



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE Cr(VI) PRESENTE  
EN SOLUCIONES ACUOSAS EMPLEANDO UN  
SILICATO NATURAL Y MODIFICADO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:**

**Q.F.B. CLAUDIA ROSALES LANDEROS**

**DIRIGIDA POR:**

**DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ**

**DR. VÍCTOR VARELA GUERRERO**

**DR. FERNANDO UREÑA NUÑEZ**

**TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO; AGOSTO 2014.**





**UAEM** | Universidad Autónoma  
del Estado de México

3° (EV. DE GRADO)  
OFICIO NO 291/2014

Toluca, México, 19 de junio de 2014

**P. DE MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES**  
**CLAUDIA ROSALES LANDEROS**  
**FACULTAD DE QUIMICA**  
**P R E S E N T E**

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Fernando Ureña Núñez  
**PRESIDENTE**

Dra. Patricia Balderas Hernández  
**SECRETARIO**

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz  
**PRIMER VOCAL**

Dr. Víctor Varela Guerrero  
**SEGUNDO VOCAL**

Dra. Gabriela Roa Morales  
**TERCER VOCAL**

Dr. Gonzalo Martínez Barrera  
**SUPLENTE**

Dr. José Antonio Barrios Pérez  
**SUPLENTE**

**FIRMA**

**ATENTAMENTE**  
**PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO**  
**"2014, 70 Aniversario de la Autonomía ICLA-UAEM"**

**M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ**  
**DIRECTORA**

**U. A. E. M.**  
**FACULTAD DE QUIMICA**  
**DIRECCION**

c.c.p. Archivo



[www.uaemex.mx](http://www.uaemex.mx)

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan • Toluca Estado de México  
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • [fquim@uaemex.mx](mailto:fquim@uaemex.mx)

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis directores de tesis Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz, Dr. Víctor Varela Guerrero y Dr. Fernando Ureña Núñez, por la dirección de este trabajo, por el apoyo brindado, su confianza y por ayudarme en mi crecimiento personal y profesional.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) por las facilidades brindadas para esta investigación.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por las pruebas realizadas en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado a través de la beca número 48088 para realizar mis estudios de maestría.

A mis compañeros de clase que hicieron más agradable el tiempo dedicado a este proyecto con su alegría y compañerismo.

A compañeros de otros programas y catedráticos que me compartieron su experiencia y conocimiento.

A mis amigos que les adeudo el tiempo, las palabras de apoyo y la paciencia que me han tenido a lo largo de esta vida.

A Dios por darme salud y los medios necesarios para lograr mis objetivos.

## DEDICATORIA

A mis padres, a mi hermano y su familia por su apoyo, por sus valores, por la perseverancia y constancia que los caracterizan y que me han infundado, por la motivación constante que me ha permitido ser la persona que soy, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

A la familia Carrillo Landeros por siempre estar a nuestro lado.

GRACIAS A CADA UNO DE USTEDES.

*“Cuando te digo GRACIAS, digo que quiero para ti  
bendiciones, mercedes y alegrías.  
Quiero que sobre ti descienda un manto  
de protección contra todos los males.  
Desde lo más profundo de mi corazón  
y en reconocimiento por lo que has hecho por mí,  
por lo que has dado, por tu esfuerzo, tu sonrisa,  
es mi deseo que todo lo que me has dado  
te sea devuelto con creces.  
Eso es lo que te digo cuando te doy las gracias”.*

*E.N.R.*

EL TRABAJO DE ESTA TESIS SE DESARROLLÓ EN LAS INSTALACIONES DEL CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN DE QUÍMICA SUSTENTABLE UAEM-UNAM Y EN LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO DENTRO DEL PROYECTO UAEM-CONACYT 153828/2011.

AGRADEZCO A LAS AUTORIDADES DE AMBAS INSTITUCIONES POR LAS FACILIDADES BRINDADAS, ASÍ COMO AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT) POR EL APOYO ECONÓMICO DE LA BECA NÚMERO 480888.

ESTE TRABAJO FUE REGISTRADO CON EL TÍTULO “ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE Cr(VI) PRESENTE EN SOLUCIONES ACUOSAS EMPLEANDO UN SILICATO NATURAL Y MODIFICADO” CON EL NÚMERO DE REGISTRO MACIAS-0513 ANTE LA SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS AVANZADOS.

EL PROYECTO SE INSCRIBE EN LA LÍNEA DE PREVENCIÓN, CONTROL Y EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL EN EL ÁREA DE CALIDAD AMBIENTAL DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UAEM.

## CONTENIDO

<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>III</b>
<b>DEDICATORIA .....</b>	<b>IV</b>
<b>CONTENIDO .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE ACRÓNIMOS .....</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIII</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>XIV</b>
<b>MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>2</b>
1.1 Contaminación del agua por metales pesados .....	2
1.2 Cromo .....	3
1.2.1 Cromo trivalente.....	5
1.2.2 Cromo hexavalente.....	6
1.2.3 Usos del Cromo .....	6
1.2.4 Fuentes de exposición.....	6
1.2.5 Toxicidad del cromo hexavalente y su implicación en el ambiente .....	9
1.2.6 Límites Permisibles .....	13
1.3 Tecnologías tradicionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales ...	13
1.3.1 Coagulación/precipitación .....	14
1.3.2 Osmosis inversa.....	14
1.3.3 Electrólisis.....	14
1.3.4 Intercambio Iónico .....	15
1.3.5 Adsorción.....	15
1.4 Sorbentes Inorgánicos .....	16
1.4.1 Arcillas .....	16
1.4.1.1 Modificación en la superficie de las arcillas.....	17
1.4.2 Sílices.....	19

1.4.2.1 <i>Modificación a la superficie de sílice</i> .....	20
1.4.3 <i>Zeolitas</i> .....	21
1.4.3.1 <i>Modificaciones en las zeolitas</i> .....	21
1.4.4 <i>Feldespatos</i> .....	23
1.4.5 <i>Tezontle</i> .....	24
1.5 Estudios de remoción de Cr(VI).....	28
1.6 Cinética de Adsorción .....	30
1.6.1 <i>Modelo de Lagergren</i> .....	30
1.6.2 <i>Modelo de pseudo-segundo orden</i> .....	31
1.6.3 <i>Modelo de Difusión intrapartícula</i> .....	31
1.7 Equilibrio de sorción .....	32
1.7.1 <i>Isotermas de Langmuir</i> .....	32
1.7.2 <i>Isoterma de Freundlich</i> .....	33
<b>JUSTIFICACIÓN, HIPOTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	<b>35</b>
2.1 Justificación .....	35
2.2 Hipótesis .....	36
2.3. Objetivos.....	36
2.3.1 <i>Objetivo General</i> .....	36
2.3.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	36
<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>38</b>
3.1 Elaboración de los discos de tezontle .....	39
3.2 Caracterización del material .....	40
3.2.1 <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i> .....	40
3.2.2 <i>Espectroscopia de Dispersión de Energías de rayos X</i> .....	40
3.2.3 <i>Difracción de Rayos X</i> .....	41
3.2.4 <i>Análisis de área superficial específica</i> .....	41
3.3 Soluciones de Cr(VI) .....	41
3.4 Detección del cromo en la solución acuosa.....	42
3.5 Experimentos tipo Lote y Modelos de cinética .....	42
3.6 Pruebas con flujo continuo .....	42



<b>RESULTADOS .....</b>	<b>44</b>
4.1 Disco de tezontle modificado. ....	44
4.2 Artículo Publicado.....	45
4.3 Artículo Enviado .....	54
<b>DISCUSIÓN GENERAL .....</b>	<b>76</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>78</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>80</b>
7.1 Efecto del grosor del Disco .....	80
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>81</b>

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Diagrama de distribución de especies de cromo a diferentes concentraciones.....	4
<b>Figura 2.</b> Ciclo del cromo en el ambiente.....	7
<b>Figura 3.</b> Perforación del tabique nasal en un trabajador de la industria galvánica. (Estrucplan [en línea], 2013). .....	12
<b>Figura 4.</b> Úlcera aguda, evolucionada en pocas semanas, producida por el cromo del cemento, en la mano de albañil. (Estrucplan [en línea], 2013.....	12
<b>Figura 5.</b> Grupos Silano.....	20
<b>Figura 6.</b> Sorción de aniones por una zeolita acondicionadas con surfactantes catiónicos, formando una bicapa sobre la superficie de la zeolita.....	23
<b>Figura 7.</b> Estructura básica de la anortita, presente en los Tezontles negro y rojo. ....	25
<b>Figura 8.</b> Diagrama de la parte experimental .....	38
<b>Figura 9.</b> Soporte de acero inoxidable con diámetro de 22 mm.....	39
<b>Figura 10.</b> Prensa hidráulica.....	39
<b>Figura 11.</b> Disco de Tezontle + PET antes de someter a calcinación.....	39
<b>Figura 12.</b> Disco de Tezontle + PET después de someter a calcinación. ....	44
<b>Figura 13.</b> Concentración de Cr(VI) en función del número de filtraciones. Para 0.9 cm ( $\Delta$ ), 0.7 cm ( $\blacksquare$ ) y 0.5 cm ( $\diamond$ ) de grosor. ....	80

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Propiedades fisicoquímicas del cromo .....	3
<b>Tabla 2.</b> Efectos sobre el sistema respiratorio por la exposición crónica a compuestos de Cr(VI) .....	11

## LISTA DE ACRÓNIMOS

$C_e$  = Concentración en equilibrio

$C_i$  = Intersección de la etapa  $i$

CMC = Concentración Micelar Crítica

DQO = Demanda Química de Oxígeno

HDTMA = Hexadeciltrimetilamonio

$k_2$  = Constante de velocidad de adsorción de segundo orden (g/mg.h).

$k_{ip}$  = Parámetro de velocidad de la etapa  $i$  (mg/g min<sup>-1/2</sup>)

$K_L$  = Constante de velocidad de adsorción de Lagergren (h<sup>-1</sup>).

PET = Polímero polietilentereftalato

pH<sub>pcc</sub> = pH punto de carga cero

$q_e$  = Concentración del ion adsorbido en el equilibrio (mg/g).

$Q_o$  = Capacidad de adsorción en la monocapa

$q_t$  = Concentración del ion adsorbido a un tiempo dado,  $t$  (mg/g)

SST = Sólidos Suspendidos Totales

$t$  = tiempo (h)

## RESUMEN

El tezontle es una roca volcánica relativamente abundante en México y el proceso de adsorción con este material se está investigando como posible alternativa para la remoción Cr(VI) de agua contaminada. El objetivo de este trabajo fue evaluar la eficiencia del tezontle en un sistema de flujo continuo, mediante discos de tezontle modificado, los cuales fueron elaborados mezclando el polvo tezontle con PET, la mezcla fue calcinada. El proceso de fabricación afectó el tamaño de poro y el área superficial pero no afectó la composición química o la estructura cristalina. Los discos fueron caracterizados antes y después del contacto con el Cr(VI) en solución acuosa, mediante técnicas de microscopia electrónica de barrido, análisis elemental semicuantitativo, difracción de rayos X y estudios de fisisorción de N<sub>2</sub>, con la finalidad de conocer las modificaciones e interacciones entre los componentes del disco y el Cr(VI).

Se estudió el efecto de la variación del pH y la concentración de la solución de Cr(VI) en el proceso de adsorción, el disco fue colocado dentro de un dispositivo cerrado, que contaba con una entrada y una salida y la solución de Cr(VI) fue pasada a través del dispositivo. La eficiencia del proceso de adsorción resultó ser dependiente del pH pero no fue afectado significativamente por la concentración inicial de la solución. Un estudio comparativo demostró que la capacidad de adsorción de Cr(VI) presente en solución acuosa con tezontle natural en experimentos tipo lote, requirió un tiempo de 24 horas para alcanzar una remoción del 53 %, en el caso de los estudios con flujo continuo se logró una remoción del 78 % en 25 pases.

La disminución de Cr(VI) en la solución fue medida mediante el espectroscopio UV-Vis y el aumento del cromo en el sorbente fue detectado mediante el incremento de Cr(III) en el mineral mediante la técnica de difracción de rayos X, análisis elemental semicuantitativo y por la presencia de cristales metálicos en la superficie del disco lo cual se observó mediante el análisis de microscopia electrónica de barrido. Con los resultados obtenidos se demostró que los discos de tezontle modificado utilizados en un proceso de flujo continuo son una buena alternativa para el tratamiento de aguas residuales donde se encuentre presente Cr(VI).

## ABSTRACT

Tezontle is a volcanic rock of relative abundance in Mexico and the adsorption process with this material is investigated as a possible alternative for Cr(VI) removal from polluted water. The aim of this work was to evaluate the efficiency of tezontle within a continuous flow system. The tezontle modified disks were prepared mixing tezontle rock powder with PET, the mixture was calcinated. The processing did affect the pore size and surface area, but it did not affect the chemical composition or crystal. The disks were characterized before and after contact with Cr(VI) in aqueous solutions by techniques of scanning electronic microscopy, semi-quantitative elemental analysis, X-ray Diffraction and N<sub>2</sub> physisorption measurements in order to know the modifications and interactions between the disk components and Cr(VI).

The effect of the variation of pH and concentration of the solution of Cr(VI) in the adsorption process were studied, the disk was placed into a sealed cell with an inlet and an outlet and the Cr(VI) aqueous solution was passed through the cell. The effectiveness of the adsorption process was pH dependent but it wasn't significantly affected by the initial concentration of the solution. A comparative batch test revealed that adsorption capacity for Cr(VI) in aqueous solution required a contact time of 24 hours to achieve a 53 % removal, in the case of the studies with continuous flow 78 % was achieved with 25 passes.

The decrease in aqueous Cr(VI) was measured by UV-vis spectroscopy, while the increase in chromium in the sorbent was detected as an increase in Cr(III) minerals by XRD, elemental detection by EDS, and surface metallic crystals in SEM. Thus, this continuous method is practical for wastewater treatment where Cr(VI) is present.

## INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza, cubriendo aproximadamente tres cuartas partes de la superficie terrestre. A pesar de su aparente abundancia varios factores limitan la cantidad de agua disponible para el consumo humano. Un abastecimiento de agua adecuado, en términos de cantidad y calidad, es esencial para la existencia humana. Las actividades humanas pueden influir en la calidad del agua en diversas formas, incluyendo la descarga de aguas de desechos municipales, industriales y agrícolas a las aguas superficiales y subterráneas, adicionando contaminantes de diversa índole, tales como: sustancias químicas, biológicas, biodegradables y no biodegradables.

Los metales pesados son de los principales contaminantes del agua, entre ellos se encuentra el cromo hexavalente, el cual presenta una mayor movilidad a través del suelo y ambientes acuáticos. Es un agente oxidante capaz de ser absorbido a través de la piel. El cromo es un metal que ha sido integrado en el listado de sustancias tóxicas de la EPA y el cromo hexavalente fue clasificado desde el 2008 como un agente carcinogénico por el Departamento de Salud y Servicios Humanos y la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de Estados Unidos de América, ya que se encuentra asociado con el cáncer de pulmón y existe una relación directa entre la exposición ocupacional al Cr(VI) y algunos casos de cáncer del sistema gastrointestinal y nervioso central.

El uso excesivo de compuestos de cromo en diferentes procesos industriales como el cromado, la producción de cemento, pigmentos, fabricación del acero, el curtido de piel y textiles, ha generado una gran cantidad de residuos de cromo, los cuales son descargados al ambiente ocasionando serios problemas y riesgos en la salud humana.

En el mundo se han presentado casos de contaminación con Cr(VI), en Noviembre del 2013 el Instituto Blacksmith dio a conocer los lugares con mayor contaminación en el mundo donde destacan:

Bangladesh donde se encuentran registradas 270 curtidoras, las cuales vierten 22,000 litros de aguas residuales diariamente en el río que provee de agua a la población. Las casas se encuentran cercanas a los canales y ríos; los habitantes presentan enfermedades de piel y respiratorias debidas al contacto con cromo hexavalente.

Sukinda tiene 97 % de las reservas de cromita en la India. También cuenta con una de las mayores minas de cromita del mundo a cielo abierto, en el 2007 doce minas operaban sin ninguna regulación ambiental. Los trabajadores mineros que están habitualmente expuestos al polvo del Cr(VI) y agua contaminada han sufrido hemorragias gastrointestinales, asma, infertilidad y defectos de nacimiento. Se detectó en agua potable una concentración de Cr(VI) 20 veces mayor a la norma.

En Argentina, en la cuenca del río Matanza que tiene una longitud de 60 kilómetros y a lo largo de la cual se encuentran cerca de 15,000 industrias, las cuales están lanzando activamente efluentes al río. Este río atraviesa 14 municipios de Buenos Aires. Un estudio publicado en 2008 reveló que el suelo en las orillas del río contenía zinc, plomo, cobre, níquel y Cr(VI) cuyas concentraciones se encuentran por encima de los niveles recomendados. En el caso del cromo hexavalente llegó a presentar una concentración en suelo 1,141 mg/L, que es significativamente más alto que el nivel recomendado de 220 mg/L.

En México, dos casos representativos en los que se ha presentado contaminación con Cr(VI) son las empresas Cromatos de México y Química Central.

Cromatos de México fue una empresa alemana destinada a la producción de cromato de sodio y cromato de potasio, de 1970 a 1975, durante este tiempo acumuló en sus instalaciones alrededor de 75 mil toneladas de contaminantes de cromo las cuales fueron encriptadas en un depósito de concreto, con el transcurso del tiempo presentó fisuras, dejando expuesto el material a la intemperie, se presentaron lixiviados y contaminación por cromo hexavalente en los alrededores de las instalaciones, en estudios realizados se observó que el Cr(VI) llegó a 322 m de profundidad contaminando pozos de agua potable, en la

actualidad no se ha terminado de realizar el desmantelamiento de las instalaciones y no se han comenzado con el saneamiento de los pozos de agua. Debido a esta contaminación muchos habitantes de la colonia lechería han muerto a causa de enfermedades relacionadas con el Cr(VI), ex trabajadores de la empresa aún siguen presentando efectos dañinos a la salud por trabajar con los compuestos de Cr(VI).

Química Central de México es una empresa dedicada a la producción de sulfato básico de cromo, bicromato de potasio y ácido crómico, cuando inicio sus actividades se comprometió a mantener un equilibrio ecológico mediante una planta de tratamiento de residuos y realizar sus procesos bajo normas internacionales, este acuerdo no se ha llevado a cabo ya que dentro de sus instalaciones tienen un relleno sanitario de residuos sólidos con un mal diseño que ha provocado lixiviados. En el 2005 se reportó que existía una concentración de Cr(VI) de 2,777 mg/L en el suelo, también se descubrieron dos tiraderos clandestinos, los cuales fueron reconocidos por la empresa. Se llevaron a cabo auditorías en donde fue detectado que no se cumplía con las normas, las instancias regulatorias alertaron a la empresa de un cierre si no se solucionaba el problema. La empresa solicitó una prórroga para la construcción de la planta de tratamiento de residuos, a casi 10 años de distancia, solo se cuenta con un avance del 50 % de la construcción.

Los casos mencionados se deben por un lado, el inicio de la política de sustitución de importaciones para que los países produjeran la mayoría de los insumos necesarios para su industria. Por el otro, el mundo desarrollado inició una política de exportación de riesgos: el traslado de tecnología peligrosa u obsoleta a países con legislación ambiental poco rígidas.



# Capítulo 1

## Marco teórico

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 Contaminación del agua por metales pesados

El término de metal pesado refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso en concentraciones incluso muy bajas. Los ejemplos de metales pesados incluyen el mercurio (Hg), cadmio (Cd), cromo (Cr), talio (Tl), plomo (Pb), cobre (Cu), níquel (Ni) y zinc (Zn) y algunos metaloides como el arsénico (As) (Lucho *et al.*, 2005, NOM-001-SEMARNAT-1996). Los metales pesados se encuentran generalmente como componentes naturales de la corteza terrestre, en forma de minerales, sales u otros compuestos, no pueden ser degradados o destruidos fácilmente de forma natural o biológica ya que no tienen funciones metabólicas específicas para los seres vivos (Prieto *et al.*, 2009). Los metales pesados presentes en ambientes contaminados, pueden acumularse en los microorganismos, flora y fauna acuática, de esta manera, entran en las cadenas alimentarias humanas y dan como resultado trastornos tales como: enfermedades de la piel, daños en el hígado y enfermedades neurológicas que pueden llegar a ocasionar un potencial efecto sobre la salud (López *et al.*, 2009).

En términos de las aguas residuales, en México se generan alrededor de 420 m<sup>3</sup> cada segundo, las municipales generan 250 m<sup>3</sup>/s y las no municipales generan el resto (170 m<sup>3</sup>/s). Los giros industriales que generan mayor cantidad en volumen son la acuicultura, la industria del azúcar, la industria del petróleo, la industria química y otros servicios. Las aguas residuales producen una degradación intensa en la calidad del agua, impactos ecológicos diversos, pérdida del uso natural y abatimiento en la disponibilidad por afectación de la calidad (Castillo 2012).

Los metales poseen tiempos de vida infinitos, no se biodegradan fácilmente y la eliminación de estas especies ha sido llevada a cabo generalmente por procesos de precipitación como hidróxidos, electrólisis, oxidación química, adsorción, quelación, etc. Algunas de estas tecnologías hacen posible la recuperación del metal del agua, con un retorno económico importante (Litter 2005).

## 1.2 Cromo

Es el sexto elemento en abundancia en la corteza terrestre, donde se encuentra como óxido ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y combinado con hierro y oxígeno forma el mineral cromita (Rayner 2000). El cromo es un metal de color blanco plateado, duro y quebradizo. Sin embargo, es relativamente suave y dúctil cuando no está tensionado o cuando está muy puro. Se funde a  $1857\text{ }^\circ\text{C}$  y su punto de ebullición es de  $2672\text{ }^\circ\text{C}$  (Reyes 2007). La Tabla 1 muestra las propiedades fisicoquímicas del cromo.

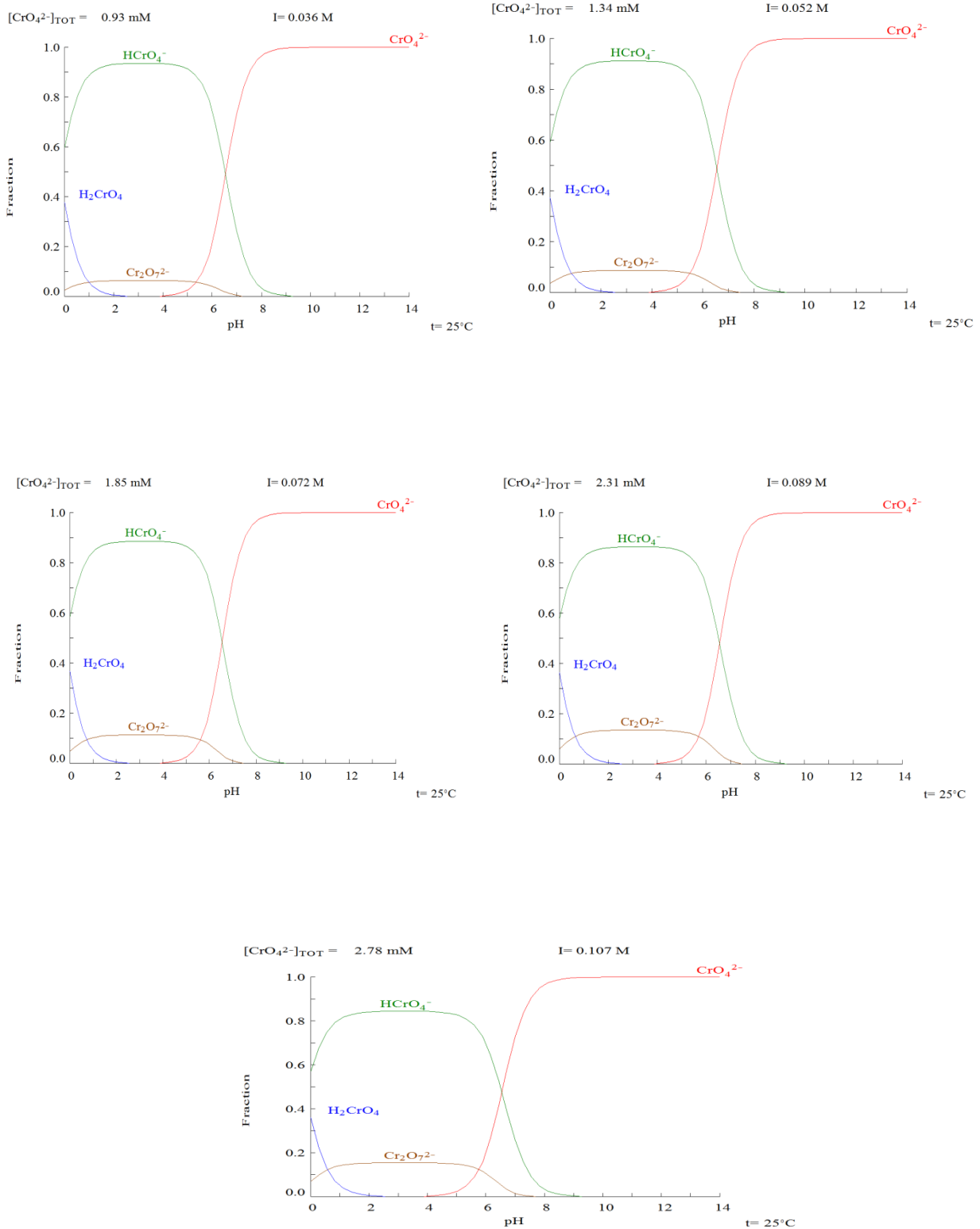
**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas del cromo

<b>Nombre</b>	Cromo
<b>Número atómico</b>	24
<b>Valencia</b>	2,3,4,5,6
<b>Electronegatividad</b>	1.6
<b>Radio covalente (Å)</b>	1.27
<b>Radio iónico (Å)</b>	0.69
<b>Radio atómico (Å)</b>	1.27
<b>Configuración electrónica</b>	$[\text{Ar}]3d^54s^1$
<b>Primer potencial de ionización (eV)</b>	6.80
<b>Masa atómica (g/mol)</b>	51.996
<b>Densidad (g/ml)</b>	7.19
<b>Punto de ebullición (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	2665
<b>Punto de fusión (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	1875
<b>Descubridor</b>	Vaughlin en 1797

(Lenntech 2013)

Los estados de oxidación del cromo más comúnmente encontrados en la naturaleza son Cr(III) y Cr(VI). El Cr(VI) se encuentra principalmente bajo la forma de los oxianiones como bicromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ), cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), y dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

La proporción de cada ión depende del pH como se puede apreciar en la Figura 1, a valores de pH neutro y alcalinos el cromato es la forma predominante, conforme disminuye el pH la concentración de dicromato aumenta, mientras que a pH bajos la especie dominante es el bicromato (Cruz 2009).

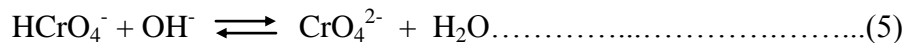


**Figura 1.** Diagrama de distribución de especies de cromo a diferentes concentraciones. Software Hydra- MEDUSA.

En soluciones básicas cuyo pH es superior a un valor 6, el  $\text{CrO}_{3(s)}$  forma el ión cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$ , de color amarillo; entre pH 2 y 6,  $\text{HCrO}_4^-$  y el ión dicromato  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  están en equilibrio y a valores de pH bajos la principal especie es  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Los equilibrios son los siguientes:



Además existen los equilibrios de hidrólisis básica



Conforme a las reglas de solubilidad los cromatos son insolubles, excepto los compuestos que contienen iones de metales alcalinos y el ion amonio (Cottom *et al.*, 1990; Chang *et al.*, 2011). El cromo es considerado un contaminante ambiental y sus compuestos tienen múltiples usos industriales, son ampliamente utilizados en el curtido, en la producción de acero refractario, en la galvanoplastia y para la conservación de la madera, estas actividades antropogénicas han llegado a una escala de propagación de la contaminación que el cromo muestra en el medio ambiente (Shanker *et al.*, 2005).

### 1.2.1 Cromo trivalente

Los derivados del cromo trivalente son los que predominan en el ambiente ya que son los derivados más estables del metal (Rayner 2000). El Cr(III) se utiliza en la fabricación de ladrillos (Cruz 2009), en el recubrimiento de piezas decorativas ya que presenta una baja

viscosidad por una menor concentración de cromo, menor toxicidad, el peso equivalente es el doble que el del oxianión  $\text{CrO}_4^-$ , lo que quiere decir que se tiene una mayor eficiencia catódica (Suárez 2006).

### 1.2.2 Cromo hexavalente

El Cr(VI) es fuertemente oxidante, existe en forma de oxianión como  $\text{CrO}_{3(s)}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ , soluble en agua, el cual puede persistir en este ambiente por largos periodos y es considerado como un contaminante importante. El tratamiento de remoción convencional del cromo hexavalente es su reducción a Cr(III), especie menos tóxica y menos móvil en el medio ambiente (Ramírez *et al.*, 2009; Litter 2005). El dicromato de potasio se emplea en la industria y en operaciones químicas; el dicromato sódico se emplea en el curtido de pieles, porque forma un compuesto insoluble con las proteínas del cuero y el cromato de plomo se usa como pigmento (Rayner 2000).

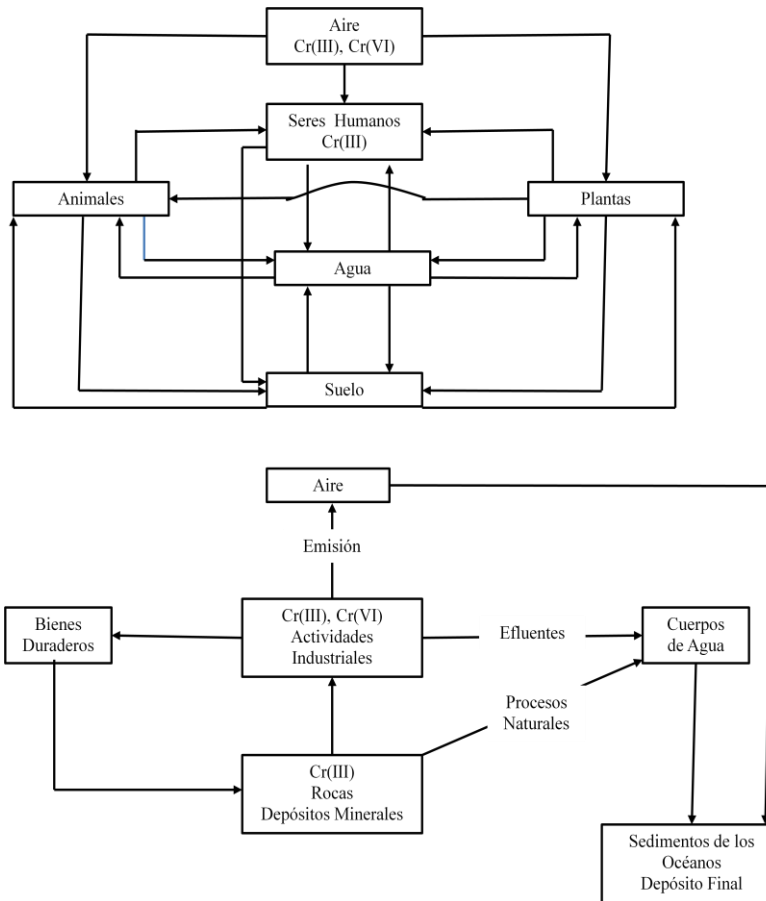
### 1.2.3 Usos del Cromo

El cromo se utiliza principalmente en la industria curtiembre debido a la calidad del cuero que se genera; las sales de cromo generan un curtido más uniforme y rápido. La dificultad que presenta el uso de sales de cromo en el curtido, es la cantidad de curtiembre que no se fija, y que permanece en los flujos y los lodos de depuración (Chávez 2010).

El recubrimiento con cromo es muy resistente a los agentes corrosivos atmosféricos, debido a que sobre su superficie, al ser expuesto inmediatamente al aire se forma una película delgada de óxido, que previene el posterior ataque del medio ambiente. El electrólito tradicionalmente utilizado para la obtención de recubrimientos con cromo ha sido el ácido crómico, en el que el ión metálico está en forma de cromo hexavalente y se le añade como catalizador ácido sulfúrico (Julve 2001).

### 1.2.4 Fuentes de exposición

Hoy en día existe cromo en sus diversas formas en todas las ramas industriales en mayor o menor cantidad, así como en muchos productos de uso doméstico. De igual forma, de acuerdo al ciclo del cromo en el ambiente, se puede hallar en la alimentación una pequeña cantidad de cromo, como se muestra en la Figura 2 (Montoya *et al.*, 2010).



**Figura 2.** Ciclo del cromo en el ambiente (IPCS, 1988)

El Cr(III) y Cr(VI) se encuentran en distinta proporción en la naturaleza, la forma más común son las sales poco solubles de Cr(III) con baja toxicidad.

A) *Contaminación ambiental.* Las mayores fuentes de contaminación ambiental tienen lugar en los usos industriales del cromo que son fundamentalmente los procedimientos de:

- 1) Quemado de carbón.
- 2) Metalurgia.
- 3) Industria del cemento.
- 4) Emisiones de asbesto procedentes de los forros de frenos (el asbesto puede contener hasta 1500  $\mu\text{g Cr/g}$ ).

- 5) Emisiones procedentes de los sistemas de control catalítico de los automóviles.
- 6) Torres de enfriamiento de las plantas de energía las que se añaden cromatos a los sistemas de refrigeración.

La presencia en el ambiente de Cr(VI) derivado de estas fuentes es más bien accidental, ya que durante el tratamiento de los residuos industriales la mayor parte del Cr(VI) se reduce a Cr(III) casi completamente.

*B) Suelos y Agua.* En suelos no contaminados sólo se detectan trazas del orden de aproximadamente 250 µg/g. En agua superficial se encuentra por lo general Cr(III) en concentraciones que oscilan de 1 a 10 µg/L y concentraciones de 2 a 3 µg/L en agua potable. En general el cromo del suelo es una forma poco soluble de mezcla de hidróxidos de Fe-Cr(III), pero en algunos casos, como por ejemplo a pH bajo puede pasar al agua. De esta forma pueden incorporarse a veces al organismo humano determinadas cantidades de cromo absorbible.

*C) Alimentación.* El contenido de cromo en la alimentación es generalmente bajo. En algunos tipos de alimentos se encuentra Cr(III) como complejo de coordinación con el ácido nicotínico y aminoácidos (glicina, ácido glutámico, cisteína). Estos complejos llamados factor de tolerancia a la glucosa (FTG), se absorben mejor que las formas inorgánicas del cromo, encontrándose sobre todo en el almidón, hígado y carnes. Las fuentes de cromo más ricas son las proteínas animales. En relación al consumo vegetal hay que señalar que la mayoría de las plantas absorben relativamente poco cromo del suelo. Algunas especies tienen una mayor concentración en las raíces (zanahorias y nabos) o en las partes verdes (tomates, cebollas y coles) (Gil *et al.*, 2003)

Desde un punto de vista industrial, el cromo y sus compuestos se utilizan fundamentalmente en:

- 1) Industria metalúrgica, en la manufacturación de acero inoxidable y aleaciones.
- 2) Cromado frente a la corrosión.



- 3) Industria química, en catalizadores, pigmentos para plásticos, barnices, pinturas, tintas de imprenta, vidriado de la porcelana y coloreado de vidrio.
- 4) Industria textil, como mordiente en la tinción y en curtido del cuero.
- 5) Como conservador de la madera.
- 6) Fotografía y fotograbado.
- 7) Industria refractaria.
- 8) Sistemas de enfriamiento de calderas, como anticorrosivo.

Por lo tanto, según esta distribución de las aplicaciones del cromo y sus compuestos, los sectores industriales de mayor utilización son:

- a) Metalurgia, con el 57 % de consumo.
- b) Química, para fabricación de compuestos químicos con un consumo del 27 % a partir del mineral de cromo.
- c) Industria de refractarios, con el 16 % para el revestimiento de hornos de alta temperatura (Gil *et al.*, 2003).

Los efluentes industriales que contienen cromo se incorporan a las aguas y llegan al océano, la forma química dependerá de la presencia de materia orgánica en las aguas, si está presente en grandes cantidades, el cromo hexavalente se reducirá a cromo trivalente, el cual se podrá absorber en las partículas o formar complejos insolubles (Lilia 1998).

#### *1.2.5 Toxicidad del cromo hexavalente y su implicación en el ambiente*

El Cr(VI) es un peligro para la salud de los humanos, mayoritariamente para la gente que trabaja en la industria del acero y textil. La gente que fuma tabaco también puede tener un alto grado de exposición al Cr(VI) (Barkat *et al.*, 2009). Las intoxicaciones se manifiestan en lesiones renales, gastrointestinales, del hígado, del riñón, de la glándula tiroidea y la médula ósea, y la velocidad corporal de eliminación es muy lenta (Chávez 2010).

La distribución del metal depende de la dinámica y características propias del cuerpo de agua, sus orígenes y la capacidad de bioacumulación por la biota. La industria tiene un enorme impacto, dadas las características de los efluentes que elimina; ello determinó que se hicieran esfuerzos para el desarrollo en el área insumos químicos menos agresivos (Chávez 2010).

El cromo hexavalente presenta las siguientes características tóxicas una vez que entra en contacto con el ser humano:

**Toxicocinética:** El cromo se absorbe por vía oral, respiratoria o dérmica. Se distribuye a nivel de médula ósea, pulmones, ganglios linfáticos, bazo, riñón e hígado y es rápidamente tomado por los eritrocitos, se combinan con la fracción globinica de la hemoglobina y es integrado a otras células por el sistema transportador de sulfatos. Metabolismo: El Cr(VI) se reduce rápidamente a Cr(III) intracelularmente a nivel de mitocondrias y el núcleo. A nivel del citoplasma por reductores intracelulares como el ácido ascórbico, glutatión, flavo enzimas y riboflavinas.

La reducción intracelular genera intermediarios reactivos como Cr(V), Cr(IV) y Cr(III), así como radicales libres hidroxilo y oxígeno. Estas formas reactivas del cromo son susceptibles de alterar el ADN. Eliminación: Por vía renal el 60 %, en menor grado por heces (vía biliar), cabello, uñas, leche y sudor.

**Toxicodinamia:** Las manifestaciones tóxicas son generalmente atribuidas a los derivados del Cr(VI). Entre otras, la acción tóxica se produce por: acción cáustica directa, sensibilización cutánea, citotoxicidad e inflamación de neumocitos, interacción con biomoléculas, induce alteración de cromátidas hermanas, aberraciones cromosómicas y reacciones cruzadas en la cadena de ADN (Cubrerros *et al.*, 2009; Lauwerys 2007; Murray *et al.*, 2009).

**Efecto cancerígeno:** El efecto cancerígeno según Valko *et al.*, 2006, proponen que, además del modelo de respuesta celular denominada de absorción-reducción que se observan dentro de la célula en presencia de Cr(VI), este juega un papel como mediador en el proceso de formación de radicales libres, que inducen la formación de fenotipo celulares oncogénicos.

Wise *et al.*, (2006), mencionan que el mecanismo de acción mediante el cual el Cr(VI) llega a inducir el cáncer pulmonar es una inestabilidad cromosómica, induciendo fenotipos tetraploides, también puede inducir la formación de tumores y fenómenos de bifurcación en aquellos sitios, dentro de los pulmones, donde se impactan y persisten las partículas de Cr(VI). Se detectó que dependiendo de la concentración así como el tiempo de exposición al Cr(VI), será el número de células tetraploides alteradas, mismas que seguirán desarrollándose hasta formar la masa tumoral.

**Otros efectos tóxicos:** El ácido crómico y los cromatos pueden producir intoxicaciones accidentales agudas por vía digestiva. El envenenamiento agudo por ingestión produce vértigo, sed intensa, dolor abdominal, vómito, choque y oliguria o anuria. La muerte se produce por uremia o por un colapso cardiocirculatorio, si el paciente sobrevive puede presentar una insuficiencia renal aguda.

La inhalación de vapores de cromo por largos periodos, causa ulceración indolora, hemorragia y perforación del tabique nasal, acompañado de secreción nasal fétida, tal como se muestra en la Figura 3. La tabla 2 resume los efectos de la exposición crónica a compuestos de Cr(VI) sobre el sistema respiratorio.

**Tabla 2.** Efectos sobre el sistema respiratorio por la exposición crónica a compuestos de Cr(VI).

Rinitis	Dolor nasal
Laringitis	Úlcera nasal
Bronquitis	Perforación del tabique nasal
Alteración del olfato	Fibrosis pulmonar
Hemorragia nasal	Cáncer pulmonar

(Galeana 2011)

También se ha observado conjuntivitis, lagrimeo y hepatitis aguda con ictericia. Los datos de laboratorio indican que en personas que sobrepasan el valor máximo permisible hay hematuria, proteinuria y deterioro de la función hepatocelular; así mismo, el cromo y los

cromatos son irritantes y destructores para todas las células del organismo. En la muerte por envenenamiento agudo, se encuentra nefritis hemorrágica.

La vía de absorción cutánea es de más fácil acceso al organismo y al estar expuesta con los compuestos de cromo hexavalente se presenta un cuadro patológico de dermatitis alérgica como se muestra en la Figura 4. Los compuestos de Cr(VI) penetran en la piel más rápidamente que los de Cr(III) y el aumento de la penetración dependerá de la integridad de la epidermis. (Otiniano *et al.*, 2007; Chávez 2010; Montoya, *et al.*, 2010).

Otra vía de penetración no menos importante es a través de los folículos pilosos. Una vez en el organismo y en relación a su capacidad de toxicidad, el cromo se puede distribuir dependiendo de dos hechos biológicos fundamentales:

1. Las membranas celulares son permeables al Cr(VI), pero no al Cr(III).
2. El Cr(VI) se reduce a Cr(III) dentro de las células a nivel de las mitocondrias y en el núcleo (Gil *et al.*, 2003).



**Figura 3.** Perforación del tabique nasal en un trabajador de la industria galvánica. (Estrucplan [en línea], 2013).



**Figura 4.** Úlcera aguda, evolucionada en pocas semanas, producida por el cromo del cemento, en la mano de albañil. (Estrucplan [en línea], 2013)

### 1.2.6 Límites Permisibles

Una concentración o límite máximo es definido como el nivel de concentración o cantidad de uno o más contaminantes, por debajo del cual no se prevé riesgo para la salud, al bienestar humano y a los ecosistemas; es fijado por la autoridad competente y es legalmente exigible. Los límites permisibles son revisados por la autoridad competente y pueden ser referidos temporalmente (Araujo 2009).

La Organización Mundial de la Salud recomienda desde 1958 una concentración máxima de 0.05 mg/L de Cr(VI) en el agua de consumo. Este valor se ha revisado haciendo nuevos estudios sobre sus efectos en la salud, pero ha permanecido constante (Galeana 2011).

La EPA ha establecido un límite de 100 mg de Cr(III) y Cr(VI) por litro de agua potable (ATSDR, 2000). DL50 (dosis letal cincuenta) oral-ratón es de 180 mg/Kg, DLT (dosis letal total) oral-ratón es de 1,600 mg/Kg,

El peligro que el cromo hexavalente causa a los humanos y al medio ambiente, ha provocado que las autoridades ambientales exijan controles más estrictos sobre los límites permisibles de este metal, en México la modificación a la NOM-127-SSA1-1997 regula los límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, en donde para el cromo total se tiene 0.05 mg/L y en las descargas de aguas residuales, en la NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996, donde para el cromo hexavalente el Límite Máximo Permisible (LMP) promedio al mes es de 0.5 mg/L y el LMP promedio al día es 0.75 mg/L.

La toxicidad de un elemento depende de su actividad biológica, además, es particular para cada especie e individuo y finalmente depende de la forma en que suministre. Para los límites de exposición al cromo se han tomado en cuenta las diferentes fuentes de exposición y la suma total de las cantidades con las que cada una de éstas contribuyen en la cantidad final que va a ingresar y ser absorbida por el organismo (Galán *et.al*, 2008).

### 1.3 Tecnologías tradicionales para el tratamiento de efluentes que contienen metales

Los tratamientos normalmente recomendados para remover metales pesados, incluyen procesos como precipitación, electrodiálisis, adsorción en carbón, extracción por solventes e intercambio iónico con resinas sintéticas, si bien cualquiera de ellas tiene alta eficiencia

también tienen limitaciones en términos de sus altos costos de inversión y mantenimiento, el requerimiento de personal calificado para la operación de las plantas y la generación de desechos tóxicos (Adilson *et al.*, 2006; Rivera *et al.*, 2008; Reyes *et al.*, 2006).

El tratamiento se puede dividir en tres pasos que son: el primario o fisicoquímico elimina todas aquellas sustancias susceptibles de ser separadas bien por deposición en el fondo del reactor (sólidos, coloides, etc.) o por situarse en la superficie (aceites o grasas). Además se puede ajustar el valor del pH para que no interfiera en tratamientos posteriores. El tratamiento secundario es el responsable de eliminar la materia orgánica biodegradable por medio de microorganismos. Finalmente el tratamiento terciario incluye una serie de técnicas que deben separar del agua todas aquellas especies que no han sido eliminadas en los tratamientos anteriores como son los aniones y cationes y los compuestos orgánicos no biodegradables (Santos *et al.*, 2008).

### *1.3.1 Coagulación/precipitación*

Consiste en la transformación de una sustancia soluble en otra insoluble, mediante reacción química, la precipitación es la sedimentación del coágulo por acción de la gravedad y el filtrado, la eliminación del coágulo por retención en un filtro. En esta técnica se emplean sales metálicas como coagulantes, entre las que se pueden mencionar: sulfato de aluminio; sulfato, cloruro e hidróxido férricos; cal o cal hidratada (Auge 2009; Chávez 2010).

### *1.3.2 Osmosis inversa*

Tiene por finalidad separar el agua de las sales inorgánicas a través de una membrana que permite el paso del agua e impide el paso de las sales; trabaja a presiones entre 400 y 800 psi, generadas por bombas a fin de impulsar el agua para que pase a través de la membrana. Las membranas son de acetato de celulosa y su costo puede representar más del 50 % del costo del equipo. Los problemas asociados a algunos procesos de separación con membrana son el flujo insuficiente y la baja selectividad, es altamente costoso y es muy sensible a las variaciones bruscas de temperaturas (Zamudio *et al.*, 2009; Chávez 2010).

### *1.3.3 Electrólisis*

Implica varios fenómenos químicos y físicos, usa electrodos para proveer iones al agua residual que se desea tratar. En esta técnica el coagulante es generado ‘*in situ*’, debido a una

reacción de oxidación del ánodo. Las especies cargadas o metales pesados pueden ser removidos del efluente debido a la reacción entre iones con carga opuesta o a la formación de flóculos de hidróxidos metálicos. Las etapas implican que debido a la oxidación del electrodo se presenta la formación de coágulos: desestabilización del contaminante, partículas en suspensión y rompimiento de emulsiones; formación de flóculos agregando partículas desestabilizadas; y remoción del material contaminante por flotación y sedimentación. En esta técnica un potencial es aplicado a los electrodos, los cuales son hechos de diferentes metales, especialmente Fe y Al (Chávez 2010).

#### *1.3.4 Intercambio Iónico*

Se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que se dan cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil. Cuando las concentraciones de metal en los efluentes son bajas, el uso de membranas o la recuperación con disolvente pierden sus ventajas y no son efectivos, en estos casos, el intercambio iónico es una tecnología alterna (Cabrera *et al.*, 2005).

#### *1.3.5 Adsorción*

La adsorción es de gran importancia tecnológica. Por lo que, se utilizan algunos adsorbentes en gran escala como desecantes, catalizadores o soportes de catalizadores, mientras que otros se utilizan para la separación de los gases, la purificación de líquidos, control de la contaminación o protección de las vías respiratorias. Además, los fenómenos de adsorción desempeñan un papel vital en muchas reacciones de estado sólido y mecanismos biológicos. Otra razón para el uso generalizado de técnicas de adsorción es la caracterización de las propiedades de la superficie y la textura de los polvos finos tales como pigmentos y cementos. De manera similar, las pruebas de adsorción se llevan a cabo en muchos laboratorios académicos e industriales en materiales porosos en donde se considera el papel de la superficie del sólido (Rouquerol *et al.*, 1999).

Se utiliza un sólido como adsorbente para eliminar sustancias solubles del agua, las cuales se unen a la superficie mediante fuerzas electrostáticas o de Van der Waals. Dentro de los materiales con capacidades más altas de adsorción están el carbón activado, alúmina activada, arenas, zeolitas naturales, entre otros (Mejía *et al.*, 2009).

Existen también adsorbentes modificados, como el hierro con sulfuro, hidróxido férrico granular, óxido de titanio, las arenas cubiertas con óxido de hierro o de manganeso, bauxita, hematita, feldespato, laterita, minerales arcillosos (bentonita, caolinita), carbón de hueso y material celulósico (D'Ambrosio 2005).

La adsorción es la remoción por adherencia, de las impurezas de una sustancia en la superficie. Se trata de una operación de transferencia y de partición mediante la cual los contaminantes se distribuyen entre la masa de una fase líquida y la superficie de una fase sólida. Se pueden presentar dos tipos de adsorción:

**a) Fisisorción:** no es específica y es similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie del sólido generalmente son débiles; el equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del fluido se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible.

**b) Quimisorción:** es específica e involucra fuerzas más grandes que en la adsorción física, las moléculas se retienen en la superficie por medio de enlaces químicos del mismo tipo que los que se presentan entre átomos en las moléculas, una característica de la quimisorción es que su magnitud no excederá de manera apreciable a la que corresponde a una capa monomolecular; esta limitación se debe al hecho de que las fuerzas de valencia que retienen a las moléculas en la superficie disminuyen rápidamente con la distancia; estas fuerzas son demasiado pequeñas para formar un compuesto de adsorción, cuando la distancia a la superficie son mucho mayores que las distancias usuales (Romero 2011).

## 1.4 Sorbentes Inorgánicos

### 1.4.1 Arcillas

Son minerales cristalinos, de grano fino, compuestos de alúmina, sílice y químicamente combinados con agua y tienen un rango de composición específico. Su estructura es plana y se componen principalmente de grupos de silicato dispuestos tetraédricamente (Si, Al,  $Fe^{3+}$ ) y grupos aluminato dispuestos octaédricamente (Al,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Mg). Los cationes se organizan en forma de hojas o cadenas y se encuentran combinados con moléculas de agua. Entre los grupos más representativos de las arcillas se encuentran las Illitas (que son las



más abundantes) y montmorillonita, caolita, septaclorita y sepiotita (Britannica; Weaver *et al.*, 1973).

Las arcillas presentan áreas superficiales amplias y son capaces de adsorber cationes, aniones y especies metálicas neutras. Además de su capacidad de sorción, tienen propiedades de intercambio catiónico y aniónico y su energía de enlace varía ampliamente (Mohan *et al.*, 2006). Debido a sus partículas extremadamente finas presentan propiedades químicas de coloides (Sharma *et al.*, 2009). En resumen la alta especificidad de superficie, su estabilidad química y mecánica, su estructura en forma de lamina y su alta capacidad de intercambio catiónico, hacen a las arcillas excelentes materiales para la adsorción (Bhattacharyya *et al.*, 2006).

#### 1.4.1.1 Modificación en la superficie de las arcillas

La modificación de arcillas por surfactantes catiónicos, se usa para la remoción de cromatos en agua. Cada grupo en que se dividen las arcillas (bentonita, estevensita, caolinita, illita) presentan diferentes sitios de adsorción y diferente energía de interacción con cationes HDTMA<sup>+</sup>. La primer parte de la probable isoterma que representa la adsorción del HDTMA en los sitios hidrofílicos es la interacción electrostática de la carga positiva del surfactante y la carga negativa de la estructura de la arcilla. Debido a que existen diferencias en la estructura de las arcillas, como es el caso de la Illita que es de tipo 2:1 y la caolinita es de tipo 1:1, el potasio intercambiable de la Caolinita y la Illita interactúan con el surfactante catiónico de la siguiente manera:



Donde la primera reacción se refiere al intercambio iónico a las interacciones de Van der Waals entre la cadena del grupo alquil del surfactante catiónico con la consecuente formación de una bicapa. Contrario a la caolinita donde la adsorción del surfactante tiene lugar en la superficie del mineral, en el caso de la Illita existe también la penetración en los

espacios interlaminares y las reacciones se vuelven más rápidas, es decir, la unión con el surfactante aniónico es más fuerte en la matriz de la arcilla.

La segunda parte de la isoterma es probablemente resultado de las fuerzas de Van der Waals, las interacciones electrostáticas entre el surfactante y la superficie de cuarzo. La adsorción del HDTMA en los sitios cargado y no cargados de la superficie del cuarzo, resultan de la disociación de los silanoles Si–OH. HDTMA-bromuro y los cationes HDTMA<sup>+</sup> son fácilmente adsorbidos en la superficie hidrofóbica del cuarzo que en la superficie de la Illita y la caolinita. La presencia de las micelas de cationes HDTMA<sup>+</sup> en la superficie del cuarzo es probablemente responsable de la fuerte afinidad de los aniones de Cr(VI) a la superficie de la arcilla roja (Gładysz *et al.*, 2012).

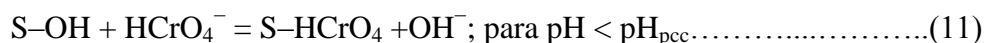
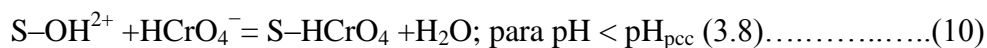
La adsorción de metales en sólidos hidratados, así como en óxidos metálicos y arcillas minerales es un proceso de coordinación en la superficie que puede ser modelado termodinámicamente como reacción de complejación entre la superficie y el adsorbante. El desarrollo de los sitios en la superficie para los adsorbatos hidratados, están expresados con las siguientes ecuaciones:



Donde S representa la superficie de la arcilla, donde se encuentran el Si– y el Al–, S–OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, S–OH y S–O<sup>–</sup> se refieren a superficie protonada, neutra y desprotonada de los grupos funcionales hidroxilo de la superficie, respectivamente. El pH<sub>pcc</sub> es una variable importante para caracterizar la desprotonación de los grupos anfóteros de la superficie. Se ha observado que un valor de pH por debajo del pH<sub>pcc</sub>, la carga positiva de la superficie arcilla (S–OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) podría favorecer al bicromato, HCrO<sub>4</sub><sup>–</sup>, después de lo cual la adsorción puede llevarse a cabo fácilmente por la interacción de las fuerzas de Coulomb.

La capacidad para la adsorción de HCrO<sub>4</sub><sup>–</sup> disminuirá junto con la disponibilidad de la superficie cargada de la arcilla. En un rango de pH entre 3.8 y 7.0 los grupos funcionales hidroxilo neutros S–OH pueden ser los sitios activos para la adsorción HCrO<sub>4</sub><sup>–</sup> y CrO<sub>4</sub><sup>2–</sup>.

A medida que el pH de la solución aumenta no sólo el grupo funcional (S-OH) es menos desprotonado, sino que también hay una mayor competencia de los grupos OH<sup>-</sup> con los iones HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> y CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> por los sitios activos de la superficie de la arcilla. Esto ocasiona que se formen complejos y la cantidad adsorbida decrece. El posible mecanismo de la adsorción del Cr(VI) dependiendo del pH en las arcillas, se propone con las siguientes ecuaciones:



Donde S-HCrO<sub>4</sub> and S-CrO<sub>4</sub><sup>-</sup> son la formación de complejos (Chih-Huang *et al.*, 2008).

#### 1.4.2 Sílices

La sílice se genera en muchas formas cristalinas con una composición de 46.75 % de dióxido de silicio y 53.25 % de oxígeno. Entre las sílices naturales que se conocen se encuentran: cuarzo, tridimita, cristobalita y opal. Muchas formas de sílice son sintetizadas en el laboratorio y no se tiene registro de que se hayan encontrada en la naturaleza (Dana 1973).

La sílice producida en el laboratorio es un polímero de ácido silícico que consiste en interligaduras de SiO<sub>4</sub> en forma de tetraedros. La ruta de síntesis de la sílice es un proceso de hidrolisis de silicato de sodio o alcoxisilano en presencia de ácidos o bases, se producen entidades Si-(OH)<sub>4</sub>. La superficie activa de la sílice es amplia y presenta gran importancia en la adsorción e intercambio de iones. En la superficie con los grupos siloxano con el átomo de oxígeno en la superficie o en una de las varias formas que presenta el grupo silanol (≡Si-O H); los cuales pueden ser: silanol aislado (el átomo de silicio tiene tres enlaces en la estructura mayor), silanol vecinal (dos grupos silanol aislados se conectan mediante puentes de hidrógeno) y los silano geminales (dos grupos hidroxil se encuentran unidos al átomo de silicio), los cuales se encuentran representados en la Figura 5 (Jal *et al.*, 2004).

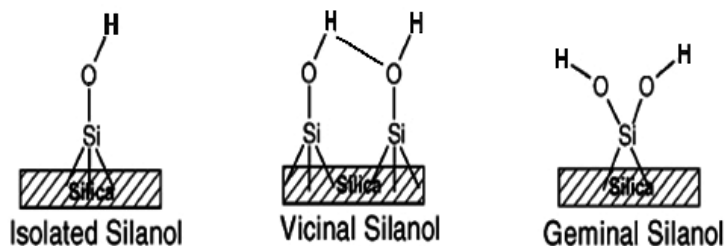


Figura 5. Grupos Silano.  
(Jal et al., 2004.)

#### 1.4.2.1 Modificación a la superficie de sílice

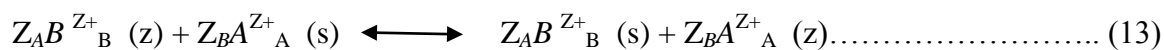
La superficie de la sílice puede modificarse por medios físicos (térmico o hidrotérmico) en donde se realizan en relación a la concentración de los grupos silano y siloxano de la superficie; también se puede modificar mediante procesos químicos en donde se ven afectadas las propiedades de adsorción; la quimisorción de moléculas quelantes en la superficie de la sílice le proporciona inmovilidad, estabilidad mecánica e insolubilidad en agua, lo que aumenta la eficacia, sensibilidad y selectividad de la sílice. La superficie de la sílice químicamente puede ser modificada por dos procesos distintos:

Organofuncionalización, en donde el agente modificador es un grupo orgánico e inorganofuncionalizador, cuando el compuesto ha anclado a la superficie puede ser un compuesto organometálico o un óxido metálico (Jal *et al.*, 2004).

Los metales pesados son eficazmente adsorbidos mediante sílice modificada con grupos funcionales como ácidos carbónicos, ácidos sulfúricos, y sales cuaternarias de amonio. La sílice provee una resistencia química y es mecánicamente robusta. En la remoción de cromo hexavalente mediante un compuesto de sílice, Lantano y Chitosan, la carga positiva de la superficie del Lantano, en el compuesto híbrido atrae la carga negativa de los oxianiones de cromo, que se encuentra presente en las soluciones acuosas en forma de cromatos o dicromatos. Esta remoción de cromo se debe a la naturaleza porosa de la sílice y que atrapa al cromo por medio de atracción electrostática. Los grupos amino presentes en el Chitosan se protonan a pH ácidos y la remoción de cromo es debida a una adsorción electrostática. La fuerte adsorción electrostática y la formación de complejos entre los iones  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{HCrO}_4^-$  son la principalmente responsables de la capacidad de adsorción (Gandhi *et al.*, 2012).

### 1.4.3 Zeolitas

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos microporosos con estructuras bien definidas que constan de un armazón formado por tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , unidos a través de los átomos de oxígeno (Leyva *et al.*, 2005). El proceso de intercambio iónico en las zeolitas está representado por la siguiente ecuación:



Donde ZA y ZB son las cargas de los cationes A y B, y los sufijos z y s se refieren a las zeolitas o a la solución, respectivamente (Breck 1974).

Las zeolitas presentan propiedades como la porosidad, la adsorción y el intercambio iónico.

La porosidad la presentan debido a los canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares, este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa (Adilson *et al.*, 2006).

La alta eficiencia de adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que esta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida (Rubio 2007).

El intercambio iónico depende en particular de la naturaleza de la especie catiónica, la carga y el tamaño del catión, la temperatura, la concentración de las especies catiónicas en solución, la especie aniónica asociada al catión en solución, el solvente (la mayoría de los intercambios se realizan en medio acuoso) y las características estructurales de la zeolita (Adilson *et al.*, 2006; Curi *et al.*, 2006).

#### 1.4.3.1 Modificaciones en las zeolitas

Pueden existir en las aguas residuales aniones y solutos no-iónicos que generalmente no son removidos por las zeolitas (los aniones son repelidos por la carga negativa del mineral), debido a que son moléculas demasiado grandes para poder entrar en los canales de las

zeolitas y, por lo tanto, son excluidos de las superficies internas del mineral, interactuando solamente con la superficie externa. Por lo tanto, el uso en tratamientos de aguas de las zeolitas naturales está limitado, generalmente, a la remoción de cationes metálicos.

No obstante, los cationes presentes en la superficie externa de las zeolitas naturales (principalmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) pueden ser reemplazados por surfactantes catiónicos, tales como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide). Esta sal de amonio cuaternaria se intercambia con los cationes inorgánicos de las superficies externas de las zeolitas, pero son demasiado grandes para penetrar en la estructura interna del mineral.

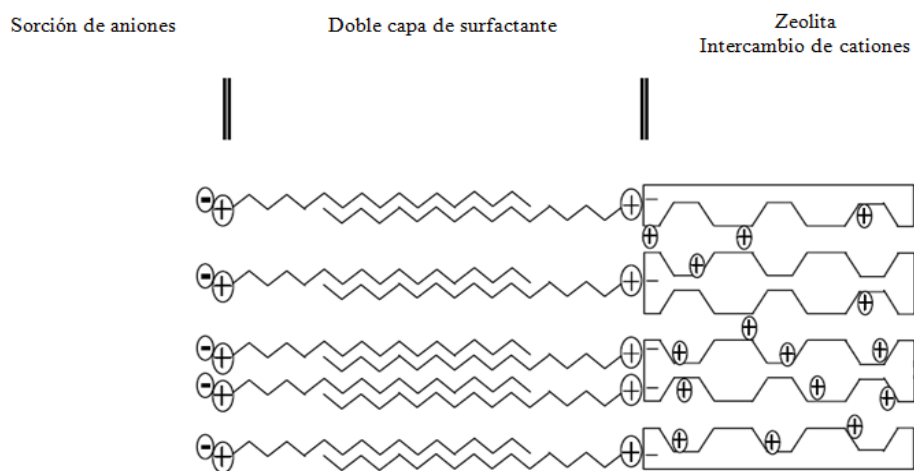
Debido a esto, los sitios internos de intercambio de las zeolitas, permanecen potencialmente disponibles para cationes inorgánicos más pequeños. El intercambio superficial de los surfactantes catiónicos altera la química de la superficie externa de la zeolita, ya que ésta incrementa su cantidad de carbono orgánico, adquiere una carga positiva y presenta propiedades de intercambio aniónico, así como afinidad por compuestos orgánicos no polares.

El intercambio entre el surfactante y la zeolita se realiza solamente en la superficie externa del mineral; por lo tanto, la capacidad externa de intercambio catiónico de la zeolita determina la capacidad de intercambio de la zeolita por el surfactante.

Un modelo general de sorción de surfactantes catiónicos en una superficie sólida se explica mediante la formación de una monocapa o hemimicela en la interfase sólido-líquido vía enlace iónico, en concentraciones de surfactante igual o por debajo de su CMC. A concentraciones más altas de la solución, las moléculas de surfactante se pueden sorber por interacciones con la cadena alquílica, formando una bicapa o admicela, (Cortés 2007).

La sorción de aniones inorgánicos sobre la zeolita modificada se explica por la formación de un complejo superficie-anión. Para sorber aniones y formar un complejo, la superficie modificada debe poseer sitios de intercambio cargados positivamente. Estos sitios se forman cuando los grupos cabeza del surfactante cargado positivamente están presentes en la solución circundante, en la forma de una bicapa incompleta.

Los grupos cabeza cargados positivamente se balancean por el conjunto de aniones y la sorción o intercambio de otros constituyentes aniónicos, involucra el reemplazo de contraiones enlazados débilmente por contraiones enlazados más fuertemente, el mecanismo se encuentra representado en la Figura 6 (Olguín 2002).



**Figura 6.** Sorción de aniones por una zeolita acondicionadas con surfactantes catiónicos, formando una bicapa sobre la superficie de la zeolita. (Olguín 2002).

#### 1.4.4 Feldespatos

Las zeolitas al igual que los feldespatos, están constituidas por armazones  $(Si, Al)_n O_{2n}$ , la diferencia entre ambos es que las zeolitas tienen una estructura más abierta y una facilidad para captar y perder agua (Wells 1978). Los feldespatos están constituidos por redes tridimensionales de tetraedros de  $SiO_4$  en los cuales parte del silicio se encuentra substituido por aluminio lo que origina una deficiencia de carga. Los cationes que compensan el déficit de carga positiva son  $K^+$ ,  $Na^+$  y  $Ca^+$  (Besoain 1985). Los feldespatos que se han enfriado de tal manera que se mantiene la estructura correspondiente a su alta temperatura de cristalización se denominan feldespatos de alta temperatura. La mayoría de los feldespatos de rocas volcánicas son de este tipo. El tezontle se encuentra dentro del grupo de los feldespatos que constituyen el grupo mineral más ampliamente difundido, son componentes mayoritarios de rocas ígneas ácidas, intermedias, alcalinas o básicas. También son de gran importancia en pegmatitas, y están presentes en varios tipos de rocas de metamorfismo regional y térmico (Rodas 2008).

#### 1.4.5 Tezontle

Es un material pétreo originario de las rocas ígneas, formado por la solidificación de materiales fundidos que provienen de magma y erupciones, los fragmentos de lava porosa son redondos e irregulares, de 2 a 50 mm. Son de tipo extrusivo, lo que quiere decir, que solidificaron en la superficie de forma rápida.

La composición elemental del tezontle muestra que contiene O, Si, Al, Ca, C, Fe, Mg y Na. Los componentes minerales que contiene son la anortita, cristobalita, diopsida, forsterita, cuarzo y hematita. Está compuestos principalmente por anortita cuya composición es  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_2$ . La presencia de óxidos de hierro le confiere el color rojo o negro, característico según la presencia de hematita o magnetita. (López *et al.*, 2009; Otazo *et al.*, 2011; Fierro *et al.*, 2008).

#### **Anortita**

En la anortita pura esta temperatura es de unos 2000°C, muy superior a su punto de fusión. Por ello, la anortita tiene una estructura esencialmente ordenada, que implica que el eje c de la celda unidad sea el doble que en la estructura de la albita. La anortita ordenada es triclinica, con grupo espacial I1. La estructura de la anortita completamente desordenada (de alta T) tendría la misma simetría y celda unidad de la albita de alta, es decir, C1. La estructura básica de la anortita se observa en la Figura 7 (Otazo *et al.*, 2011).

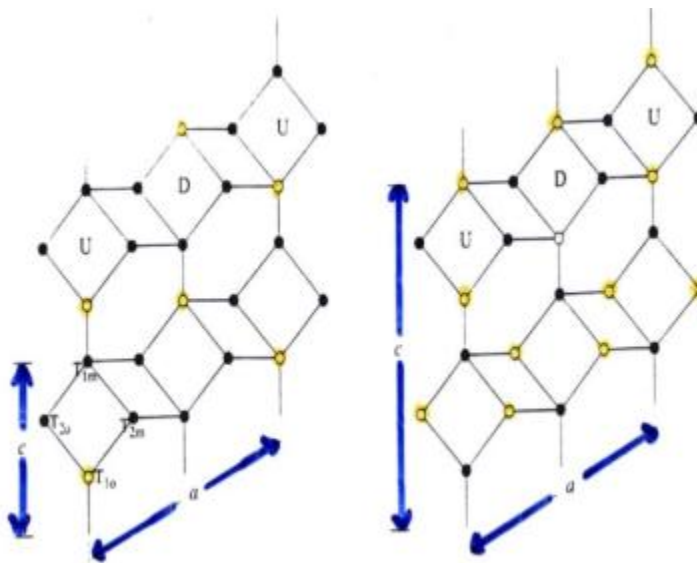
Por debajo de 240° C se produce un nuevo colapsamiento estructural en la anortita, diferente del colapsamiento estructural (en torno al catión  $\text{Ca}^{2+}$ , más pequeño que  $\text{Na}^+$ ) a alta temperatura descrito para la albita. Esta transformación desplazativa a baja temperatura aún reduce algo más la simetría a P1, y conlleva una disminución en el tamaño del hueco ocupado por el  $\text{Ca}^{2+}$ .

Existe solución sólida completa entre albita y anortita por encima de unos 700°C como resultado de la sustitución acoplada:





En la mayor parte del intervalo composicional, la solución sólida tiene la estructura colapsada C1 sin ordenamiento Al, Si (es decir, la estructura tipo albita de alta), mientras que para composiciones ricas en anortita tiene la estructura tipo I1, debido a la tendencia al ordenamiento Al, Si al aproximarse la relación Al:Si a 1:1. Sin embargo, sólo en la anortita pura se produce el ordenamiento completo con la alternancia de tetraedros de Al y Si (Rodas 2008).



**Figura 7.** Estructura básica de la anortita, presente en los Tezontles negro y rojo. (Otazo et al., 2011).

## Hematita

La hematita u oligisto es un mineral compuesto de óxido férrico, cuya fórmula es  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y constituye una importante mina de hierro ya que en estado puro contiene un 70 % de este metal. A veces posee trazas de titanio Ti, de aluminio Al, de manganeso Mn y de agua  $\text{H}_2\text{O}$ . Es el polimorfo  $\alpha$  de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la magnetita. Dentro de sus propiedades físicas se encuentra que el color varía desde pardusco, rojo sangre, rojo brillante y rojo pardusco a gris acero y negro hierro, tiene un sistema cristalino trigonal ocasionalmente piramidales o prismáticos. Sus usos y aplicaciones son como un mineral industrial, pigmento, extracción de hierro, agente para pulido. Su formación puede ser hidrotermal y de reemplazamiento.

También se forma en rocas ígneas como mineral accesorio. Puede volverse magnético al calentarse.

Las variedades que presenta son: a) Hematita especular o Especularita presenta un color gris a plateado de brillo metálico. Se ve como pequeños espejos, de ahí su nombre “especular”. Se puede presentar en hábito hojoso o tabular, o como cristales anhedrales. b) Hematita terrosa ésta se encuentra en un color rojizo, además de tener la característica de que mancha la piel al tocarla.

Se observan contenidos de otros minerales dentro de la hematita terrosa, si son cristales blancos y transparentes, probablemente son minerales de zinc, tales como la calamina y smithsonita, que son carbonatos de zinc que podríamos identificar al atacarla con HCl. Al atacar una muestra de hematita terrosa con HCl, observamos que la hematita es ligeramente soluble en el ácido, obteniéndose una coloración amarilla. La hematita se vuelve fuertemente magnética cuando es calentada en llama reductora (Pellant 1992).

Los materiales volcánicos se pueden clasificar como sustratos naturales, porosos con capacidad de intercambio iónico, resistentes, de color rojo oscuro, el tezontle grueso y la arena de tezontle presentan una porosidad muy semejante, 54.86 % y 55.63 % respectivamente, y porosidad cerrada de 13 % y tiene una elevada capacidad de aireación 45 a 65 % en volumen.

El tezontle grueso tiene una densidad de  $1.07 \text{ g/cm}^3$  y la arena de tezontle  $1.19 \text{ g/cm}^3$  lo que representa un mayor peso por volumen en la arena de tezontle. Generalmente son materiales de feldspatos y silicatos de aluminio. Están constituidos en una mayor parte por óxido de silicio y óxido de aluminio, nitrógeno 6 mg/l, fósforo 9 mg/l, potasio 52 mg/l, calcio 330 mg/l, magnesio 25 mg/l, dependiendo del origen, la conductividad eléctrica de 0.02 dS/m, el área superficial y la capacidad de intercambio catiónico son más bajas y fijan el ión amonio. El tezontle tiene 79.63% de partículas superiores a 0.84 mm, 14.02 % de partículas que caen dentro del rango entre 0.25 mm a 0.84 mm, y 6.34 % de partículas menores de 0.25 mm de tal manera que este material debe tener una mayor proporción de macroporos y por lo tanto una buena aireación (Fierro *et al.*, 2008; Trejo *et al.*, 2013).

Muestra una estructura vesicular con presencia de muchos poros abiertos y cerrados. Su uso es ornamental, en la construcción, como rellenos y en hidropónicos debido a su alta retención de agua. El material es adecuado para la filtración por su elevada resistencia (Otazo *et al.*, 2011).

El tezontle se ha probado como material filtrante para la remoción de sólidos suspendidos en aguas contaminadas. En un filtro piloto de tipo domestico (Valdivia *et al.*, 2000) disminuyó la demanda química de oxígeno, sólidos suspendidos totales, concentración de nitrógeno amoniacal y nitratos. Se reportan eficiencias de separación de materia orgánica suspendida hasta del 74 % y una reducción de la turbiedad, con eliminación total de las bacterias coliformes. Vaca *et al.*, 2001 reportan remociones de SST hasta de un 95% y DQO del 80 % (Navia *et al.*, 2005).

Recientemente se ha probado la remoción de especies de uranio por este material a muy bajas concentraciones y se han reportado los coeficientes de Langmuir para dos especies estables en diferentes pH, sin recomendar aun su aplicación apropiada ni reportar los porcentajes de remoción obtenidos (López *et al.*, 2009).

También se han reportado muy altos porcentajes de remoción de iones Cu(II), Cd(II), Co(II), Hg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) y Zn(II) en agua, sin presentar selectividad (Ortiz *et al.*, 2007; 2009a; 2009b). En estos trabajos se realizó el estudio de las isotermas de Langmuir para los iones observando comportamientos muy diferentes entre los coeficientes calculados para cada ión. Esto implica que el mecanismo de adsorción presente no es el mismo para todos. Se realizó el cálculo de la capacidad de intercambio iónico del tezontle, el cual resultó muy bajo y se plantea que debido a tan baja superficie específica determinada, el fenómeno de fisorción superficial no es el que se presenta, sino una quimisorción que no es intercambio iónico (Otazo *et al.*, 2011).

Las piedras volcánicas han tenido gran interés en la remoción de metales pesados principalmente por tener una gran cantidad de ellas. La metodología clásica de adsorción utiliza la técnica tipo lote para conocer el equilibrio, en la cual una cantidad conocida de sorbente es puesta en contacto con una solución de concentración conocida del metal y se coloca en agitación por un determinado tiempo. Con esta metodología se conoce la cantidad

máxima de adsorción del metal por gramo de sorbente, una de las desventajas que muestra esta técnica es que se requieren periodos de hasta 24 horas o más para alcanzar el equilibrio (Esayas *et al.*, 2009).

### 1.5 Estudios de remoción de Cr(VI)

Debido a la toxicidad del cromo hexavalente muchos estudios se han realizado con diferentes tipos de materiales inorgánicos.

Gladysz *et al.*, 2012 realizaron un estudio para evaluar las propiedades de adsorción de Cr(VI) y fenol en arcilla roja modificada con HDTMA, encontrando que adsorbe una cantidad considerable de Cr(VI) y fenol simultáneamente. El equilibrio se logró a las 6 horas para fenol y 5 horas para el Cr(VI), la cinética en ambos casos se describió con el modelo de primer orden, el pH óptimo fue de 5.5 para la adsorción de cromo, la máxima capacidad de adsorción de  $4.3 \text{ mgg}^{-1}$ .

Chih-Huang *et al.*, 2008 reportaron la adsorción de Cr(VI) en arcillas provenientes del proceso de refinería del aceite comercial, la cinética describió el modelo de primer orden y los datos de ajustaron a la isoterma de Lagmuir; se estudió el efecto del pH, la temperatura y la fuerza iónica. Las capacidades máximas de adsorción de Cr(VI) variaron desde 0.743 hasta  $1.422 \text{ mgg}^{-1}$  para la temperatura entre 4 y  $40^{\circ}\text{C}$  bajo una condición de pH 2.0. Los estudios realizados mostraron que el proceso de eliminación de Cr(VI) es espontáneo a altas temperaturas.

Bhattacharyya *et al.*, 2006 reportaron el uso de caolinita modificada de tres maneras diferentes, la primera de ellas mediante ácido, la segunda con una polioxozirconio caolinita y la tercera con tetrabutilamonio, las variables que se utilizaron fueron: la cantidad de caolinita, el pH, la concentración de la solución de Cr(VI), el tiempo de contacto y la temperatura; encontrando que el proceso alcanza el equilibrio dentro de 240 min. La cinética se evaluó con los modelos de pseudo-primer orden, segundo orden, Elovich, difusión de la película líquida, y difusión entre partículas, y se observó que las interacciones no siguen un modelo simple. El proceso de adsorción, sin embargo, dio un buen ajuste tanto con la ecuación de Langmuir y ecuación de Freundlich para las isotermas. La capacidad de monocapa de Langmuir de los adsorbentes de arcilla es  $10.6\text{-}13.9 \text{ mgg}^{-1}$ .

Los resultados demostraron que la caolinita activada con ácido tiene una mayor capacidad de adsorción, seguida por caolinita no activada, polioxozirconio-caolinita y tetrabutylamonio-caolinita.

Gandhi *et al.*, 2012 reportaron el uso de lantano saturado de gel de sílice y quitosano (LaSiCS), el compuesto fue preparado con gel de sílice mezclado,  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y quitosano reticulado con glutaraldeído. Se encontró que el compuesto LaSiCS tiene una mayor capacidad de adsorción de cromo (la cual fue de  $5.5 \text{ mgg}^{-1}$ ) que el compuesto de gel de sílice/quitosano (SICS), el cual tuvo una capacidad de  $4.0 \text{ mgg}^{-1}$  y para el gel de sílice (Si) y quitosano (CS) su capacidad fue de  $1.5 \text{ mgg}^{-1}$ . Los experimentos de sorción se llevaron a cabo en experimentos tipo lote para optimizar varios parámetros como el tiempo de contacto, el pH, la concentración inicial de cromo hexavalente, co-iones y la temperatura. Se aplicaron los modelos de Langmuir y Freundlich para describir las constantes de isotermas.

Tashauoei *et al.* 2010 reportaron el comportamiento de la capacidad de adsorción de cromo hexavalente por la superficie modificada de nanozeolitas. Las isotermas de adsorción se estudiaron bajo diferentes condiciones (pH, dosis de adsorbente, la concentración de adsorbato y el tiempo de interacción). La capacidad de adsorción con el modelo de Langmuir de monocapa se encontró que fue de  $14.16 \text{ mg}$  de Cr(VI) por gramo a pH de 3.0 a temperatura ambiente, con  $50 \text{ mL}$  de una solución cuya concentración del Cr(VI) fue de  $1.0 \text{ mgL}^{-1}$ . La adsorción de cromato en la superficie modificada de la nanozeolita fue inversamente proporcional al pH.

Swarnakar *et al.*, 2011 reportaron la adsorción de Cr(VI) y As(V) en zeolitas modificadas con HDTMA mediante la pruebas tipo lote, encontrando que la superficie modificada con HDTMA fue estable cuando se expuso a condiciones extremas de pH. Las zeolitas modificadas con HDTMA mostraron sorción significativa para los iones cromato y arseniato en solución acuosa. Los datos de sorción para cada anión fueron descritos por la isoterma de Freundlich. El aumento de sorción de Cr(VI) y As(V) en superficie modificada se produjo en solución neutra (pH 7) y la cantidad adsorbida de Cr(VI) y As(V) se describe rápidamente por el aumento del pH ya que los grupos -OH compiten contra Cr(VI) y As(V) por los sitios activos de sorción, por lo tanto, existe la inhibición de la formación de los

complejos Cr(VI)-SMZ y el complejo As(V)-SMZ. Los análisis mostraron que la sorción se realiza mediante una cobertura de la superficie del tensoactivo por micelas y estas son las responsables de la sorción de Cr(VI) y As(V).

Bajda *et al.*, 2006 reportaron el uso clinoptilolita con una capacidad de intercambio catiónico de 16 meq/100 g determinado por adsorción de iones alquilamonio. La sorción de cromato en el mineral modificado se midió espectrofotométricamente en función del pH, la concentración de Cr(VI) y la proporción de la solución con el sorbente. La cantidad de cromato de adsorbido de la solución disminuyó continuamente con el aumento de pH en un rango de 1.3-10. La adsorción máxima de Cr(VI) por la órgano-zeolitas (103 y 124 mmolKg<sup>-1</sup>) fue en un rango de pH de 2.6 a 3.1.

Li *et al.*, 2007 reportaron el transporte del cromato a través de columnas rellenas de pellets de zeolita-hierro cero valente (Z/ZVI), modificados y no modificados con tensoactivo hexadeciltrimetilamonio catiónico (HDTMA), se estudió a diferentes velocidades de flujo. En la presencia de HDTMA, la reducción de cromato aumentó de 1.5-5 veces. A una tasa de flujo mayor, tuvo una reducción el cromo en la columna Z/ZVI modificados con HDTMA. Por el contrario, a un caudal más lento, el retraso en el transporte de cromato de en la columna con Z/ZVI HDTMA originó principalmente de sorción de cromato en los pellets debido a la doble porosidad.

## 1.6 Cinética de Adsorción

### 1.6.1 Modelo de Lagergren

Actualmente, existen ciertos modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos que pueden ser útiles en cálculos posteriores. Uno de ellos es el propuesto por Lagergren (1898), que consiste en una ecuación de *pseudo primer-orden* basada en una reacción superficial, la cual está representada (Cortés 2007):

$$q_t = q_e (1 - e^{(-K_L t)}) \dots \dots \dots (15)$$

donde,

$K_L$  = constante de velocidad de adsorción de Lagergren (h<sup>-1</sup>).

$q_e$  = concentración del ion adsorbido en el equilibrio (mg/g).

$q_t$  = concentración del ion adsorbido a un tiempo dado,  $t$  (mg/g).

### 1.6.2 Modelo de pseudo-segundo orden

En este modelo se asume que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; es decir, este modelo se basa en la capacidad de sorción al equilibrio cuyo mecanismo de remoción es la quimisorción como paso dominante en el sistema. Este modelo está representado por:

$$\frac{t}{q_1} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \dots \dots \dots (16)$$

donde,

$k_2$  = constante de velocidad de adsorción de segundo orden (g/mg.h).

$q_e$  = concentración del ión adsorbido en el equilibrio (mg/g).

$q_t$  = concentración del ión adsorbido a un tiempo dado,  $t$  (mg/g), (Cortés 2007).

### 1.6.3 Modelo de Difusión intrapartícula

El método de difusión intrapartícula es un proceso de múltiples etapas que implica el transporte de moléculas de soluto de la fase acuosa a la superficie de las partículas sólidas y posteriormente la difusión de las moléculas de soluto en el interior de los poros, lo cual es probable que sea un proceso lento basado en la teoría de la velocidad propuesta por Webber y Morris (Webber y Morris, 1963) y su ecuación lineal se muestra a continuación:

$$q_t = k_{ip} \sqrt{t} + C_i \dots \dots \dots (17)$$

donde,

$q_t$  = concentración del ión adsorbido a un tiempo, (mg/g)

$t$  = tiempo (h).

$k_{ip}$  = parámetro de velocidad de la etapa  $i$  (mg/g min<sup>-1/2</sup>), calculada a partir de la pendiente de la línea recta de  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$ .

$C_i$  = intersección de la etapa  $i$ , da una idea sobre el espesor de la capa límite, es decir, cuanto mayor sea la intersección, mayor es el efecto de capa límite.

## 1.7 Equilibrio de sorción

El proceso de sorción da como resultado la remoción de un soluto de una solución y su concentración en la superficie de un sólido, por lo que la cantidad de soluto remanente en la solución se encuentra en equilibrio dinámico con la cantidad que se concentra en dicha superficie. En este punto de equilibrio, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida. El *coeficiente de distribución* es una medida de la posición del equilibrio en el proceso de adsorción y puede ser función de la concentración de soluto, la concentración y naturaleza de otros solutos presentes, la naturaleza de la solución y algunos otros factores. La forma más usual de representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente,  $q_e$ , como función de la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio,  $C_e$ , a una temperatura fija. Esto se conoce como *isoterma de adsorción*. Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido,  $q_e$ , se incrementa al aumentar la concentración de la solución, aunque no en proporción directa (Cortés 2007; Romero 2011).

### 1.7.1 Isotermas de Langmuir

Un modelo de adsorción aplicable tanto a la interfase sólido-líquido como a sólido-gas; se basa en las siguientes hipótesis:

La superficie del sólido contiene un número determinado de sitios de adsorción. En el equilibrio, una determinada fracción de sitios están ocupados, mientras que el resto se permanecen vacíos. El calor de adsorción, consecuencia directa de las fuerzas de las interacciones adsorbato-adsorbente, no dependen de la fracción de superficie recubierta. Ello significa que todos los sitios de adsorción son equivalentes, es decir, que la superficie es uniforme. No se establece interacciones entre las moléculas vecinas. Los sitios de adsorción están lo suficientemente alejados entre sí, de manera que las moléculas del adsorbato contiguas no se ejercen ninguna influencia. Como consecuencia de ello, la probabilidad de ocupación de un sitio de adsorción no depende de la fracción recubierta (Romero *et al.*, 2011).

El modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre en sitios de superficie donde la energía es igual en cada sitio; el modelo es representado con la siguiente ecuación:



$$Q_e = \frac{Q_0 * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \dots\dots\dots(18)$$

Donde  $Q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido en condiciones de equilibrio;  $C_e$ , la concentración en equilibrio;  $Q_0$ , la capacidad de adsorción en la monocapa, y  $K_L$ , una constante de adsorción en el equilibrio (Rodríguez *et al.*, 2011).

### 1.7.2 Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich es normalmente aplicado a procesos de adsorción en monocapa (quimisorción), multicapa (fuerza de Van der Waals) y la adsorción en superficies heterogéneas (Romero *et al.*, 2011).

La isoterma de Freundlich es representada por la ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \dots\dots\dots(19)$$

Donde  $q_e$  es la concentración del soluto adsorbido por el peso de adsorbente,  $C_e$  es la concentración de soluto en el equilibrio y  $K_F$ ,  $1/n_F$  (Rodríguez *et al.*, 2011).

# **Capítulo 2**

## **Justificación, Hipótesis y Objetivos**

## JUSTIFICACIÓN, HIPOTESIS Y OBJETIVOS

### 2.1 Justificación

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

Debido a la contaminación se han desarrollado varios métodos de remoción. El proceso de adsorción como técnica de tratamiento de aguas residuales ha demostrado eliminar ciertos contaminantes con alta eficiencia, flexibilidad para seleccionar el adsorbente, facilidad en el proceso y bajos costos. Los minerales presentan características tales como: porosidad, intercambio iónico, una elevada superficie de contacto les permite ser una opción para la remoción de metales pesados.

Se han realizado un importante número de investigaciones con el propósito de evaluar la capacidad que tiene los minerales en la remoción de metales pesados; entre los más utilizados se encuentran las zeolitas que han demostrado tener un gran potencial para ser utilizadas con esta finalidad. Sin embargo, debido a la tendencia de mejoramiento de procesos y a la disponibilidad que se tiene de otros minerales, es necesario optimizar los procesos de adsorción y hacer uso de minerales de bajo costo y una gran disponibilidad en el Estado de México como el tezontle.

La metodología clásica de adsorción utiliza una técnica de equilibrio de lotes, en la cual se coloca una cantidad conocida de sorbente en contacto con una cantidad conocida de solución acuosa del metal y luego se agita durante un tiempo determinado. Aunque, esta metodología da la cantidad máxima de iones metálicos adsorbidos por gramo de sorbente, la aplicación en procesos industriales no es factible. De hecho, se requieren períodos de hasta 24 horas para alcanzar el equilibrio; por lo que se requiere desarrollar procesos que impliquen periodos de tiempo más corto y tengan una capacidad de adsorción mayor.

## 2.2 Hipótesis

La fabricación de un disco de silicato natural combinado con PET y sometido a un tratamiento térmico, generará una modificación en la superficie del disco lo cual permitirá incrementar la capacidad de adsorción y disminuir el tiempo remoción del Cr(VI) de soluciones acuosas.

## 2.3. Objetivos

### 2.3.1 *Objetivo General*

Evaluar el efecto que genera la modificación del tezontle, sobre el aumento de su capacidad de la remoción de Cr(VI) en soluciones acuosas en un proceso de flujo continuo, así como determinar los mecanismos de sorción.

### 2.3.2 *Objetivos Específicos*

- a) Elaborar los discos con el silicato y el polímero polietilentereftalato.
- b) Caracterizar el disco, antes y después del contacto con la solución de Cr(VI) mediante técnicas como: Microscopia Electrónica de Barrido, Espectroscopia de Dispersión Energía de rayos X, Difracción de rayos X, Área superficial.
- c) Evaluar la influencia del pH, modificando el valor de pH a 2, 4, 6, 8 y 12 en la solución de Cr(VI).
- d) Determinar los parámetros cinéticos de los sistemas de adsorción, usando modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intrapartícula.
- e) Evaluar la influencia de la concentración, modificando la concentración inicial a 20, 30, 40, 50 y 60 mgL<sup>-1</sup> en la solución de Cr(VI).

# **Capítulo 3**

# **Metodología**

## METODOLOGÍA

En la Figura 8 se presenta el plan experimental llevado a cabo en este trabajo.

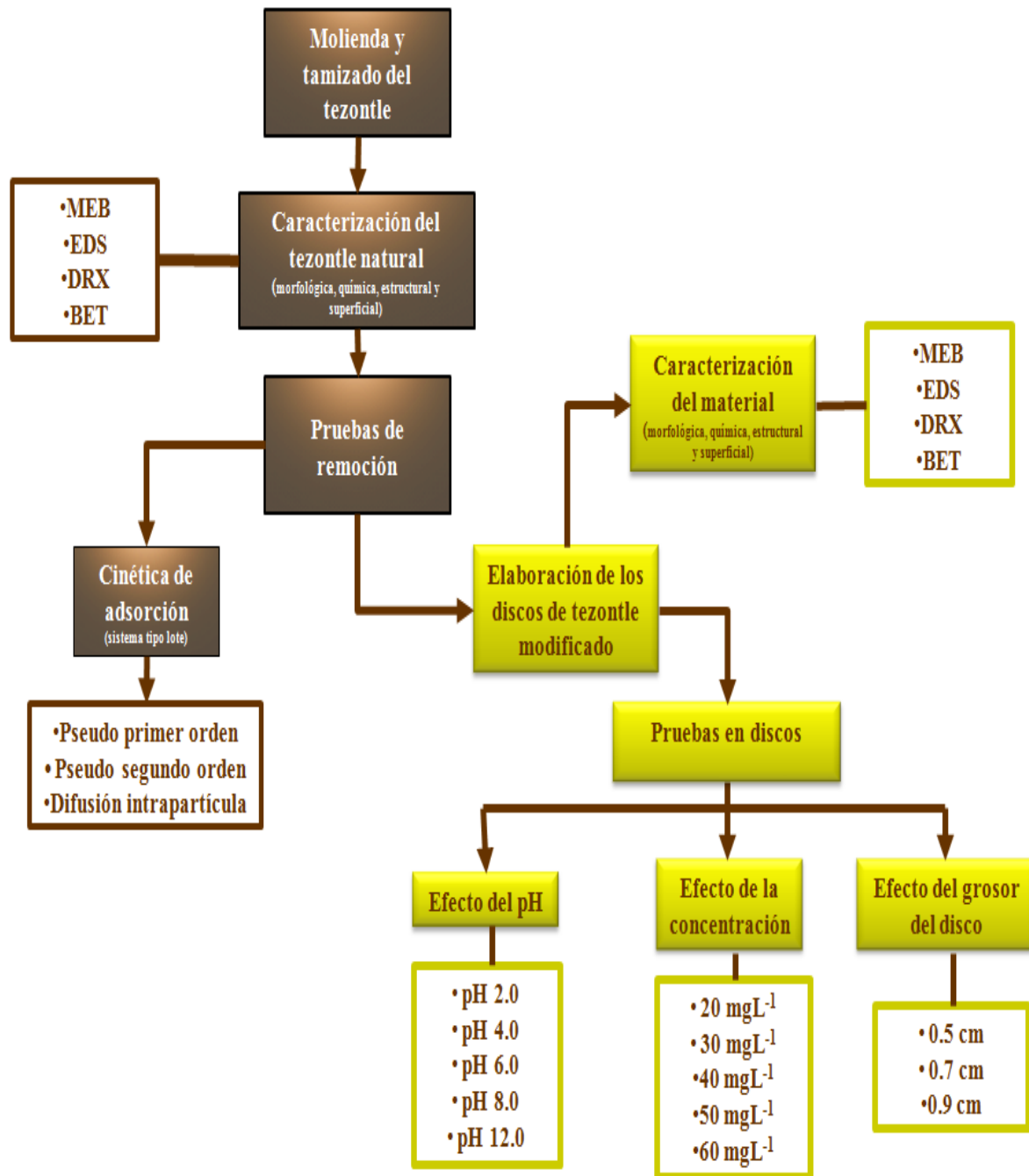


Figura 8. Diagrama de la parte experimental

### 3.1 Elaboración de los discos de tezontle

El tezontle se obtuvo de una mina de Atlacomulco de Fabela, Estado de México (19° 47' 51" N, 99° 52' 28" W). Se tomaron 10g del tezontle se lavaron con agua desionizada varias veces. Se molió el tezontle con ayuda de un martillo, un mortero y pistilo de porcelana hasta lograr pasar el material a través de un tamiz y obtener un tamaño de partícula de 10 micras, con el fin de tener un tamaño de partícula homogéneo.

Se pesaron 1.75g de tezontle en polvo, se adicionó 0.25g de pellets del polímero polietilentereftalato (PET) (98 %, Merck) y 0.5g de agua, se mezcló y se compactó en soportes de acero inoxidable con un diámetro de 22 mm (Figura 9) aplicando una presión de 6 tons/cm<sup>2</sup> en una prensa hidráulica (Figura 10). El disco resultante fue guardado a temperatura ambiente por cuatro días (Figura 11), posteriormente fue sometido a una temperatura de 1100°C durante 60 horas, para lograr resistencia en el disco y eliminar el PET generando poros homogéneos en la superficie del disco.



**Figura 9.** Soporte de acero inoxidable con diámetro de 22 mm.



**Figura 10.** Prensa hidráulica.



**Figura 11.** Disco de Tezontle + PET antes de someter a calcinación.

## 3.2 Caracterización del material

### 3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite observar y caracterizar superficialmente materiales, proporcionando información morfológica del material analizado. La microscopía electrónica de barrido proporciona al investigador una imagen ampliada de la superficie de un material. Su funcionamiento se basa en un haz de electrones que barre la superficie de la muestra y genera una imagen punto a punto de ella, proporcionando información directa de las estructuras que oscilan entre 0.2 y 200 nm, los estudios pueden ser al alto o bajo vacío dependiendo de la muestra a tratar, en algunos casos a las muestras se les aplica un baño de oro para poder lograr una mejor imagen (resolución) y también para evitar la contaminación hacia el equipo. (Skoog et al., 2008; Brundle et al., 1992).

El procedimiento experimental consistió en colocar muestras del disco, en portamuestras de aluminio adheridas con cinta carbón; en seguida se observaron y analizaron en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM 5900LV en bajo vacío a 20 kV de voltaje de aceleración.

### 3.2.2 Espectroscopia de Dispersión de Energías de rayos X

El detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies, cada intensidad de la señal es específica de cada elemento encontrado en la superficie de la muestra. En el equipo de microscopía electrónica de barrido se desarrolla esta técnica ya que tiene una microonda Oxford acoplada para el análisis químico elemental puntual por la técnica espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, de tal manera que es posible hacer un análisis de los materiales, la cantidad de elementos que se encuentra en la muestra al mismo tiempo de obtener micrografías de las muestras (Skoog *et al.*, 2008). Se utilizó una sonda acoplada al microscopio electrónico de barrido para realizar el análisis químico elemental, obteniéndose la composición química elemental de cada muestra.



### 3.2.3 Difracción de Rayos X

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de las ondas cuando interactúan con un objeto ordenado. La determinación de la fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que es característico; estos diagramas están colectados en fichas, libros y bases de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standard y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales, los cuales sirven para encontrar el mejor ajuste del diagrama problema (Skoog *et al.*, 2008).

Para el análisis de las muestras se utilizó el difractómetro de rayos-X Siemens modelo D500 con un blanco de cobre para la generación de rayos-x con una longitud de onda  $k\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$  y 30 kV. La identificación de los difractogramas obtenidos se realizó comparándolos con las tarjetas cristalográficas de la base de datos pertenecientes al equipo donde se realizó el análisis.

### 3.2.4 Análisis de área superficial específica

Los estudios de fisisorción de  $N_2$  determinan varias propiedades superficiales y texturales de los materiales tales como: volumen total de poro ( $V_{tp}$ ), radio promedio de poro ( $rp$ ), y el área superficial ( $SBET$ ). El área superficial es la superficie accesible, donde las moléculas de un gas ( $N_2$ ) pueden fácilmente ser retenidas por el sólido bajo ciertas condiciones experimentales de presión y temperatura (Brunauer *et al.*, 1938; Gregg y Sing, 1991).

Las características superficiales tales como: área superficial (método Brunauer–Emmet–Teller), volumen total de poro, diámetro de poro e isothermas de adsorción-desorción del tezontle, fueron analizadas mediante estudios de fisisorción de  $N_2$ , utilizando un equipo de fisisorción BEL Japan INC modelo Belsorp Max. Para realizar estos estudios, se colocó 0.1 g de tezontle en una celda de vidrio y se depositaron en un recipiente con chaqueta de enfriamiento (dewar) con nitrógeno líquido. Antes de cada medición, las muestras fueron calentadas al vacío con corriente de  $N_2$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

## 3.3 Soluciones de Cr(VI)

Las soluciones Cr(VI) fueron preparadas utilizando dicromato de potasio (98 % J.T. Baker) y agua desionizada. Los ajustes de pH se realizaron con NaOH al 0.1M y HCl 0.1 M.

### 3.4 Detección del cromo en la solución acuosa

La concentración de Cr(VI) fue medida usando el método colorimétrico de difenilcarbazida (NMX-AA-044-SCFI-2001). El Cr(VI) es determinado colorimétricamente mediante una reacción con difenilcarbazida en solución ácida.

Los iones hexavalentes de cromo en medio ácido reaccionan con difenilcarbazida para formar un complejo rojo - violeta. Este complejo se forma de la siguiente manera: En primer lugar el cromo (VI) oxida la difenilcarbazida a difenilcarbazona reduciéndose éste a su vez a cromo (III). Estos iones cromo (III) se combinan con la forma enol de la carbazona formando el complejo coloreado intenso. Esta reacción permite cuantificar la cantidad de Cr(VI) presente, ya que el complejo se forma exclusivamente con las cantidades de Cr(III) y difenilcarbazona resultantes de la reacción entre el Cr(VI) y la difenilcarbazida, así, aunque existiera cromo trivalente en la solución original, éste no reaccionaría con la difenilcarbazida (no se lleva a cabo la reacción) ni con la difenilcarbazona originada por la reacción entre la DFC y Cr(VI), ya que únicamente se origina la difenilcarbazona equivalente a la transformación de Cr(VI) a Cr(III). Esta reacción es muy sensible, la absorptividad molar basada en el cromo es de  $40000 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 543 nm.

### 3.5 Experimentos tipo Lote y Modelos de cinética

Los experimentos de adsorción fueron efectuados en un agitador mecánico, colocando en contacto tezontle natural con una solución de Cr(VI) con una concentración  $20 \text{ mgL}^{-1}$ , en una relación adsorbente/solución de 1:10, el experimento se llevó a cabo en función del tiempo, después de transcurrido, el tubo se dejó reposar durante 1 min. y 2 ml del sobrenadante fueron tomados. La cantidad de cromo residual se determinó mediante UV-Vis.

### 3.6 Pruebas con flujo continuo

Los discos de tezontle modificado fueron colocados en una celda sellada con una entrada y una salida. Un embudo de 5 cm de diámetro se conectó a la entrada como reservorio para la solución. Se tomaron alícuotas de 20 ml y se analizaron por separado. En estas condiciones, el tiempo de contacto fue de aproximadamente 3 segundos para cada pase. Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado.

# Capítulo 4

## Resultados

## RESULTADOS

Como resultado de la investigación se generaron dos artículos, uno de ellos es de divulgación, en el cual se hizo una revisión de algunos trabajos en los cuales se utilizaron materiales inorgánicos para la remoción de Cr(VI). Este artículo fue publicado en American Journal of Analytical Chemistry, publicación indizada, cuyo factor de impacto es de 0.37. El otro artículo, contiene los resultados generados por la investigación, éste fue enviado a la publicación Applied Clay Science, cuyo factor de impacto es de 2.34 con ISSN: 0169-1317, en donde se muestra los resultados y su discusión general sobre la fabricación de los discos de tezontle modificado, su caracterización química y superficial y la remoción de Cr(VI) mediante los discos.

### 4.1 Disco de tezontle modificado.

El disco obtenido de la mezcla de tezontle + PET y sometido al proceso térmico se muestra en la Figura 12, mostró mayor dureza y se observaron los poros en la superficie generados por la calcinación del PET.



**Figura 12.** Disco de Tezontle + PET después de someter a calcinación.

## 4.2 Artículo Publicado

*American Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 4, 8-16  
doi:10.4236/ajac.2013.47A002 Published Online July 2013 (<http://www.scirp.org/journal/ajac>)



## A Review on Cr(VI) Adsorption Using Inorganic Materials

Claudia Rosales-Landeros<sup>1</sup>, Carlos Eduardo Barrera-Díaz<sup>1\*</sup>, Bryan Bilyeu<sup>2</sup>,  
Víctor Varela Guerrero<sup>1</sup>, Fernando Ureña Núñez<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Unit El Rosedal, Research Joint Center in Sustainable Chemistry UAEM-UNAM, Toluca, México

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Xavier University of Louisiana, New Orleans, USA

<sup>3</sup>Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Ocoyoacac, México

Email: \*cbd0044@yahoo.com

Received April 30, 2013; revised May 30, 2013; accepted June 17, 2013

Copyright © 2013 Claudia Rosales-Landeros *et al.* This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

### ABSTRACT

Chromium compounds are widely used in electroplating, metal finishing, magnetic tapes, pigments, leather tanning, wood protection and electronic and electrical equipment. Hexavalent chromium is a highly toxic metal and produces health damages. The most soluble, mobile and toxic forms of hexavalent chromium in soils are chromate and dichromate and the chromium distribution is also controlled by redox processes, its adsorption decreases with increasing pH and when competing dissolved anions are present. Several techniques have been developed to remove Cr(VI) from wastewater but these techniques have disadvantages such as high cost, non-selective, pH dependence, etc. The use of low cost sorbents has been investigated as a replacement for current costly methods; natural materials with a high adsorption capacity for heavy metals can be obtained. Modification of the sorbents can improve adsorption capacity. This paper includes some techniques for remove Cr(VI) with clays, silica and zeolites from aqueous solutions, some of the treated adsorbents show good adsorption capacities.

**Keywords:** Sorption; Hexavalent Chromium; Clay; Silica; Zeolites

### 1. Introduction

Hexavalent chromium is a strong oxidizing agent that is water-soluble in its anionic form. Due to its solubility, it is highly mobile in soil and aquatic environments and readily penetrates plant and animal epidermis where it irritates the tissues [1,2]. To meet strict environmental regulations, Cr(VI) in wastewater is typically removed by either adsorption or a reduction + precipitation method, both of which have problems. Adsorption of Cr(VI) anions by cellulose-based sorbents is relatively ineffective, while carbon is expensive. Therefore, Cr(VI) anions must be first reduced to Cr(III) cations for effective sorption. Likewise, to precipitate Cr(VI), it must first be reduced to Cr(III). The reduction of Cr(VI) is advantageous in itself because the trivalent form is a thousand times less toxic [3] and can be effectively adsorbed or precipitated.

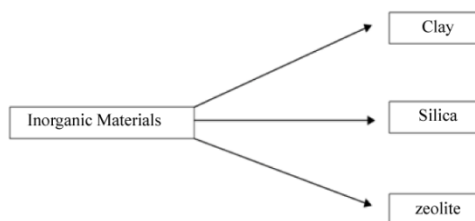
The reduction of Cr(VI) in wastewater is typically done with a reducing agent like iron or iron(II) ions under acidic conditions. The process usually involves lowering the pH to 1 or 2, adding reducing agent, then raising the pH to the level for adsorption or precipitation [4].

\*Corresponding author.

All of these steps require large amounts of reagents, which affect the cost, the sustainability, the overall quality and ionic properties, and the amount of sludge generated. Thus, new ways to remove Cr(VI) from wastewater in a single step would be advantageous.

In this review, we focus attention on new ways to remove Cr(VI) from aqueous solutions using inorganic materials. In this sense we center our study on the use of natural and modified clays, silica and zeolites.

**Figure 1** shows a classification of the natural inorganic materials that have been recently studied for Cr(VI) sorption.



**Figure 1.** Inorganic materials currently used as Cr(VI) sorbent materials.

## 2. Clay

Clay is mineral composed of alumina and silica that usually includes bound water. A mineral is a naturally occurring crystalline material that has a specific or limited range of chemical compositions. Clays have a sheet-like structure and are composed mainly of tetrahedrally arranged silicates and octahedrally arranged aluminates. Kaolinite is the principal mineral in kaolin clays. It is a 1:1 clay mineral with the basic unit being a 2-dimensional (2D) layer of silicate groups tightly bonded to a 2D layer of aluminate groups [5].

Clay occurs in all types of sediments and sedimentary rocks and is a common constituent of hydrothermal deposits. It is the most abundant mineral in sedimentary rocks perhaps comprising as much as 40% of these rocks. Half or more of the clay minerals in the earth's crust are illites, followed, in order of relative abundance, by montmorillonite and mixed-layer illite-montmorillonite, chlorite and mixed-layer chlorite-montmorillonite, kaolinite and septachlorite, attapulgite, and sepiolite. The clay minerals are fine-grained: they are built up of tetrahedrally and octahedrally coordinated cations organized to form either sheets or chains. All are hydrous [6].

Clays exhibit large surface areas and are capable of adsorbing cationic, anionic, and neutral metal species. These materials are also able to participate in cationic and anionic exchange processes. Their sorption capacities, cation and anion exchange properties and binding energies vary widely [8]. Clays are extremely fine particles exhibiting chemical properties of colloids [9]. The high specific surface areas, chemical and mechanical stability, layered structure, high cation exchange capacity (CEC), have made clays excellent adsorbent materials [10]. The classification of clays is shown in **Table 1**.

Clays intercalated with metal oxides are of enormous importance because of their high thermal stability, high surface area, and intrinsic catalytic activity. These materials are usually prepared by ion-exchange cations in the interlayer region of swelling clays with bulky alkylammonium ions, polynuclear complex ions bearing inorganic ligands (hydroxyl, chloro, etc.), large metal complex ions bearing organic ligands, etc. The intercalated species are capable of preventing the collapse of the interlayer spaces, propping open the layers as pillars, and forming an interlayer space. On heating, the intercalated inorganic species are converted to metal oxide clusters, generating a stable microporous structure with a high surface area [10].

Clays have the property of adsorbing certain ions and retaining them in an exchangeable state. Exchangeable ions are held on external surfaces of the mineral. The CEC is confined primarily to the surface, in contrast to smectites and illites where a large part of the CEC belongs to interior sites. Therefore, to study purely surface

**Table 1. Classification of clays.**

Group name	Minerals	Chemical composition
	Nacrite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Dickite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Kaolinite-Tc	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Kandites	Kaolinite-M	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Metahalosite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Halosite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Anauxite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Antigorite	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	Crisolite	$\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Septeclorites	Amesite	$(\text{Mg},\text{Fe})_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	Cronstedite	$\text{Fe}_6(\text{Si}_2\text{Fe}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	Berthierine	$(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Clorites	Clorites	Variable
	Illite	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Mikas	Glauconite	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Ledikite	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Mg}_5(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Montmorillonite	$0.33\text{M}+(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Baidellite	$0.33\text{M}+\text{Al}_2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Nontronite	$0.33\text{M}+\text{Fe}_2(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Esmectites	Volkonskite	$0.33\text{M}+(\text{Fe},\text{Cr},\text{Al})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Saponite	$0.33\text{M}+\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Sauconite	$0.33\text{M}+(\text{Mg},\text{Zn})_3(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Hectorite	$0.33\text{M}+(\text{Mg},\text{Li})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Vermiculite	$0.67\text{M}+(\text{Mg},\text{Fe},\text{etc.})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Vermiculites	Vermiculite dioctahedral	$0.67\text{M}+(\text{Al},\text{Fe},\text{etc.})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Sepiolite	$\text{H}_4\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Hormitas	Paligorskite	$\text{H}_4\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Source: [7].

processes, kaolinite may be an ideal material. Acid treatment of clay minerals is an important control over mineral weathering and genesis [10]. Such treatments can often replace exchangeable cations with  $\text{H}^+$  ions and release  $\text{Al}^{3+}$  and other cations out of both tetrahedral and octahedral sites, but leaving the  $\text{SiO}_4$  groups largely intact [11]. It was reported that acid activation followed by thermal treatment increases the adsorbent capacity to a good extent. **Table 2** shows the chemical composition of red clay.

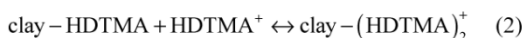
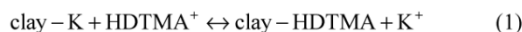
**Table 2. Mineralogical and chemical composition of red clay.**

Mineralogical Composition		Chemical Composition	
Illite	23% - 37%	SiO <sub>2</sub>	64.79%
Kaolinite	6% - 12%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.26%
Chlorite	3% - 5%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.22%
Quartz	30% - 45%	MgO	2.38%
Hematite	3% - 6%	K <sub>2</sub> O	2.68%
		CaO	0.4%
		TiO <sub>2</sub>	0.91%
		MnO	0.09%

Source: [12].

### Surface Modification of Clay

Clays modified by cationic surfactants, used in chromate removal from water, include bentonite (smectite), stevensite, kaolinite, illite, palygorskite, and sepiolite. The isotherm HDTMA adsorption on clay shows at least two adsorption sites, differing in the energy of interaction with HDTMA<sup>+</sup> cations, as well as in capacity. It should be noted that the composition of the clay, containing illite, kaolinite and quartz as main components, is the key feature responsible for the characteristics of this isotherm. The first part of the isotherm probably represents HDTMA adsorption on hydrophilic sites, *i.e.* illite and kaolinite. The dominant interaction in these places is electrostatic attraction of the positively charged surfactant cations by the negatively charged network of illite and kaolinite. There is, however, a difference in the structure of these two minerals, *i.e.* illite is a 2:1 type, whereas kaolinite is a 1:1 type clay. Potassium-exchanged kaolinite and illite interact with surfactant cations in the following manner:

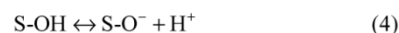


where the first equation refers to ion exchange and the second one relates to a Van der Waals interaction between the alkyl chains of surfactant cations with the consequent formation of a so-called bilayer. Contrary to kaolinite, where the adsorption of surfactant takes place on the mineral surface, in the case of illite, there is also penetration into the interlamellar space and reactions (1) and (2) are more advanced, *i.e.* surfactant cations are more strongly held by the clay matrix.

The second part of the isotherm is probably a result of Van der Waals and electrostatic interactions between surfactant and the quartz surface. The HDTMA adsorption on non-charged and charged sites on quartz surfaces,

resulting from silanols Si-OH dissociation. HDTMA-bromide and HDTMA<sup>+</sup> cations are more easily adsorbed on the hydrophobic surface of quartz than on the hydrophilic surfaces of illite and kaolinite. The presence of HDTMA<sup>+</sup> cation micelles on the quartz surface was probably responsible for the strong affinity of Cr(VI) anions to the surface of red clay. The occurrence of surfactant micelles, apart from the bilayer of surfactant cations, is rather unquestionable taking into account the ratio of surfactant concentration in adsorbent to the maximum Cr(VI) concentration [12].

Metal adsorption onto hydrous solids such as metal oxides and clay minerals is a surface coordination process that can be modeled thermodynamically as a complex reaction between surface sites and adsorbate. The developed surface sites for a hydrated adsorbate are formulated as following expressions:

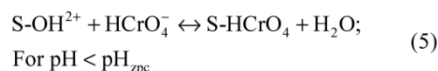


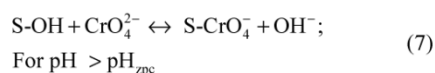
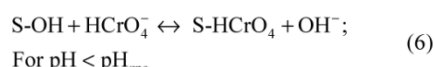
where S represents the spent activated clay surface sites accounting for both Si- and Al- surfaces, and S-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, S-OH and S-O<sup>-</sup> refer to protonated, neutral and deprotonated surface hydroxyl functional groups, respectively. It is well known that pH<sub>zpc</sub> is a master variable to characterize the deprotonation of the amphoteric surface functional groups. In this work, at pH value below pH<sub>zpc</sub>, the positively charged SAC surface (S-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) would be favorable for the anionic hydrochromate, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, adsorption whereupon the coulombic interaction forces can readily take place. Note that the hydro-chromate, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ion is the dominant species involved in the formation of surface complexes below pH<sub>zpc</sub>.

Hence, the adsorption capacity of HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> will decrease due to the decrease of attractive surface charge of spent active clay. A small amount of Cr(VI) was removed between pH 3.8 and 7.0 whereupon pH is greater than pH<sub>zpc</sub>. At this region, the neutral surface hydroxyl functional group, S-OH, may be the sole active site providing for both HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> and CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adsorption.

As the solution pH increases, not only is less functional group (S-OH) deprotonated but also more OH<sup>-</sup> is now competing with the coexistence of HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> and CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions for the active surface sites. Consequently, it is difficult for them to form complexes and the adsorbed amount will decrease. In **Table 3** the interaction between Cr(VI) and some adsorbents are presented.

Thus, the possible mechanisms for the pH-dependent Cr(VI) adsorption onto spent active clay are proposed as follows:





where  $\text{S-HCrO}_4$  and  $\text{S-CrO}_4^-$  are the formation of the bonding complexes [13].

### 3. Silica

Silica ( $\text{SiO}_2$ ) is a very common mineral due to the abundance of silicon and oxygen in nature, some silica properties are described in **Table 4** [14]. Free silica occurs in many crystalline forms with compositions very close to that of pure silicon dioxide: 46.75 wt% silicon and 53.25 wt% oxygen. Quartz is by far the most common form. Tridymite, cristobalite, and the hydrous silica mineral

opal are rare, as are vitreous (glassy) silica, coesite and stishovite. Several other forms have been produced in the laboratory but have not been found in nature [5].

Silica produced in the laboratory is a polymer of silicic acid, consisting of inter-linked tetrahedral  $\text{SiO}_4$ , which has the stoichiometry  $\text{SiO}_2$ . Silica gel is a porous, granular form of silica tetrachloride or substituted chlorosilane/orthisilicate. The sol-gel route is a versatile method for silica synthesis. In a sol-gel process hydrolysis of sodium silicate or alkoxysilane in presence of acid or base produces  $\text{Si}(\text{OH})_4$  entities, which on controlled condensation result in a sol. the active silica surface with large specific surface area is of great importance in adsorption and ion exchange. These properties are well studied, even though the shape of the silica surface is basically unknown. The method involving direct measurement (imaging) of the outer surface of silica or modified silica is atomic force microscopy (AFM), which is

**Table 3. Results of Chromium(VI) removal with natural and modified clays.**

Adsorbent	pH	Experimental conditions	Adsorption capacity ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Reference
Kaolinite	4.6	2 g sorbent 1000 mL solution [Cr(VI)] = 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	6.1 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[10]
Acid-activated kaolinite	4.6	2 g sorbent 1000 mL solution [Cr(VI)] = 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	8.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[10]
Poly(oxozirconium) kaolinite	4.6	2 g sorbent 1000 mL solution [Cr(VI)] = 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	5.6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[10]
Tetrabutylammonium kaolinite	4.6	2 g sorbent 1000 mL solution [Cr(VI)] = 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	5.4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[10]
Red clay	4 - 6.5	0.4 g sorbent 100 mL solution [Cr(VI)] = 0.1 - 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	1.3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[12]
Red clay—modified with HDTMA	4 - 6.5	0.4 g sorbent 100 mL solution [Cr(VI)] = 0.1 - 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	4.3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[12]
Spent activated clay	2	0.1 g sorbent 30 mL solution [Cr(VI)] = 0.13 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	1.422 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[13]

**Table 4. Properties of silica minerals.**

Name	Crystal system	Remarks
Low quartz (alpha-quartz)	Hexagonal	Common form of silica
High quartz (beta-quartz)	Hexagonal	Metastable above 870°C
Low tridymite	Orthorhombic	Exists metastably up to 117°C
Middle tridymite	Hexagonal	Exists metastably between to 117°C and 163°C
High tridymite	Hexagonal	Exists metastably from 163°C to 870°C; unstable over 1470°C; melts at 1670°C
Low cristobalite	Tetragonal	Exists metastably up to 200°C - 250°C
High cristobalite	Isometric	Exists metastably from 200°C - 250°C to 1470°C; melts at 1713°C
Keatite	Tetragonal	Not yet found in nature; high-pressure phase
Coesite	Monoclinic	Characteristic mineral of meteoritic shock; high-pressure phase
Stishovite	Tetragonal	
Vitreous silica	Amorphous	Unstable glass below 1713°C
Opal	Poorly crystalline or amorphous	

Source: [5].



based on scanning of the surface with a special probe. At the surface, the structure terminates in either siloxane group ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) with the oxygen atom on the surface, or one of the several forms of silanol groups ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ). The silanol groups can be isolated (free silanol groups), where the surface silicon atom has three bonds into the bulk structure and the fourth to OH group and the vicinal or bridged silanols, where two isolated silanol groups attached to two different silicon atoms are bridged by H-bond. A third type of silanols called geminal silanols consists of two hydroxyl groups attached to one silicon atom. The geminal silanols are close enough to have H-bond whereas free silanols are too far separated as indicated in **Figure 2** [15].

### Surface Modification of Silica Gel

Modification of the silica surface relates to all the processes that lead to change in chemical composition of the surface. Surfaces can be modified either by *physical treatment* (thermal or hydrothermal) that leads to a change in ratio of silanol and siloxane or by *chemical treatment* that leads to change in chemical characteristics of silica surface. Modifications significantly affect the adsorption properties of the material. Chemisorption of chelating molecules on a silica surface provides immobility, mechanical stability and water insolubility, thereby increasing the efficiency, sensitivity and selectivity of the analytical application. A silica gel surface can be modified by two distinct processes: organofunctionalization, where the modifying agent is an organic group, and inorganofunctionalization, in which the group anchored on the surface can be an organometallic composite or a metallic oxide. The most convenient way to develop a chemically modified surface is achieved by simple immobilization (or fixing) of the group on the surface by adsorption or electrostatic interaction or hydrogen bond formation or other type of interaction [15].

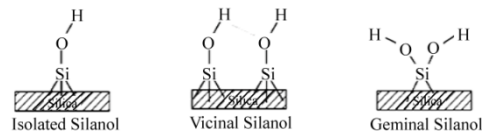
Heavy metals are effectively removed by silica compounds functionalized with carboxylic acids, sulfonic acids and quaternary ammonium groups. The support for these groups is often silica-based, because silica provides chemical resistance and is mechanically robust. Silica-based support structures are widely used in the field of selective separations because of their well-known acid and solvent stability, as well as their excellent mechani-

cal properties and do not have the shrink/swell characteristics. Chromium removal by a LaSiCS composite was mainly governed by adsorption mechanism. The positively charged  $\text{La}^{3+}$  surface in the hybrid composite attracts the negatively charged chromium ions by means of electrostatic attraction. The chromium removal by Si is mainly due to its porous nature which entraps chromium by means of electrostatic attraction. The strong electrostatic adsorption and complexation between  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{HCrO}_4^-$  ion are mainly responsible for the significant enhanced adsorption capacities of the La(III) incorporated hybrid composite. The reactive -OH and -NH<sub>2</sub> electron donor groups present in the LaSiCS composite reduce the Cr(VI) to less toxic Cr(III) in an adsorption coupled reduction.

The effect of pH on the sorption of Cr(VI) onto the sorbents is higher at low pH and decreases with increasing pH. The reason could be that at lower pH, the sorbents acquire a positive charge due to the protonation of amino groups and that the predominant species of chromium is  $\text{HCrO}_4^-$ . There is a gradual decrease in the adsorption capacities of the sorbents as the pH of the solution increases, which may be due to the competition of  $\text{OH}^-$  ion for the sorption sites of the sorbent surface [16]. The adsorption capacity of the natural and modified silica is shown in **Table 5**.

### 4. Zeolites

A zeolite is a crystalline mineral with a structure characterized by a framework of linked tetrahedra, each consisting of four oxygen atoms surrounding a cation. This framework contains open cavities in the form of channels and cages. They are usually occupied by water molecules and extra-framework cations that are commonly exchangeable and are large enough to allow the passage of guest species. In hydrated phases, dehydration occurs at temperatures mostly below about 400°C and is largely reversible. The framework may be interrupted by hydroxyl



**Figure 2.** Silanol groups. Source: [15].

**Table 5.** Results of chromium(VI) removal with silica.

Adsorbent	pH	Experimental Conditions	Adsorption capacity ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Reference
Silica	2 - 4	0.1 g sorbent 50 mL solution $[\text{Cr(VI)}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$1.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[16]
Silica-Chitosan	2 - 4	0.1 g sorbent 50 mL solution $[\text{Cr(VI)}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$4.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[16]
La(III) Silica-Chitosan	2 - 4	0.1 g sorbent 50 mL solution $[\text{Cr(VI)}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$5.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[16]

or flour groups which occupy a tetrahedron apex that is not shared with the adjacent tetrahedral [17]. Natural zeolites are hydrated crystalline aluminosilicate minerals with uniform pore size that are based on three dimensional network of  $AlO_4$  and  $SiO_4$  tetrahedrally linked to each other by sharing oxygens [2,18].

Zeolites to be elevated to series status and the consequential new species to be recognized on the basis of the most abundant extra-framework cation are set out in **Table 6**.

Zeolites are structures containing an interrupted framework of silica and alumina tetrahedrals, but can

**Table 6. Classification of zeolites.**

Name	Chemical composition
<b>Group 1 (S4R)</b>	
Analcime	$Na_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{32}] \cdot 16H_2O$
Harmotome	$Ba_2[(AlO_2)_6(SiO_2)_{12}] \cdot 12H_2O$
Phillipsite	$(K,Na)_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}] \cdot 20H_2O$
Gismondine	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_8] \cdot 16H_2O$
P	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}] \cdot 15H_2O$
Paulingite	$K_2,Na,Ca,Ba)_6[(AlO_2)_{15}(SiO_2)_{520}] \cdot 700H_2O$
Laumontite	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{16}] \cdot 16H_2O$
Yugawaralite	$(K,Na)_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}] \cdot 20H_2O$
<b>Group 2 (S6R)</b>	
Erionite	$(Ca,Mg,K_2,Na_2)_4[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 27H_2O$
Offretite	$(K_2,Ca)_2 \cdot 7[(AlO_2)_5,4(SiO_2)_{12,6}] \cdot 15H_2O$
T	$(Na_{1,2},K_2,8)[(AlO_2)_4(SiO_2)_{14}] \cdot 14H_2O$
Levynite	$Ca_3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{12}] \cdot 18H_2O$
Omega	
Hydrated Sodalite	$(Na_{6,8}TMA_{1,6})[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}] \cdot 21H_2O$ $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_6] \cdot 7.5H_2O$ $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 19H_2O$
<b>Group 3 (D4R)</b>	
A	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O$
N-a	$(Na_4TMA_3)[(AlO_2)_7(SiO_2)_{17}] \cdot 21H_2O$
ZK-4	$(Na_8TMA_{1,6})[(AlO_2)_8(SiO_2)_{15}] \cdot 28H_2O$
<b>Group 4 (D6R)</b>	
Faujasite	$(Na_2K_2,Ca,Mg)_{29,5}[(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}] \cdot 235H_2O$
X	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{105}] \cdot 264H_2O$
Y	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{36}] \cdot 250H_2O$
Chabazite	$Ca_3[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 13H_2O$
Gmelinite	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{16}] \cdot 24H_2O$
ZK-5	$(R,Na_2)_{15}[(AlO_2)_{30}(SiO_2)_{66}] \cdot 98H_2O$
L <sup>R</sup>	$K_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 22H_2O$
<b>Group 5 (T<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)</b>	
Natrolite	$Na_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{24}] \cdot 16H_2O$
Scolecite	$Ca_4[(AlO_2)_{14}(SiO_2)_{24}] \cdot 16H_2O$
Mesolite	$(Na_{16}Ca_{16})[(AlO_2)_{48}(SiO_2)_{72}] \cdot 64H_2O$
Thomsonite	$(Na_4Ca_8)[(AlO_2)_{20}(SiO_2)_{20}] \cdot 24H_2O$
Gonnardite	$(Na_4Ca_2)[(AlO_2)_8(SiO_2)_{12}] \cdot 14H_2O$
Edingtonite	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_6] \cdot 8H_2O$
<b>Group 6 (T<sub>8</sub>O<sub>16</sub>)</b>	
Mordenite	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24H_2O$
Dachiardite	$Na_5[(AlO_2)_5(SiO_2)_{10}] \cdot 12H_2O$
Ferrierite	$(Na_{1,5},Mg)_2[(AlO_2)_{5,5}(SiO_2)_{20,5}] \cdot 18H_2O$
Epistilbite	$Ca_3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{18}] \cdot 18H_2O$
Bikitaite	$Li_2[(AlO_2)_2(SiO_2)_4] \cdot 2H_2O$
<b>Group 7 (T<sub>10</sub>O<sub>20</sub>)</b>	
Heulandite	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}] \cdot 24H_2O$
Clinoptilolite	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$
Stilbita	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}] \cdot 28H_2O$
Brewsterite	$(Sr,Ba,Ca)_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}] \cdot 10H_2O$

Source: [19].

include substitution by elements other than Si and Al. Separate species are recognized in topologically distinctive compositional series in which different extra-framework cations are the most abundant in atomic proportions. Zeolite species are not to be distinguished solely on the ratio Si:Al except for heulandite (Si:Al < 4.0) and clinoptilolite (Si:Al > 4.0). Dehydration, partial hydration, and overhydration are not sufficient grounds for the recognition of separate species of zeolites. Use of the term "ideal formula" should be avoided in referring to a simplified or averaged formula of a zeolite. Newly recognized species in compositional series are as follows: brewsterite-Sr, -Ba, chabazite-Ca, -Na, -K, clinoptilolite-K, -Na, -Ca, dachiardite-Ca, -Na, erionite-Na, -K, -Ca, faujasite-Na, -Ca, -Mg, ferrierite-Mg, -K, -Na, gmelinite-Na, -Ca, -K, heulandite-Ca, -Na, -K, -Sr, levynite-Ca, -Na, paulingite-K, -Ca, phillipsite-Na, -Ca, -K, and stilbite-Ca, -Na (see **Table 7**) [17].

There are more than 30 natural zeolites known, but only seven (mordenite, clinoptilolite, chabazite, erionite, ferrierite, phillipsite, and analcime) occur in sufficient quantity and purity to be considered exploitable [8].

The most important properties of zeolites are uniform pore size, reversible hydration and ion exchange [2,21]. Zeolites, modified by ion exchange, can be used for adsorption of different metal ions [8]. Zeolites possess a net negative structural charge, resulting from isomorphic substitution of cations in the crystal lattice. This permanent negative charge results in the favorable ion exchange selectivity of zeolites for certain cations [4].

Most of the naturally occurring zeolites have negative charges on their external surfaces, which prevents sorption and retention of anions, but efforts have been made to convert the surface charges from negative to positive by surface modification. Cationic surfactants have been used extensively for modification of clay minerals and zeolites [9].

Clinoptilolite is the most abundant natural zeolite of the Heulandite group [21]. Its characteristic tabular morphology shows an open reticular structure formed by open channels of 8 - 10 membered rings. It includes exchangeable ions such as Na(I), K(I), Ca(II) and Mg(II) [22]. The reported composition is indicated in **Table 8**.

**Table 7. Composition of zeolites.**

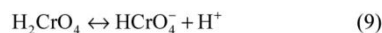
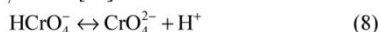
Component	Percent
SiO <sub>2</sub>	35.58%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.07%
Na <sub>2</sub> O	17.21%
SO <sub>3</sub>	1.08%
LOI	17.53%

Source: [20].

### Modification of Zeolites with Cationic Surfactants

The negative charge on their external surfaces results in the favorable ion exchange selectivity of zeolites for certain cations, but causes them to have little or no affinity for anions [4]. Some heavy metals like chromium are present as cations, anions, or non-ionized species. Hence, development of materials with the capability to adsorb anions, cations, and neutral molecules is very important. Zeolites can be treated with cationic surfactants in order to do this. Through treatment, an organic layer is created on the external surfaces and the charge is reversed to positive [20]. These cationic surfactants increase the fractional organic carbon content in order to enhance the sorption of non-polar hydrophobic organic contaminants. It was observed that the longer the tail group of the cationic surfactant, the more stable the surfactant retained on the surface [3].

Chromium(VI) sorption was performed at different pH values. At neutral pH chromium is present in the form of  $\text{CrO}_4^{2-}$  which is a stable form of Cr(VI). However, at lower pH dichromate ions are formed which have a larger particle size than chromate ions. The pore size of zeolite is more suitable for the sorption of  $\text{CrO}_4^{2-}$  ions than the  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ions [24].



Quaternary amines such as hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) are tetrasubstituted ammonium salts with a permanently charged pentavalent nitrogen and at least one alkyl chain. HDTMA is strongly surface active and contains a long straight alkyl chain (C16) which imparts a high degree of hydrophobicity. A general model of sorption of cationic surfactants on a solid surface can be explained by formation of a monolayer or hemimicela in the solid-liquid interface via ionic bonding, in concentrations of surfactant equal to or below its critical micelle concentration (CMC). At higher concentrations of the solution, the surfactant molecules can be absorbed by interactions with the alkyl chain, forming a bilayer or admicel [25]. The Cr(VI) interaction with natural and modified zeolites are presented in **Table 9**.

**Table 8. Composition of clinoptilolite.**

Mineralogical Composition	Percent	Chemical Composition	Percent
Clinoptilolite	80%	$\text{SiO}_2$	55.80%
Mordenite	5%	$\text{Al}_2\text{O}_3$	13.32%
Quartz, Feldspart, Montmorillonite and Illite	15%	CaO	5.75%

Sources: [4,23].

**Table 9. Results of chromium(VI) removal with natural and modified zeolites.**

Adsorbent	pH	Experimental Conditions	Adsorption capacity ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Reference
Zeolite HDTM	6	0.5 g sorbent 25 mL solution [Cr(VI)] = 15 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	39.47 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[2]
Zeolite TBA	6	0.5 g sorbent 25 mL solution [Cr(VI)] = 15 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	29.5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[2]
Clinoptilolite exchanged various metal cations	4.5	2 g 50 mL solution [Cr(VI)] = 10 - 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	Pb = 0.560 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[4]
	7.5		Ag = 410 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	
	7.2		Ba = 0.340 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	
	6.3		Hg = 0.360 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	
	6.5		Sr = 0.210 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	
Modified Nanozeolite A HDTMA-Br	7.2	0.25 g sorbent 50 mL solution [Cr(VI)] = 1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Ca = 0.210 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[20]
	4.5		Clip = 0.006 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	
Clinoptilolite modified with BrHDTMA	3.0	0.1 g sorbent 30 mL solution [Cr(VI)] = 0.4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	14.16 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[20]
HDTMA-Modified Zeolites (Erionite)	2	0.1 g sorbent 50 mL solution [Cr(VI)] = 2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	3.83 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[23]
HDTMA-Modified Zeolites Cowlesite	7.0	0.1 g sorbent 50 mL solution [Cr(VI)] = 2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.103 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[24]
HDTMA-Modified Zeolites Willhendersonite	7.0	0.1 g sorbent 50 mL solution [Cr(VI)] = 2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.763 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[26]
Clinoptilolite modified with hexadecyltrimethylammonium (C16)	7.0	0.1 g sorbent 50 mL solution [Cr(VI)] = 2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.719 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[26]
Clinoptilolite modified with dioctadecyldimethylammonium (2C18)	2.6 - 3.1	20 mg sorbent 10 mL solution [Cr(VI)] = 0.2 - 6.24 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.124 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[27]
Clinoptilolite	2.6 - 3.1	20 mg sorbent 10 mL solution [Cr(VI)] = 0.2 - 6.24 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.103 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[27]
Clinoptilolite-ODA	3.0	0.5 g sorbent 50 mL solution [Cr(VI)] = 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	19.9 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[28]
Clinoptilolite HDTMA	3.0	0.5 g sorbent 50 mL solution [Cr(VI)] = 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	54 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[28]
Clinoptilolite HDTMA	7	1 g sorbent 25 mL solution [Cr(VI)] = 4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.844 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	[29]

## 5. Conclusions

Today there exists a problem of water pollution with heavy metals, this problem has led to the search of techniques and materials that are environmentally friendly and that can be used to remove heavy metals. Chromium Hexavalent is one the most important pollutants. There are a number of available technologies for the remediation of chromium, but none of them is applicable to all situations.

The adsorption has proven a useful tool to control the degree of contamination of chromium in the water. Low cost materials have an adsorption capacity. Some studies have been shown the applicability of inorganic materials such as clay minerals, silica and zeolites as sorbents heavy metal ions and the chemical modification of these material surfaces by using chemical ligating groups providing increased capacity for trapping metal ions specifically and selectively even at trace level. Such studies have been limited to evaluate the capacity of adsorption solution but it is necessary to continue studies at pilot plant scale for knowing their true scope.

## REFERENCES

- [1] Y. Kubota, "Effect of Zeolite Modification for Chromate Adsorption by Using Mongolian Natural Zeolite. Bachelor Dissertation," Department of International Development Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 2009.
- [2] P. D. Kumar, S. Jadhav, S. Rayalu and S. Devotta, "Surface-Modified Zeolite-A for Sequestration of Arsenic and Chromium Anions," *Current Science*, Vol. 92, No. 4, 2007, pp. 512-517.
- [3] Z. Li, K. Jones, P. Zhang and R. Bowman, "Chromate Transport through Columns Packed with Surfactant-Modified Zeolite/Zero Valent Iron Pellets," *Chemosphere*, Vol. 68, No. 10, 2007, pp. 1861-1866. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.03.011
- [4] H. Faghihian and R. S. Bowman, "Adsorption of Chromate by Clinoptilolite Exchanged with Various Metal Cations," *Water Research*, Vol. 39, No. 6, 2005, pp. 1099-1104. doi:10.1016/j.watres.2004.12.010
- [5] W. Simmons and D. Stewart, "Silica Mineral," *Resource Document, Encyclopedia Britannica*, 2006. http://www.britannica.com/EBchecked/topic/544154/silica
- [6] C. E. Weaver and L. D. Pollard, "Developments in Sedimentology," Elsevier Scientific, Amsterdam, 1985.
- [7] E. Besoain, "Soil Clay Mineralogy," Inter-American Institute for Cooperation on Agriculture, San José, 1985.
- [8] D. Mohan and C. U. Pittman Jr., "Review Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, No. 2, 2006, pp. 762-811. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.060
- [9] Y. C. Sharma, V. Srivastava, V. K. Singh, S. N. Kaul and C. H. Weng, "Nano-Adsorbents for Removal of Metallic Pollutants from Water and Wastewater," *Environmental Technology*, Vol. 30, No. 6, 2009, pp. 583-609. doi:10.1080/09593330902838080
- [10] K. Bhattacharyya and S. S. Gupta, "Adsorption of Chromium(VI) from Water by Clays," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, No. 21, 2006, pp. 7232-7240. doi:10.1021/ie060586j
- [11] P. K. Pandey, S. K. Sharma and S. S. Sami, "Kinetics and Equilibrium Study of Chromium Adsorption on Zeolitenax," *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 7, No. 2, 2010, pp. 395-404.
- [12] A. Gładysz, M. Majdan, S. Pikus and D. Sternik, "Simultaneous Adsorption of Chromium(VI) and Phenol on Natural Red Clay Modified by HDTM," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 179, 2012, pp. 140-150. doi:10.1016/j.ccej.2011.10.071
- [13] W. Chih-Huang, Y. C. Sharma and S.-H. Chua, "Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Spent Activated Clay," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 155, No. 1-2, 2008, pp. 65-75. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.029
- [14] J. Dana, "Manual of Mineralogy," 2nd Edition, Reverte, 1973.
- [15] P. K. Jal, S. Patel and B. K. Mishra, "Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metals Ion," *Talanta, The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry*, Vol. 62, No. 5, 2004, pp. 1005-1028.
- [16] M. Gandhi and S. Meenakshi, "Preparation and Characterization of La(III) Encapsulated Silica Gel/Chitosan Composite and Its Metal Uptakes Studies," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 203-204, 2012, pp. 29-37. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.062
- [17] S. Douglas, "Recommended Nomenclature for Zeolite Mineral: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association on New Minerals and Mineral Name," *The Canadian Mineralogist*, Vol. 35, 1997, pp. 1571-1606.
- [18] V. Swarnakar, N. Agrawal and R. Tomar, "Sorption of Cr(VI) & As(V) on HDTMA-Modified Zeolite," *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Vol. 2, No. 5, 2011, pp. 1-9.
- [19] D. Breck, "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use," Wiley-Interscience Publication, New York, 1973.
- [20] H. Tashauoei, H. Movahedian, M. Kamali, M. Amin and M. Nikaeen, "Removal of Hexavalent Chromium (VI) from Aqueous Solutions Using Surface Modified Nano-zeolite A," *International Journal of Environmental Research*, Vol. 4, No. 3, 2010, pp. 491-500.
- [21] M. Vaca, R. Loã Pez, R. Gehr, B. Jimeñez and P. Álvarez, "Heavy Metal Removal with Mexican Clinoptilolite: Multi-Component Ionic Exchange," *Water Research*, Vol. 35, No. 2, 2001, pp. 373-378. doi:10.1016/S0043-1354(00)00270-0
- [22] S. Kocaoba and Y. Orchan, "Heavy Metal Adsorption by

- Clinoptilolite from Aqueous Solutions,” Faculty of Art and Science, Yylyl Technical University, 2003.  
<http://www.gisig.it/eco-imagine/abstract/Borsisti/Posters%20Genoa/Kocaoba.PDF>
- [23] P. Rodríguez, I. Ávila, M. Rodríguez, B. Gener, M. Concepción, M. Rebollar, C. Betancourt, R. Covarrubias, R. Arriagada and R. García, “New Materials for Chromium (III) and (VI) from Industrial Waste,” Iberoamerican Congress of Metallurgy and Materials, Habana, 2006.
- [24] V. Swarnakar, N. Agrawal and R. Tomar, “Sorption of Chromate by HDTMA-Exchanged Zeolite,” *Journal of Chemical Pharmaceutical Research*, Vol. 3, No. 3, 2011, pp. 520-529.
- [25] R. Cortés. “Effect of Modification of Natural Mexican Zeolite Sorption of Cadmium and 4-Chlorophenol,” Ph.D. Dissertation, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, 2007.
- [26] V. Swarnakar, N. Agrawal and R. Tomar, “Sorption Chromate and Arsenate by Surfactant Modified Erionite,” *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Vol. 33, No. 6, 2012, pp. 919-927.
- [27] T. Bajda and Z. Klapya, “Sorption of Chromate by Clinoptilolite Modified with Alkylammonium Surfactants,” *Journey of Polish Mineralogy*, Vol. 37, No. 2, 2006, pp. 109-115.
- [28] E. Chimielewska, “Adsorption of Arsenate and Chromate from Waters on Hydrophobized Zeolitic Media,” *Turkish Journal of Chemistry*, Vol. 27, No. 5, 2003, pp. 639-648.
- [29] C. Pérez, V. Granda, L. Pina and F. Torres, “Adsorption of Cr(VI) on a Surface Modified Clinoptilolite Mineral: Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by FIA Coupled with Microcolumn,” *Cuban Journal of Chemistry*, Vol. 15, No. 2, 2003, pp. 53-59.

### 4.3 Artículo Enviado

Dear Dr. Barrera-Díaz,

Your submission entitled "Adsorption of aqueous Cr(VI) using scoria rock modified with polyethylene-terephthalate" has been received by Applied Clay Science.

Your paper will be considered as belonging to the category Research Paper. Please contact us if this is not correct.

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

We will contact you shortly to inform you of the manuscript number, and later to inform you of the Editor's decision.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Editorial Office Staff  
Applied Clay Science

1 **Adsorption of aqueous Cr(VI) using scoria rock modified with**  
2 **polyethylene-terephthalate**

3

4

5 **Claudia Rosales-Landeros<sup>a</sup>, Víctor Varela-Guerrero<sup>a</sup>, Carlos E. Barrera-Díaz<sup>a\*</sup>,**  
6 **Fernando Ureña-Núñez<sup>b</sup>, Bryan Bilyeu<sup>c</sup>.**

7

8

9 <sup>a</sup> Universidad Autónoma del Estado de México, UAEM, Centro Conjunto de Investigación  
10 en Química Sustentable CCIQS, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco, km 14.5,  
11 C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México, e-mail:  
12 [cd0044@yahoo.com](mailto:cd0044@yahoo.com)\*527222766610

13 <sup>b</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carretera México-Toluca S/N  
14 La Marquesa Ocoyoacac, Estado de México

15 <sup>c</sup> Department of Chemistry, Xavier University of Louisiana, 1 Drexel Drive, New Orleans,  
16 LA 70125

17

18 **Abstract**

19 Scoria rock, an abundant volcanic rock, is an effective continuous flow adsorbent for  
20 aqueous Cr(VI). To fabricate a practical filtration disk, powdered scoria was sintered with  
21 PET as a binder, which was calcinated. The processing did affect the pore size and surface  
22 area, measured by BET, but didn't affect the chemical composition or crystal structure  
23 measured by XRD. The effectiveness of the adsorption was pH dependent with pH 2 (the  
24 lowest studied) being slightly more effective than pH 4, but much more effective than  
25 higher values. The process wasn't significantly affected by the initial Cr(VI) concentration,  
26 although the highest concentration of 60 mg/L was slightly less effective than the others of  
27 10-50 mg/L (72% removal vs. 78%). A comparative batch test revealed that a contact time  
28 of 24 hours is required to achieve a 53 % removal. The decrease in aqueous Cr(VI) was  
29 measured by UV-vis spectroscopy, while the increase in chromium in the sorbent was  
30 detected as an increase in Cr(III) minerals by XRD, elemental detection by EDS, and

1

1 surface metallic crystals in SEM. Thus, this continuous method is practical for wastewater  
2 treatment.

3

4 **Keywords:** Adsorbent; Surface Modification; Scoria; Disk; Hexavalent Chromium.

### 5 **1. Introduction**

6

7 Heavy metals are released into environment due to various anthropogenic and industrial  
8 activities and some of them are toxic even at low concentrations. Industrial and domestic  
9 discharges are the important sources of water contamination (Kumar 2013). Major sources  
10 of chromium to aquatic systems are effluents from electroplating, metal finishing, magnetic  
11 tapes, pigments, leather tanning, wood protection, chromium mining and milling, brass,  
12 electrical and electronics' equipments manufactures and catalysis (Chih-Huang et al.,  
13 2008). The effluents from these industries contain both Cr(VI) and Cr(III) in concentrations  
14 ranging from tens to hundreds of milligrams per liter (Gupta et al., 2010). Chromium  
15 generally exists in water with two stable oxidation states: hexavalent Cr(VI) and trivalent  
16 Cr(III). Cr(VI) species are known to be toxic and carcinogenic, causing health problems  
17 such as liver damage, pulmonary congestions, vomiting, and severe diarrhea, whereas  
18 Cr(III) is less toxic and can be readily precipitated out of solution in the form of Cr(OH)<sub>3</sub>  
19 (Barrera et al., 2003; Barrera et al., 2012; Ureña et al., 2003; Wise et al., 2006). It should be  
20 noted that Cr(VI) oxyanions can't form insoluble species by pH variations. In this oxidation  
21 state, the metal is extremely mobile in water and soil (Barrera et al., 2006; Barrera et al.,  
22 2011; Lugo et al., 2010). Several treatment technologies have been developed to remove  
23 chromium from water and wastewater. Common methods include chemical precipitation,  
24 ion exchange, membrane separation, ultrafiltration, flotation, electrocoagulation, solvent  
25 extraction, sedimentation, precipitation, electrochemical precipitation, soil  
26 flushing/washing, electrokinetic extraction, phytoremediation, reduction, reverse osmosis,  
27 dialysis/electrodialysis, adsorption/filtration, evaporation, cementation, dilution, air  
28 stripping, steam stripping, flocculation, and chelation (Mohan et al., 2006). Chemical  
29 precipitation has traditionally been the most used method. The most often used  
30 precipitation processes, include hydroxide precipitation, sulfide precipitation, carbonate

2



1 precipitation and phosphate precipitation The removal of Cr(VI) from industrial effluent  
2 typically involves the reduction of the Cr(VI) to Cr(III) followed by either precipitation or  
3 adsorption (López et al., 2011). This technology is a multistep process which requires large  
4 quantities of reagents and results in excessive amounts of hazardous sludge. This  
5 constitutes a solid waste a disposal problem. Ion exchange is considered a better alternative.  
6 However, it is not economically appealing because of high operational costs. Thus, a single  
7 step process would be highly advantageous Mohan et al., 2006).

8  
9 The development of inexpensive adsorbents for the treatment of wastewaters is an  
10 important area in environmental science (Barrera et al., 2011; López et al., 2011). Although  
11 there are a wide variety of effective sorbents for metal cations, most are ineffective for  
12 anions like chromate. However, little attention has being paid to the use of modified rocks.  
13 Among the most abundant volcanic rocks is the so called “scoria”, a rough rock that looks  
14 like furnace slag (Wagner and Schulz, 2001; Jain et al., 2004). Scoria deposits are located  
15 in areas with young volcanic fields. These rocks are abundant in Italy, Turkey, Greece,  
16 Spain, México and Central America, Southeast Asia and Eritrea, Djibouti, Kenya and  
17 Ethiopia (Bryan, 2004; Khandaker and Hossaim, 2004). Scoria is considered inert material  
18 with pH values near neutrality, low CEC, good aeration and moisture holding capacity that  
19 is dependent on the particle diameter and additionally contains of none toxic chemicals and  
20 has physical stability (Trejo et al., 2013). Some studies with Scoria reported that, the  
21 apparent and actual density increased by decreased the particle size, while the total porous  
22 space is increased with the increase in particle size (Vargas et al., 2008). The potential of  
23 volcanic rocks to remove both cationic and anionic ions has been reported high % removal  
24 of Cu (II), Cd (II), Co (II), Hg (II), Mn (II), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) in water, with no  
25 selectivity, and also studies to removal Uranium was reported (Kwon et al., 2005; Morgan  
26 and Noyola, 2008; Ortiz et al., 2009; López et al., 2009). Volcanic rocks have received  
27 considerable interest for heavy metals removal mainly due to their advantageous properties:  
28 high surface area, low cost and local availability in large quantities (Mouffin et al., 2000).

29  
30 Classical adsorption methodology uses a batch equilibrium technique, in which a know  
31 amount of sorbent is brought into contact with a know amount of metal aqueous solution  
32 and then shaken for a determinate time. Although, this methodology gives the maximum

3

1 metal ions sorption amount per gram of sorbent, the application in industrial processes is  
2 not feasible. Indeed, periods up to 24 hours are required to achieve the equilibrium (Suh et  
3 al., 2008; Alemayehu et al., 2009; Alemayehu et al., 2010).

4

5

## 6 **2. Materials and Methods**

7

### 8 **2.1 Preparation of the scoria- polyethylene-terephthalate disk**

9 The scoria-polyethylene terephthalate (SPET) disk was prepared, mixing 1.75 grams of <20  
10 micron scoria rock powder collected from Atlacomulco de Fabela, Mexico State  
11 (19° 47' 51" N, 99° 52' 28" W) with 0.25 grams of 2 mm diameter PET pellets (98%,  
12 Merck) and 0.5 grams of water. The resulting powder was compacted in a 22 mm diameter  
13 stainless steel holder applying 6 tons/cm<sup>2</sup> of pressure. The resulting disk was kept at room  
14 temperature for four days. Then, it was heated to 1100 °C at 20 °C/min and held for 60  
15 hours (Varela et al., 2010; Lai et al., 2004).

16

### 17 **2.2 Cr(VI) solutions**

18 The Cr(VI) solutions were prepared using potassium dichromate (98% Merck) and  
19 deionized water.

20

### 21 **2.3 Chromium detection in aqueous solution**

22 The concentration of Cr(VI) was measured using the diphenylcarbazide colorimetric test  
23 standard methods. A solution of 1–5 diphenylcarbazide in acid forms a pink complex with  
24 Cr(VI), which is spectrophotometrically analyzed at 540 nm in a single wavelength HACH  
25 DR/4000U spectrophotometer.

26

### 27 **2.4 Batch experiments and kinetic model**

28 Adsorption experiments were carried out in a mechanically agitated beaker with raw scoria,  
29 the experiment were conducted as a function of time with constant initial constant Cr(VI)  
30 concentration 20 mgL<sup>-1</sup>, and adsorbent/solution ratio of 1:10. Before mixing with the  
31 adsorbent, the initial pH value was adjusted to 2 with HCl 0.1 M. After shaking the

4

1 samples, the suspension was allowed to settle for 1 min. and 2 mL of the supernatant were  
 2 sampled by pasteur pipette. The amount of residual chromium was determined using UV-  
 3 Vis. (Alemayehu et al., 2011; Barkat et al., 2009).

4  
 5 To determine kinetic adsorption parameters, the obtained kinetic adsorption data were  
 6 evaluated by using the simple Lagergren pseudo-first order equation. Lagergren described  
 7 liquid–solid phase adsorption systems, which consisted of the adsorption of oxalic  
 8 acid and malonic acid onto charcoal. Lagergren’s first-order rate equation is the  
 9 earliest known one describing the adsorption rate based on the adsorption capacity. It is  
 10 summarized as follows:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q) \quad (1)$$

11 where  $q$  and  $q_e$  (mg/g) are the adsorption capacities at equilibrium and at time  $t$  (min),  
 12 respectively, and  $k$  is the rate constant of the first-order adsorption (1/min). Eq. (1) was  
 13 integrated with the boundary conditions of  $t=0$  to  $t = t$  and  $q = 0$  to  $q = q_e$  to yield

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k}{2.303} t \quad (2)$$

14  
 15 In order to distinguish kinetics equations based on concentrations of solution from  
 16 adsorption capacities of solids, Lagergren’s first-order rate equation has been called  
 17 pseudo-first-order (Ho, 2006).

18  
 19 The pseudo second-order equation based in the equilibrium adsorption is expressed as

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (3)$$

20  
 21  
 22 Separating the variables in Eq. (4) gives

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (4)$$

23  
 24  
 25 and integrating this for the boundary conditions  $t = 0$  to  $t = t$  and  $q_t = 0$  to  $q_t = q_e$ , gives

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt} \quad (5)$$

1

2 which is the integrated rate law for a second-order reaction. Eq. (5) can be rearranged to  
3 obtain

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

4

5 which has a linear form of

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

6

7 Where  $k$  is the rate constant for pseudo second order ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) and  $q_t$ ,  
8  $q_e$  are the amounts of adsorbed Cr(VI) a time  $t$  at equilibrium respectively. The pseudo  
9 second-order model constants can be determined experimentally by plotting  $t/q_t$  against  $t$   
10 (Yaneva et al., 2013; Murillo et al., 2011).

11

## 12 2.5 Continuous flow column

13 The SPET disk was placed into a sealed cell with an inlet and an outlet. A 5 cm diameter  
14 funnel was connected to the inlet as the reservoir for the 20 mL samples. The 20 mL  
15 fractions were collected and analyzed separately. Under these conditions, the contact time  
16 was about 3 seconds for each pass. All experiments were conducted in duplicate.

17

## 18 2.6 Scanning Electronic Microscopy (SEM)

19 SEM images of the surface were obtained of samples mounted on aluminum stubs in a  
20 JEOL JSM 5900LV at 15 kV.

21

## 22 2.7 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

23 EDS analysis was performed with a zonda EDAX attached to the SEM detailed above. The  
24 probe was calibrated prior to the analysis with a copper standard.

25

## 26 2.8 X-ray Diffraction (XRD)

1 XRD was done on powdered scoria materials before and after the Cr(VI) reduction using a  
2 SIEMENS D-5000 diffractometer with copper target to generate x-rays with a wavelength  
3  $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$  and 30 kV.

4

### 5 **2.9 N<sub>2</sub> adsorption measurements**

6 Nitrogen adsorption measurements of the scoria materials at 77 K were performed using a  
7 BelPrep II analyzer. Prior to the measurements, each sample was degassed at 200 degrees  
8 for at least 3 h until a pressure of 72 KPa was attained. The specific surface area was  
9 determined according to the standard Brunauer–Emmett–Teller (BET) method.

10

11

12

## 13 **3. Results and Discussion**

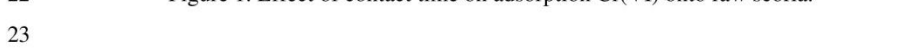
14

### 15 **3.1 Batch experiments and kinetic model**

16 Batch experiments were carried out to find the optimum contact time. It was found that the  
17 Cr(VI) adsorption percentage increased with increasing contact time Figure 1. For raw  
18 scoria most of sorption takes place within 24 h of contact time, removing about 53% of  
19 Cr(VI).

20

21

22  Figure 1. Effect of contact time on adsorption Cr(VI) onto raw scoria.

23

24 To determine kinetic adsorption parameters, different models were fitted to the data  
25 obtained for Cr(VI) sorption onto raw scoria. First, Lagergren pseudo-first-order model,  
26 and pseudo-second-order reaction rate model were tested to describe the kinetic processes  
27 for raw scoria. In the pseudo-first-order model the values were  $k = 0.1589 \text{ h}^{-1}$  and  $R^2 = 0.88$ ,  
28 for the second order model the values were  $k = 0.1039 \text{ h}^{-1}$  and  $R^2 = 0.99$ , the entire kinetic  
29 data fitted well with pseudo-second-order reaction rate model, which is evident from the  
30 higher determination coefficient values ( $R^2$ ).

31

1 **3.3 Reduction of Cr(VI) by scoria disk: effect of initial pH concentration and number**  
 2 **of passes**

3 To determine the effect of the initial aqueous pH concentration on the reduction of Cr(VI)  
 4 for each pass through the scoria disk cell, five different pH values were evaluated. The  
 5 profile of the Cr(VI) after each pass through the disk is shown in Figure 2. After 25 passes,  
 6 the Cr(VI) of all the aqueous solutions remains constant and only small differences were  
 7 found at 60 passes. The maximum removal can be achieved at pH 2, but it is very close to  
 8 the values found at pH 4. On the other hand at pH 12 only a 38% Cr(VI) removal can be  
 9 achieved. It is also interesting to note that in all cases the Cr(VI) concentration is reduced  
 10 as a function of filtration number which indicates that no desorption takes place.

11

12

13 Figure 2. Cr(VI) concentration as a function of filtration passes. For pH 12 ( $\Delta$ ), 8 ( $\blacktriangle$ ), 6  
 14 ( $\circ$ ), 4 ( $\blacksquare$ ) and 2 ( $\diamond$ ).  
 15

16 **3.4 Reduction of Cr(VI) by scoria disk: effect of initial Cr(VI) concentration**

17 Using the optimum pH 2 and up to 25 passes through the filter, the initial Cr(VI)  
 18 concentration was varied between 20 and 60 mg L<sup>-1</sup>, as shown in Figure 3. The adsorption  
 19 effectiveness increased with decreasing pH, with a maximum removal at pH 2. Both pH 2  
 20 and 4 were very effective, but that effectiveness quickly dropped as the pH was raised. The  
 21 Cr(VI) decreased with each pass for all initial concentrations. All of the initial  
 22 concentrations (20-50 mg L<sup>-1</sup>) reached a maximum reduction of 78% in 25 passes, but the  
 23 highest value of 60 mg L<sup>-1</sup> only reached a maximum of 72%, so there may be a small  
 24 concentration effect.

25

26

27 Figure 3.. Cr(VI) concentration as a function of filtrations. For a initial Cr(VI)  
 28 concentration of ( $\diamond$ ) 20, ( $\square$ ) 30, ( $\blacktriangle$ ) 40, ( $\circ$ ) 50, and ( $\blacksquare$ ) 60 mg L<sup>-1</sup> at pH 2.  
 29

30 **3.5 UV-Vis spectra**

1 The UV-Vis spectra (400 to 800 nm) of the original 20 mg L<sup>-1</sup> Cr(VI) solution and various  
2 number of passes through the disk are shown in Figure 4. The original Cr(VI) solution has  
3 one well defined peak at 550 nm which indicates the presence of Cr(VI). As expected, the  
4 intensity of the absorbance decreases with each pass through the disk, indicating a decrease  
5 in the Cr(VI) in solution.

6

7

8 Figure 4. UV-Vis spectra of a 20 mg/L Cr(VI) solution (■) and after five (Δ), ten (□),  
9 fifteen (—■—), and twenty-five (—) passes through the scoria disk.

10

### 11 3.6 SEM-EDS spectra

12 Figure 5 shows the effect of adding the polyethylene-terephthalate on the scoria disk. In Fig  
13 5a, the surface of a disc without PET is homogeneous and does not present pores; however  
14 as shown in Fig. 5b. the PET affect the surface and promotes the pores generation..

15

16 Figure 5. SEM images (30X) of the disk surface a) without effect of PET pellets and b)  
17 with effect of PET pellets.

18

19 As shown in Figure 6, a 100X image of the surface shows that the pores are homogenous  
20 and within the range of 90 to 160 μm both before (4a) and after (4b) exposure to the Cr(VI)  
21 solution.

22

23 Figure 6. SEM images (100X) of the disk surface a) before and b) after the contact with an  
24 aqueous Cr(VI) solution.

25 The surface morphology and composition are shown in the 1000X SEM images and the  
26 EDS spectra in Figure 7. As shown in Figure 7a, the disk is composed of small (<20μm),  
27 flat-faced, trapezoidal particles. The EDS spectrum indicates the presence of Si, Al, Mg,  
28 Na, O, Ca, P, K and Fe. The 1000X SEM and EDS spectrum of the same disk after

9

1 exposure to a Cr(VI) solution are shown in Figure 7b. There are noticeable changes in both  
 2 morphology and elemental composition. After Cr(VI) exposure, the surface acquires bright  
 3 flaky crystals, which indicates a high electron density element like chromium. The EDS  
 4 spectrum of this region identifies the presence of chromium, in addition to the elements  
 5 present before the exposure.

6 Figure 7. SEM and EDS spectra of the sample a) before and b) after 25 filtrations of an  
 7 aqueous solution containing Cr(VI).

### 8 3.7 XRD spectra

9 The XRD spectra of the raw scoria powder, the heat treated scoria, the PET blended and  
 10 sintered disk, and the sintered disk after Cr(VI) exposure are shown in Figure 8. The main  
 11  $2\theta$  peaks of the raw scoria shown in Figure 8a are at 22, 23.7, 24.5, 28.1, 30.5 and 36  
 12 degrees, which correspond to Albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), Zoisite  $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$ , and  
 13 sodium calcium aluminum silicate ( $\text{Na}_{0.45}\text{Ca}_{0.55}(\text{Al}_{1.55}\text{Si}_{2.45}\text{O}_8)$ ). The composition and crystal  
 14 structure is unchanged after heat treatments, as shown in Figure 8b. After mixing with PET  
 15 and sintering, the XRD spectra is also unchanged, as shown in Figure 8c. However, after  
 16 the SPET sintered disk is exposed to aqueous Cr(VI), there are important changes, as  
 17 shown in Figure 8d. Three new peaks appear at 33.5, 35.6 and 40.8 degrees, which  
 18 correspond to chromium(III) silicate  $\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)$  and calcium chromium(III) oxide  
 19  $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$ .

20

21 Figure 8. XRD spectra of the a) raw scoria, b) heat treated scoria, c) SPET and d) SPET  
 22 after the contact with an aqueous solution containing  $20 \text{ mg L}^{-1}$  of Cr(VI).

### 23 3.8 Pore size and surface area

24 The values of the surface area of scoria samples are given in Table 1.

25 Table 1. Pore size and surface area

26

### 27 4. Conclusions



1 Scoria rock is an effective adsorbent for aqueous Cr(VI). Using the batch system requires a  
2 longer contact time and the effectiveness is lesser when compared with the continuous  
3 system. The fabrication of a filtration disk is quite simple and it could be used within the  
4 same removal percentage in aqueous pH of 2 and 4. The structure of the filter makes  
5 possible that the filtration takes place without any external pressure. The material  
6 characterization indicates that there is an interaction between the Cr(VI) and the filter,  
7 which results in a Cr(VI) reduction.

#### 8 **References**

- 9 Alemayehu, E., Lennartz, B. 2009. Virgin volcanic rocks: kinetics and equilibrium studies  
10 for the adsorption of cadmium from water. *J. Hazard. Mater.* 169, 395–401.  
11
- 12 Alemayehu, E., Lennartz, B. 2010. Adsorptive removal of nickel from water using volcanic  
13 rocks. *Appl. Geochem.* 25, 1596–1602.  
14
- 15 Alemayehu, E., Sören, T.B., Lennartz, B. 2011. Adsorption behaviour of Cr (VI) onto  
16 macro and micro-vesicular volcanic rocks from water. *Sep. Purif. Technol.* 78.1 55-61.
- 17 APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,  
18 17th ed, American Public Health Association, Washington, DC, 1989.  
19
- 20 Barkat, M., Nibou, D., Chegrouche, S., Mellah, A. 2009. Kinetics and thermodynamics  
21 studies of chromium(VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions.  
22 *Chem. Eng. Process.* 48 38–47.  
23
- 24 Barrera, C., Palomar, M., Romero, M., Martínez, S. 2003. Chemical and electrochemical  
25 considerations on the removal process of hexavalent chromium from aqueous media. *J.*  
26 *Appl. Electrochem.* 33, 61-71.  
27
- 28 Barrera, C., Lugo, V., Roa, G., Natividad, R., Martínez, S.A. 2011. Enhancing the  
29 electrochemical Cr(VI) reduction in aqueous solution. *J. Haz. Mat.* 185, 1362–1368.  
30

- 1 Barrera, C. E., Lugo, V., Bilyeu, B. 2012. A review of chemical, electrochemical and  
2 biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *J. Haz. Mat.* 223–224.  
3
- 4 Barrera, H., Ureña, F., Bilyeu, B., Barrera, C. 2006. Removal of chromium and toxic ions  
5 present in mine drainage by Ectodermis of *Opuntia*. *J. Haz Mat.* B136, 846–853.  
6
- 7 Bryan, S.E. 2004. Pumice rafting and faunal dispersion during 2001–2002 in the Southwest  
8 Pacific: record of a dacitic submarine explosive eruption from Tonga, *Earth Planetary Sci.*  
9 *Lett.* 227, 135–154.  
10
- 11 Chih-Huang, W., Sharma, Y. C., Chua, S.H. 2008. Adsorption of Cr(VI) from Aqueous  
12 Solutions by Spent activated Clay. *J. Haz. Mat.* 155, 65-75.  
13
- 14 Varela, V., Yoo, Y., McCarthy, M., Jeong, H. 2010. HKUST-1 membranes on porous  
15 supports using secondary growth. *J. Mater. Chem.* 20 (19), 3938-3943.  
16
- 17 Gupta, V., Rastogi, A., Nayak, A. 2010. Adsorption studies on the removal of hexavalent  
18 chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *J.*  
19 *Colloid. Interf. Sci.* 342 (1), 135-141.  
20
- 21 Ho, Y. S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.*  
22 136(3), 681-689.  
23
- 24 Jain, A.K., Gupta, V.K., Jain, S. 2004. Removal of chlorophenols using industrial wastes.  
25 *Environ. Sci. Technol.* 38, 1195–1200.  
26
- 27 Khandaker, M., Hossain, A. 2004. Properties of volcanic pumice based cement and  
28 lightweight concrete, *Cement Concrete Res.* 34, 283–291.  
29

- 1 Kumar, S., Roy, S., 2013. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by  
2 water hyacinth (*Eichhrnia crassipes*). *J. Env. Scient.* 3, 205-210.  
3
- 4 Kwon, J.S., Yun, S.T., Kim, S.O., Mayer, B., Hutcheon, I. 2005. Sorption of Zn(II) in  
5 aqueous solution by scoria. *Chemosphere.* 60, 1416–1426.  
6
- 7 Lai, Z., Tsapatsis, M., Nicolich, J. 2004. Siliceous ZSM-5 membranes by secondary growth  
8 of b-oriented seed layers. *Adv. Funct. Mater.* 14, 716–729.  
9
- 10 López, B., Durán, B., Iturbe, J., Olguín, M. 2009. Uranium Sorption on "Tezontle"  
11 Volcanic Rock. *J. Mex. Chem. Soc.* 53 (4), 239-242.  
12
- 13 López, G., Barrera, C.E., Balderas, P., Roa, G., Bilyeu B. 2011. Removal of hexavalent  
14 chromium in aquatic solutions by iron nanoparticles embedded in orange peel pith. *Chem.*  
15 *Eng. J.* 173, 480–485.  
16
- 17 Lugo, V., Barrera, C., Bilyeu, B., Balderas, P., Ureña, F., Sánchez, V. 2010. Cr(VI)  
18 reduction in wastewater using a bimetallic galvanic reactor. *J. Haz. Mat.* 176, 418–425.  
19
- 20 Mohan, D., Pittman Jr, C. U. 2006. Review Activated Carbons and Low Cost Adsorbents  
21 for Remediation of Triand Hexavalent Chromium from Water. *J. Haz. Mat.* 137 (2), 762-  
22 811.  
23
- 24 Morgan, J.M., Noyola, A. 2008 Evaluation of an aerobic submerged filter packed with  
25 volcanic scoria. *Bioresour. Technol.* 99, 2528–2536.  
26
- 27 Moufti, M. R., Sabtan, A.A., El-Mahdy, O.R., Shehata, W.M. 2000. Assessment of the  
28 industrial utilization of scoria materials in central Harrat, Soudi Arabia. *Eng. Geol.* 57,  
29 155–162.  
30

- 1 Murillo, Y. S., Giraldo, L., Moreno, J.C. 2011. Determination of the 2,4- Dinitrofenol  
2 adsorption kinetic on Bovine bone char by UV-Vis spectrophometry. Rev. Colomb. Quím.  
3 40 (1), 91-103.  
4
- 5 Ortiz, A., Richards, R., Otazo, E., Acevedo, A., Prieto, F., Hernández, J., Gordillo A. 2009.  
6 Perspectivas Ambientales del uso del tezontle en la descontaminación de iones metálicos en  
7 agua. En: Estudios Ambientales (2004-2009). Ed. Universidad Autónoma del Estado de  
8 Hidalgo. 17-20.  
9
- 10 Suh, C.E., Luhr, J.F., Njome, M.S. 2008. Olivine-hosted glass inclusions from Scoriae  
11 erupted in 1954-2000 at Mount Cameroon volcano, West Africa. J. Volcanol. Geotherm.  
12 Res. 169 (1-2), 1-33.  
13
- 14 Trejo, L., Ramírez, M., Gómez, F.C., García, C., Baca, G. A., Tejeda, O. 2013. Physical  
15 and chemical evaluation of volcanic rocks and its for tulip production. Rev. Mex. Cien.  
16 Agric. 5, 863-876.  
17
- 18 Ureña, F., Díaz, P., Barrera, C., Romero, M., Palomar, M. 2003 Gamma radiation-induced  
19 polymerization of Fe(II) and Fe(III) methacrylates for Cr(VI) removal from wastewater.  
20 Rad. Phys. Chem. 68, 819-825.  
21
- 22 Vargas, T. P., Castellanos, R., Muñoz, J., Sánchez, G., Tijerina, Ch. L., López, R.,  
23 Martínez, S., Ojodeagua, A. 2008. Effect of particle size on some physical properties of  
24 Tezontle (volcanic Rock) from the State of Guanajuato, Agric. Téc. Méx. 34(3), 323-331.  
25
- 26 Wagner, K., Schulz, S. 2001. Adsorption of phenol, chlorophenols, and dihydroxy-  
27 benzenes onto unfunctionalized polymeric resin at temperatures from 294.15 K to 318.15  
28 K, J. Chem. Eng. Data. 46, 322-330.  
29

- 1 Wise, S., Holmes, A., Xie, H., Thomson, D., Wise, J. 2006. Chronic Exposure to
- 2 Particulate Chromate Induces Spindle Assembly Checkpoint Bypass in Human Lung Cell,
- 3 Chem. Res. Toxicol. 19 (11), 1492-1498.
- 4
- 5 Yaneva, Z. L., Koumanova, B. K., Allen, S. J. 2013. Applicability comparison of different
- 6 kinetic/diffusion models for 4-nitrophenol sorption on *Rhizopus oryzae* dead biomass.
- 7 Bulgar. Chem. Commun. 45 (2), 161-168.

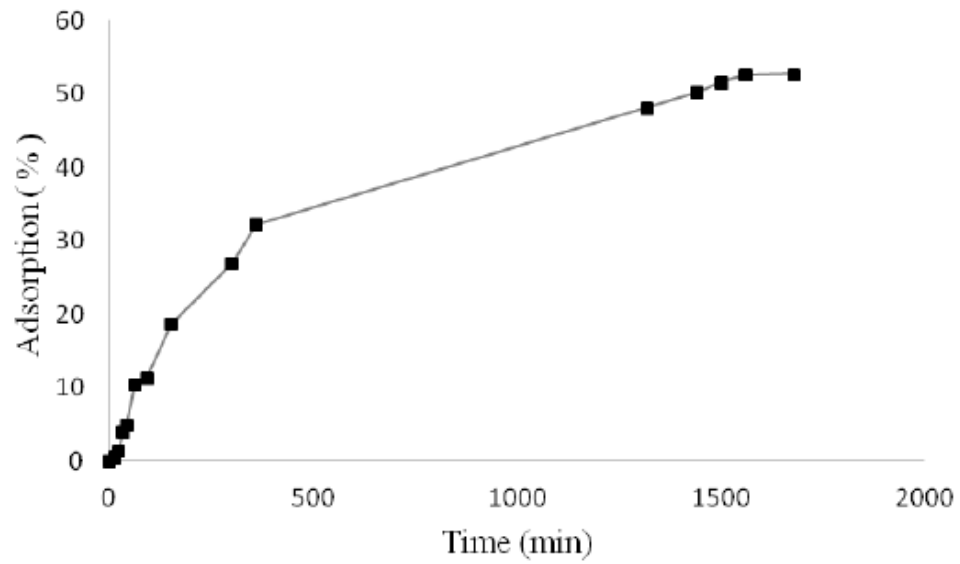


Figure 1. Effect of contact time on adsorption Cr(VI) onto raw scoria.

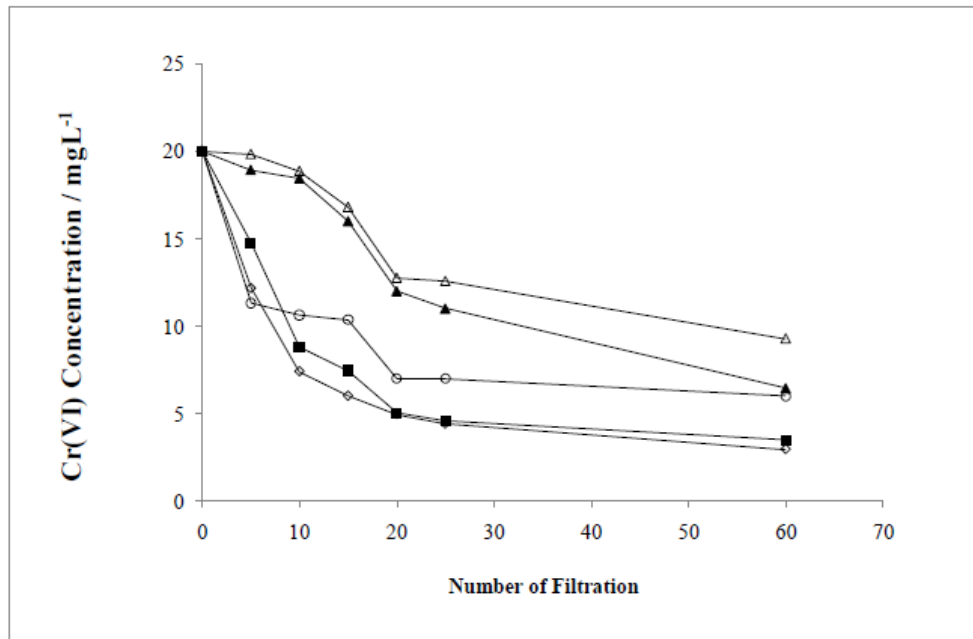


Figure 2. Cr(VI) concentration as a function of filtration passes. For pH 12 ( $\Delta$ ), 8 ( $\blacktriangle$ ), 6 ( $\circ$ ), 4 ( $\blacksquare$ ) and 2 ( $\diamond$ ).

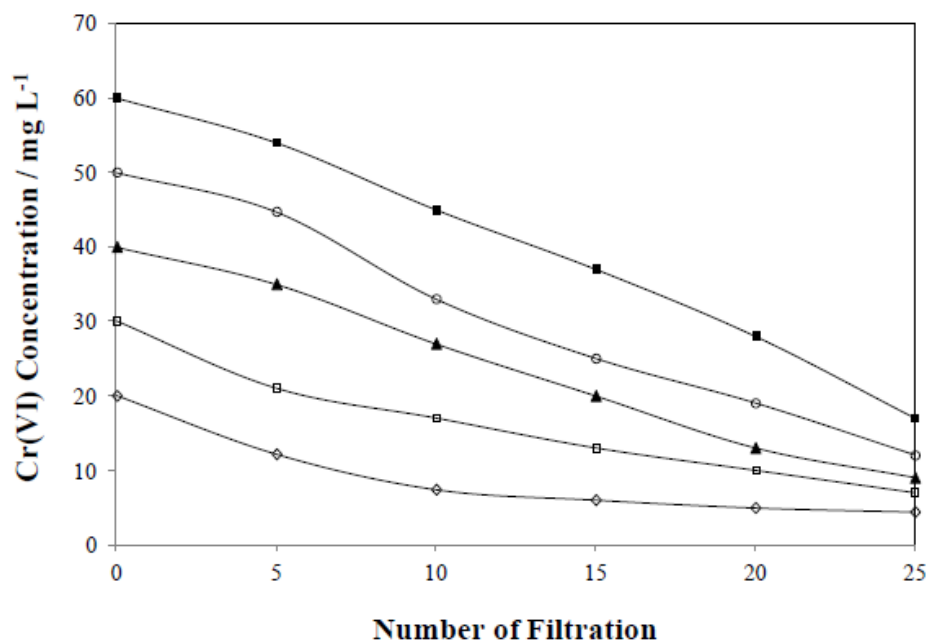


Figure 3. Cr(VI) concentration as a function of filtrations. For a initial Cr(VI) concentration of (◇) 20, (□) 30, (▲) 40, (○) 50, and (■) 60 mg L<sup>-1</sup> at pH 2.

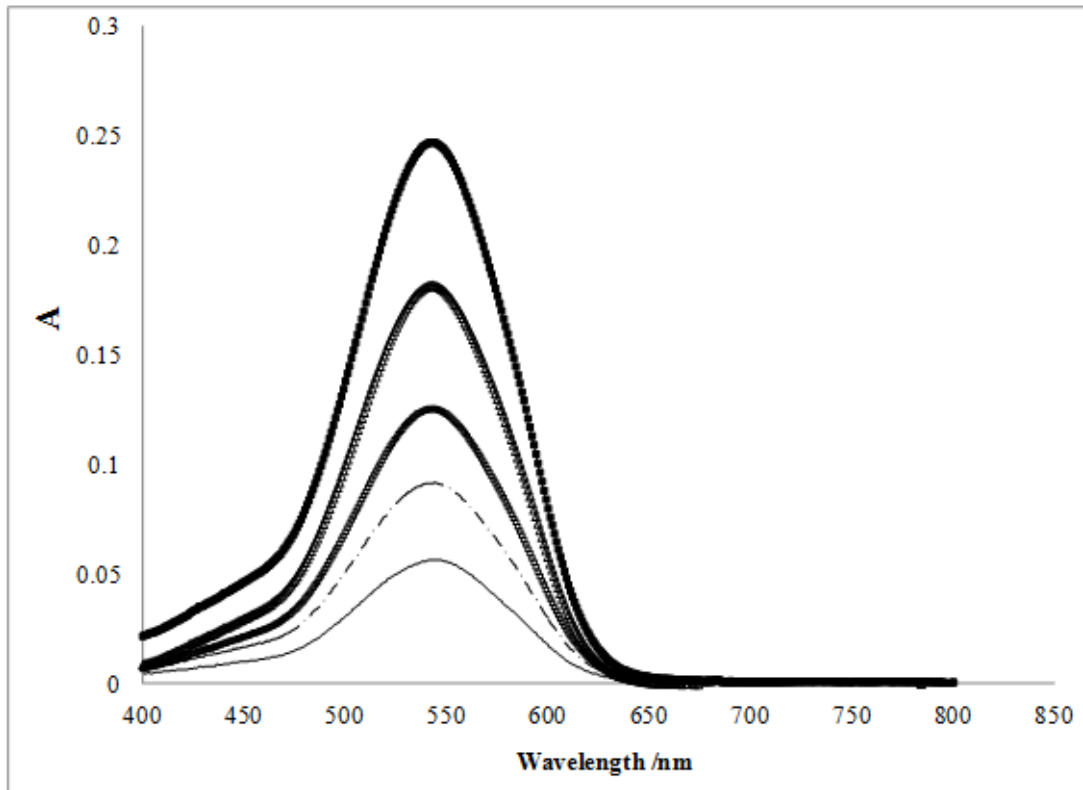


Figure 4. UV-Vis spectra of a 20 mg/L Cr(VI) solution - diphenylcarbazide (■) and after five (Δ), ten (□), fifteen (— —), and twenty-five (—) passes through the siconia disk.

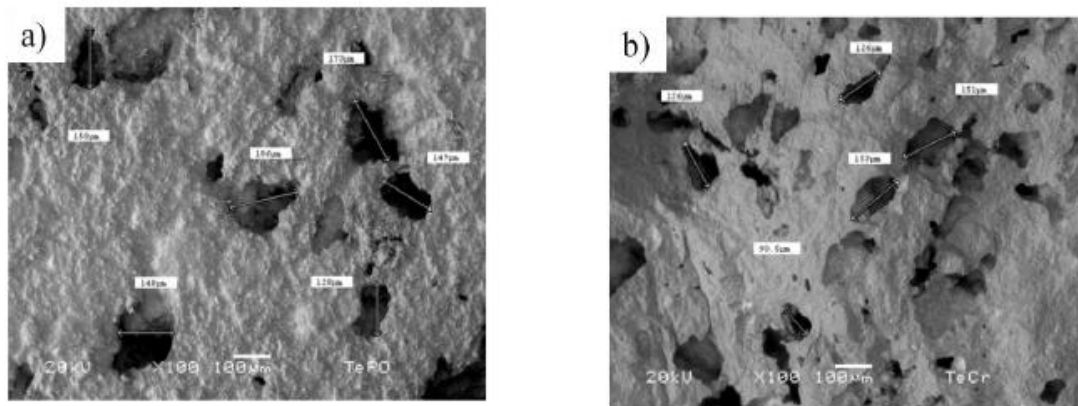


Figure 5. SEM images (100X) of the disk surface a) before and b) after the contact with an aqueous Cr(VI) solution.



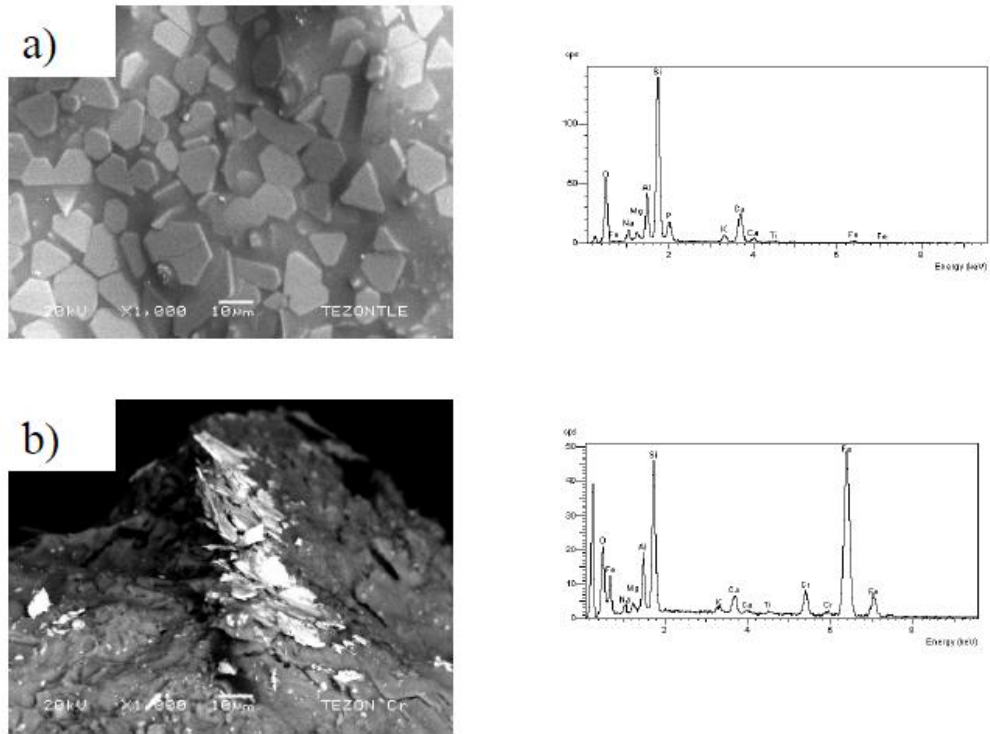


Figure 6. SEM and EDS spectra of the sample a) before and b) after 25 filtrations of an aqueous solution containing Cr(VI).

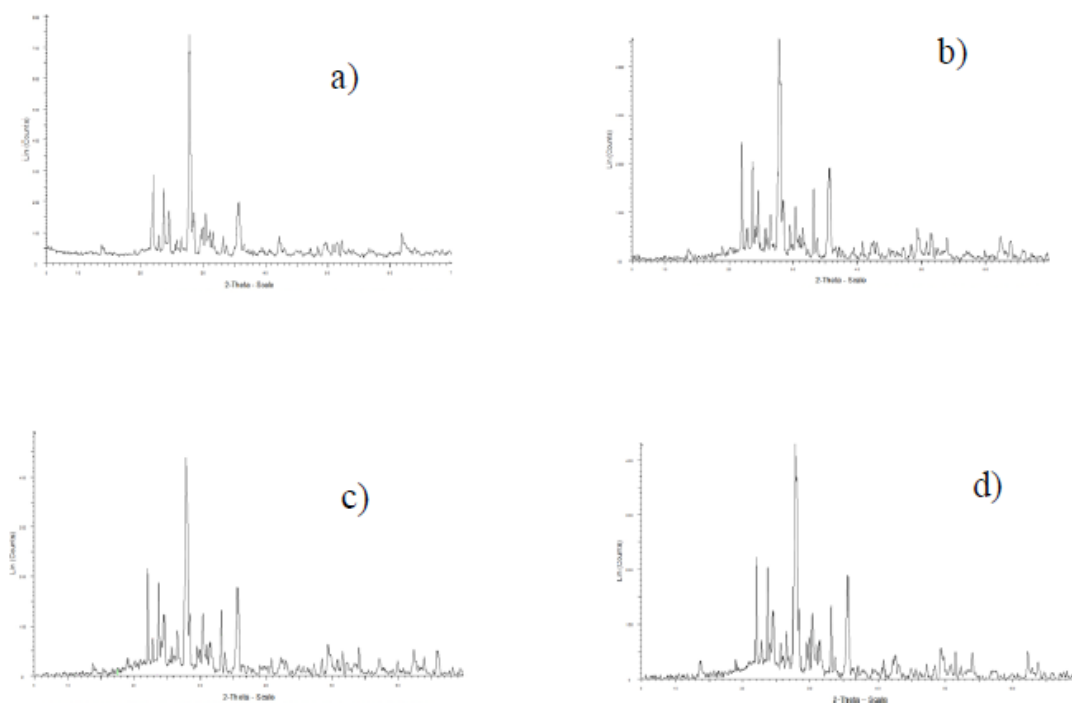


Figure 7. XRD spectra of the a) raw scoria, b) heat treated scoria, c) SPET and d) SPET after the contact with an aqueous solution containing  $20 \text{ mg L}^{-1}$  of Cr(VI).

Table 1. Pore size and surface area

Sample	BET total surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Total pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Mean pore diameter (nm)
Raw scoria	2.94	0.015	21.63
Heat treated scoria	1.23	0.001	3.54
SPET	6.14	6.84	4.45

# Capítulo 5

## Discusión General

## DISCUSIÓN GENERAL

En la presente investigación, se modificó un silicato natural, mediante la fabricación de un disco de tezontle + PET y con un tratamiento térmico, el cual mostró ser una estructura resistente con poros homogéneos y compuesto por pequeñas partículas trapezoides planas y adecuados para ser empleados como adsorbentes. La adsorción de iones de Cr(VI) sobre los discos de tezontle modificado, fue efectiva, rápida y económica, se observó una disminución en la concentración de Cr(VI) después de 25 pases de la solución por el disco, la máxima remoción se observó a pH 2 y a medida que el valor de pH aumentó la remoción disminuyó lo cual indica que el proceso depende del valor del pH. En cuanto a la concentración inicial de la solución de Cr(VI) (20-50 mg L<sup>-1</sup>) se alcanzó una reducción máxima del 78 % en 25 pases, pero el valor más alto de 60 mgL<sup>-1</sup> sólo alcanzó un máximo de 72 %, lo que puede indicar que es más efectivo para concentraciones más bajas.

Al realizar los experimentos en lote con el tezontle natural se observó que el equilibrio se alcanza a las 24 horas y se remueve alrededor del 53 %. Los parámetros de cinética de adsorción fueron evaluados con diferentes modelos, y el que mejor se adecuó fue el de pseudo segundo orden, el cual asume que el paso dominante del mecanismo de remoción es la quimisorción. Con estos resultados se observó que el proceso de flujo continuo es más rápido y más efectivo en la remoción de Cr(VI).

La disminución de Cr(VI) en solución acuosa se midió por espectroscopia UV-Vis, mientras que el aumento en cromo en el sorbente se detectó como un aumento en minerales con Cr(III) mediante difracción de rayos X, la detección elemental se realizó por detector de energía dispersiva, y se observaron los cristales metálicos en la superficie del disco mediante microscopia electrónica de barrido. Por lo tanto, este método de flujo continuo es práctico para tratamiento de aguas residuales donde se encuentre presente el Cr(VI).

# Capítulo 6

## Conclusiones

## CONCLUSIONES

La modificación del tezontle, la cual se llevó a cabo mediante la fabricación de un disco constituido por 1.75 g de polvo de tezontle en combinación con 0.25 g de PET y sometido a un proceso de calcinación, provoca un aumento en la remoción de Cr(VI) en soluciones acuosas y contribuye a una disminución del tiempo requerido para llevar a cabo esa remoción.

- ❖ La modificación del tezontle solo afectó el tamaño de poro, generando poros homogéneos de un tamaño 4.45 nm en el disco, según lo reportado en la prueba de BET, lo cual dio al disco características para ser utilizado con un material adsorbente.
- ❖ Para el proceso de sorción tipo lote, el tezontle natural mostró un porcentaje de remoción de Cr(VI) de 53 % en un tiempo de 24 horas. En el caso de la remoción con el sistema de flujo continuo se logró un 78 %, con lo cual se concluye que es más efectivo el sistema de flujo continuo en la remoción de Cr(VI).
- ❖ Las propiedades de sorción del material tanto natural como modificado, fueron dependientes del pH de la solución de Cr(VI), encontrando mayor efectividad a pH 2 en una solución de Cr(VI) con una concentración de 20 mgL<sup>-1</sup>.
- ❖ La caracterización del material mediante la prueba de difracción de rayos X indicó que se lleva a cabo una interacción entre el Cr(VI) y el tezontle de tipo química, ya que se identificaron picos que corresponden a silicato de cromo Cr<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) y óxido de calcio - cromo Ca<sub>5</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O<sub>0.5</sub>, lo que indica una reducción de Cr(VI) a Cr(III).
- ❖ Respecto a la variación del grosor del disco con el tezontle modificado, el disco con grosor de 0.9 cm presentó un porcentaje mayor de remoción de 95%, en comparación con los disco de 0.5 y 0.7 cm, cuyo porcentaje de remoción fueron de 78% y 87% respectivamente.

# Capítulo 7

## Anexo

## ANEXO

### 7.1 Efecto del grosor del Disco

Para determinar el efecto del grosor del disco se probaron 3 grosores diferentes, de 0.5 cm, 0.7 cm y 0.9 cm. Se utilizó una solución de Cr(VI) con una concentración de  $20 \text{ mgL}^{-1}$ , a pH 2. El perfil de Cr(VI) después de ser filtrada la solución por los diferentes discos se muestra en la Figura 13. El mejor resultado se logra con el disco que tiene un grosor de 0.9 cm llegando a obtener el 95% de remoción de Cr(VI).

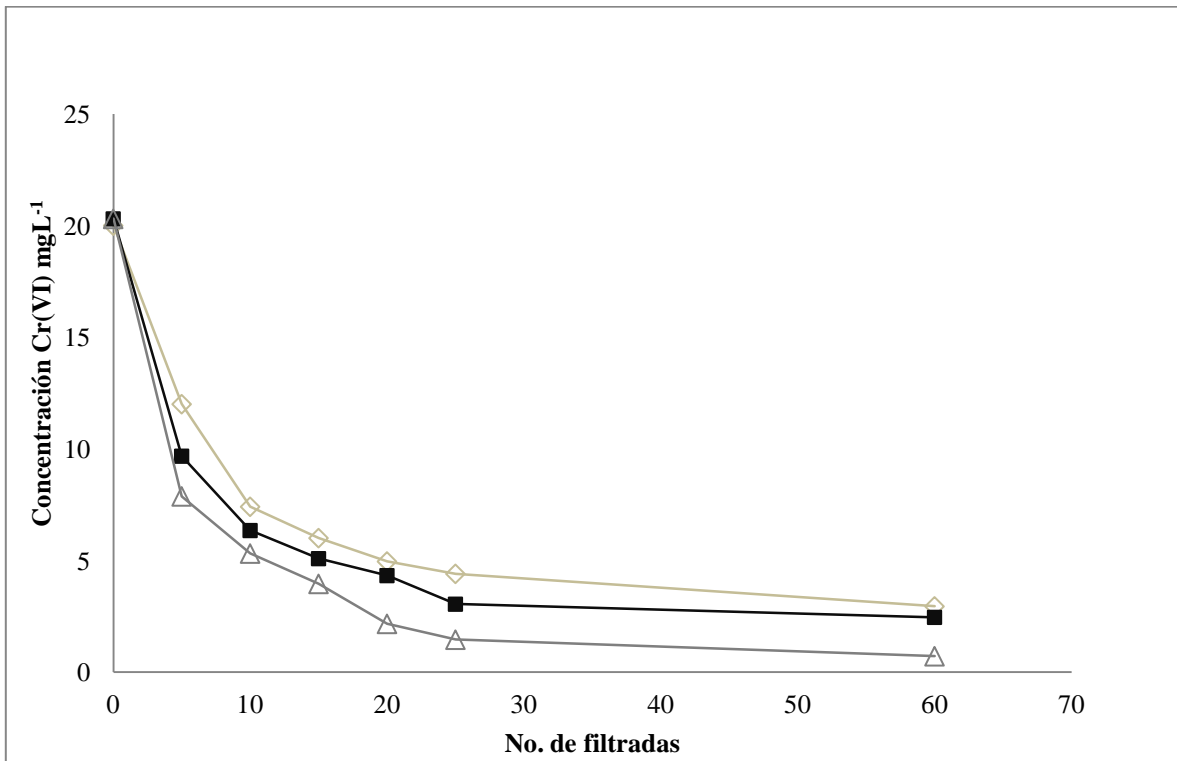


Figura 13. Concentración de Cr(VI) en función del número de filtraciones. Para 0.9 cm (Δ), 0.7 cm (■) y 0.5 cm (◇) de grosor.



## REFERENCIAS

**Adilson, C.; Wilmer, J. V.; Granda, M. y Wilson T.** (2006). Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Minas, Informação Tecnológica. 17. 111-118.

**Araujo, J.** (2009). Diccionario Ecológico. Lunwerg.

**ATSDR** Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2000). Reseña Toxicológica del Cromo. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública

**Auge, M.** (2009). Arsénico en Agua Subterránea. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias exactas y Naturales. Departamento de Ciencias Geológicas. Artículo electrónico. Fecha de consulta: 25 Mayo, 2012;

<http://www.gl.fcen.uba.ar/investigacion/grupos/hidrogeologia/auge/aguaFuenteDeVida.pdf>.

**Bajda, T. and Klapysa, Z.** (2006). Sorption of chromate by clinoptilolite modified with alkylammonium surfactants. *Journey of Polish Mineralogy*, 37 (2), 109-115.

**Barkat, M.; Nibou, D.; Chegrouche, S. y Mellah, A.** (2009). Kinetic and thermodynamics studies of chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions. *Chemical Engineering and processing*. (48) 38-47.

**Besoain, E.** (1985). Mineralogía de arcillas del suelo. IICA .1<sup>ra</sup> Ed.

**Bhattacharyya, K. and Gupta, S.** (2006). Adsorption of Chromium(VI) from Water by Clays. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 45, 7232-7240.

**Breck, D.W.** (1974). Zeolites Molecular Sieves. 1<sup>a</sup> ed., Wiley Interscience. USA.

**Brunauer S.; Emmett P.H. y Teller E.** (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60, 309-319.

**Brundle, C.; Evans, C. and Sbaun, W.** (1992). Manning Publications Co. 70-74.

**Cabrera, C.; Gabaldon, C. y P. Marzal** (2005). Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolita. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (80) 477-481.

**Castillo, I.** (2012). Problemas de Calidad del Agua en México. Artículo electrónico.

Fecha de consulta: 24 Marzo, 2013;

<http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/estudios/397/castillo.html>

**Chang, R.** (2011). *Química*. 10ª Edición. Editorial McGraw-Hill Interamericana. 123.

**Chávez, A.** (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*. (9). 41-49.

**Chih-Huang, W.; Sharma, Y.C.; Sue-Hua Chua.** (2008). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials* 155. 65–75.

**Cortés, R.** (2007). Tesis de grado: Doctorado. Efecto de la Modificación de una Zeolita Natural Mexicana en la Sorción de Cadmio y 4-Clorofenol. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Ingeniería.

**Cottom, F. A.; Wilkinso, G.**( 1990). *Química Inorgánica Avanzada*. LIMUSA. 4<sup>ta</sup> Edición.

**Cruz, V.** (2009). Tesis de grado: Maestría. Contaminación de agua potable por Cromo hexavalente. Caso de Estudio: Colonia Lechería, municipio de Tultitlan, Estado de México. Instituto Politécnico Nacional.

**Cuberos, E.; Rodríguez, A. y Prieto. E.** (2009). Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Curtiembres en Bogotá, Colombia. *Revista Pública*. (11), 278-289.

**Curi, A.; Granada, W.; Lima, H. y Sousa W.** (2006). Zeolitas y su aplicación y su Aplicación en la Descomposición de Efluentes Mineros. Información Tecnológica. 111-118.

**D'Ambrosio C.** (2005). Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. Memorias. IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina. 25 al 28 de octubre, 2005. 1-11.

**Dana, J.** (1973). Manual of Mineralogy. Reverte. Ed. 2<sup>nd</sup>.

**Enciclopedia Britannica** Fecha de consulta: 15 Agosto, 2012

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/544154/silica>.

**ESTRUCPLAN**, Salud, seguridad y medio ambiente en la industria. Fecha de Consulta: 25 Abril, 2013. <http://www.estrucplan.com.ar>

**Esayas, A. and Lennartz, B.** (2009). Virgin volcanic rocks: Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of cadmium from water. Journal Hazard Materials. 169. 395–40.

**Fierro, A.; González, M.; Montiel, D.; Ruíz, D.; Olivares, J. y Romualdo, J.** (2008). Uso de sustratos en contenedores una práctica común en la Horticultura ornamental, es práctica agrícola sostenible. Artículo Electrónico. Fecha de consulta: 15 Octubre, 2012. [http://www.somas.org.mx/imagenes\\_somas2/pdfs\\_libros/agriculturasostenible6/61/47.pdf](http://www.somas.org.mx/imagenes_somas2/pdfs_libros/agriculturasostenible6/61/47.pdf).

**Galán, E. y Romero, A.** (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. Revista de la sociedad española de mineralogía, macla, 10. 48-60.

**Galeana, L.** (2011). Tesis de grado: Maestría. Evaluación de la reducción de Cr(VI) a Cr(III) por ácido ascórbico en muestras de suelo contaminado. Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química.

**Gandhi, M. and Meenakshi, S.** (2012). Preparation and Characterization of La(III) encapsulated silica gel/chitosan composite and its metal uptakes studies. Journal of Hazardous Materials. 203-204. 29-37.

**Gil, T.; Manrique, P.; y Fernández, J.** (2003). Dermatitis de contacto por cemento. Tóxico cinética del cromo. Fuentes de exposición. Facultad de medicina. Universidad de Cádiz. España.

**Gładysz, A.; Majdan, M.; Pikus, S. and Sternik, D.** (2012). Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA Chemical Engineering Journal. 179. 140– 150.

**Gregg S.J. y Sing K.S.W.** (1991) Adsorption, surface area and porosity. 2 ed. Academic Press, London.

**International Programme on Chemical Safety (IPCS).** (1988). Environmental Health Critical 61, Chromium. WHO, Geneva.

**Jal, P. K.; Patel, S. and Mishra, B. K.** (2004). Chemical Modification of Silica surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of metals ions. Talanta. 62. 1005-1028.

**Julve, E.** (2001). Perspectiva general del cromado industrial: Características físicas del recubrimiento y tipos de cromado. Anales de la Real Sociedad Española de Química. 2. 19-27.

**Lauwerys R.** (2007). Toxicologie Industrielle et intoxications professionnelles. 5th ed. Paris: Masson, 240-254.

**Lenntech.** Chemical properties of chromium. Fecha de consulta: 14 Abril, 2013

<http://www.lenntech.com/periodic/elements/cr.htm>.

**Leyva R.; Medellín C.; Guerrero C.; Berber M., Aragón P. y Jacobo A.** (2005). Intercambio Iónico de Plata(I) en solución acuosa sobre clinoptilolita. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 21, 193-200.

**Li, Z.; Jones, K.; Zhang, P. and Bowman, R.** (2007). Chromate transport through columns packed with surfactant-modified zeolite/zero valent iron pellets. Chemosphere. 68. 1861–1866.

**Lilia, A.** (1998). Cromo. Desarrollo Sostenible y salud ambiental. Organización Panamericana de la salud. 227- 248.

**Litter, M.** (2005). Remoción de contaminantes metálicos. Solar Safe Water.189-202.

**López, B.; Durán, B.; Iturbe, J. and Olgúin, M.** (2009). Uranium Sorption on "Tezontle" Volcanic Rock. Journal of the Mexican Chemical Society, 53, (4), 239-242.

**Lucho-Constantino C. A.; Álvarez, M.; Hernández, R.; Prieto, F. and Poggi, P.** (2005). A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater. Environment International, Volume 31, Issue 3, pp. 313-323.

**Mejía, F.; Valenzuela, J.; Aguayo, S. y Meza, D.** (2009). Adsorción de Arsénico en Zeolita Natural Pretratada con Óxidos de Magnesio. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 25, 217-227.

**Mohan, D. and Pittman Jr, C. U.** (2006). Review Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from wate. Journal of Hazardous Materials. B137. 762–811.

**Montoya, N.; Casas, P. y Wandurraga, C.** (2010). Plomo, cromo III y cromo V y sus efectos sobre la salud humana. Ciencia & Tecnología para la salud visual y ocular, 8(1), 77-88.

**Murray, R.; Bender, D.; Botham, K.; Kennelly, P.; Rodwell, V. y Well, A.** (2009). Bioquímica de Harper. 28<sup>th</sup> Ed. Mc Graw Hill.

**Navia R.; Fuentes B.; Diez M.C. and Lorber KE.** (2005). The use of volcanic soil as mineral landfill liner III. Heavy metal retention capacity". Waste Manage Research. 23, 260-269.

**NOM-AA-044-SCFI-2001.** Análisis de Agua\_ Determinación de cromo hexavalente en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas\_ Método de prueba.

**NOM-001-SEMARNAT-1996.** Norma Oficial Mexicana, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.

**NOM-002-SEMARNAT-1996.** Norma Oficial Mexicana, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales.

**NOM-127-SSA1-2002.** Norma Oficial Mexicana, Salud Ambiental, el agua para uso y consumo humano. Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

**Olguín M, T.** (2002). Zeolitas: Características y Propiedades. ININ. Departamento de Química. Fecha de consulta: 16 Octubre, 2012.

<http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin%28PDF%29.pdf>.

**Ortiz, A.; Richards R.; Otazo E.; Acevedo A.; Prieto, F.; Hernández, y Gordillo, A.** (2007). New organo-inorganic materials for water contaminants remediation. Materials Research Society Spring Meeting Proceedings.

**Ortiz, A.** (2009a). Tesis de grado: doctorado en Ciencias Ambientales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 2009.

**Ortiz, A.; Richards R.; Otazo E.; Acevedo A.; Prieto, F.; Hernández, y Gordillo, A.** (2009b). Perspectivas Ambientales del uso del tezontle en la descontaminación de iones metálicos en agua. En: Estudios Ambientales 2004-2009. Ed. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 17-20.

**Otazo, E.; Ortiz, A.; Richards, R. y Ponce B.** (2011). Materiales Funcionales para la Remoción de Iones Metálicos contaminantes del agua. Avances de Impacto, Tecnología y toxicología Ambiental. 85-118.

**Otiniano, M.; Tuesta, L.; Robles, H.; Luján, M. y Chávez, M.** (2007). Capacity of chromium VI bioremediation from waste waters of tanneries by *Pseudomonas* sp and its effect over the cellular cycle of *Allium cepa*. *Revista. Medica de Vallejana*. 4, 32-42.

**Pellant, C.** (1992). *Manual de Identificación de Rocas y Minerales*. Ediciones Omega. 1ra. Edición.

**Prieto, J.; González, C.; Román, Alma D. y Prieto, F.** (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelo y agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10, 29-44.

**Ramírez, M.; Riveros, H.; Campos, J. y Cervantes, C.** (2009). Reducción bacteriana de cromo hexavalente: Mecanismos y Aplicación. 28, 73-79.

**Rayner, G.** (2000). *Química Inorgánica Descriptiva*. Prentice Hall. 2da edición.

**Reyes, E. D.; Cerino, F.J. y Suárez, A.** (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*. IX, 59-64.

**Reyes, H.** (2007). Tesis de grado: Doctorado. Estudio de la Recuperación de Cromo Hexavalente mediante un Reactor Electroquímico de Compartimentos Separados por Separadores Cerámicos. Universidad Politécnica de Valencia.

**Rivera, M.L. y Piña, M.** (2008). Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

**Rodas, M.** (2008). *Tectosilicatos: Feldespatos*. Departamento de Cristalografía y Minerología. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid.

**Rodríguez, P.; Giraldo, L.; y Moreno, J.C.** (2011). Oxidación de la superficie de carbón activado mediante  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Efecto sobre la remoción de Níquel (II) en la solución acuosa. *Revista Colombiana de Química*. 40. 349-364.

**Romero, M.** (2011). Tesis de grado: Maestría: Evaluación del efecto de la modificación de la superficie de una zeolita natural mexicana para la remoción de iones  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  y degradación de fenol. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

**Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing H.** (1999). Adsorption by powder and porous solids. Principles, Methodology and Applications. Academic Press. Ed. 1<sup>st</sup>, 1-5.

**Rubio, M.** (2007). D Master thesis. Simulation of transient adsorption in MFI film. Lulea Univerity of Technology. Department of Chemistry Engineering and Geoscience.

**Santos, L.; Arqués, A. y García, M.L.** (2008). Tesis de grado: Doctorado. Compuestos orgánicos como fotocatalizadores solares para la eliminación de contaminantes en medios acuosos: aplicación y estudios fotofísicos. Universidad Politécnica de Valencia.

**Shanker, A.; Cervantes, C.; Loza-Tavera, H. y Avudainayagam, S.** (2005). Chromium toxicity in plants. *Enviroment International* 31, 739 – 753.

**Sharma, Y.C.; Srivastava, V.; Singh, V.K.; Kaul, S.N. and Weng, C.H.** (2009). Nano-adsorbents for removal of metallic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*. 30. (6). 583-609.

**Skoog, D.; Holler, F. y Crouch, S.** (2008). Principios de Análisis Instrumental. 6<sup>a</sup>. Ed. CENGAGE Learning.

**Suárez, O.J.** (2006). Obtención de un Recubrimiento de Cromo Decorativo a partir de Soluciones de Cromo Trivalente. *Ingeniería e Investigación*. 26. (2). pp.75-83.

**Swarnakar, V.; Agrawal, N. and Tomar, R.** (2011). Sorption of Cr(VI) and As(V) on HDTMA- Modified Zeolites. *Journal of Scientific& Engineering Research*, 2 (5), 1-9.

**Tashauoei, H.; Movahedian, H.; Kamali, M.; Amin, M. and Nikaeen, M.** (2010). Removal of Hexavalent Chromium (VI) from Aqueous Solutions using Surface Modified Nanozeolite A. *International Journal of Environmental Research*, 4 (3), 491-500.



**Trejo, L. I.; Ramírez, M.; Gómez, F. C.; García, J. C.; Baca, A. y Tejada, O.** (2013). Evaluación física y química del tezontle y su uso en la producción de tulipán. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*. 5, 863 – 876.

**Vaca, M.; Magdaleno, L.; Sosa M.; Monroy M. y Jiménez B.** (2001) Tratamiento terciario de Aguas Residuales por Filtración e Intercambio Iónico, UAM, UNAM, Mexico.

**Valdivia, C.; González, O. y González, S.** (2000). Filtración combinada en lechos de piedras porosas para el tratamiento de aguas residuales. Coordinación de Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria.

**Valko, M.; Rhodes, C.; Moncol, J.; Izakovic, M. y Mazur, M.** (2006). Mini-review Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chemico-Biological Interactions*, 160, 1-40.

**Weaver, C. E. and Pollard L. D.** (1973). *Developments in sedimentology* 15. Elsevier scientific publishing.

**Webber W.J., Morris J.C.** (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Water Pollution Research*. 2, 231-241.

**Well F. A.** (1978). *Química Inorgánica Estructural*. REVERTÉ. 1<sup>ra</sup> Ed.

**Wise, S.; Holmes, A.; Xie, H.; Thomson, D. y Wise, J.** (2006). Chronic Exposure to Particulate Chromate Induces Spindle Assembly Checkpoint Bypass in Human Lung Cell, *Chemical Research in Toxicology*, 19, (11), 1492-1498.

**Zamudio, F.; Valencia, J.; Aguayo, S. y Figueroa, D.** (2009). Adsorción de Arsénico en Zeolitas naturales pretratadas con Oxido de Magnesio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 25 217-227.