadra, M. R. (2015). Modeling and optimizations of phosphate removal from aqueous solutions using synthetic zeolite Na-A. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 3(09), 15.
- Molina, J. M., Barquero, L. C., Marchena, M. A., & Pérez, R. S. (2012). Desarrollo de membranas de quitosano y diseño de un equipo para la eliminación de metales pesados del agua. *Tecnología en Marcha*, 25(3), 3.
- Montalvo, Silvio. (2013). Aplicación de las zeolitas naturales al tratamiento biológico de residuos. *Congreso Latinoamericano de Prevención de Riesgos y Medio Ambiente*.
- Morales Aguilar, M. B. (2019). *Determinación de la concentración de metales pesados (mercurio, plomo y cadmio) en filete de pescado importado a Guatemala de la especie Pangasius hypophthalmus (Panga) proveniente de Vietnam en el año 2018* (Tesis de doctorado). Universidad de San Carlos de Guatemala, Ciudad de Guatemala, Guatemala.
- Morante, F., Ramos, V., Montalván, J., & Guerrero, J. (2005). Obtención de zeolita sintética clinoptilolita en condiciones de laboratorio. *Revista Tecnológica-ESPOL*, 18(1).
- Moreno Balseca, A. (2017). Tratamiento de Drenaje Ácido de Mina con el uso de zeolita natural a escala experimental. *FIGEMPA: Investigación Y Desarrollo*, 1(2), 29-40. DOI: <https://doi.org/10.29166/revfig.v1i2.67>
- Muñoz, M. P. M. (2013). *ENSAYO: Zeolitas como catalizadores en la industria química* (Tesis de doctorado) Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Mustelier, J. L. C. (2014). Tectosilicatos con características especiales: Las Zeolitas Naturales. *Fundación Gómez Pardo*.

- Nageeb, M. (2013). Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater. *Organic Pollutants – Monitoring, Risk and Treatment*. DOI: 10.5772/54048
- Nas, F., Ali, M. (2018). The effect of lead on plants in terms of growing and biochemical parameters: a review. *MOJ Ecology & Environmental Sciences*, 3(4), 265-268.
- National Center for Biotechnology Information. (2019). Sodium Silicate. U.S. National Library of Medicine. Recuperado de: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-silicate>
- Nordberg, G., & Nordberg, G. (2017). Metales: Propiedades químicas y toxicidad productos químicos. *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*, 63,1 - 63,75.
- Ocanto, Freddy & Salas, Noheli & Urbina, Caribay & Gonzalez, Gema. (2009). Síntesis y Caracterización de la Fase Intermedia Cancrinita-Sodalita y la Cancrinita Desordenada Carbonatada. *Acta Microscópica*, 18(3), 344-350.
- Ocanto, F., Linares, C. F., de Navarro, C. U., Figueredo, E., & García, R. (2012). Síntesis de zeolitas tipo cancrinitas nitradas, a partir de materia prima no convencional, utilizando un diseño estadístico factorial  $2^3$ . *Revista INGENIERÍA UC*, 19(3), 15-22.
- Ocanto-Uzcategui, F. W., Figueredo-Ruiz, E. M., Linares, C. F., & Grandas, Y. C. (2019). Síntesis de Zeolitas tipo Cancrinita de Sulfato mediante la reacción Redox Permanganato-Tiosulfato. *Revista de La Facultad de Ciencias*, 8(2), 103–114. DOI: 10.15446/rev.fac.cienc.v8n2.78901
- Ortega, G. C. C., Arrieta, B. M. C., Guerrero, J. F. S., & Taboada, J. E. V. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Prospectiva*, 11(1), 66-75
- Osores, F., Grández, A., Fernández, J. (2010). Mercurio y salud en Madre de Dios, Perú. *Acta Médica Peruana*, 27(4), 310-314.

- Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E.N.M., Gitonga, E., (2007). The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. *International Journal of Food Agriculture and Environment*, 5(3).
- Palaniappan, M., Gleick, P., Allen, L., Cohen, M., Christian-Smith, J., Smith, C. (2010) Clearing the Waters a Focus on Water Quality Solutions. Recuperado de: [https://pacinst.org/wp-content/uploads/sites/21/2013/02/clearing\\_the\\_waters3.pdf](https://pacinst.org/wp-content/uploads/sites/21/2013/02/clearing_the_waters3.pdf)
- Panitchakarn, P., Laosiripojana, N., Viriya-umpikul, N., Pavasant, P. (2014). Synthesis of High-purity Na-A and Na-X Zeolite from coal fly ash. *Journal of the Ash & Waste Management Association*, 64(5), 586-596. DOI: <https://doi.org/10.1080/10962247.2013.859184>
- Park, J., Lee, G., Hong, B., Hwang, S. (2019). Regeneration of Activated Carbons Spent by Waste Water Treatment Using KOH Chemical Activation. *Applied Sciences*, 9, 5132. DOI: <https://doi.org/10.3390/app9235132>
- Pazmino, E. F., Ma, H., & Johnson, W. P. (2011). Applicability of colloid filtration theory in size-distributed, reduced porosity, granular media in the absence of energy barriers. *Environmental Science and Technology*, 45(24), 10401–10407. <https://doi.org/10.1021/es202203m>
- Piani, A., Acquavita, A., Catalano, L., Contin, M., Mattassi, G., Nobili, M. (2013). Effects of Long-Term Hg Contamination on Soil Mercury Speciation and Soil Biological Activities. *E3S Web of Conferences*, 1, 1-4.
- Poma, P. (2008). Intoxicación por plomo en humanos. *Anales de la Facultad de Medicina*, 69(2).
- Poulin, J., Gibb, H., & Prüss-Üstüm, A. (2013). Mercurio: evaluación de la carga de morbilidad ambiental a nivel nacional y local. *Serie Carga de Morbilidad Ambiental*, 16, 1-67.

- Prieto, A. B. P. (2010). *Control de la arquitectura microporosa y de las propiedades de materiales zeolíticos mediante su síntesis en presencia de mezclas de compuestos orgánicos como agentes directores de estructura* (Tesis de doctorado). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- Quispe, A. R., Cabrera, S., Blanco, M., Villca, L., Quispe, E., & García, G. (2019). Caracterización mineralógica y cristal química de zeolitas naturales bolivianas. *Revista Boliviana de Química*, 36(3), 126-138.
- Rajeswari, T., Sailaja, N. (2014). Impact of Heavy Metals in Environmental Pollution. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 3, 175-181.
- Ramírez, A. V. (2008). Exposición a plomo en trabajadores de fábricas informales de baterías. *Anales de la Facultad de Medicina*, 69(2), 104-107.
- Ramírez, Augusto V. (2008). Intoxicación ocupacional por mercurio. *Anales de la Facultad de Medicina*, 69(1), 46-51.
- Ramírez Sánchez, A. (2017). *Evaluación del potencial fitorremediativo para el control de la exposición al plomo y otros metales y restauración ambiental en Haina, República Dominicana* (Tesis de doctorado). Universidad de Murcia, Murcia, España.
- Ramos, Roberto. (2017). Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en Fase Líquida. *Sólidos Porosos*, 155-211.
- Regalado, E. S., Ramírez, T. L., Castillo, J. M. B., & Rodríguez, M. A. (2004). Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. *Ingenierías*, 7(23), 47.
- Reyes Toriz, E. D., Cerino Córdova, F. D. J., & Suárez Herrera, M. A. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*, 9(31), 59-64.
- Reza, M., Heidapour, M., Najarnejhad, V., Mostafavi, M., Toosizadeh, Y. (2011). Lead poisoning in cattle associated with batteries recycling: High lead levels in milk of



nonsymptomatic exposed cattle. *Iranian Journal of Veterinary Science and Technology*, 4(1), 47-52.

Ríos, J. V., & Ortega, G. C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (66), 141-158

Rhodes, C. (2010). Properties and Applications of Zeolites. *Science Progress*, 93(3), 223-284 DOI: 10.3184/003685010X12800828155007

Rodríguez, M., Guerrero, M., Vásquez, A. (2018). La Zeolita en la Descontaminación de Aguas Residuales. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, 2, 109-117.

Rodríguez Valdivia, M. (2017). *Evaluación de la capacidad de adsorción de  $Nh_4^+$  y metales pesados  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  empleando zeolitas naturales y sintéticas* (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, Perú.

Rojas, A. (2012). *Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios* (Tesis de doctorado). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

Rubio, Diego & Calderón, Ramiro & Gualtero, Alexandra & Acosta, Daniel & Rojas, Ivan. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13, 73. DOI: 10.25054/22161325.710.

Sanborn, M., Abelsohn, A., Campbell, M., Weir, E. (2002). Identifying and managing adverse environmental health effects: 3. Lead exposure. *Canadian Medical Association or its licensors*, 166(10), 1287-1292.

Sánchez-Henrández, R., López-Delgado, A., Padilla, I., Galindo, R., López-Andrés, S. (2016). One - step synthesis of Na P1, SOD and ANA from a hazardous

aluminum solid waste. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 267-277.

DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.01.037

Schmidt, C. (2010). Lead in Air: Adjusting to a New Standard. *Environmental Health Perspectives*, 118(2), 76-79. DOI: 10.1289/ehp.118-a76

Segovia Carrera, J. E. (2019). *Absorción de aceites presentes en aguas residuales de lubricadora, utilizando bagazo de caña de azúcar pretratado con cera de abeja* (Tesis de pregrado). Universidad de las Américas, Quito, Ecuador.

Sengar, R., Gautam, M., Sengarm K., Chaudhary, R., Garg, S. (2010). Physiological and metabolic effect of mercury accumulation in higher plants system. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 92(7), 1265-1281. DOI: 10.1080/02772240903450678

Shah, M. (2016). *Process Engineering: Agitation & Mixing*. Dharmsinh Desai University, Gujarat India.

Si, L., Ariya, P. (2018). Recent Advances in Atmospheric Chemistry of Mercury. *Atmosphere*, 9(2), 76. DOI: 10.3390/atmos9020076

Sierra, M. J., Millán, R., López, F. A., Alguacil, F. J., & Cañadas, I. (2015). Sustainable remediation of mercury contaminated soils by thermal desorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(5), 4898–4907. DOI: 10.1007/s11356-015-5688-8

Singh, R., Kumar, N., Tiwari, J., Pathak, J. (2018). Review on Sources and Effect of Heavy Metal in Soil: Its Bioremediation. *Impact Journals*, 1-22.

Soares, E., Soares, H. (2013). Cleanup of industrial effluents containing heavy metals: A new opportunity of valorising the biomass produced by brewing industry. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(15), 6667-6668. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-013-5063-y>

- Sorrels, J. (2018). Carbon Adsorbers. *Environmental Protection Agency*. Recuperado de: [https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-10/documents/final\\_carbonadsorbers\\_chapter\\_7thedition.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-10/documents/final_carbonadsorbers_chapter_7thedition.pdf)
- Steinnes, E. (2013). Mercury. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, 411-428. DOI: 10.1007/978-94-007-4470-7\_15
- Tchounwou, P., Yedjou, C., Patlolla, A., Sutton, D. (2014). Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*, 101, 133-164. DOI: 10.1007/978-3-7643-8340-4\_6
- Tiwari, S., Tripathi, I., Tiwari, H. (2013). Effects of Lead on Environment. *International Journal of Emerging Research in Management & Technology*, 2(6), 1-5.
- TULSMA, L. V. Anexo 1. (2015). Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua.
- Tong, S., von Schirnding, Y., Prapamontol, T. (2000). Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. *Bulletin of the World Health Organization*, 78(9), 1068-1077.
- Torres, O., Garza, L., Abrego, V., Bernal, M., Piñeyro, A. (2001). Contaminación Ambiental y Salud. Parte I. Plomo: Exposición en Niños y la Importancia de su Detección. *Ciencia UANL*, 6(1), 76-82.
- Toro, F. D. J. C., Benítez, L. M. L., & Herrera, M. I. Á. (2006). La zeolita en la mitigación ambiental. *Revista Lasallista de investigación*, 3(1), 30-34.
- Ubillus, L. (2003). *Estudio sobre la presencia del plomo en el medio ambiente de Talara en el año 2003* (Tesis de pregrado). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.
- UN Environment (2018). Reducing Mercury Emission from Coal Combustion in the Energy Sector in Thailand. Recuperado de: [http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/22718/Final\\_31\\_01\\_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/22718/Final_31_01_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

United Nations Environment Programme (UNEP) (2010). Principales descubrimientos científicos en relación con el plomo. Recuperado de: [https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/22871/Key\\_Scientific\\_Findings\\_Lead\\_SP.pdf?s](https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/22871/Key_Scientific_Findings_Lead_SP.pdf?s)

United Nations Environment Programme (UNEP) (2016). Overview of the Global Alliance to Eliminate Lead Paint (Lead Paint Alliance). Recuperado de: <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/31057/GAELP.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

United Nations Environment Programme (UNEP) (2018). Global Mercury Assessment. Recuperado de: <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27579/GMA2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Uzcátegui, R., Seijas, N., Sazo, V., Ríos, M., Buhman, S., López, C. (2012). Síntesis y caracterización de zeolitas mesoporosas. *Catálisis*, 1, 11-21.

Valencia, J (2013). *Síntesis y caracterización de cristales de oxiclورو de bismuto por método hidrotermal y solvotermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes* (Tesis de maestría). Universidad Iberoamericana, México D.F., México.

Valdivia, M. (2016). *Evaluación de la capacidad de adsorción de  $Nh_4^+$  y metales pesados  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  empleando zeolitas naturales y sintéticas* (Tesis de doctorado). Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, Perú.

Vásconez Carrasco, M., Torres León, L. (2018). Minería en el Ecuador: sostenibilidad y licitud / Mining in Ecuador: Sustainability and Lawfulness. *Estudios del Desarrollo Social: Cuba y América Latina*, 6(2), 48-59.

Vera-Cabezas, L. M., Bermejo-Campos, D., Uguña-Rosas, M. F., García-Alvear, N., Flores-Zamora, M., & Brazales, D. (2018). Modelado en columna de lecho fijo para la bioadsorción de  $cd^{2+}$  y  $pb^{2+}$  con cáscara de cacao. *Revista*

*internacional de contaminación ambiental*, 34(4), 611-620. DOI: 10.20937/rica.2018.34.04.05

Villavicencio, Carlos & Molina, Aurora & Lenys, Fernández. (2009). Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*. 24. 95-107.

Wang, I., Vaccari, D., Li, Y., Shammash, N. (2005). Chemical Precipitation. *Physicochemical Treatment Processes*, 141-197. DOI: <https://doi.org/10.1385/1-59259-820-x:141>

Wani, A., Ara, A., Usmani, J. (2015). Lead Toxicity: a review. *Interdisciplinary Toxicology*, 8(2), 55-64. DOI: 10.1515/intox-2015-0009

World Health Organization. (WHO) (2001). Lead. *Air Quality Guidelines*.

World Health Organization. (WHO) (2005). Mercury in Drinking Water. Recuperado de: [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/mercuryfinal.pdf](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/mercuryfinal.pdf)

World Health Organization (WHO). (2007). Exposure to Mercury: A Major Public Health Concern. Recuperado de: <http://www.who.int/phe/news/Mercury-flyer.pdf>.

World Health Organization. (WHO) (2010). Childhood Lead Poisoning. Recuperado de: <https://www.who.int/ceh/publications/leadguidance.pdf>

World Health Organization. (WHO) (2019). International Lead Poisoning Prevention Week of action. Recuperado de: [https://www.who.int/ipcs/lead\\_campaign/QandA\\_lead\\_week\\_2019.pdf?ua=1](https://www.who.int/ipcs/lead_campaign/QandA_lead_week_2019.pdf?ua=1)

World Health Organization. (WHO) (2019). Intoxicación por Plomo y Salud. Recuperado de: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>

Xu, J. (2018). *Remediation of mercury contaminated soil and biological mercury methylation in the landscape* (Tesis de Doctorado). Uppsala University, Uppsala, Suecia.

Yeo, K. (2010). Cost Analysis of Bioreactors to Reverse Osmosis Filters. Recuperado de:

[https://nature.berkeley.edu/classes/es196/projects/2010final/YeoK\\_2010.pdf](https://nature.berkeley.edu/classes/es196/projects/2010final/YeoK_2010.pdf)

Young, H., Yu, K., Kyung, L. (2012). Methylmercury Exposure and Health Effects. *Journal of Preventive Medicine and Public Health*, 45(6), 353-363. DOI: 10.3961/jpmph.2012.45.6.353

Zarate, P., Danna, M., & Huaman Gutiérrez, M. Y. (2018). *Uso de residuos de ladrillo para la formación de zeolita sintética NAP y evaluación de su capacidad de adsorción de Pb<sup>2+</sup> Contenido en Solución* (Tesis de pregrado). Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, Perú.

Zhang, R., Wilson, V., Hou, A., Meng, G. (2015). Source of lead pollution, its influence on public health and the countermeasures. *International Journal of Health & Animal Science Food Safety*, 2(1), 18-31. DOI: 10.13130/2283-3927/4785