



**CENTRO DE CIENCIAS DEL DISEÑO Y DE LA CONSTRUCCIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA CIVIL**

TESIS

***“DISEÑO DE UN SISTEMA DE ADSORCIÓN A BASE DE ARCILLA
PARA LA REMOCIÓN DE PLOMO”***

PRESENTA

Fanny María Guadalupe García Sánchez

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN INGENIERÍA CIVIL
CON ESPECIALIDAD AMBIENTAL**

TUTOR

M. en IA. José Luis López López

CO-TUTOR

M. en IA. Ma. Guadalupe Lira Peralta

COMITÉ TUTORIAL

**Dra. Didilia Ileana Mendoza Castillo
M. en I. Juan Antonio de la Rosa López**

Aguascalientes, Ags. abril de 2021.

Dr. EN C.T.C. HÉCTOR HOMERO POSADA ÁVILA
DECANO DEL CENTRO DE CIENCIAS DEL DISEÑO Y DE LA CONSTRUCCIÓN

PRESENTE

Por medio del presente como **Miembros del Comité Tutorial** designado del estudiante **FANNY MARÍA GUADALUPE GARCÍA SÁNCHEZ** con ID 177328 quien realizó la tesis titulado: **DISEÑO DE UN SISTEMA DE ADSORCIÓN A BASE DE ARCILLA PARA LA REMCIÓN DE PLOMO**, un trabajo propio, innovador, relevante e inédito y con fundamento en el Artículo 175, Apartado II del Reglamento General de Docencia damos nuestro consentimiento de que la versión final del documento ha sido revisada y las correcciones se han incorporado apropiadamente, por lo que nos permitimos emitir el **VOTO APROBATORIO**, para que ella pueda proceder a imprimir lo así como continuar con el procedimiento administrativo para la obtención del grado.

Ponemos lo anterior a su digna consideración y sin otro particular por el momento, le enviamos un cordial saludo.

ATENTAMENTE

~~Se L'men P'žfe e~~

Aguascalientes, Ags., a 2 de junio de 2021.

M. en IA. José Luis López López
Tutor de tesis

M. en IA. Ma. Guadalupe Lira Peralta
Co-Tutor de tesis

M. en I. Juan Antonio de la Rosa López
Asesor de tesis

Dra. Didilia Hedna Mendoza Castillo
Asesor de tesis

c.c.p.- Interesado
c.c.p.- Secretaria Técnica del Programa de Posgrado



DICTAMEN DE LIBERACION ACADÉMICA PARA INICIAR LOS TRÁMITES DEL EXAMEN DE GRADO



Fecha de dictaminación dd/mm/aaaa: 08/06/2021

NOMBRE: Fanny María Guadalupe García Sánchez ID 177328

PROGRAMA: Maestría en Ingeniería Civil LGAC (del posgrado): ÓN DE CIENCIAS DE LA TIERRA EN PROYECTOS DE INFRESTI

TIPO DE TRABAJO: () Tesis () Trabajo Práctico

TÍTULO: Diseño de un sistema de adsorción a base de arcilla para la remoción de plomo

IMPACTO SOCIAL (señalar el impacto logrado): La adaptación de una metodología que simplifica el escalamiento en el diseño de un sistema de adsorción

INDICAR SI NO N.A. (NO APLICA) SEGÚN CORRESPONDA:

INDICAR	SI	NO	N.A. (NO APLICA)	SEGÚN CORRESPONDA:
<i>Elementos para la revisión académica del trabajo de tesis o trabajo práctico:</i>				
SI				El trabajo es congruente con las LGAC del programa de posgrado
SI				La problemática fue abordada desde un enfoque multidisciplinario
SI				Existe coherencia, continuidad y orden lógico del tema central con cada apartado
SI				Los resultados del trabajo dan respuesta a las preguntas de investigación o a la problemática que aborda
SI				Los resultados presentados en el trabajo son de gran relevancia científica, tecnológica o profesional según el área
SI				El trabajo demuestra más de una aportación original al conocimiento de su área
SI				Las aportaciones responden a los problemas prioritarios del país
N.A.				Generó transferencia del conocimiento o tecnológica
SI				Cumple con la ética para la investigación (reporte de la herramienta antiplagio)
<i>El egresado cumple con lo siguiente:</i>				
SI				Cumple con lo señalado por el Reglamento General de Docencia
SI				Cumple con los requisitos señalados en el plan de estudios (créditos curriculares, optativos, actividades complementarias, estancia, predoctoral, etc)
SI				Cuenta con los votos aprobatorios del comité tutorial, en caso de los posgrados profesionales si tiene solo tutor podrá liberar solo el tutor
N.A.				Cuenta con la carta de satisfacción del Usuario
SI				Coincide con el título y objetivo registrado
SI				Tiene congruencia con cuerpos académicos
SI				Tiene el CVU del Conacyt actualizado
NO				Tiene el artículo aceptado o publicado y cumple con los requisitos institucionales (en caso que proceda)
<i>En caso de Tesis por artículos científicos publicados</i>				
N.A.				Aceptación o Publicación de los artículos según el nivel del programa
N.A.				El estudiante es el primer autor
N.A.				El autor de correspondencia es el Tutor del Núcleo Académico Básico
N.A.				En los artículos se ven reflejados los objetivos de la tesis, ya que son producto de este trabajo de investigación.
N.A.				Los artículos integran los capítulos de la tesis y se presentan en el idioma en que fueron publicados
N.A.				La aceptación o publicación de los artículos en revistas indexadas de alto impacto

Con base a estos criterios, se autoriza se continúen con los trámites de titulación y programación del examen de grado:

SI
No

FIRMAS

Elaboró:

* NOMBRE Y FIRMA DEL CONSEJERO SEGÚN LA LGAC DE ADSCRIPCIÓN:

DR. MARIO EDUARDO ZERMENO DE LEÓN

NOMBRE Y FIRMA DEL SECRETARIO TÉCNICO:

DR. MARTÍN HERNÁNDEZ MARÍN

* En caso de conflicto de intereses, firmarás un revisor miembro del NAB de la LGAC correspondiente distinto al tutor o miembro del comité tutorial asignado por el Decano

Revisó:

NOMBRE Y FIRMA DEL SECRETARIO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO:

DR. ALEJANDRO ACOSTA COLLAZO

Autorizó:

NOMBRE Y FIRMA DEL DECANO:

Dr. en C. T. C. HÉCTOR HERNÁNDEZ ROSADA ÁVILA

Nota: procede el trámite para el Depto. de Apoyo al Posgrado

En cumplimiento con el Art. 105C del Reglamento General de Docencia que a la letra señala entre las funciones del Consejo Académico: ... Conocer la eficiencia terminal del programa de posgrado y el Art. 105F las funciones del Secretario Técnico, llevar el seguimiento de los alumnos.

Agradecimientos

A los profesores investigadores del Laboratorio de Ingeniería y Tecnología del Agua del Instituto Tecnológico de Aguascalientes por la facilidad de emplear su infraestructura para las pruebas experimentales y especialmente por la formación académica recibida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado una beca para la realización de mis estudios de maestría.



Índice

1. Introducción	6
1.1 Antecedentes	7
1.2 Objetivos	9
1.3 Justificación.....	10
Capítulo 1. Marco teórico	12
2.1 Consideraciones para el tratamiento de aguas residuales.....	13
2.2 Marco regulatorio nacional de la contaminación del agua por metales pesados.....	14
2.3 Contaminación del agua por metales pesados y sus métodos de remoción.	15
2.4 Estado del arte del uso de arcilla natural en la remoción de Pb^{2+}	18
2.5 Consideraciones para el escalamiento de un adsorbedor de lecho fijo	21
2.6 Modelación matemática de columnas de adsorción	22
Capítulo 2. Metodología	25
3.1 Pretratamiento de la arcilla.....	26
3.2 Estudio preliminar para la remoción de metales pesados.....	26
3.3 Estudios cinéticos y de equilibrio para la adsorción de Pb^{2+} utilizando la arcilla natural	27
3.4 Cálculo de los parámetros cinéticos y de equilibrio para la remoción de plomo empleando la arcilla natural	27
3.5 Parámetros termodinámicos	29
3.6 Análisis estructural de la arcilla natural por medio de DRX y FTIR	30
3.7 Modelación matemática de columnas de adsorción.....	30
3.8 Dimensionamiento de la columna de adsorción.....	32
4. Discusión de resultados.....	35
4.1 Estudio preliminar para la remoción de metales pesados.....	36
4.2 Cálculo de los parámetros cinéticos y de equilibrio para la adsorción de Pb^{2+} utilizando la arcilla natural.....	36
4.3 Parámetros termodinámicos	39
4.4 Análisis estructural de la arcilla natural por medio de DRX y FTIR	40
4.5 Modelación matemática de columnas de adsorción.....	43
4.6 Dimensionamiento de la columna de adsorción.....	46
5. Conclusiones	48
6. Recomendaciones.....	50
7. Bibliografía	52

Índice de Tablas

	Página
Tabla 1. Tecnologías tradicionales para la remoción de metales pesados en agua	17
Tabla 2. Adsorbentes empleados en el proceso de remoción de Pb^{2+} en solución acuosa. Modificado de (Uddin, 2017)	19
Tabla 3. Parámetros críticos de diseño (Poulopoulos & Inglezakis, 2006)	23
Tabla 4. Ajuste de datos cinéticos con el modelo de pseudo-primer orden para la remoción de Pb^{2+}	36
Tabla 5. Ajuste de datos cinéticos con el modelo de pseudo-segundo orden para la remoción de Pb^{2+}	37
Tabla 6. Ajuste de datos de equilibrio con el modelo de Langmuir para la remoción de Pb^{2+}	38
Tabla 7. Ajuste de datos de equilibrio con el modelo de Freundlich para la remoción de Pb^{2+}	38
Tabla 8. Ajuste de datos de equilibrio con el modelo de Sips para la remoción de Pb^{2+}	39
Tabla 9. Valores termodinámicos	40
Tabla 10. Variables empleadas para la simulación de la columna piloto	44
Tabla 11. Parámetros para determinar la velocidad de onda (vwf)	46

Índice de Figuras

	Página
Figura 1. Esquema de un tren de tratamiento básico de aguas residuales (Elaboración propia)	13
Figura 2 Curva de avance de columna típica. (C_0 = concentración inicial del afluente, C_x = concentración del efluente al agotamiento, C_b = concentración del efluente en el punto de ruptura, C_e = concentración del efluente en equilibrio) (Ali & Gupta, 2007)	22
Figura 3. Capacidades de adsorción para diferentes iones metálicos	36
Figura 4. Cinética de adsorción de Pb^{2+} a 30°C, (o) 100 mg/L y (□) 200 mg/L. La línea de tendencia representa el modelo de pseudo primer orden	37
Figura 5. Cinética de adsorción de Pb^{2+} a 40°C, (o) 100 mg/L y (□) 200 mg/L. La línea de tendencia representa el modelo de pseudo primer orden	38
Figura 6. Isotermas de sorción del Pb^{2+} , (Δ) 30 °C y (◇) 40 °C La línea de tendencia representa el modelo de Sips	39
Figura 7. Difractograma de rayos X de la muestra de arcilla natural. Las muestras son: (—) arcilla natural, (—) arcilla después del proceso de adsorción a 30 °C y (—) arcilla después del proceso de adsorción a 40 °C	41
Figura 8. Espectro de FTIR de las muestra de arcilla antes y después del proceso de adsorción. Las muestras son: (—) arcilla natural, (—) arcilla después del proceso de adsorción a 30 °C y (—) arcilla después del proceso de adsorción a 40 °C	42
Figura 9. Curva de ruptura para la adsorción de Pb^{2+} . Condiciones de alimentación: Flujos a 100 mL/min a una altura de 2 m para analizar el comportamientos de las concentraciones. (o) 6 mg/L, (◇) 3 mg/L y (x) 1.8 mg/L	44
Figura 10. Curva de ruptura para la adsorción de Pb^{2+} . Condiciones de alimentación: Flujos a 100 mL/min a una altura de 2 m para analizar el comportamientos de la altura. (o) 6 mg/L, (◇) 3 mg/L y (x) 1.8 mg/L	45
Figura 11. Representación esquemática de la L_{wf} y L_{sat} en una columna de adsorción (Chowdhury et al., 2015)	46

Resumen

El presente trabajo tiene la finalidad de diseñar un sistema de adsorción para la remoción de Pb^{2+} empleando una arcilla natural como material adsorbente. Esta arcilla resultó efectiva para la remoción de otros iones metálicos, tales como Cd^{2+} , As^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} en condiciones en lote. Se obtuvo la mayor capacidad de adsorción para el Pb^{2+} , seguido de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y As^{3+} .

La capacidad máxima de adsorción de Pb^{2+} fue de 10 mg/g a 30 °C, alcanzándose en 10 h aproximadamente, y al incrementar la temperatura a 40°C la capacidad aumento a 12 mg/g en 6 h. Los modelos que mejor representaron el proceso de adsorción fueron el de Sips y Pseudo Primer Orden. Además, el proceso de adsorción fue de naturaleza endotérmica y física en función de los parámetros termodinámicos.

Según las técnicas de caracterización el material adsorbente fue clasificado como bentonita con mayor contenido de montmorillonita y otros minerales como feldespatos y cuarzos, además presentó en su superficie grupos como Si-O presentes en la estructura de las montmorillonitas, así como Al-Mg-OH presentes en el cuarzo.

El diseño del sistema de adsorción se basó en modelaciones matemáticas para la obtención de curvas de ruptura, en lugar de las pruebas experimentales como lo indica la literatura. Estas modelaciones partieron de los datos experimentales obtenidos en lote. Finalmente, los resultados de estas curvas fueron aplicadas a la metodología de Hendricks modificada en este trabajo.

En síntesis, esta metodología permitió simplificar el proceso de escalamiento de una columna de adsorción en términos prácticos para aquellas personas afines al área de la ingeniería civil, considerando la complejidad del proceso en términos de transferencia de masa.

Palabras clave: metales pesados, columna de adsorción, escalamiento

Abstract

Present work had the purpose of designing an adsorption system for the removal of Pb^{2+} using a natural clay as adsorbent material. This clay turned out to be effective for the removal of other metallic ions, such as Cd^{2+} , As^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} in batch conditions. The highest adsorption capacity was obtained for Pb^{2+} , followed by Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and As^{3+} .

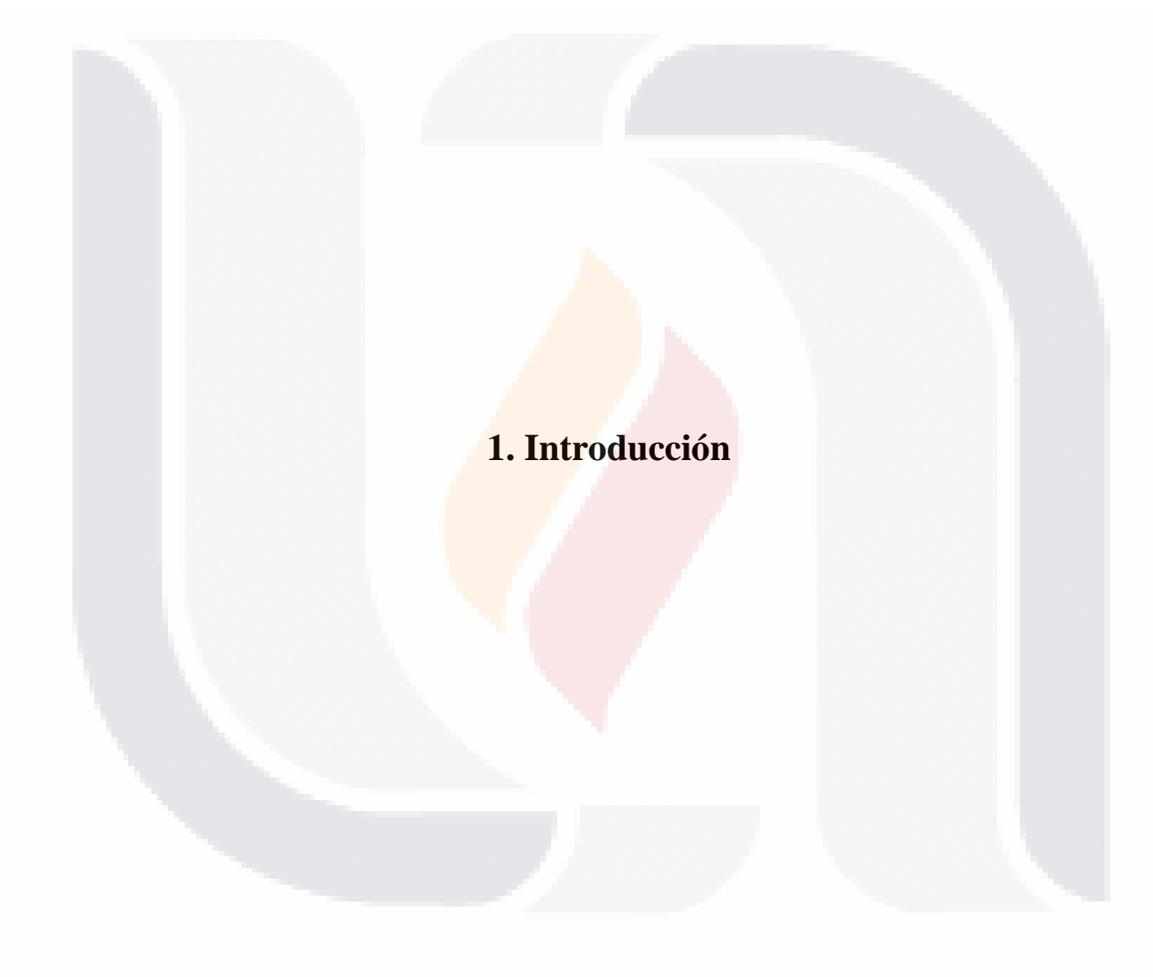
The maximum adsorption capacity of Pb^{2+} was 10 mg/g at 30 °C, being reached in approximately 10 h, and when the temperature was increased to 40 °C the capacity increased to 12 mg/g in 6 h. The models that best represented the adsorption process were Sips and Pseudo First Order. Furthermore, the adsorption process was endothermic and physical as a function of thermodynamic parameters.

According to the characterization techniques, the adsorbent material was classified as bentonite with a higher content of montmorillonite and other minerals such as feldspars and quartz, in addition it had groups such as Si-O present in the structure of montmorillonites, as well as Al-Mg-OH present in quartz.

The design of the adsorption system was based on mathematical modeling to obtain breakdown curves, instead of experimental tests as indicated in the literature. These models were based on the experimental data obtained in batch. Finally, the results of these curves were applied to the modified Hendricks methodology in this work.

In summary, the methodology presented simplifies the process of scaling an adsorption column in practical terms for those people related to the area of civil engineering, considering the complexity of the process in terms of mass transfer.

Keywords: heavy metals, adsorption column, scaling



1. Introducción

1.1 Antecedentes

En los últimos años, a nivel global, la creciente actividad antropogénica ha ocasionado un aumento en la concentración de metales pesados en suelo, aire y agua (Adriano, 2001; Vareda et al., 2019). Dichos contaminantes pueden ser retenidos o movilizados (Adriano, 2001), y su presencia en los cuerpos de agua ha superado la capacidad de su autodepuración ocasionando un aumento en la concentración de contaminantes (Mala & Maly, 2010; Tian et al., 2011).

La presencia de metales pesados en efluentes proviene de diversas fuentes tales como, industrias de revestimiento de metal, de pieles, minería, fertilizantes, baterías, papel y pesticidas. Son empleados como agentes de fijación (que se agregan a los tintes para mejorar la adsorción del tinte en las fibras) (Fu & Wang, 2011; Purna Chandra Rao et al., 2006; Renu et al., 2017). Su descarga a ríos, lagos y lagunas se realiza de manera directa, especialmente en países en desarrollo (Fu & Wang, 2011), y su principal problemática se debe a que estos contaminantes tienden a acumularse en los tejidos de los organismos, lo cual ocasiona que las concentraciones de metales pesados se incrementen conforme se avanza en la cadena trófica, hasta afectar al ser humano (V. K. Gupta & Ali, 2004; Kurniawan et al., 2006a; Sobrino-Figueroa et al., 2007).

Los metales pesados constituyen un serio problema ambiental debido a su toxicidad, persistencia y no degradabilidad (Balasubramanian et al., 2009; V. K. Gupta & Ali, 2004). Debido a esto, es necesario remover dichos contaminantes antes de su descarga a cuerpos de agua (Kurniawan et al., 2006a; Rao & Kashifuddin, 2014; Uddin, 2017). Diversos estudios, han reportado que la remoción de estos contaminantes se realiza por medio de distintas tecnologías como son la precipitación química, intercambio iónico, adsorción, filtración por membrana (ultrafiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis y nanofiltración), coagulación y floculación, tratamiento electroquímico y flotación (Fu & Wang, 2011; Kurniawan et al., 2006a; Uddin, 2017). Sin embargo, la selección de la tecnología dependerá de la concentración del metal, el rendimiento general del tratamiento en comparación con otras tecnologías, flexibilidad y confiabilidad del proceso, impacto ambiental, la inversión de capital y los costos operativos (consumo de energía y mantenimiento) (Kurniawan et al., 2006a).

Finalmente, cada una de estas tecnologías presentan inconvenientes que restringen su empleo (Fu & Wang, 2011; Kurniawan et al., 2006a), como son un alto consumo energético, difícil manejo y por lo tanto, altos costos de operación (Bilal et al., 2013; Volesky, 2001) Específicamente, el proceso de adsorción presenta diversas ventajas frente a los otros métodos, ya que su uso es sencillo, de bajo costo, es flexible en su diseño y operación y produce efluentes tratados de alta calidad, permitiendo alcanzar una concentración menor a la reportado en la normatividad, y además, es posible

regenerar los adsorbentes por medio de un proceso de desorción adecuado (Crini et al., 2019; Fu & Wang, 2011).

Adicionalmente, se ha estudiado el uso de distintos tipos de adsorbentes tales como el carbón activado, zeolitas, materiales lignocelulósicos y arcillas (Kurniawan et al., 2006b; Renu et al., 2017), sin embargo, el tipo de adsorbente elegido puede aumentar el costo de esta técnica de remoción de contaminantes, por lo que la búsqueda de adsorbentes de bajo costo y alta eficiencia de remoción es una etapa importante a estudiar. (Abdel Salam et al., 2011; Babel & Kurniawan, 2003; Bhattacharyya & Gupta, 2008; Kurniawan et al., 2006a; Renu et al., 2017)

Bajo este contexto, el uso de arcillas ha sido objeto de estudio durante los últimos años (Babel & Kurniawan, 2003; Kurniawan et al., 2006a; Uddin, 2017), ya que se trata de un material de bajo costo que se encuentra en la superficie de la tierra, está constituido de sílice, alúmina, agua y roca erosionada (Bhattacharyya & Gupta, 2008; Srinivasan, 2011; Uddin, 2017). Además, presenta ventajas en términos de su alta disponibilidad, naturaleza no tóxica y su bajo costo (Bhattacharyya & Gupta, 2008; Crini et al., 2019) comparándolo con adsorbentes convencionales, tales como carbón activado, sílica, y zeolitas. Los iones disponibles en la superficie de la arcilla incluyen H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ y Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- los cuales son los responsables de identificar a la arcilla como un eliminador natural de diversos contaminantes en sus formas catiónicas o aniónicas, ya sea por intercambio iónico, adsorción o ambos procesos. (Bhattacharyya & Gupta, 2008; Ngulube et al., 2017; Srinivasan, 2011).

De acuerdo con Churchman et al., (2006), las arcillas poseen una capacidad de adsorción mayor debido a las cargas negativas que rodean a la partícula y que por medio de un intercambio catiónico es posible la remoción de los iones metálicos presentes en la solución acuosa. Diversos estudios han reportado la remoción de metales pesados utilizando arcillas, específicamente, Khan et al., (2010) evaluaron la remoción de Cd^{2+} , Pb^{2+} y Cr^{6+} de una solución acuosa empleando arcilla natural, los resultados del estudio indicaron que se obtuvo el equilibrio de adsorción a los 110 min de contacto con el adsorbente para los tres metales y un porcentaje de remoción del 97, 88 y 87 % para el Cd^{2+} , Pb^{2+} y Cr^{6+} , respectivamente, el experimento fue realizado en lotes, empleando 1 g de adsorbente y a distintas temperaturas (20, 30 y 40 °C) (T. A. Khan & Singh, 2010).

En este caso, también se demuestra la influencia de la carga negativa en la superficie de la arcilla debido a que la adsorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} fue mayor en un pH óptimo de 5.5, valores menores de pH ocasiona que los sitios del adsorbente se encuentren ocupados por iones hidronio (H_3O^+), lo que restringe el acceso de los iones metálicos a la arcilla, pues existe repulsión de cargas de los

cationes con los iones hidronio. Al aumentar el pH se liberan los iones hidronio, lo que proporciona disponibilidad en los sitios del adsorbente para la interacción con los iones metálicos.

Su área superficial específica (Eren, 2010) y la carga negativa en su estructura proporcionan la capacidad de adsorción en una arcilla (Babel & Kurniawan, 2003; Elmoubarki et al., 2015). Según un estudio realizado por Elmoubarki en el año 2015 al evaluar la adsorción de colorantes en arcilla natural marroquí y notar la influencia del pH en la carga superficial de la arcilla, demostró que la carga negativa en la superficie de las arcillas contribuye en la adsorción de iones cargados positivamente, ya que, al disminuir el pH de la solución, se aumentaron los sitios con carga positiva y la disminución de los sitios con carga negativa, lo cual ocasionó que se obtuvieran capacidades de adsorción bajas en colorantes catiónicos como el verde de malaquita a pH ácido.

Bentajar et al. (2016) elaboraron un estudio para la remoción de arsénico empleando 5 muestras de arcilla de Marruecos, los experimentos se realizaron en lotes, variando el tiempo pH y concentración inicial del contaminante. Los resultados indican una mayor capacidad de adsorción en un rango de pH ácido, en 3 muestras de arcilla. Esto sucedió, debido a que esas muestras contenían mayor cantidad de óxidos de aluminio y hierro, responsables de la formación de complejos entre el Ar^{5+} y la arcilla (Bentahar et al., 2016; Ren et al., 2014).

Bajo estas premisas, además de la disponibilidad y su bajo costo (Bhattacharyya & Gupta, 2008) las arcillas presentan altos porcentajes de remoción de metales pesados (Babel & Kurniawan, 2003; Kurniawan et al., 2006b), por lo que han sido consideradas una opción atractiva para ser empleadas como adsorbentes prometedores para la remoción de iones metálicos en su estado natural o modificadas (Bhattacharyya & Gupta, 2008; Uddin, 2017). Por lo anterior, la finalidad de este proyecto es remover Pb^{2+} en agua contaminada por medio de arcilla natural, y con base en ello proponer una metodología que permita su escalamiento en términos prácticos.

1.2 Objetivos

Objetivo general

Diseñar un sistema de adsorción a base de arcilla natural para la remoción de Pb^{2+} en agua contaminada.

Objetivos específicos

1. Evaluar la capacidad de remoción de Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y fluoruros en solución acuosa empleando arcilla natural como material adsorbente en sistemas en lote.
2. Realizar estudios cinéticos y de equilibrio de la remoción de Pb^{2+} utilizando la arcilla.

3. Implementar un modelo matemático que permita diseñar una columna de adsorción a nivel piloto para la obtención de parámetros esenciales de diseño y escalamiento.

1.3 Justificación

Las descargas de agua procedentes de la actividad industrial contienen diversos contaminantes tales como colorantes, materia orgánica y metales pesados (Balasubramanian et al., 2009; Elmoubarki et al., 2015; Renu et al., 2017). En el país, hasta el año 2017 se trató 83.7 m³/s de aguas residuales industriales, con 3025 plantas en operación a escala nacional. Siendo el tratamiento terciario aquel con el menor gasto de operación, pues se reporta un gasto de 2.82 m³/s lo que representa el 3.4 % de agua tratada a nivel nacional de origen industrial (Comisión Nacional del Agua, 2018). Lo cual refleja la necesidad de intensificar los procesos de tratamiento terciario para la eliminación de contaminantes persistentes.

El tratamiento terciario es un proceso de refinamiento en el tratamiento de agua residual que permite remover iones, como los metales pesados entre ellos: el plomo (Pb²⁺), zinc (Zn²⁺), cobre (Cu²⁺), arsénico (As³⁺, As⁵⁺), cadmio (Cd²⁺), cromo (Cr³⁺, Cr⁶⁺), níquel (Ni²⁺) y mercurio (Hg²⁺) y que frecuentemente se han encontrado en descargas de agua residual industrial (Abdel Salam et al., 2011; Ahmaruzzaman, 2011; Renu et al., 2017). Estos contaminantes constituyen un riesgo para la salud humana debido a su toxicidad. Particularmente, la exposición continua con el Pb²⁺ puede ocasionar serios problemas de salud en los seres vivos (V. K. Gupta & Ali, 2004; T. A. Khan & Singh, 2010).

Sin embargo, la mayoría de las tecnologías disponibles para su remoción no son económicas, generan residuos o requieren considerable mantenimiento (Fu & Wang, 2011; Kurniawan et al., 2006a). Por lo tanto, el proceso de adsorción se considera una opción viable para la remoción de metales pesados, ya que presenta diversas ventajas frente a los otros métodos conocidos, como es su sencilla operación, bajo costo y alta eficiencia de remoción. No obstante, el diseño de sistemas adsorción involucra diversos mecanismos de transferencia de masa debido a la complejidad del fenómeno, lo que ocasiona que su solución no pueda ser resulta analíticamente y que no existan guías para su diseño.

Aunado a lo anterior, es importante mencionar que la elección adecuada del adsorbente es un factor importante para que esta técnica de remoción resulte más atractiva. Específicamente, las arcillas presentan amplia disponibilidad y su obtención es de bajo costo, lo que hace posible su empleo para la remoción de metales pesados y que pueda ser considerada como una alternativa para escalar el proceso de adsorción de metales pesados en concentraciones bajas. Por lo cual, el propósito de este

trabajo es utilizar la arcilla como material adsorbente y establecer las bases para una metodología simplificada que parte de un modelado matemático para el diseño de un sistema de adsorción.





Capítulo 1. Marco teórico

2.1 Consideraciones para el tratamiento de aguas residuales

El diseño de una planta de tratamiento de aguas residuales es un aspecto desafiante en términos de ingeniería, donde el conocimiento y experiencia son necesarios en la selección y análisis de los procesos de tratamiento. La mejor alternativa para el tratamiento se selecciona con base a la problemática en resolver y su complejidad en función del objetivo a cumplir.

De manera general, el diseño de un tren de tratamiento tiene como objetivos principales la remoción de materia orgánica, sólidos suspendidos y patógenos; y, en medida más estricta la remoción de sustancias orgánicas (detergentes, fenoles), metales pesados y sustancias inorgánicas disueltas (Comisión Nacional del Agua, 2007b).

Para la remoción de los contaminantes anteriores se requiere de operaciones y procesos unitarios en un tren de tratamiento distribuidos en tratamiento primario, secundario y terciario como se muestra en la Figura 1, sin embargo, el incremento en la concentración y tipo de contaminantes involucra que los tratamientos se encuentren en evolución, lo que conlleva al desarrollo de nuevas tecnologías y una nueva clasificación como son los tratamientos avanzados, tales como la adsorción, filtración con membranas, oxidación química, entre otros, aunque en términos coloquiales se les considera como tratamientos terciarios.



Figura 1. Esquema de un tren de tratamiento básico de aguas residuales (Elaboración propia)

Donde la adsorción se considera como un proceso de refinamiento una vez que pasó por un tratamiento secundario (Comisión Nacional del Agua, 2007a), del cual es posible remover contaminantes como metales pesados. Y su diseño es importante para identificar el desempeño y costo del sistema, observar su comportamiento y plantear estrategias de optimización que permitan minimizar su costo (Slejko, 1985).

2.2 Marco regulatorio nacional de la contaminación del agua por metales pesados

En el artículo 4 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos establece que “Toda persona tiene derecho a un medio ambiente sano para su desarrollo y bienestar”. Lo cual involucra que el agua como recurso natural es un derecho de cualquier persona, desde su “acceso, disposición y saneamiento para consumo personal y doméstico en forma suficiente, salubre, aceptable y asequible”. Y es el Estado quien debe de garantizar estos derechos (DOF, 1917).

Por otro lado, en diversos artículos del Capítulo III en materia de Prevención y Control de la Contaminación del Agua y de los Ecosistemas Acuáticos de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 1988), se mencionan diversos criterios para la prevención y control de la contaminación del agua con la finalidad de evitar reducir su disponibilidad, tales como el artículo 117 el cual menciona que, las aguas residuales de origen urbano deben recibir un tratamiento previo a su descarga, y que la participación de la sociedad es indispensable para evitar la contaminación.

Asimismo, el artículo 118 especifica que a través de la expedición de normas oficiales mexicanas se debe satisfacer el tratamiento del agua para uso y consumo humano, así como el tratamiento y disposición de aguas residuales (Procuraduría Federal de Protección al Ambiente, 1988); mientras que el artículo 123 menciona al generador como responsable del tratamiento de las descargas y que además cumplan con las especificaciones de las normas oficiales mexicanas que se expidan.

Esto último se sustenta en el artículo 85 de la Ley de Aguas Nacionales (Comisión Nacional del Agua, 1992), el cual menciona que aquella persona física o moral que explote use o aproveche aguas nacionales serán los responsables de realizar las medidas necesarias para prevenir su contaminación y, en su caso, reintegrar las aguas referidas en condiciones adecuadas con la finalidad de mantener el equilibrio de los ecosistemas vitales. Por ende, estas personas deben sujetarse a diversas obligaciones como el tratamiento de las aguas residuales previamente a su vertido a cuerpos receptores, así como otras disposiciones presentadas en el artículo 88 BIS.

Actualmente, el Programa Sectorial Derivado del Plan Nacional de Desarrollo 2019-2024 (PROMARNAT) (SEMARNAT, 2020) especifica como su objetivo prioritario número 4 "Promover un entorno libre de contaminación del agua, el aire y el suelo que contribuya al ejercicio pleno del derecho a un medio ambiente sano". Para el cumplimiento de dicho objetivo se enlistaron estrategias

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

prioritarias y acciones puntuales, en el que las medidas de prevención son consideradas como el enfoque más eficiente, barato y sencillo para garantizar la calidad del agua.

Entre diversas acciones también destaca fortalecer el marco normativo y regulatorio ambiental, y en materia de agua existe normatividad aplicable a las descargas de agua residual y a la calidad de agua para uso y consumo humano. Respecto a la descarga de agua residual, los metales pesados se encuentran regulados por la NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996 (SEMARNAT, 1998, 2003). La importancia del monitoreo de este tipo de contaminantes radica debido a que el incremento de la población en zonas urbanas ha provocado mayor extracción del recurso hídrico, por lo que las descargas incrementan, así como la carga de contaminantes hacia aguas subterráneas y superficiales, principalmente por la falta de infraestructura, además de la baja operatividad y funcionamiento de los sistemas de tratamiento actuales.

Por otro lado, la calidad en el consumo de agua también es tema prioritario del PROMARNAT, por lo cual la NOM-127-SSA1-1994 (SSA, 1995) establece límites de contaminantes como los metales pesados. El límite de exposición de esta última norma es de 0.025 mg/L, el cual es más estricto debido a que el uso de agua es para consumo humano, mientras los límites en las normas 001 y 002 varían en función del uso; con valores máximos de 1.0 mg/L al tratarse de agua de uso público urbano en la descarga de cuerpos y bienes nacionales, y 2.0 mg/L para las descargas de aguas residuales en alcantarillado.

2.3 Contaminación del agua por metales pesados y sus métodos de remoción.

La contaminación del agua es un problema a nivel global que repercute en la calidad de vida. El rápido crecimiento de la población, la industrialización, las actividades domésticas y agrícolas repercuten en su contaminación debido a la naturaleza de los efluentes que generan, ya que contienen diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos (Renu et al., 2017; Tang et al., 2014; Yadav et al., 2019).

Los metales pesados son contaminantes inorgánicos que constituyen un grave problema debido a que son tóxicos o cancerígenos (Renu et al., 2017; Tang et al., 2014), provienen de fuentes naturales y antropogénicas (Uddin, 2017; Varela et al., 2019), principalmente la industrialización ha contribuido significativamente en la contaminación del agua con metales pesados (Amarasinghe & Williams, 2007; Kurniawan et al., 2006a) los más comunes son el Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , As^{3+} , As^{5+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Co^{3+} (Amarasinghe & Williams, 2007; Tang et al., 2014; Yadav et al., 2019) provenientes de minería y procesamiento de metales, así como de diversas industrias como textil, de

fabricación de baterías, curtiembres, pintura, fertilizantes, pesticidas, cerámica y vidrio (Amarasinghe & Williams, 2007; Vareda et al., 2019; Yadav et al., 2019).

La exposición a estos metales puede causar diversos daños: el Cd^{2+} es identificado como carcinógeno y teratogénico, afecta los pulmones, riñones, hígado y órganos reproductivos (Ahmaruzzaman, 2011; Benoff et al., 2000; Purna Chandra Rao et al., 2006). El Cu^{2+} , así como el Zn^{2+} son metales esenciales para la síntesis de enzimas, además de que regulan procesos bioquímicos (Purna Chandra Rao et al., 2006; Renu et al., 2017) sin embargo, en altas concentraciones puede ocasionar dolor de cabeza y abdominal, náuseas, vómito, insuficiencia hepática y renal, problemas respiratorios, es tóxico y cancerígeno (Rahman & Islam, 2009; Renu et al., 2017; Tang et al., 2012). Concentraciones elevadas de Zn^{2+} pueden ocasionar anemia, irritación de piel, dolores estomacales, vómito y náuseas, daño en páncreas y problemas respiratorios (Oyaro et al., 2005; Renu et al., 2017; Uddin, 2017). El Ni^{2+} es un carcinógeno que ocasiona daños graves en pulmones y riñones (fibrosis), así como problemas gastrointestinales, y dermatitis cutánea (Ahmaruzzaman, 2011; Borba et al., 2006; Renu et al., 2017).

Además, se considera que el Pb^{2+} es el metal más importante entre los metales pesados debido a sus efectos toxicológicos y neurotóxicos (Fu & Wang, 2011; V. K. Gupta & Ali, 2004) pues afecta diversos sistemas como son el central, periférico, hematopoyético, renal, gastrointestinal, cardiovascular y reproductivo (Fu & Wang, 2011; V. K. Gupta & Ali, 2004; Naseem & Tahir, 2001).

Bajo este contexto, existen diversos métodos para la remoción de metales pesados en el agua, y se fundamentan en procesos fisicoquímicos, electroquímicos y biológicos (Barakat, 2011; Carvajal-Flórez & Cardona-Gallo, 2019; Kurniawan et al., 2006a); siendo los primeros principalmente reportados para la remoción de metales pesados; los cuales comprenden la precipitación química, intercambio iónico, adsorción, filtración con membrana, coagulación y floculación, flotación y fotocatalisis (Ajiboye et al., 2021; Barakat, 2011; Fu & Wang, 2011; Kurniawan et al., 2006a). Los cuales presentan diversas ventajas y desventajas en su operación. En la Tabla 1 se muestra un comparativo entre las diversas técnicas de remoción de metales pesados.

Específicamente el proceso de adsorción representa la opción con mayor viabilidad económica debido al empleo de adsorbentes de bajo costo, como residuos agrícolas, sub productos industriales y materiales naturales (Babel & Kurniawan, 2003; Barakat, 2011), además de su fácil operación y diseño simple (Crini et al., 2019; Fu & Wang, 2011) permiten que este tipo de tecnología sea aplicada en países en desarrollo, en los cuales existe la necesidad de que el costo y mantenimiento sean bajos y construidos por trabajadores locales (S. Gupta & Babu, 2008; Joseph et al., 2019).

Tabla 1. Tecnologías tradicionales para la remoción de metales pesados en agua (Elaboración propia).

Método	Ventajas	Desventajas	Referencia
Precipitación química	Bajo costo de capital Operación simple	Generación de lodos Costo operacional para la disposición de lodos	(Barakat, 2011; Kurniawan et al., 2006b)
Intercambio iónico	No genera lodos Requiere menos tiempo	Alto costo de capital No todas las resinas son adecuadas para la eliminación de metales	(Kurniawan et al., 2006b)
Filtración con membrana	Espacios reducidos	Alto costo operativo debido al ensuciamiento de la membrana Alto consumo energético	(Barakat, 2011; Kurniawan et al., 2006b)
Coagulación y floculación	Menor tiempo de sedimentación para los sólidos suspendidos.	Generación de lodos Costo operacional para la disposición de lodos	(Barakat, 2011; Kurniawan et al., 2006b)
Flotación	Bajo costo Menor tiempo de retención hidráulica	Se requieren tratamientos posteriores para mejorar la eficiencia de eliminación de metales pesados	(Kurniawan et al., 2006b)
Fotocatálisis	Eliminación de metales y contaminantes orgánicos simultáneamente Subproductos menos dañinos	Tiempo de larga duración Aplicaciones limitadas	(Ajiboye et al., 2021; Barakat, 2011)
Electroquímicos	Elevada selectividad de separación	Alto costo operativo debido al ensuciamiento de la membrana y al consumo de energía Alto costo de capital	(Barakat, 2011; Fu & Wang, 2011; Mohammadi et al., 2005)
Biológicos	Bajo costo Facilidad de implementación Alto índice de remoción no requiere corrientes químicas o eléctricas No produce subproductos ni lodos tóxicos	La tasa de remoción es menor, cuando la concentración del metal pesado es mayor. Las implementaciones de procesos biológicos se han llevado a cabo a escala de laboratorio y no a escala de la vida real.	(Carvajal-Flórez & Cardona-Gallo, 2019)
Adsorción	Condiciones de operación fáciles y de bajo costo, con un amplio rango de pH, alta capacidad de unión con metales	Baja selectividad en función del adsorbente, Producción de residuos.	(Barakat, 2011)

En este sentido, el uso de materiales adsorbentes que permiten aumentar la capacidad de remoción de metales pesados juega un rol muy importante en la adsorción, ya que las características

de estos tienen un impacto significativo en dicho proceso. Por lo tanto, la elección adecuada del material adsorbente es una variable importante de estudio.

2.4 Estado del arte del uso de arcilla natural en la remoción de Pb²⁺

Como se mencionó anteriormente, el uso del adsorbente adecuado para la remoción de Pb²⁺ juega un rol muy importante en el proceso de adsorción, por lo que diversos estudios han reportado la utilización de una gran variedad de materiales adsorbentes. (Crini et al., 2019) agrupa a los adsorbentes convencionales y no convencionales. Los primeros son de uso comercial como carbones activados, resinas de intercambio iónico y materiales inorgánicos como alúminas activadas, gel de sílice, zeolitas y tamices moleculares.

Por otro lado, la lista de adsorbentes no convencionales es más extensa, incluye residuos lignocelulósicos que son carbonizados y tratados de forma química o física para potenciar sus propiedades de adsorción (Chakraborty et al., 2020; O'Connell et al., 2008), materiales naturales (como aserrín, madera, arcillas) (Barakat, 2011; Kurniawan et al., 2006b) que también pueden ser modificados, subproductos industriales (cenizas, lodos, lignina, residuos de Fe(OH)₃ (Ahmaruzzaman, 2011; Alexander et al., 2019; Babel & Kurniawan, 2003; Barakat, 2011; Kurniawan et al., 2006b; Soliman & Moustafa, 2020) y finalmente los biosorbentes (levaduras, diversas bacterias y hongos, algas) (Renu et al., 2017). En la Tabla 2 se muestran algunos trabajos reportados en la literatura utilizando materiales arcillosos para la remoción de Pb²⁺ en lote, siendo el último adsorbente al evaluado en este trabajo.

Tabla 2. Adsorbentes empleados en el proceso de remoción de Pb^{2+} en solución acuosa. Modificado de (Uddin, 2017)

Adsorbente	Condiciones de adsorción	$Q_{m\acute{a}x}$ [mg/g]	Adsorbente	Condiciones de adsorción	$Q_{m\acute{a}x}$ [mg/g]
Arcilla Ehandiagu	pH 5 100 g/L 20-120 mg/L 2 h	0.45	Goethita nanoestructurada con aditivos	pH 5 50-500 mg/L 2 g/L 1 h	109.20
Montmorillonita sódica	pH 5 0.5 g/L 5-100 mg/L 2 h	77.80	Clinoptilolita	pH 7.5 10-800 mg/L 2.5 g/L 48 h	27.70
Kaolinita Jordania	pH 5 5 g/L 50 400 mg/L 24 h	13.32	Arcilla kaolinita modificada con tetraborato	pH 5.5 60-400 mg/L 10 g/L 5 h	42.92
Arcilla Kaolinita modificada con polifosfato	pH 5 6 g/L 10-120 mg/L 2 h	25.13	Beidelita	pH 6 10-500 mg/L 4 g/L	24.40
Kaolinita	pH 5.7 2 g/L 10-50 mg/L 3 h	11.50	Composito arcilla-PMEA	pH 5 100-300 mg/L 2 g/L 1 h	81.02
Montmorillonita	pH 5.7 2 g/L 10-50 mg/L 3 h	31.10	Bentonita funcionalizada con amina	pH 5 25-400 mg/L 2 g/L	110.00
Kaolinita	pH 4.5 50-2000 mg/L 100 g/L 120 h	7.75	Bentonita funcionalizada con carboxilato	pH 6 25-400 mg/L 2 g/L	123.3
Arcilla Ilítica turca	pH 4 50-1200 mg/L 10 g/L 4 h	53.76	Esmectita tunecina	pH 5.5 4-300 mg/L 80 g/L 1 h	41.15
Esmectita	No se menciona	49.56	Arcilla kaolinita modificada con PVA	pH 5.5 150-400 mg/L 5 g/L	36.23
Arcillas de Arabia Saudita	pH 4.3 50-500 mg/L 0.05 g/L 3 h	30.00	Bentonita tratada	0.1-10 mM 24 h	81.22
Bentonita	50-1300 mg/L 0.05 g/L 3h	51.19	Arcilla Abgani	pH 6 20-100 mg/L 100 g/L 2 h	0.82
Esmectita	pH 4.9 50-130 mg/L 25 g/L	3.13	Bentonita natural	pH 4.5 20-300 mg/L 5 g/L	10

Con lo reportado anteriormente, el uso de materiales arcillosos ha demostrado ser adsorbentes competitivos para la remoción de metales en solución acuosa. Específicamente, la bentonita, procedente del grupo de las esmectitas ha sido reportada como un adsorbente de bajo costo y con buenas eficiencias (Uddin, 2017).

Desde el 2001 la bentonita ha sido objeto de investigación como material adsorbente. Naseem & Tahir (2001) evaluaron diferentes condiciones como temperatura, pH, cantidad de adsorbente, y concentración de electrolitos para determinar las condiciones óptimas de remoción de Pb^{2+} . Los resultados indicaron que se logró una remoción del 96 % a partir de las condiciones óptimas de adsorción, las cuales fueron: 0.5 g de bentonita, 10 mg de plomo en un tiempo de agitación de 10 min.

Inglezakis et al., (2007) evaluaron la eliminación de Pb^{2+} empleando bentonita y clinoptilolita como materiales adsorbentes en distintas condiciones de remoción (temperatura, acidez, agitación). Se determinó que los mejores porcentajes de remoción de Pb^{2+} en la bentonita alcanzaron un 100 % de remoción a temperatura ambiente y agitación de 100 rpm.

Hefne et al., (2008) indagaron el efecto de distintas variables como concentración de Pb^{2+} , masa del adsorbente, temperatura y pH sobre bentonita comercial natural, la cual fue segmentada en 3 muestras: bentonita natural (sin ningún tipo de tratamiento), bentonita lavada y bentonita calcinada (A 700°C durante 12 h). Los resultados indicaron que la bentonita lavada obtuvo la cantidad máxima adsorbida la cual corresponde a 100 mg/g.

Faghihian & Nejati-Yazdinejad (2009) evaluaron la remoción de Pb^{2+} y Cd^{2+} con bentonita local y zeolita a diferentes pH. Los resultados mostraron que en el rango de 6-7 se logró la mejor capacidad de adsorción de Pb^{2+} , 0.515 mmol/g para la clinoptilolita y 0.392 mmol/g en la bentonita. Dicha capacidad se logró en un tiempo aproximado de 12 h.

En el mismo año Mishra & Patel evaluaron carbón activado, caolín, bentonita, escoria y cenizas de una planta de acero como materiales adsorbentes de bajo costo para la remoción de Pb^{2+} y Zn^{2+} . De estos materiales, la bentonita y las cenizas exhibieron las capacidades de adsorción más altas para la eliminación de Pb^{2+} , 7.56 mg/g y 4.98 mg/g, respectivamente en un tiempo de 3 h. esto se obtuvo con un pH de 6 con una dosis de 20g/L de adsorbente.

Khan et al., (2017) emplearon una bentonita de Bhawnagar, Gujarat en forma natural con la que se obtuvo una cantidad de 19.45 mg/g de Pb^{2+} adsorbido a pH 4 y con una concentración de 6g/L de bentonita. Por otra parte Hameed (2018) determinó que el uso de bentonita resulta efectiva para la eliminación de Pb^{2+} en aguas contaminadas a diferentes niveles de temperatura y altas

concentraciones de Pb^{2+} (24 a 700 mg/L). Observo que a partir de una dosis de 2.5 g y 250 mL de bentonita y agua contaminada el porcentaje de eliminación alcanzó hasta el 99.95 %.

Por último, la bentonita ha sido estudiada como material de construcción para contención de residuos peligrosos. En este estudio, Gupt et al., (2020) evaluaron la capacidad de adsorción de una bentonita procedente de Barmer, India considerando el Pb^{2+} como contaminante modelo. Al igual que en los estudios anteriores, se evaluó el efecto de la concentración del adsorbente, y adsorbato, pH, fuerza iónica y temperatura. Se obtuvo la máxima capacidad de adsorción para Pb^{2+} de 55mg/g, a un pH de 5 y 27°C. El equilibrio fue rápidamente alcanzado entre los primero 5 y 8 min. Con este resultado los autores proporcionan un panorama para su aplicación como barrera para la contención de residuos peligrosos. Bajo estas premisas, el uso de bentonita como adsorbente ha demostrado ser competitivo para la remoción de Pb^{2+} en solución acuosa.

2.5 Consideraciones para el escalamiento de un adsorbedor de lecho fijo

El escalamiento puede realizarse por medio de dos enfoques: el primero parte de un modelo teórico y el cálculo de la curva de ruptura, el cual requiere de datos experimentales obtenidos de cinéticas en lotes para el cálculo de coeficientes de transferencia de masa, posterior a ello pueden realizarse experimentos en laboratorio con lechos cortos y determinar la altura del lecho para el cálculo de la curva. El segundo es empírico en el que se evalúan a escala piloto diferentes alturas manteniendo la misma carga hidráulica y concentración inicial para determinar sus curvas de ruptura (Comisión Nacional del Agua, 2007a; Crittenden et al., 2012).

La implementación a escala piloto se realiza tradicionalmente por dos tipos de prueba, la estándar que consta de cuatro o más columnas en serie; dichas columnas tienen dimensiones de 1.8 a 3.6 m de largo y 50 a 150 mm de diámetro, ya sea con un flujo ascendente o descendente (Hendricks, 2006). La segunda consiste en una mini columna de alta presión conocidas como pruebas rápidas de columna a pequeña escala (RSSCTs) (Crittenden et al., 2012 Ali, 2014). Ambas pruebas permiten obtener valores para el diseño a escala completa.

Además, estas pruebas tienen el objetivo de determinar la curva de ruptura, en la cual se forma una zona de transferencia de masa en el lecho de la columna con el paso del efluente (Ali, 2014; Ali & Gupta, 2007). La profundidad de esta zona depende principalmente por las características del adsorbente, el contaminante y algunos factores hidráulicos; y es una medida de la resistencia física y química a la transferencia de masa.

En la Figura 2 se presenta la curva de ruptura idealizada partiendo de que la eliminación del contaminante es completada en las etapas iniciales de operación. El punto de ruptura se elige

arbitrariamente en un valor bajo, C_b , para la concentración del efluente, que generalmente corresponde al límite permisible aplicable. A una concentración de efluente arbitraria, C_x muy próxima a C_0 , se considera que el adsorbente se encuentra agotado. La cantidad de masa total de efluente, V_b , que pasa por unidad de sección transversal en el punto de ruptura, y la naturaleza de la curva de ruptura (Entre V_b y V_x) se utilizan para fines de diseño. La zona de adsorción primaria en el adsorbente de lecho fijo es la parte donde existe una reducción de la concentración de C_x a C_b .(Ali, 2014; Ali & Gupta, 2007)

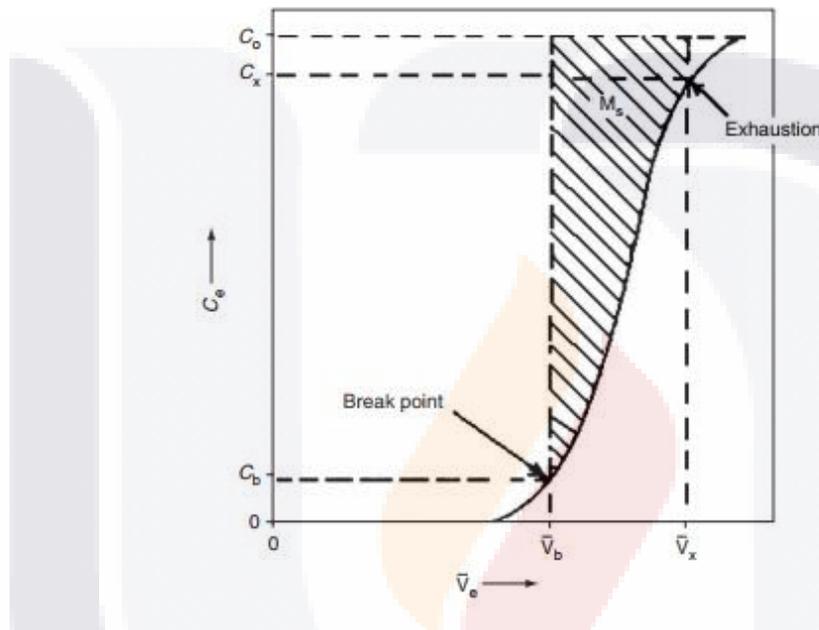


Figura 2 Curva de avance de columna típica. (C_0 = concentración inicial del afluyente, C_x = concentración del efluente al agotamiento, C_b = concentración del efluente en el punto de ruptura, C_e = concentración del efluente en equilibrio) (Ali & Gupta, 2007)

Otra alternativa son los modelos matemáticos que presentan ventajas debido a que es posible obtener datos que contengan la respuesta ante distintos escenarios y aplicarlos en el diseño de un sistema completo, lo cual facilita el proceso del diseño y lo optimiza (Weber & Smith, 1987).

En el escalamiento además de considerar la similitud geométrica entre los diseños, una parte importante son los fenómenos de transporte de masa que ocurren en el proceso de adsorción, los cuales deben ser los mismos entre escalas (Poulopoulos & Inglezakis, 2006).

2.6 Modelación matemática de columnas de adsorción

El objetivo principal del modelamiento matemático es representar el fenómeno de adsorción considerando diversos escenarios y obtener los parámetros para el diseño de sistemas reales. Los modelos necesitan de datos a nivel laboratorio de los sistemas en lotes (Weber & Smith, 1987).

Determinar de forma experimental el tiempo de residencia (τ) y velocidades en columnas a escala piloto resulta ser costoso y tardado debido a la cantidad de experimentos para determinar las mejores condiciones, esto hace que un modelo predictivo permita acercarse a las variables más adecuadas para el diseño, junto con valores de números adimensionales (Poulopoulos & Inglezakis, 2006) Para este proyecto, la obtención del modelo matemático parte de un balance de masa de la columna pues la finalidad es obtener la curva de ruptura, la cual describe el cambio de la concentración del efluente en función del tiempo (Doran, 2012).

El Modelo de advección-dispersión con coeficiente de retardo (AD) reportado por Rojas-Mayorga et al., (2021) ha sido ampliamente usado para la predicción de curvas de ruptura en columnas de lecho fijo. El cual considera los siguientes aspectos: la transferencia de masa se realiza en un eje cartesiano (x), no se considera la dispersión radial, el mecanismo de adsorción dominante parte de la ecuación de equilibrio de Langmuir, el caudal es constante a través del lecho fijo, el lecho se encuentra totalmente saturado (por lo tanto, se considera una porosidad constante) y la difusión intrapartícula es instantáneo.

Las dimensiones para una prueba piloto es poco concisa, sin embargo, realizarlo a una escala muy pequeña se pueden tener problemas relacionados con la transferencia de masa al interpretarlos para una escala real, mientras que dimensiones mayores trae consigo altos costos para su ejecución (Poulopoulos & Inglezakis, 2006), sin embargo en esta etapa, se deben considerar las limitaciones que se podrían presentar a escala real. Por lo tanto, las simulaciones realizadas en escala piloto respetan los siguientes parámetros de diseño.

Tabla 3. Parámetros críticos de diseño (Poulopoulos & Inglezakis, 2006)

Parámetro	Comentario
L/U_s	Crítico
L/d_p	Efecto mínimo si es superior a 150
L/D	Efecto mínimo si es mayor de 5
D/d_p	Efecto mínimo si es superior a 30 y se puede ignorar la similitud geométrica
Re_p	Efecto mínimo si $L/d_p > 150$
d_p	Crítico
E	Efecto mínimo si $d_p/D < 0.1$
U_s	Efecto mínimo si la difusión de sólidos controla la velocidad y si la operación de la unidad está en modo de flujo ascendente

Otro aspecto a considerar es la velocidad, su valor no debe ser lo suficientemente alto tal que ocasione que el material se fraccione, según Poulopoulos & Inglezakis, (2006) debe ser 1.8 veces la

velocidad mínima de fluidización para la operación de flujo descendente, mientras que de manera ascendente se debe cumplir 0.8 la misma velocidad.

El parámetro más importante entre las diversas escalas es mantener el mismo tamaño de partícula, para no disminuir la capacidad de adsorción, y el tiempo de residencia (τ), pero no la velocidad como lo indican Kannan et al., (2020). De esta forma los resultados a escala piloto pueden ser los mismos a gran escala y evaluar el rendimiento del lecho con exactitud (Poulopoulos & Inglezakis, 2006).





Capítulo 2. Metodología

3.1 Pretratamiento de la arcilla

En este estudio se empleó una arcilla natural procedente de Fresnillo, Zacatecas. Según la literatura, las arcillas han destacado como buenos adsorbentes debido a su estabilidad química y mecánica, alta capacidad de intercambio catiónico y su estructura laminar que le proporciona altas áreas superficiales específicas (Bhattacharyya & Gupta, 2008; Elmoubarki et al., 2015; Srinivasan, 2011)

La arcilla fue tamizada para obtener un tamaño de partícula de 0.85 mm a 0.425 mm, posteriormente fue lavada varias ocasiones con agua destilada empleando un sistema al vacío con la finalidad de disminuir impurezas y partículas menores, hasta obtener un pH constante de la solución de lavado, consecutivamente fue secada y tamizada para obtener un tamaño de partícula homogéneo de 0.65 mm

3.2 Estudio preliminar para la remoción de metales pesados

Se realizaron las pruebas de remoción de metales pesados empleando la arcilla natural previamente lavada y secada. Los estudios de equilibrio se realizaron para los contaminantes Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{5+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Fl^{-} a una concentración inicial de 100 mg/L. Las soluciones preparadas fueron ajustadas a un pH 5 con ácido nítrico 0.1 M, excepto para Fl^{-} y As^{5+} que se ajustaron para un pH de 7 con NaOH 0.1M

Para el experimento se pusieron en contacto el adsorbente y la solución metálica, bajo agitación constante de 120 rpm a 30 °C, con una relación masa del adsorbente – volumen de solución de 5 g/L y un tiempo de contacto adsorbente-solución de 24 h.

La cuantificación de los iones metálicos se determinó por espectrofotometría de absorción atómica usando un equipo Thermo Scientific modelo iCE300 y una curva de calibración para el respectivo contaminante. La capacidad de adsorción (q , mg/g) se calculó mediante el balance de masa que se muestra a continuación:

$$q = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \tag{2.1}$$

Donde C_i y C_t son las concentraciones de iniciales y a un tiempo t (en h) del contaminante, ambas reportadas en mg/L, V es el volumen de la solución que contiene al adsorbato en L y m es la masa del adsorbente empleado en los experimentos y reportado en g, respectivamente.

La cuantificación de fluoruros se realizó potenciométricamente según la norma NMX-AA-077-SCFI-2001, por medio de un electrodo de ion selectivo marca Denver Instruments UP-25 y una

solución reguladora TISAB. Para dicho propósito se utilizó una curva de calibración en un rango de 0.5-4 mg/L. La capacidad de adsorción se obtuvo con la ecuación 2.1.

El adsorbente fue secado a 50 °C durante 24 h para eliminar el remanente de las diluciones con la finalidad de realizar su caracterización después del proceso de adsorción.

3.3 Estudios cinéticos y de equilibrio para la adsorción de Pb²⁺ utilizando la arcilla natural

Los estudios cinéticos se realizaron a una concentración inicial de 100 y 200 mg/L, se empleó una relación masa adsorbente – volumen de solución de 5 g/L, el tiempo de contacto del adsorbente-solución fue en distintos intervalos de tiempo (0.5 h, 1 h, 2 h, 6 h, 10 h, 14 h, 18 h y 24 h), en agitación constante de 120 rpm, temperatura de 30 y 40 °C y pH de 4.5.

Para los estudios de equilibrio se emplearon concentraciones iniciales de 20, 50, 70, 100, 200 y 300 mg/L, se empleó la misma relación masa adsorbente – volumen de solución, en agitación constante de 120 rpm, temperatura de 30 y 40 °C y pH de 4.5, y un tiempo de contacto adsorbente-solución de 24 h.

La concentración de Pb²⁺ en estos estudios se cuantificó por espectrofotometría de absorción atómica con la ecuación (2.1) y se realizaron todos los experimentos por triplicado.

3.4 Cálculo de los parámetros cinéticos y de equilibrio para la remoción de plomo empleando la arcilla natural

Las cinéticas de adsorción son necesarias para determinar la velocidad en la que un soluto es adsorbido, pues esto controla el tiempo de residencia de este fenómeno (Ho & McKay, 1999a; Lucia Pinzón-Bedoya et al., 2009). Existen diversos modelos que representan este proceso, tal como el modelo de pseudo-primer orden definido por la ecuación de Lagergren y el pseudo-segundo orden.

La ecuación de Lagergren es una de las ecuaciones más utilizadas para describir la adsorción de un soluto y se representa por (Ho & McKay, 1999b):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.2)$$

Donde q_t es la cantidad de soluto adsorbido en mg/g en un tiempo t dado en h, q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio en mg/g y k_1 es la constante de velocidad de adsorción de primer orden en 1/h

Por otro lado, el modelo pseudo-segundo orden se describe por:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.3)$$

Siendo k_2 la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden en g/mg h.

Por otro lado, las isotermas son empleadas para representar la distribución del ion metálico entre la fase líquida y el adsorbente una vez que se alcanza el equilibrio (Balasubramanian et al., 2009; B. H. Hameed et al., 2007).

La isoterma de Langmuir establece que la adsorción se lleva a cabo en sitios específicos en el adsorbente, es decir, una vez que una molécula ocupa un espacio, otra molécula no puede adherirse a este ni a la molécula (Elmoubarki et al., 2015; Veli & Alyüz, 2007). Se asume que la energía de adsorción es constante y por lo tanto se forma una monocapa (Abdel Salam et al., 2011; Hamdaoui et al., 2008). Esta ecuación es representada gráficamente por una meseta en la que se interpreta que el adsorbente se ha saturado y ha llegado al equilibrio. La ecuación que describe este fenómeno es:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.4)$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio para el metal en la solución en mg/L, q_m es la capacidad máxima de sorción teórica en mg/g y K es la constante de equilibrio de Langmuir en L/mg.

Por otro lado, la isoterma de Freundlich considera que la superficie es heterogénea, por lo tanto, los sitios para la adsorción tienen distintas energías (Abdel Salam et al., 2011; Bentahar et al., 2016; Elmoubarki et al., 2015). Y se expresa como:

$$q_e = k_n C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

Donde k_n y n son las constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad de adsorción multicapa e intensidad de adsorción, esta última varía en función de la superficie heterogénea del adsorbente (Eren, 2010). Si $n < 1$ se considera que la intensidad es favorable a distintas concentraciones, mientras que si $n > 1$ la adsorción será favorable solo en soluciones a altas concentraciones (Al-Degs et al., 2006; Eren, 2010; Frimmel & Huber, 1996). Mientras que un valor alto de la constante de Freundlich significa que la adsorción es mayor (Al-Degs et al., 2006; Frimmel & Huber, 1996).

Por último, la isoterma de Sips que conjunta las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich y se unifica de la siguiente manera

$$q_e = \frac{q_m a_s C_e^{1/n}}{1 + a_s C_e^{1/n}} \quad (2.6)$$

Donde q_m es la capacidad de adsorción para monocapa en mg/g y a_s es la constante de Sips que se relaciona con la energía de adsorción.

El ajuste de los datos se empleó la función objetivo (F_{obj}) que relaciona los valores experimentales con aquellos teóricos obtenidos de los modelos.

$$F_{obj} = \sum_{t=1}^{ndat} \left(\frac{q_{i,exp} - q_{i,pred}}{q_{i,exp}} \right)^2 \quad (2.7)$$

Donce $q_{i,exp}$ es la capacidad de adsorción que se obtuvo experimentalmente, $q_{i,pred}$ es la capacidad de adsorción teórica de cada modelo y $ndat$ es el número de datos experimentales empleados en el proceso de ajuste de parámetros. La determinación de los parámetros de las cinéticas e isotermas se realizaron por medio del paquete Statistica.

3.5 Parámetros termodinámicos

La importancia de los parámetros termodinámicos radica en determinar la factibilidad de la adsorción y la influencia de la temperatura sobre este (Pérez et al., 2011). Para lo cual se consideró la Entalpía Estándar (ΔH°), la Entropía Estándar (ΔS°) y la Energía Libre Estándar de Gibbs (ΔG°).

Por medio de la Ecuación de Van't Hoff de manera gráfica se obtuvieron los valores de Entalpía y Entropía Estándar.

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.8)$$

Donde ΔH° es la Entalpía Estándar (J/mol), ΔS° es la Entropía Estándar (J/mol K), R es la constante de gas universal (8.314 J/mol K) y T es la temperatura (K).

Para lo cual se partió de la siguiente expresión:

$$k_c = \frac{C_{Ae}}{C_{Se}} \quad (2.9)$$

Donde k_c es la constante de equilibrio de adsorción, siendo C_{Ae} (mg/L) la concentración del adsorbato en equilibrio presente en la superficie del adsorbente, mientras que C_{Se} (mg/L) indica la concentración en equilibrio del adsorbato en solución (Dawodu et al., 2012). Los cálculos se realizaron a partir de la pendiente y la intersección de una gráfica lineal de $\ln K_c$ contra $1/T$ donde la pendiente representa $\frac{\Delta H^\circ}{R}$, y la intersección $\frac{\Delta S^\circ}{R}$

Finalmente, la Energía Libre de Gibbs predice la espontaneidad de la adsorción, donde valores negativos representan un proceso espontáneo, de forma contraria significa que es necesaria la aplicación de energía para que el proceso ocurra. Se calculo a partir de;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T * \Delta S^\circ \quad (2.10)$$

Donde ΔG° , ΔH° y ΔS° y T son, respectivamente, la Energía Libre Estándar de Gibbs (J/mol), el cambio de la Entalpía Estándar (J/mol), la Entropía Estándar (J/mol K) y la temperatura (K).

3.6 Análisis estructural de la arcilla natural por medio de DRX y FTIR

Los cambios en la estructura de la arcilla antes y después del proceso de adsorción fueron analizados por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), se empleó un espectrofotómetro Infrarrojo Nicolet iS10 de Thermo Scientific. El espectro fue recolectado en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} empleando pastillas de KBr. Se realizó un análisis por muestra, con una resolución de 4 cm^{-1}

Además, se analizó la estructura cristalina de la arcilla natural por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) en el intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. Los difractogramas fueron obtenidos por medio de un difractómetro Empyrean de Malvern-Panalytical con un detector PIXel 1D. Las condiciones de operación fueron a 45 kV y 40 mA, con la configuración de Bragg-Brentano y radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). La muestra fue analizada a una velocidad de exploración de 147 s con un tamaño de paso de 0.026° . La composición mineral se estimó con el método de Rietveld (Zhou et al., 2018) por medio del software PROFEX 4.2 para BGMN (Doebelin & Kleeberg, 2015)

3.7 Modelación matemática de columnas de adsorción

El Modelo de Advección-Dispersión con Coeficiente de Retardo (AD) reportado por Rojas-Mayorga et al., (2021) está definido por la siguiente ecuación y sus condiciones de frontera.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.11)$$

$$t = 0, C = 0 \quad (2.12)$$

$$t > 0, x = 0, -D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = v(C_0 - C) \quad (2.13)$$

$$t > 0, x = L, -D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (2.14)$$

Donde C y C_0 corresponde a la concentración del Pb^{2+} en la fase líquida y la concentración inicial (mol/m^3) ρ_b es la densidad del lecho empacado (kg/m^3), q es la concentración del plomo en la fase sólida (mol/kg), ε es la fracción vacía, D_{ax} es el coeficiente de dispersión axial (m^2/s) y v es la velocidad del flujo (m/s).

Según Rojas-Mayorga et al., (2021) cuando la concentración del adsorbato en la fase sólida está en equilibrio, se puede utilizar la regla de la cadena para establecer la relación entre q y C usando la ecuación de equilibrio de Langmuir.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} \frac{\partial}{\partial C} \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.15)$$

Donde q_m es la capacidad máxima de adsorción de Langmuir (mol/kg), K es la constante de equilibrio de Langmuir (m^3/mol). Acoplando la ecuación (2.11) y la última condición de frontera (2.14) dan como resultado la siguiente expresión, donde el término de la izquierda se conoce como coeficiente de retardo.

$$\left(1 + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho_b k\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.16)$$

$$k = \frac{q_m K}{(1 + K C_e)^2} \quad (2.17)$$

Este modelo fue empleado para la obtención de las curvas de ruptura en distintos escenarios, para lo cual se consideraron los datos experimentales de la isoterma de Langmuir. Finalmente, se estimó la capacidad de adsorción de las curvas de ruptura obtenidas por medio de la ecuación (2.18), en la que se usó el método del trapecio como método de integración.

$$q_{bed} = \int_{t=0}^t (C_0 - C_t) \frac{Q}{M_{bed}} dt \quad (2.18)$$

Donde q_{bed} es la capacidad de adsorción del lecho empacado (mg/g) C_0 y C_t son las concentraciones de Pb^{2+} en la entrada y salida de la columna (mg/L) Q es el flujo volumétrico

(mL/min) y M_{bed} es la masa del lecho empacado (g). Por otro lado, el tiempo de ruptura, (t_b) se estableció con el límite máximo permisible de la NOM-001-SEMARNAT-1996, el cual corresponde a 1 mg/L.

3.8 Dimensionamiento de la columna de adsorción

Según la literatura, no existen guías oficiales para el diseño de un reactor de lecho fijo (Hendricks, 2011), sin embargo, a través de los fundamentos del proceso de adsorción es posible plantear una metodología que permita el dimensionamiento de una columna de adsorción, siendo la carga hidráulica (HLR) y la longitud del lecho (L) (Çeçen & Aktaş, 2011; Hendricks, 2011) las variables independientes más importantes, ya que diversos estudios mencionan el Tiempo de Contacto de Lecho Vacío (EBTC) como el principal parámetro de diseño (Comisión Nacional del Agua, 2007a; Mackenzie, 2010) Sin embargo, es considerado como un parámetro engañoso ya que considera que a un tiempo específico el adsorbente se satura completamente con el contaminante, lo cual no sucede, debido a que el continuo paso del flujo sobre el lecho no tiene el tiempo de contacto suficiente para remover el contaminante (Hendricks, 2006)

$$EBTC = \frac{L_{lecho\ empacado}}{HLR} \quad (2.19)$$

Donde $L_{lecho\ empacado}$ es la longitud del lecho empacado (m) y HLR es la carga hidráulica (m/h).

Este caso de estudio, fue evaluado con la metodología presentada por Hendricks, (2011) y Slejko, (1985) con las modificaciones apropiadas al adsorbente, con los cuales se llevó a cabo la modelación matemática por medio del Modelo de Advección-Dispersión con Coeficiente de Retardo (AD) para obtener las curvas de rupturas de experimentos a nivel piloto. Para esto, según los autores anteriores se estableció el alcance del diseño con base en:

Se determinó la concentración del contaminante (C_0) y caudal (Q) en el efluente de las aguas residuales con valores típicos reportados en literatura. Se seleccionó el adsorbente y su capacidad de adsorción, por medio de pruebas con isothermas (Comisión Nacional del Agua, 2007a) para establecer las condiciones que permitan una mayor remoción del contaminante. Y se consideró los datos reportados de densidad de las partículas (ρ) y porosidad (P) del adsorbente.

El dimensionamiento del tamaño del lecho adsorbente partió de la capacidad de adsorción máxima obtenida por la isoterma presentada por el modelo de Langmuir con el fin de determinar la longitud (L) del lecho y, por ende, la carga hidráulica (HLR) como parámetros más importantes para el diseño.

El objetivo principal de la isoterma fue establecer la velocidad de onda (v_{wf}) en la que se considera que la v_{wf} en la fase sólida y acuosa es la misma (Hendricks, 2006), por lo tanto, esto da las bases para estimar la duración del recorrido a partir de los datos de la isoterma y se calculó al considerar por medio de un balance de masas el volumen de solución del adsorbato en la columna con la ecuación (2.20):

$$v_{wf} = \frac{HLR * C_0}{\bar{X}^* * C_0 * \rho * (1 - P)} \quad (2.20)$$

Donde $\bar{X}^* * C_0$ es la capacidad de adsorción máxima obtenida con el modelo de Langmuir. Se asumió una carga hidráulica (HLR) de 12.2 m/h (Hendricks, 2011), así como los valores reportados por Kaufhold et al., (2013) para la densidad (ρ) y porosidad (P) en una bentonita. Es importante considerar que dependiendo del HLR asumido en el intervalo de $4.9 \leq HLR \leq 24.6$ m/h, influirá en el desempeño de v_{wf} (Hendricks, 2006). Mientras que el valor de la concentración del contaminante (C_0) correspondió a la caracterización de un efluente industrial según la literatura. Otra expresión para el cálculo de v_{wf} se presenta en la ecuación (2.21) y con la que fue posible calcular L_{sat} al sustituirla en la ecuación (2.22)

$$v_{wf} = \frac{L_{sat}}{t} \quad (2.21)$$

Donde v_{wf} es la velocidad del frente de onda en fase sólida y acuosa (m/s) y t es el tiempo transcurrido desde hasta la ruptura (s)

Con la v_{wf} se determino la L_{sat} por medio de la expresión (2.22), mientras que la longitud del frente de onda (L_{wf}) puede ser determinado en estudios pilotos, en este caso fue asumido con un valor de 1.0 m (Hendricks, 2011)

$$L_{reactor} = (v_{wf} * t) + L_{wf} \quad (2.22)$$

Finalmente, la longitud total del lecho fue determinada por:

$$L_{reactor} = L_{sat} + L_{wf} \quad (2.23)$$

En caso de que $L_{wf} \ll L_{sat}$ la ecuación (2.23) se simplifica a:

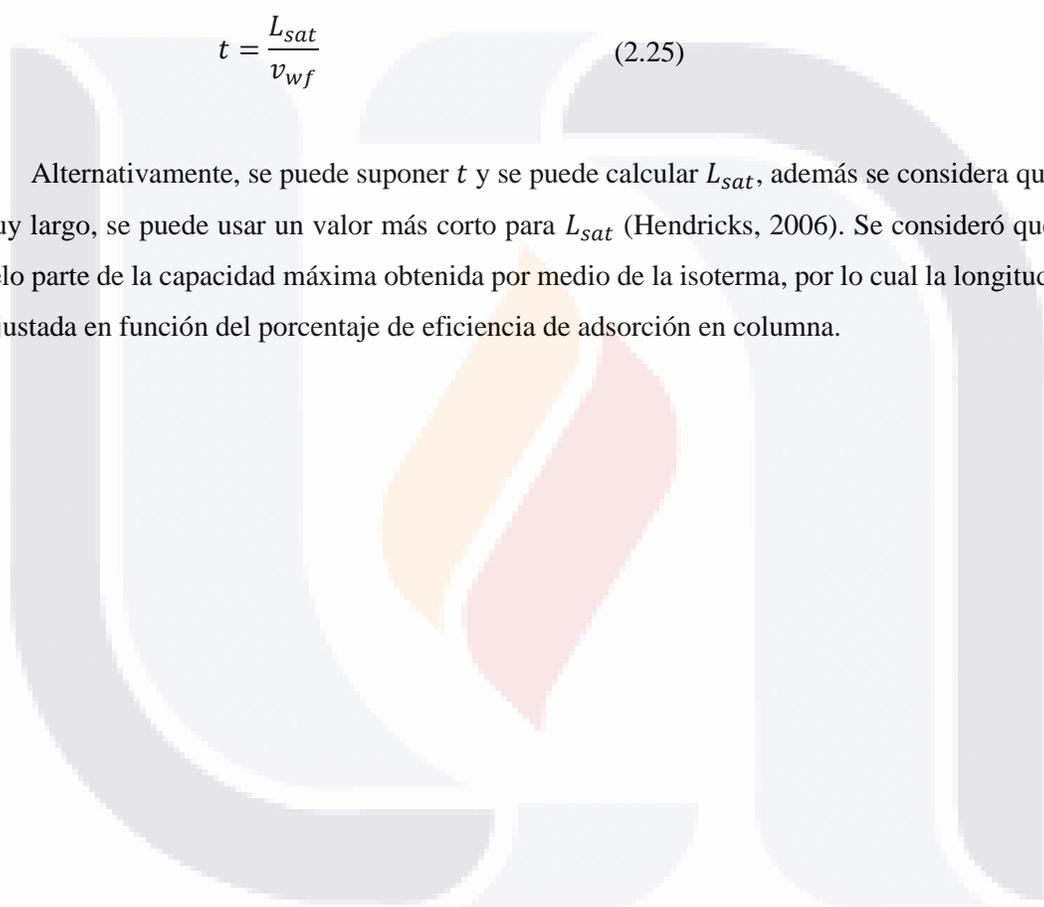
$$L_{reactor} = L_{sat} \quad (2.24)$$

Se debe considerar el número de columnas que funcionarían en paralelo, por lo que se recomienda un mínimo de dos columnas, ya que al menos una de ellas estará en servicio mientras que la otra estará fuera por mantenimiento (Comisión Nacional del Agua, 2007a). Es importante mantener una relación $L/D < 3$ (Hu et al., 2020), con esto fue posible obtener los principales parámetros de la columna a escala completa.

El tiempo de ejecución se encuentra en función de la duración hasta el punto de ruptura de la curva de avance, (t_b), o bien, según la siguiente expresión:

$$t = \frac{L_{sat}}{v_{wf}} \quad (2.25)$$

Alternativamente, se puede suponer t y se puede calcular L_{sat} , además se considera que Si t es muy largo, se puede usar un valor más corto para L_{sat} (Hendricks, 2006). Se consideró que este modelo parte de la capacidad máxima obtenida por medio de la isoterma, por lo cual la longitud total fue ajustada en función del porcentaje de eficiencia de adsorción en columna.





4. Discusión de resultados

4.1 Estudio preliminar para la remoción de metales pesados

En la Figura 3 se presenta las capacidades de adsorción obtenidas en la remoción de los iones metálicos utilizando la arcilla natural. De los metales evaluados, el Pb^{2+} presento mayor capacidad de adsorción la cual corresponde a 8.20 mg/g. es importante mencionar que, durante el proceso de adsorción dicho metal no se precipitó, por lo que se realizó los estudios de equilibrio y cinéticas utilizándolo.

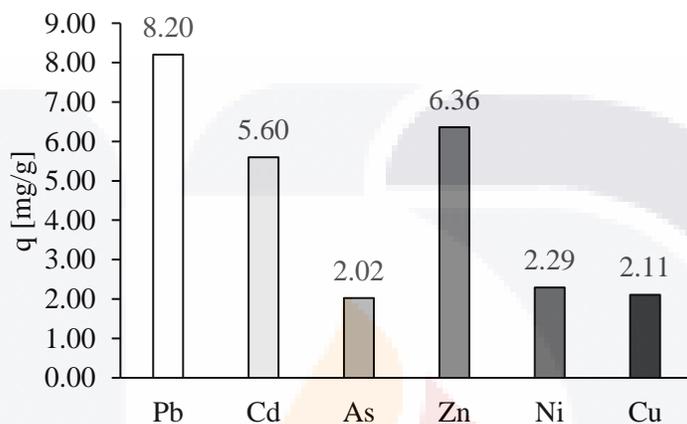


Figura 3. Capacidades de adsorción para diferentes iones metálicos

4.2 Cálculo de los parámetros cinéticos y de equilibrio para la adsorción de Pb^{2+} utilizando la arcilla natural

Respecto al ajuste de la modelación de las cinéticas por medio de las expresiones pseudo primer y pseudo segundo orden se presentan en las Tablas 4 y 5 considerando la función objetivo y el coeficiente de correlación se considera que el modelo pseudo primer orden es el que mejor correlación tiene con los datos experimentales como se muestra en las Figuras 4 y 5.

Tabla 4. Ajuste de datos cinéticos con el modelo de pseudo-primer orden para la remoción de Pb^{2+}

Concentración (mg/L)	Temperatura (°C)	q_e (mg/g)	k_1 (1/h)	R^2	F_{obj}
100	30	7.77	0.37	0.97	0.16
	40	8.02	0.7	0.98	0.06
200	30	14.08	0.75	0.99	0.05
	40	14.18	1.18	0.95	0.06

Tabla 5. Ajuste de datos cinéticos con el modelo de pseudo-segundo orden para la remoción de Pb^{2+}

Concentración (mg/L)	Temperatura (°C)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg h)	R^2	F_{obj}
100	30	9.47	0.04	0.93	0.26
	40	9.06	0.08	0.93	0.14
200	30	15.72	0.05	0.99	0.02
	40	15.26	0.11	0.99	0.02

A los 30 °C la velocidad de adsorción es alta en las primeras 10 horas a una concentración de 100 mg/L, mientras que el aumento de la concentración ocasiona que la velocidad incremente y se llegue al equilibrio en 6 horas, aproximadamente.

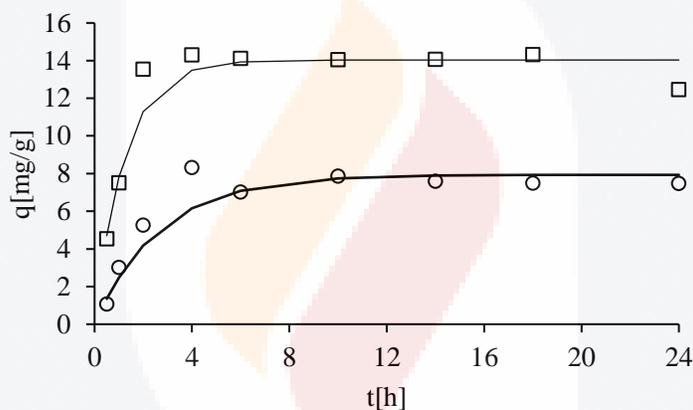


Figura 4. Cinética de adsorción de Pb^{2+} a 30°C, (o) 100 mg/L y (□) 200 mg/L. La línea de tendencia representa el modelo de pseudo primer orden

Por otro lado, a 40 °C se obtuvo que para una concentración de 200 mg/L y 100 mg/L los modelos que mejor se ajustaron fueron de pseudo primer orden. Con ambas concentraciones el equilibrio se alcanza en un tiempo aproximado de 6 h.

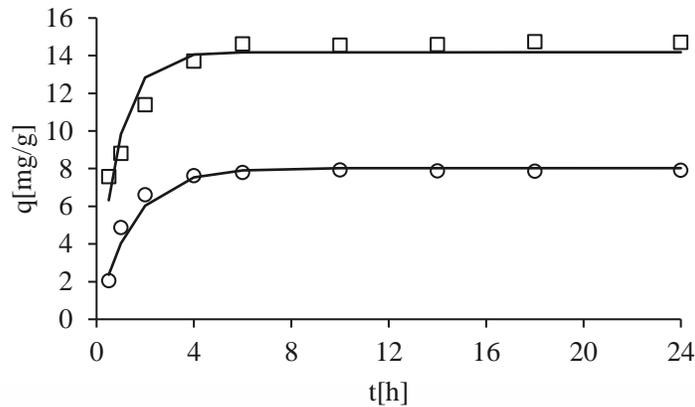


Figura 5. Cinética de adsorción de Pb^{2+} a $40^{\circ}C$, (o) 100 mg/L y (\square) 200 mg/L. La línea de tendencia representa el modelo de pseudo primer orden

En las Tablas 6, 7 y 8 se presentan los resultados obtenidos en la modelación de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips. De acuerdo con los resultados según el coeficiente de correlación y la función objetivo el modelo de Sips es el adecuado para la representación de ambas isotermas. Esto debido a la heterogeneidad del adsorbente lo cual dificulta determinar la forma en la que los iones de Pb^{2+} son adsorbidos en la arcilla, ocurriendo de manera simultánea la formación monocapa y multicapa de los iones metálicos en la superficie de la arcilla.

Tabla 6. Ajuste de datos de equilibrio con el modelo de Langmuir para la remoción de Pb^{2+}

Temperatura ($^{\circ}C$)	K_f (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	F_{obj}
30	0.10	10.48	0.99	0.01
40	0.36	10.27	0.88	0.13

Tabla 7. Ajuste de datos de equilibrio con el modelo de Freundlich para la remoción de Pb^{2+}

Temperatura ($^{\circ}C$)	K (mg/g)	n	R^2	F_{obj}
30	2.88	0.25	0.88	0.12
40	3.74	0.22	0.97	0.03

Tabla 8. Ajuste de datos de equilibrio con el modelo de Sips para la remoción de Pb^{2+}

Temperatura (°C)	q_s (mg/g)	a_s	N	R^2	F_{obj}
30	10.42	0.1	1.02	0.99	1.00E-02
40	19.97	0.21	0.37	0.99	0.01

En la Figura 6 se presenta las isotermas de adsorción a ambas temperaturas, la línea representa el modelo teórico de Sips,. A 30 °C la máxima capacidad de adsorción fue de 10 mg/g, aproximadamente, en el que al aumentar la temperatura a 40 °C la capacidad de adsorción incrementa a 12 mg/g.

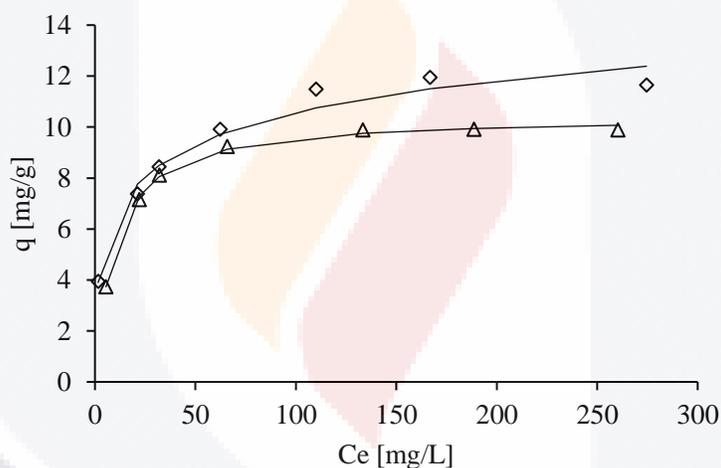


Figura 6. Isotermas de sorción del Pb^{2+} , (Δ) 30 °C y (\diamond) 40 °C La línea de tendencia representa el modelo de Sips

4.3 Parámetros termodinámicos

En la Tabla 9 se presentan los valores termodinámicos para las cinéticas de adsorción. Los valores positivos de la Energía Libre de Gibbs (ΔG°) indican que el proceso no es espontáneo, los valores positivos de la Entalpía (ΔH°) indican que es endotérmico y de naturaleza física, mientras que la Entropía (ΔS°) indica la aleatoriedad del sistema, en el que un valor positivo indica una fuerte afinidad entre adsorbato y adsorbente (Boparai et al., 2011), por lo tanto, se considera que concentraciones bajas existe afinidad entre el Pb^{2+} y la arcilla.

Tabla 9. Valores termodinámicos

	ΔG° (kJ/mol)		ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
	30 °C	40 °C		
100 mg/L	1.82	1.55	10.07	0.03
200 mg/L	2.54	2.54	2.47	-0.23×10^{-5}

La Entalpía (ΔH°) permite diferenciar si se trata de un proceso físico o químico, ya que en un rango de 5-40 kJ/mol se considera una adsorción física, mientras que a 40-800 kJ/mol como una adsorción química (Boparai et al., 2011; Patel, 2019), su naturaleza pues un valor positivo se considera un proceso endotérmico, tal es el caso de este adsorbente, además permite estimar la energía de activación (Pérez et al., 2011). Por otro lado, la Entropía (ΔS°) representa los cambios en la superficie de la arcilla con el plomo, debido a que las moléculas del agua que rodean a los iones del plomo son liberadas y se dispersan, se manifiesta en un cambio en la entropía con valores positivos (Granados-Correa et al., 2009) lo cual indican la favorabilidad de la adsorción. Sin embargo, al aumentar la concentración se puede considerar que el proceso no es favorable. Finalmente, ambas condiciones no favorecen el proceso de adsorción

El valor positivo de ΔG° es reflejado con el aumento de la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura del proceso de 30 a 40 °C (Pérez et al., 2011), por ende, se trata de un fenómeno endotérmico, como lo indica (ΔH°). En el que el aumento de la temperatura es el responsable de la movilidad de los iones de plomo en solución y, por lo tanto, la posibilidad de que tengan mayor contacto con los sitios activos para la adsorción. Además, se ha reportado (Lounis et al., 2012; Özcan & Özcan, 2004) que el intercambio catiónico es el mecanismo dominante para valores positivos de ΔG° .

4.4 Análisis estructural de la arcilla natural por medio de DRX y FTIR

El difractograma obtenido se observa que las esmectitas es la fase principal de la arcilla, siendo particularmente reportado la montmorillonita como principal constituyente, este mineral es característico de las arcillas bentónicas (Andrini et al., 2017; Macías-Quiroga et al., 2018), y Andrini, (2017) ha reportado que la bentonita pertenece al grupo de las esmectitas.

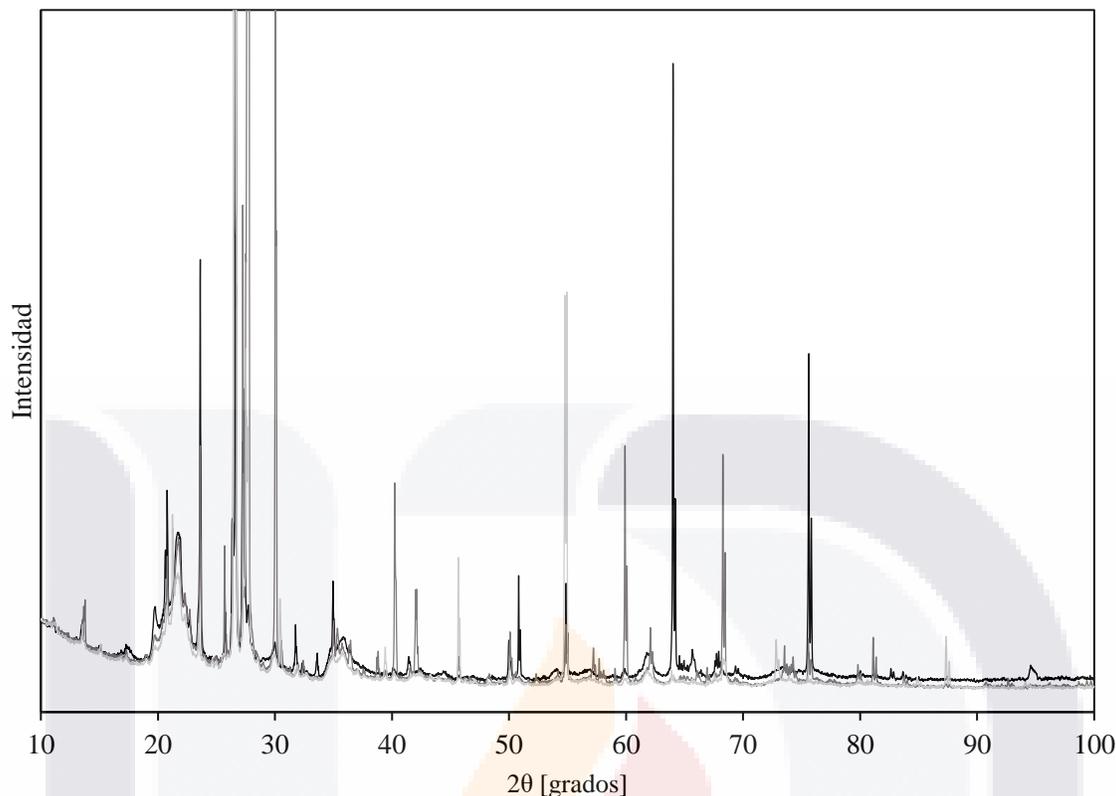


Figura 7. Difractograma de rayos X de la muestra de arcilla natural. Las muestras son: (—) arcilla natural, (—) arcilla después del proceso de adsorción a 30 °C y (—) arcilla después del proceso de adsorción a 40 °C.

El análisis cuantitativo de una muestra arcillosa está en función de sus composiciones químicas, orientación preferida, desorden estructural y su diversidad (Zhou, 2018) por lo que no se tiene las mismas composiciones en dos muestras, aun tratándose de un mismo origen (Kumar, 2019), por lo tanto, en esta caracterización solo se mencionan los constituyentes de la muestra donde los picos reportados en $2\theta = 20.78, 30, 35.45, 55, 62$ y 75.9° (Andrini et al., 2017; Baloyi & Moma, 2017; Er-ramly & Ider, 2012; Wahyuningsih et al., 2020) son característicos del grupo esmectitas, específicamente, se trata de un mineral dioctaédrico, como la montmorinollita. Este mineral reporta buenas propiedades de adsorción ya que posee sitios disponibles entre sus capas, superficie exterior y bordes (Krupskaya et al., 2017; Zhiron et al., 2011); además de que se caracteriza por su intercambio iónico (Andrini et al., 2017; Wahyuningsih et al., 2020).

El cuarzo es otro de los constituyentes identificados en $2\theta = 21.83, 26.45, 68^\circ$ (Andrini et al., 2017; De Oliveira et al., 2016; Macías-Quiroga et al., 2018; Wahyuningsih et al., 2020) finalmente, otra de las fases son los feldespatos en $2\theta = 25.64$ y 27.29° , según la literatura corresponden al grupo de plagioclasas, constituidos de feldespatos de calcio o sodio (Andrini et al., 2017; Er-ramly & Ider,

2012; Macías-Quiroga et al., 2018). Por lo tanto, según la literatura citada el material adsorbente estudiado es considerado como bentonita mezclada con otros minerales como feldespatos y cuarzo. Ya que se ha documentado que las esmectitas contienen otros minerales como cuarzo, yeso y feldepatos (Andrini et al., 2017). Finalmente, se ha reportado que las esmectitas con características similares a las bentonitas, se consideran de manera general como bentonitas, sin importar su origen geológico (De Oliveira et al., 2016).

La técnica de FTIR es empleada para determinar los grupos funcionales químicos presentes en la superficie de la arcilla y su espectro se presenta en la Figura 8. Kumar & Lingfa, (2020) presentaron una caracterización por medio de esta técnica para una muestra de bentonita sódica, en la que las bandas de vibración representativas aproximadamente a 800 cm^{-1} corresponden a los estiramientos de Al-Mg-OH, lo que confirma la presencia de cuarzo, uno de los minerales identificados por la técnica de DRX, lo mismo se reporta por Zhirong et al., (2011).

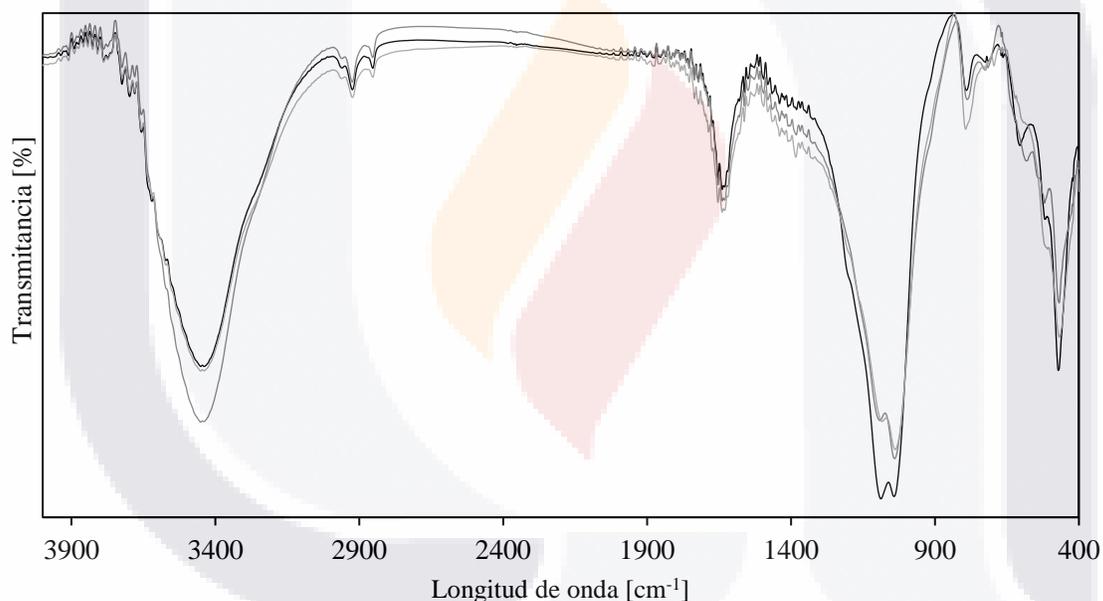


Figura 8. Espectro de FTIR de las muestra de arcilla antes y después del proceso de adsorción. Las muestras son: (—) arcilla natural, (---) arcilla después del proceso de adsorción a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (- · -) arcilla después del proceso de adsorción a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Además, las bandas en 700 , 550 y 470 cm^{-1} representan los estiramientos por parte de Si-O, Si-O-Al y Si-O-Si (De Oliveira et al., 2016; Zhirong et al., 2011), la vibración del enlace Si-O es característica del sílice en forma alotrópica (Vargas-Rodríguez et al., 2008). Por último, las ondas a 1045 , 1640 y 3450 cm^{-1} correspondientes a estiramientos de Si-O y H-O-H, respectivamente (De Oliveira et al., 2016; Macías-Quiroga et al., 2018). La posición del enlace Si-O es característico de

una esmectita dioctaédrica, lo cual se refleja en el análisis de DRX en la cual se infiere que la arcilla se encuentra principalmente conformada por montmorillonita (Macías-Quiroga et al., 2018).

Según Kumar & Lingfa, (2020) el estiramiento del H-O-H a los 3450 cm^{-1} corresponde el agua absorbida en la superficie de la arcilla, en la que según la Figura 8, la transmitancia es menor para las muestras empleadas en las isotermas respecto a la muestra natural, la cual presenta la mayor transmitancia. Ikhtiyarova et al., (2012) menciona que la presencia de esta banda es típica de las esmectitas con gran cantidad de Al en su hoja octaédrica.

De manera similar De Oliveira et al. (2016) y Zhirong et al., (2011) reporta una banda a 1650 cm^{-1} , que representa el agua absorbida después del proceso de adsorción y el agua de hidratación presente en la arcilla natural con una mayor transmitancia.

Sin embargo, no es posible determinar que se trate de una bentonita de origen sódico ya que es posible que se obtengan a características químicas a partir de una muestras de arcilla de un mismo deposito (Mesubi et al., 2008). No obstante, con las bandas identificadas se puede inferir que la muestra se trata de un mineral perteneciente al grupo de esmectitas, principalmente la montmorillonita.

4.5 Modelación matemática de columnas de adsorción

Con el modelo simulado en el software se obtuvieron valores críticos para el escalamiento como es el tiempo de ruptura, (t_b) y concentración a partir de las curvas de ruptura. En la Tabla 10 se presentan las variables calculadas y obtenidas experimentalmente para el empleo de este modelo.

Tabla 10. Variables empleadas para la simulación de la columna piloto

Variable	Valor	Unidad	Referencia
ϵ	0.27	Adimensional	(Kaufhold et al., 2013)
dax	3.19×10^{-6}	m^2/s	(Jiang et al., 2020)
dif	3.45×10^{-9}	m^2/s	(Wilke & Chang, 1955)
K_f	20.72	m^3/mol	Experimental (Langmuir)
Q_m	0.051	mol/kg	Experimental (Langmuir)
C_0	1.8, 3 y 6	mg/L	(Chatterjee et al., 2018; Lavado-Meza et al., 2010)
d_p	0.65	mm	Experimental
Q	100	mL/min	Propuesto
r	0.3	m	(Hu et al., 2020)
A	0.28	m^2	$(\pi * r^2)$
vel	5.89×10^{-5}	m/s	(Q/A)
L_c	1.8	m	(Hendricks, 2006)
m	1211.28	kg	(Kaufhold et al., 2013)
V	0.51	m^3	$(L_c * A)$
den_b	1676	Kg/m^3	(Antonelli et al., 2020)

Respecto al intervalo de concentraciones las cuales representan valores reales de la concentración de Pb^{2+} en efluentes según los autores citados, la capacidad de la columna no se ve afectada de manera significativa. Debido a que el t_b , es el mismo en todos los casos, por lo que es posible que las fluctuaciones en la concentración de plomo en un rango de 1.8 a 6 mg/L no afecten la capacidad de la columna. El t_b fue de 32 h y la capacidad de la columna de 2.33 mg/g según la Ecuación 2.18, la cual es 77 % inferior a la capacidad de 10 mg/g obtenida en la isoterma a 30 °C.

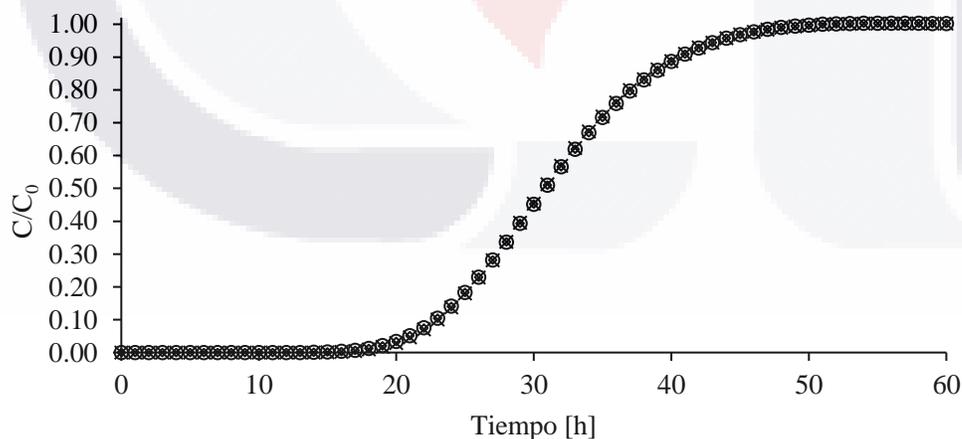


Figura 9. Curva de ruptura para la adsorción de Pb^{2+} . Condiciones de alimentación: Flujos a 100 mL/min a una altura de 2 m para analizar el comportamiento de las concentraciones. (o) 6 mg/L , (\diamond) 3 mg/L y (x) 1.8 mg/L

Sin embargo, al incrementar la longitud de la columna se obtiene mayor tiempo de ruptura debido a que se prolonga el tiempo de contacto por el aumento de la cantidad del adsorbente. Los valores de la longitud se encuentran dentro del intervalo reportado a escala piloto según la literatura citada y se muestran en la Figura 10. Se consideró la concentración más alta reportada en la literatura con la finalidad de representar el peor escenario.

Los tiempos de ruptura obtenidos fueron de 6, 25 y 60 h correspondientes a las alturas de 1.8, 2 y 2.5 h, además las capacidades de adsorción aumentaron en función del incremento de la altura, las cuales fueron de 1.69, 4.51 y 7.35 mg/g para las mismas.

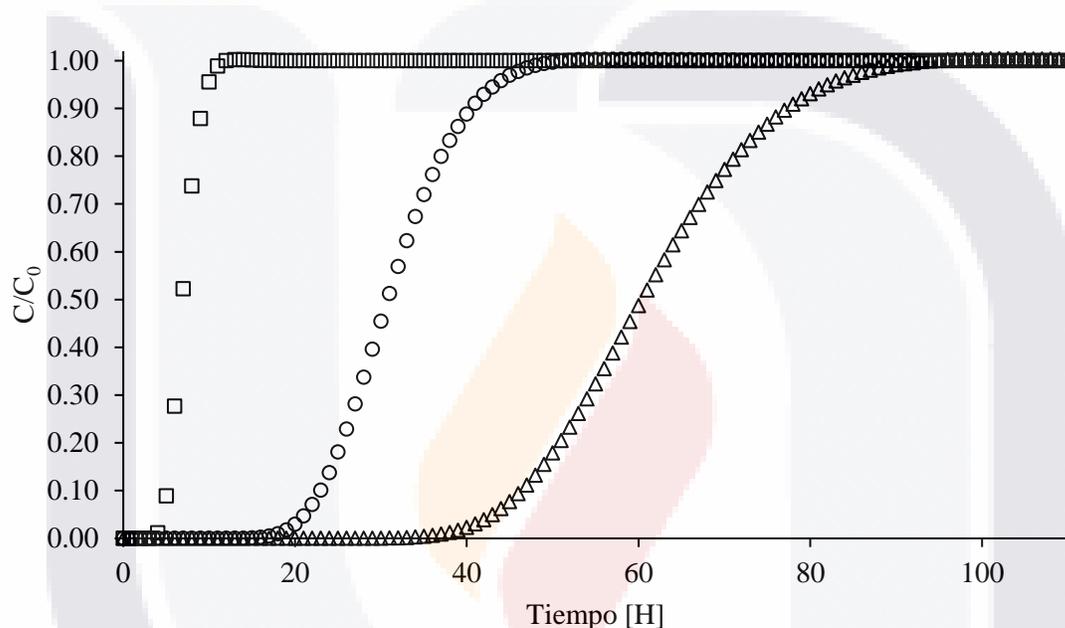


Figura 10. Curva de ruptura para la adsorción de Pb^{2+} . Condiciones de alimentación: Flujos a 100 mL/min a una altura de 2 m para analizar el comportamiento de la altura. (o) 6 mg/L , (\diamond) 3 mg/L y (x) 1.8 mg/L

Con fines de escalamiento se consideró una altura de 2 m , debido a que la capacidad es 55% menor a la obtenida experimentalmente, sin embargo, se espera que el tiempo y capacidad de adsorción sean factibles para el límite permisible de la norma mexicana, sin la necesidad de incrementar la altura de la columna y utilizar grandes cantidades de arcilla.

Para el escalamiento, según Pouloupoulos & Inglezakis, (2006) se debe considerar la similitud geométrica, cinemática y dinámica, en la primera se considera que las dimensiones entre sistemas con iguales (altura, diámetro, tamaño de partícula); la cinemática se refiere a mantener velocidades entre sistemas y la dinámica en mantener el mismo tipo de fuerzas. Sin embargo, el tamaño de partícula y el tiempo residencia (τ) resultan fundamentales para mantener el mecanismo de transferencia de masa

entre sistemas (Kannan et al., 2020), por lo tanto, estos dos parámetros fueron considerados en la simulación.

4.6 Dimensionamiento de la columna de adsorción

En la Tabla 11 se presentan los valores obtenidos por la metodología de Hendricks para determinar la velocidad de onda (v_{wf}) y con base en ello, la longitud total de la columna ($L_{reactor}$), cuyos valores fueron 0.10 m/d y 1.11 m, respectivamente. Sin embargo, se presenta una modificación al considerar la reducción de la capacidad del equilibrio en la columna, debido a que las condiciones de flujo continuo no permiten que el Pb^{2+} alcance el equilibrio al estar en contacto con la arcilla. Esto significa un aumento en la longitud de la columna para homologar ambas capacidades, por lo tanto, la longitud total de la columna resulto de 1.61 m en la cual el tiempo de operación fue considerado el t_b de 25 h.

Tabla 11. Parámetros para determinar la velocidad de onda (v_{wf})

Variable de diseño	Valor
Q [L/d]	1.44
ρ [kg/m ³]	2380
P	0.27
HLR [m/s]	3.4×10^{-3}
C_0 [kg/m ³]	0.6×10^{-2}
$\bar{X}^* * C_0$ [kg/kg]	0.01

Con fines explicativos, se presenta en el significado físico de la L_{wf} y L_{sat} , la primera corresponde a la zona saturada y la segunda a la zona de transferencia de masa (MTZ) a un $C_t = 0$

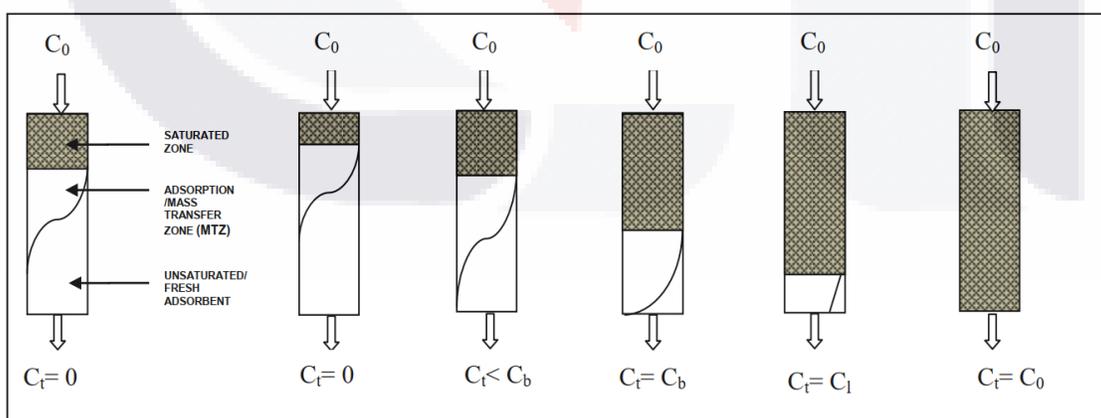


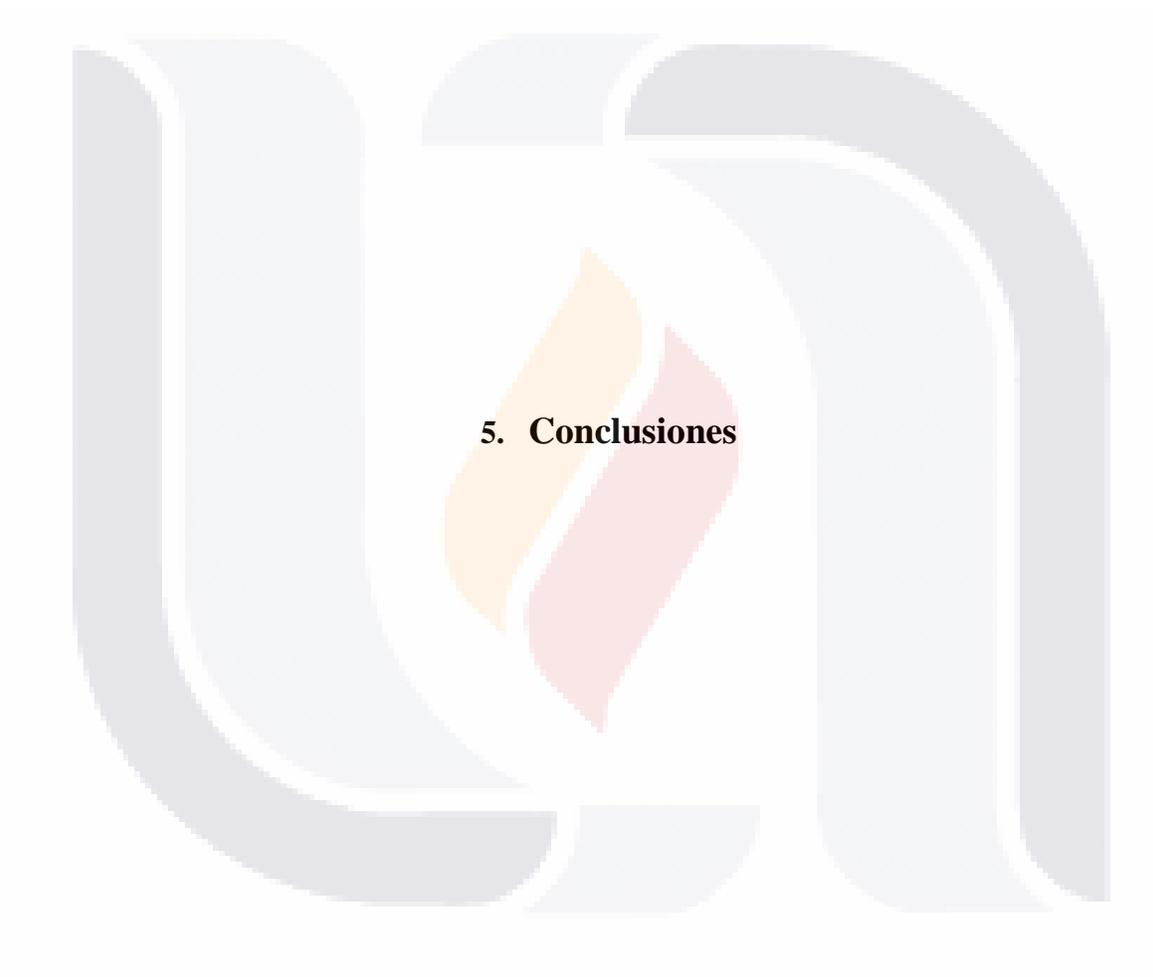
Figura 11. Representación esquemática de la L_{wf} y L_{sat} en una columna de adsorción (Chowdhury et al., 2015)

Asimismo, se garantizó que τ y tamaño de partícula entre la escala piloto y la real fuera el mismo, por lo fueron modificadas las dimensiones y el gasto real para mantener la similitud, por lo cual se obtuvieron los siguientes datos con la finalidad de mantener los fenómenos de transferencia similares entre ambas escalas.

	Real	Piloto
$L_{reactor}$ [m]	1.61	2.00
d_p [mm]	0.65	0.65
D [m]	0.54	0.67
A [m ²]	0.23	0.35
V [m ³]	0.36	0.70
Q [m ³ /min]	5.18×10^{-5}	1×10^{-4}
τ [h]	116.36	116.36

Finalmente, con esta metodología simplificada se pretendió determinar las dimensiones básicas de una columna de adsorción a partir de un modelo matemático que permitió omitir pruebas experimentales, facilitando el diseño en términos de tiempo y costos. Ya que hasta el momento se han reportado dos métodos para el diseño de una columna (Thomas & Crittenden, 1998).

El primero es conocido como el método riguroso, el cual involucra ecuaciones que describan la termodinámica, el transporte y conservación de materia por medio de soluciones numéricas, lo que significa sea complejo para un diseño rápido. El segundo es conocido como métodos cortos, e incluyen diversos modelos como el modelo de longitud de la zona de transferencia de masa (MTZL), la longitud del lecho no utilizado (LUB), el método de tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT), el método de tiempo de servicio de profundidad de lecho (BDST), el enfoque de la unidad de transferencia (NTU y HTU) y la capacidad en el punto de ruptura. Estos son más simples de solucionar comparándolos con el método riguroso, sin embargo, son explicados desde el punto de vista de los fenómenos de transferencia que ocurren durante el proceso de adsorción, lo cual dificultan la comprensión del método desde la perspectiva de la ingeniería civil.



5. Conclusiones

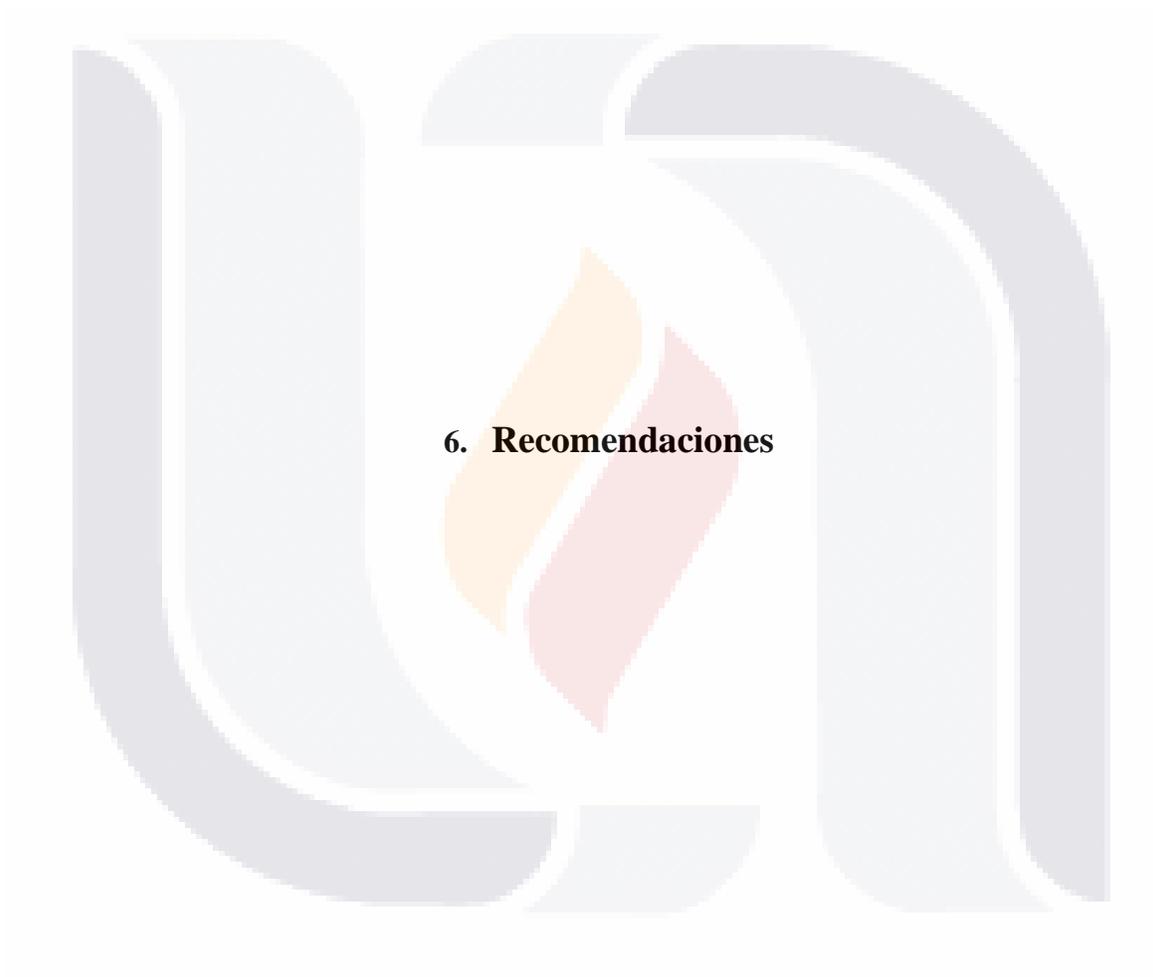
TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

A partir de la metodología de Hendricks se simplificó el diseño de una columna de adsorción empelando arcilla natural como material adsorbente, esta metodología permitió obtener las dimensiones de una columna de adsorción de manera aproximada, ya que omitió las pruebas piloto de manera experimental por medio del Modelo de Advección-Dispersión con Coeficiente de Retardo (AD) reportado por Rojas-Mayorga (2021), dichas pruebas fueron necesarias para interpretar el comportamiento del contaminante con el material adsorbente, lo que representó un ahorro significativo en costos y tiempo para el escalamiento de una columna de adsorción. Las curvas de ruptura obtenidas por el modelo permitieron representar distintos escenarios a diferentes concentraciones de Pb^{2+} , con lo cual fue posible inferir el desempeño de la columna en condiciones ambientales, las cuales son de naturaleza fluctuante.

Por otro lado, el material adsorbente fue caracterizado como una bentonita mezclado con diversos minerales y ha sido reportado como adsorbente de diversos iones metálicos, tales como Pb^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , evaluados en este estudio. Estos estudios han sido realizados en condiciones en lote, por otro lado, los estudios en forma dinámica a escala laboratorio demostraron que la capacidad de adsorción tiende disminuir en esta condición. Esto indicó que la capacidad de adsorción de la arcilla se modificó en escala real, de manera que reduzca o se mantenga la capacidad evaluada en condiciones dinámicas, siempre y cuando se mantenga la similitud del tamaño de partícula del adsorbente y el tiempo de residencia.

Además, este material se caracterizó por aumentar su capacidad de adsorción, así como la velocidad para alcanzar el equilibrio al incrementar la temperatura, por lo cual, su naturaleza endotérmica y su no espontaneidad permitieron deducir la baja factibilidad para su escalamiento, ya que la temperatura es una variable en la que en los efluentes industriales puede variar.

Finalmente, esta metodología permitió simplificar el escalamiento de columnas de adsorción considerando la interacción entre el contaminante y el adsorbente y sus respectivas características de transferencia de masa, y facilitó la comprensión de la literatura hasta ahora existente para el diseño de columnas de adsorción.



6. Recomendaciones

Dada a la baja capacidad de adsorción de la bentonita evaluada se considera que no es adecuada para emplearla en escala real. Por lo tanto, sería importante evaluar el modelo aplicado un material adsorbente de gran capacidad de adsorción y bajo costo.





- Abdel Salam, O. E., Reiad, N. A., & ElShafei, M. M. (2011). A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*, 2(4), 297–303.
- Adriano, D. C. (2001). Trace elements in the terrestrial environment. In *Trace elements in the terrestrial environment*. (Second). Springer-Verlag.
- Ahmaruzzaman, M. (2011). Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1–2), 36–59.
- Ajiboye, T. O., Oyewo, O. A., & Onwudiwe, D. C. (2021). Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review. *Chemosphere*, 262, 128379.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A., & Walker, G. M. (2006). Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40(14), 2645–2658.
- Alexander, J. A., Zaini, M. A. A., Abdulsalam, S., Aliyu El-Nafaty, U., & Aroke, U. O. (2019). Isotherm studies of lead(II), manganese(II), and cadmium(II) adsorption by Nigerian bentonite clay in single and multimetal solutions. *Particulate Science and Technology*, 37(4), 399–409.
- Ali, I. (2014). Water treatment by adsorption columns: Evaluation at ground level. *Separation and Purification Reviews*, 43(3), 175–205.
- Ali, I., & Gupta, V. K. (2007). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature Protocols*, 1(6), 2661–2667.
- Amarasinghe, B. M. W. P. K., & Williams, R. A. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132(1–3), 299–309.
- Andrini, L., Moreira Toja, R., Gauna, M. R., Conconi, M. S., Requejo, F. G., & Rendtorff, N. M. (2017). Extended and local structural characterization of a natural and 800 °C fired Na-montmorillonite–Patagonian bentonite by XRD and Al/Si XANES. *Applied Clay Science*, 137, 233–240.
- Antonelli, R., Martins, F. R., Malpass, G. R. P., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Ofloxacin adsorption by calcined Verde-lodo bentonite clay: Batch and fixed bed system evaluation. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113718.

- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1–3), 219–243.
- Balasubramanian, R., Perumal, S. V., & Vijayaraghavan, K. (2009). Equilibrium isotherm studies for the multicomponent adsorption of lead, zinc and cadmium onto Indonesian peat. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(4), 2093–2099.
- Baloyi, S. J., & Moma, J. (2017). An Effective Pillared South African Bentonite Clay: Synthesis and Application as Green Chemistry Catalyst for Wastewater Treatment. *9th Int'l Conference on Advances in Science, Engineering, Technology & Waste Management (ASETWM-17)*.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361–377.
- Benoff, S., Jacob, A., & Hurley, I. R. (2000). Male infertility and environmental exposure to lead and cadmium. *Human Reproduction Update*, 6(2), 107–121.
- Bentahar, Y., Hurel, C., Draoui, K., Khairoun, S., & Marmier, N. (2016). Adsorptive properties of Moroccan clays for the removal of arsenic(V) from aqueous solution. *Applied Clay Science*, 119, 385–392.
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. Sen. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2), 114–131.
- Bilal, M., Shah, J. A., Ashfaq, T., Gardazi, S. M. H., Tahir, A. A., Pervez, A., Haroon, H., & Mahmood, Q. (2013). Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater-A review. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 322–333.
- Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 458–465.
- Borba, C. E., Guirardello, R., Silva, E. A., Veit, M. T., & Tavares, C. R. G. (2006). Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical Engineering Journal*, 30(2), 184–191.
- Carvajal-Flórez, E., & Cardona-Gallo, S. A. (2019). Technologies applicable to the removal of heavy metals from landfill leachate. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(16), 15725–15753.

- Çeçen, F., & Aktaş, Ö. (2011). Fundamentals of Adsorption onto Activated Carbon in Water and Wastewater Treatment. In *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment* (pp. 13–41). Wiley-VCH.
- Chakraborty, R., Asthana, A., Singh, A. K., Jain, B., & Susan, A. B. H. (2020). Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 00(00), 1–38.
- Chatterjee, S., Mondal, S., & De, S. (2018). Design and scaling up of fixed bed adsorption columns for lead removal by treated laterite. *Journal of Cleaner Production*, 177, 760–774.
- Chowdhury, Z. Z., Abd Hamid, S. B., & Zain, S. M. (2015). Evaluating design parameters for breakthrough curve analysis and kinetics of fixed bed columns for Cu(II) cations using lignocellulosic wastes. *BioResources*, 10(1), 732–749.
- Churchman, G. J., Gates, W. P., Theng, B. K. G., & Yuan, G. (2006). Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control. *Developments in Clay Science*, 1(C), 625–675.
- Comisión Nacional del Agua. (1992). *Ley de Aguas Nacionales* (Comisión Nacional del Agua (ed.); Nueva Ley). Diario Oficial de la Federación. http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/16_060120.pdf
- Comisión Nacional del Agua. (2007a). Diseño de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales: Procesos Avanzados con Fines de Reúso. In *Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento* (Issue 35).
- Comisión Nacional del Agua. (2007b). Introducción al Tratamiento de Aguas Residuales Municipales. In *Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento*.
- Comisión Nacional del Agua. (2018). *Estadísticas del Agua en México, edición 2018* (Comisión Nacional del Agua (ed.)).
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195–213.
- Crittenden, J. C., Rhodes Trussell, R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's water treatment : principles and design*. (Third edit). John Wiley & Sons, Inc.
- Dawodu, F. A., Akpomie, G. K., & Ejikeme, P. C. N. (2012). Equilibrium , Thermodynamic and

Kinetic Studies on the Adsorption of lead (II) from Solution by “ Agbani Clay .” *Research Journal of Engineering Sciences*, 1(6), 9–17.

De Oliveira, C. I. R., Rocha, M. C. G., Da Silva, A. L. N., & Bertolino, L. C. (2016). Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba Northeast of Brazil. *Ceramica*, 62(363), 272–277.

Doebelin, N., & Kleeberg, R. (2015). Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Journal of Applied Crystallography*, 48, 1573–1580.

DOF. (1917). *Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos* (C. de D. del H. C. de la Unión (ed.)). Diario Oficial de la Federación. http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/1_080520.pdf

Doran, P. M. (2012). Unit Operations. In *Bioprocess Engineering Principles* (Second, pp. 445–578). Academic Press.

Elmoubarki, R., Mahjoubi, F. Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., El Albani, A., & Barka, N. (2015). Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resources and Industry*, 9, 16–29.

Er-ramly, A., & Ider, A. (2012). Physico-chemical and mineralogical characterization of a Moroccan bentonite (Ibourhardaine) and determination of its nature and its chemical structure. *Physical and Chemical News*, 65(2), 58–65.

Eren, E. (2010). Adsorption performance and mechanism in binding of azo dye by raw bentonite. *Clean - Soil, Air, Water*, 38(8), 758–763.

Faghihian, H., & Nejati-Yazdinejad, M. (2009). A comparative study of the sorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solution by local bentonite and clinoptilolite. *Adsorption Science and Technology*, 27(1), 107–155.

Frimmel, F. H., & Huber, L. (1996). Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. *Environment International*, 22(5), 507–517.

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

Granados-Correa, F., Bonifacio-Martínez, J., & Serrano-Gómez, J. (2009). Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de Cr(IV) presente en solución acuosa sobre fosfato. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 75(2), 201–212.

- Gupt, C. B., Bordoloi, S., Sekharan, S., & Sarmah, A. K. (2020). Adsorption characteristics of Barmer bentonite for hazardous waste containment application. *Journal of Hazardous Materials*, 396(January), 122594.
- Gupta, S., & Babu, B. . (2008). Economic Feasibility Analysis of Low cost Adsorbents for the Removal of Cr (VI) from Wastewater. *International Convention on Water Resources Developments and Management*, 1–7.
- Gupta, V. K., & Ali, I. (2004). Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2), 321–328.
- Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., & Naffrechoux, E. (2008). Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal*, 143(1–3), 73–84.
- Hameed, B. H., Ahmad, A. L., & Latiff, K. N. A. (2007). Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments*, 75(1), 143–149.
- Hameed, M. R. (2018). Removal of lead from polluted waters by adsorption on bentonite clay particles. *Journal of Engineering and Sustainable Development*, 22(4), 90–100.
- Hefne, J. A., Mekhemer, W. K., Alandis, N. M., Aldayel, O. A., & Alajyan, T. (2008). Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Pb (II) from aqueous solution to the natural and treated bentonite. *International Journal of Physical Sciences*, 3(11), 281–288.
- Hendricks, D. (2006). *Water treatment unit processes: physical and chemical* (First). CRC Press.
- Hendricks, D. (2011). *Fundamentals of Water Treatment Unit Processes Physical, Chemical, and Biological* (First). CRC Press.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999a). Pseudo-second order model for sorption processes Y.S. *Process Biochemistry*, 34, 451–465.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999b). The sorption of lead(II) ions on peat. *Water Research*, 33(2), 578–584.
- Hu, A., Ren, G., Che, J., Guo, Y., Ye, J., & Zhou, S. (2020). Phosphate recovery with granular acid-activated neutralized red mud: Fixed-bed column performance and breakthrough curve modelling. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 90(December), 78–86.
- Ikhtiyarova, G. A., Özcan, A. S., Gök, Ö., & Özcan, A. (2012). Characterization of natural- and

organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions. *Clay Minerals*, 47(1), 31–44.

Inglezakis, V. J., Stylianou, M. A., Gkantzou, D., & Loizidou, M. D. (2007). Removal of Pb(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination*, 210(1–3), 248–256.

Jiang, H., Yang, Y., & Yu, J. (2020). Application of concentration-dependent HSDM to the lithium adsorption from brine in fixed bed columns. *Separation and Purification Technology*, 241(116682).

Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R. V., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, 229, 142–159.

Kannan, P., Pal, P., & Banat, F. (2020). Design of adsorption column for reclamation of methyl diethanolamine using homogeneous surface diffusion model. *Oil and Gas Science and Technology*, 75.

Kaufhold, S., Plötze, M., Klinkenberg, M., & Dohrmann, R. (2013). Density and porosity of bentonites. *Journal of Porous Materials*, 20(1), 191–208. <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9589-7>

Khan, M. R., Hegde, R. A., & Shabiimam, M. A. (2017). Adsorption of Lead by Bentonite Clay. *International Journal of Scientific Research and Management*, 5(7).

Khan, T. A., & Singh, V. V. (2010). Removal of cadmium(II), lead(II), and chromium(VI) ions from aqueous solution using clay. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 92(8), 1435–1446.

Krupskaya, V. V., Zakusin, S. V., Tyupina, E. A., Dorzhieva, O. V., Zhukhlistov, A. P., Belousov, P. E., & Timofeeva, M. N. (2017). Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions. *Minerals*, 7(4), 1–15.

Kumar, A., & Lingfa, P. (2020). Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. *Materials Today: Proceedings*, 22(xxxx), 737–742.

Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H., & Babel, S. (2006a). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1–2), 83–98.

- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. hung, & Babel, S. (2006b). Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366(2–3), 409–426.
- Lavado-Meza, C., Sun Kou, M., & Bendezú, S. (2010). Adsorción De Plomo De Efluentes Industriales Usando Carbones Activados Con H₃PO₄. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 76(2), 165–178.
- Lounis, Z., Saddouki, S., & Djafri, F. (2012). Removal of Pb²⁺ ions in aqueous phase by a sodic Montmorillonite. *Journal of Analytical Science and Technology*, 3(1).
- Lucia Pinzón-Bedoya, M., Estella, L., & Villamizar, V. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna*, 76(160), 95–106.
- Macías-Quiroga, I. F., Giraldo-Gómez, G. I., & Sanabria-González, N. R. (2018). Characterization of Colombian Clay and Its Potential Use as Adsorbent. *Scientific World Journal*, 2018, 15–17.
- Mackenzie, L. D. (2010). *Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice* (Second Edi). McGraw-Hill Education.
- Mala, J., & Maly, J. (2010). Effect of heavy metals on self-purification processes in rivers. *Applied Ecology and Environmental Research*, 7(4), 333–340.
- Mesubi, M. A., Adekola, F. A., Odeunmi, E. O., Adekeye, J. I. D., State, O., & Science, M. (2008). Beneficiation and Characterisation of a Bentonite From North-Eastern Nigeria. *The North Carolina Academy of Science*, 124(4), 154–158.
- Mishra, P. C., & Patel, R. K. (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 319–325.
- Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M., & Razmi, A. (2005). Modeling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 41(1), 73–82.
- Naseem, R., & Tahir, S. S. (2001). Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*, 35(16), 3982–3986.
- Ngulube, T., Gumbo, J. R., Masindi, V., & Maity, A. (2017). An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, 191, 35–57.
- O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., & O'Dwyer, T. F. (2008). Heavy metal adsorbents prepared from

the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*, 99(15), 6709–6724.

Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E. N. M., Gitonga, E., & Rastilantie, M.-. (2005). The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya WFL Publisher Science and Technology. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 5(4), 119–121.

Özcan, A. S., & Özcan, A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 39–46.

Patel, H. (2019). Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, 9(3), 1–17.

Pérez, N.-, González, J., & Delgado, L. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de ni y v por parte de ligninas precipitadas del licor negro kraft. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(2), 168–191.

Poulopoulos, S., & Inglezakis, V. (2006). *Adsorption, ion exchange and catalysis. Design of Operations and Environmental Applications* (First). Elsevier Science.

Procuraduria Federal de Proteccion al Ambiente. (1988). *Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente* (C. de D. del H. C. de la Unión (ed.); Nueva Ley). Diario Oficial de la Federación. http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/148_050618.pdf

Purna Chandra Rao, G., Satyaveni, S., Ramesh, A., Seshaiyah, K., Murthy, K. S. N., & Choudary, N. V. (2006). Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. *Journal of Environmental Management*, 81(3), 265–272.

Rahman, M. S., & Islam, M. R. (2009). Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 149(1–3), 273–280.

Rao, R. A. K., & Kashifuddin, M. (2014). Kinetics and isotherm studies of Cd(II) adsorption from aqueous solution utilizing seeds of bottlebrush plant (*Callistemon chisholmii*). *Applied Water Science*, 4(4), 371–383.

Ren, X., Zhang, Z., Luo, H., Hu, B., Dang, Z., Yang, C., & Li, L. (2014). Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Applied Clay Science*, 97–98, 17–23.

Renu, Agarwal, M., & Singh, K. (2017). Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: A review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(4), 387–419.

Rojas-Mayorga, C. K., Aguayo-Villarreal, I. A., Moreno-Pérez, J., Muñoz-Valencia, R., Montes-

- Morán, M. Á., & Ocampo-Pérez, R. (2021). Influence of calcium species on SO₂ adsorption capacity of a novel carbonaceous materials and their ANN modeling. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 1–42.
- SEMARNAT. (1998). *Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*. Diario Oficial de La Federación. <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3295/1/nom-002-semarnat-1996.pdf>
- SEMARNAT. (2003). *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*. Diario Oficial de La Federación. <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3290/1/nom-001-semarnat-1996.pdf>
- SEMARNAT. (2020). *Programa Sectorial de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Promarnat) 2020-2024* (S. del M. A. y R. Naturales (ed.)). Diario Oficial de la Federación. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5596232&fecha=07/07/2020
- Slejko, F. L. (1985). *Adsorption Technology. A step-by-step approach to process evaluation and application*. Marcel Dekker, Inc.
- Sobrino-Figueroa, A., Cáceres-Martínez, C., & Rosas-Cedillo, R. (2007). Evaluación del riesgo por consumir moluscos contaminados con cadmio, cromo y plomo. *Hidrobiológica*, 17, 49–58.
- Soliman, N. K., & Moustafa, A. F. (2020). Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(5), 10235–10253.
- Srinivasan, R. (2011). Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2011.
- SSA. (1995). *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización* (S. de Salud (ed.)). Diario Oficial de la Federación. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/110534/NOM_127_SSA1_1994.pdf
- Tang, W. W., Zeng, G. M., Gong, J. L., Liang, J., Xu, P., Zhang, C., & Huang, B. Bin. (2014). Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of the Total Environment*, 468–469, 1014–1027.

- Tang, W. W., Zeng, G. M., Gong, J. L., Liu, Y., Wang, X. Y., Liu, Y. Y., Liu, Z. F., Chen, L., Zhang, X. R., & Tu, D. Z. (2012). Simultaneous adsorption of atrazine and Cu (II) from wastewater by magnetic multi-walled carbon nanotube. *Chemical Engineering Journal*, 211–212, 470–478.
- Thomas, W. J., & Crittenden, B. (1998). Adsorption Technology and Design. In *Technology*. <http://books.google.com/books?id=tXOqBBn8m-sC&pgis=1>
- Tian, S., Wang, Z., & Shang, H. (2011). Study on the self-purification of Juma River. *Procedia Environmental Sciences*, 11(PART C), 1328–1333.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438–462.
- Varela, J. P., Valente, A. J. M., & Durães, L. (2019). Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management*, 246(May), 101–118.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., Gómez-Vidales, V., Vázquez-Labastida, E., García-Bórquez, A., Aguilar-Sahagún, G., Murrieta-Sánchez, H., & Salmón, M. (2008). Caracterización espectroscópica de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencia Geología*, 25(1), 135–144.
- Veli, S., & Alyüz, B. (2007). Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149(1), 226–233.
- Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2–3), 203–216.
- Wahyuningsih, P., Harmawan, T., & Halimatussakdiah. (2020). Synthesis and characterization of acid-activated bentonite from Aceh Tamiang. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 725(1).
- Weber, W. J., & Smith, E. H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology*, 21(11), 1040–1050.
- Wilke, C. R., & Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2), 264–270.
- Yadav, V. B., Gadi, R., & Kalra, S. (2019). Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, 232(October 2018), 803–817.
- Zhirong, L., Azhar Uddin, M., & Zhanxue, S. (2011). FT-IR and XRD analysis of natural Na-

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(5), 1013–1016.

Zhou, X., Liu, D., Bu, H., Deng, L., Liu, H., Yuan, P., Du, P., & Song, H. (2018). XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review. *Solid Earth Sciences*, 3(1), 16–29.

