

Universidad Católica De Santa María

Escuela De Postgrado

Maestría En Química Del Medio Ambiente



**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE
MERCURIO (II) EN SOLUCIÓN UTILIZANDO UNA ZEOLITA
SINTÉTICA TIPO CLINOPTILOLITA.**

Tesis presentada por la Bachiller:

Ita Balta, Yuma Aracely

Para optar por el Grado Académico de

Maestro en Química del Medio Ambiente

Asesor:

Dr. Villanueva Salas, Jose Antonio

Arequipa - Perú

2017

DICTAMEN DE BORRADOR DE TESIS PARA EL GRADO DE MAESTRO

Expediente No. 20170000051992

Graduando: ITA BALTA, Yuma Aracely

Título de la tesis: EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCION DE MERCURIO(II) EN SOLUCION UTILIZANDO UNA ZEOLITA SINTETICA TIPO CLINOLITOLOLITA

Dictamen:

1. Se recomienda ordenar la tesis con los correspondientes subtítulos adecuadamente alineados. Es decir, 1., 1.1, 1.1.1, etc. Revisar esto en la pág. 25 al momento de estandarizar el método de análisis de mercurio.
2. Mejorar la tabla 12, pág. 30.
3. Mejorar la tabla 13, pág. 32
4. Mejorar la presentación de la tabla 16, pág.37.
5. Se debe de sustentar de manera científica porque usar un modelo polinómico de orden 5 la capacidad de remoción del Hg. Pág. 43 y 44. Además de explicar las condiciones de tener tiempo negativo, fig. 13.
6. Hay que explicar en detalle lo relacionado a la fig. 14
7. Mejorar las gráficas en la fig.17 y 18. No se logra entender esta parte. Por ejemplo explicar el significado de la línea punteada.
8. Pág. 23: La tabla 23 debe de mejorarse.

Hechas las correcciones e inclusiones sugeridas, el presente trabajo está APTO para su sustentación.

Arequipa 25 de noviembre del 2018


Jaime Cárdenas García, PhD
Cod:0838



Arequipa, 21 de noviembre del 2017

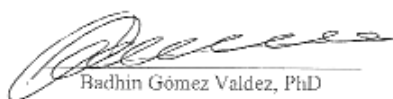
Señor Doctor,
Hugo Tejada Pradell
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM
Presente.

— **Ref.: Revisión de Borrador de Tesis del Expediente 20170000051992**

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud., con el fin de saludarlo atentamente y en mi calidad de Dictaminador de la Tesis titulada: **“EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE MERCURIO (II) EN SOLUCIÓN UTILIZANDO UNA ZEOLITA SINTÉTICA TIPO CLINOPTILOLITA”** presentado por la Bachiller Ita Balta, Yuma Alracely, alumna de la **Maestría en Química del Medio Ambiente**. Habiendo revisado su escrito, y no encontrando mayores elementos de modificación, doy pase para su sustentación.

Atentamente,


Badhin Gómez Valdez, PhD
Docente de la Escuela de Postgrado



Universidad Católica de Santa María

☎ (5154)251210 ☎ (5154)251213 ✉ ucsm@ucsm.edu.pe 🌐 <http://www.ucsm.edu.pe> 📄 Aptdo. 1350
AREQUIPA – PERÚ

“En la Ciencia y en la Fe esta nuestra Fortaleza para mayor Gloria de Dios”

Arequipa, 21 de noviembre del 2017

Señor Doctor,
Hugo Tejada Pradell
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM.
Presente.

Ref.: Dictamen de Borrador de Tesis – Expediente 51992

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en atención al nombramiento como DICTAMINADOR del Borrador de Tesis titulado “EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE REMOCION DE MERCURIO (II) EN SOLUCION UTILIZANDO UNA ZEOLITA SINTETICA TIPO CLINOPTILOLITA” con el que la bachiller Yuma Aracely Ita Balta, pretende optar el Grado Académico de **Magister en Química del Medio Ambiente**, debo mencionar que realizadas las correcciones y sugerencias correspondientes, las mismas que han sido salvadas satisfactoriamente, considero se encuentra **APTO** para continuar con los tramites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Escuela de Postgrado.

Atentamente,



José A. Villanueva Salas, PhD
Docente de la Escuela de Postgrado

Dedicatoria

A Dios.

Por haberme permitido llegar hasta aquí con su infinito amor y misericordia; por haberme enseñado que aun en los momentos malos todo obra para bien.

A Jacobo.

Por sus abrazos de mono llenos amor incondicional; cuyos pequeños brazos pudieron sostenerme en este camino.

A mi esposo.

Por ser mi constante motivación , mi amigo y compañero para toda la vida.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología e Innovación Tecnológica que mediante el contrato 033-2015-FONDECYT me brindó la oportunidad de cursar la maestría en Química del Medio Ambiente y así poder llevar a cabo este trabajo de investigación.

Al laboratorio de investigación del proyecto “MERCURIO” por el soporte técnico durante la ejecución del trabajo de investigación.

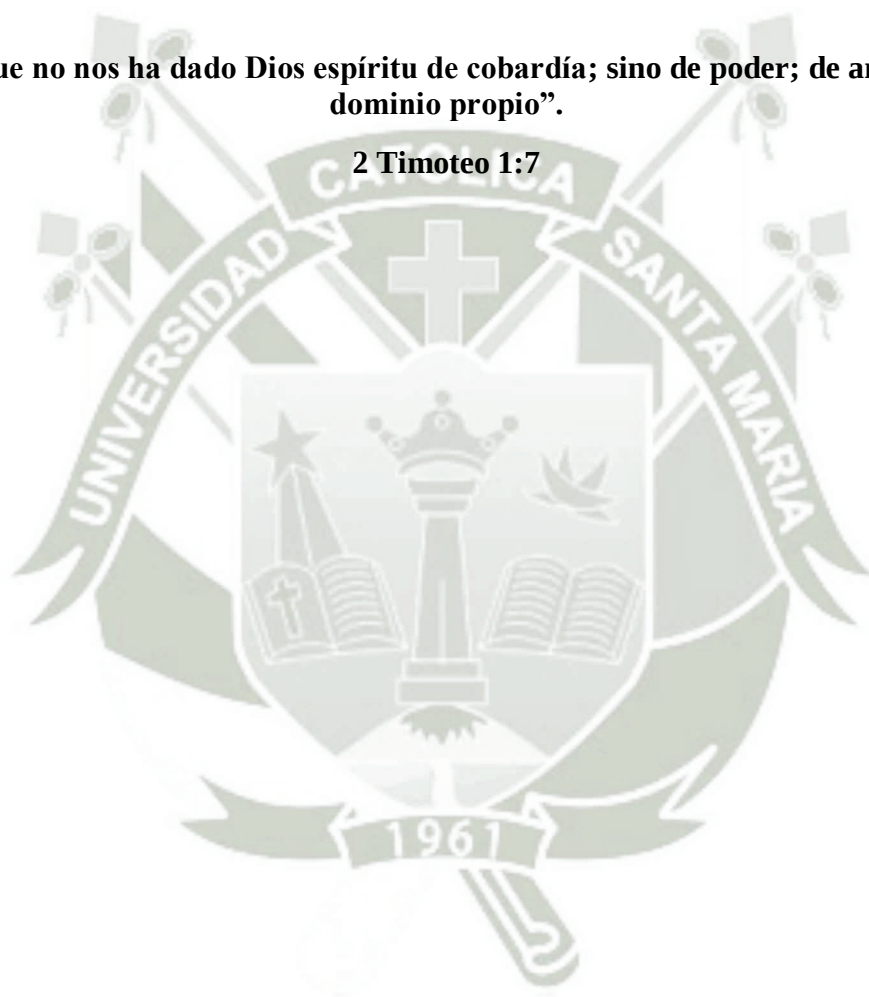
A mis educadores Dr. Gonzalo Dávila Del Carpio; PhD Jaime Cárdenas García, PhD Badhín Gomez Valdez y PhD Julio Cesar Bernabé por guiarme y ayudarme en este camino.

Al PhD José Villanueva Salas; por su casi infinita paciencia; dedicación y guía a través de estos años.

Sin dudarlo a mis compañeros, aquellas personas que entre risas fueron símbolos de amistad y apoyo. Karla, Juan Miguel, Susano, Rosario, Señora Betty, Giuli y Diego.

“Porque no nos ha dado Dios espíritu de cobardía; sino de poder; de amor y de dominio propio”.

2 Timoteo 1:7



INDICE

CAPÍTULO I.....	1
MARCO TEÓRICO	1
1. ZEOLITA	1
1.1. ESTRUCTURA.....	2
1.2. CLASIFICACIÓN ^{89,90}	3
1.3. PROPIEDADES.....	4
2. METALES PESADOS	4
2.1. MERCURIO.....	5
3. FISISORCIÓN DE NITROGENO (N ₂).....	8
4. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	8
CAPÍTULO II.....	9
PARTE EXPERIMENTAL	9
1. CAMPO DE APLICACIÓN	9
1.1. Área del conocimiento	9
1.2. Campo de Verificación.....	9
2. MATERIALES.....	10
3. METODOLOGÍA.....	10
3.1. Evaluación de los parámetros para la determinación de Hg (II) por electrodo de disco rotatorio de oro	10
3.2. Estandarización del método para la determinación de mercurio (II) por Voltamperometría.....	12
3.3. Síntesis de zeolita	15
3.4. Prueba piloto para determinar la capacidad de sorción.....	16
3.5. Caracterización de la síntesis mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), Tamaño de partícula (Zetasizer) y Fisisorción de nitrógeno (BET)	17

3.6. Determinación del tiempo de contacto	17
3.7. Evaluación de la capacidad de sorción de mercurio (II)	18
3.8. Evaluación de la capacidad de intercambio iónico	19
3.9. Determinación de la cinética e isothermas de sorción	20
CAPÍTULO III	22
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
1. Estandarización del método para la determinación de mercurio (II) por voltamperometría con electrodo de disco rotatorio de oro	22
2. Síntesis de Zeolita y prueba piloto para determinar la capacidad de sorción	27
3. Caracterización fisicoquímica de la síntesis mediante Microscopio electrónico de barrido (SEM) y Fisisorción de nitrógeno (BET).....	31
4. Determinación del tiempo de contacto	34
5. Evaluación y determinación de los factores óptimos para la remoción de mercurio (II)	36
6. Evaluación de la capacidad de intercambio catiónico	40
7. Cinética e isothermas de sorción	40
CONCLUSIONES.....	50
SUGERENCIAS.....	51
BIBLIOGRAFIA	52
ANEXOS	61

RESUMEN

El departamento de Arequipa tiene entre sus atributos recursos minerales y no minerales con gran potencial para su uso en la protección y más aún en la recuperación del medio ambiente. Entre estos resaltan las arcillas las cuales sirven como punto de partida para la síntesis de zeolitas debido a su contenido en aluminosilicatos, los yacimientos naturales de arcillas en el Perú se encuentran distribuidos a lo largo de la franja interandina en los departamentos de Tumbes, Piura, Lima, Ayacucho, Puno y en nuestro departamento de Arequipa. Las zeolitas que pueden ser sintetizadas a partir de estos “raw materials” como las arcillas para darles un valor agregado pueden ser utilizadas para la remoción de mercurio (II) con su gran capacidad de adsorción e intercambio iónico.

El objetivo de este trabajo fue determinar la capacidad de remoción de mercurio (II) en solución por una zeolita sintética tipo clinoptilolita bajo el efecto de los factores como temperatura (15°C y 35°C) , tiempo de exposición (60 y 180 minutos) y concentración de adsorbente (10 y 20 g/L).

Los estudios de cinética de sorción fueron llevados a cabo por triplicado y su análisis nos brindó una ecuación polinómica de grado 5, adicionalmente se evaluaron isothermas a tres temperaturas (10°C, 15°C y 20°C) siguiendo estas el modelo de Langmuir, todas la soluciones se evaluaron a pH 2 ajustadas con HNO₃. Los mejores porcentajes de remoción se alcanzaron a más bajas temperaturas ya que es un proceso exotérmico. El mayor porcentaje de remoción fue de 80.79 % $\pm$ 0.39 a 15°C con un tiempo de exposición de 180 minutos.

Palabras clave: Zeolita, arcilla, mercurio y cinética de adsorción.

ABSTRACT

The department of Arequipa has among its attributes mineral and non-mineral resources with great potential for its use in protection and even more in the recovery of the environment. Among these, the clays that serve as a starting point for the synthesis of zeolites due to their content in aluminosilicates, the natural deposits of clays in Peru are distributed along the inter-Andean strip in the departments of Tumbes, Piura, Lima, Ayacucho, Puno and in our department of Arequipa. The zeolites that can be synthesized from these "raw materials" like the clays to give them an added value proposing the removal of Mercury with its great capacity of adsorption and the capacity ionic exchange.

The objective of this work was to determine the ability of mercury (II) removal in solution by a synthetic clinoptilolite zeolite under the effect of factors such as temperature (15 ° C and 35 ° C), exposure time (60 and 180 minutes) And adsorbent concentration (10 and 20 g / L).

The sorption kinetics studies were carried out in triplicate and their analysis gave us a polynomial equation of degree 5, in addition we evaluated isotherms at three temperatures (10 ° C, 15 ° C and 20 ° C) following the Langmuir model , All solutions were evaluated at pH 2 adjusted with HNO₃. The best percentages of removal were achieved at lower temperatures since it is an exothermic process. The highest percentage of removal was $80.79\% \pm 0.39$ at 15 ° C with an exposure time of 180 minutes.

Keywords: Zeolite, clay, mercury and adsorption kinetics.

INTRODUCCIÓN

El recurso hídrico es uno de los componentes con mayor abundancia en la naturaleza, el agua se encuentra cubriendo alrededor del 75% de la tierra y es indispensable para la vida de todos los seres. Aunque pueda encontrarse en toda la tierra el agua para consumo humano está limitada por ello se debe tener cuidado con su uso y aprovechamiento.

La contaminación del agua por metales pesados forma parte de uno de los mayores problemas mundialmente conocidos para el medio ambiente. Debido a su capacidad de bioacumulación y biomagnificación en sistemas acuáticos tiene un gran potencial de toxicidad¹. El ingreso en la cadena alimentaria de estos metales puede causar grandes problemas en la salud. El mercurio es un metal pesado considerado uno de los más peligrosos según la OMS. La presencia de este metal en el medioambiente se debe mayormente a la actividad antropogénica más que a la actividad natural. Los factores naturales que pueden contribuir al aumento en la concentración de mercurio en efluentes son de origen geológico², debido a que los volcanes emiten mercurio en sus emisiones liberadas a la atmósfera, como es bien conocido en la región la presencia de volcanes contribuye al aumento de las concentraciones naturales y las actividades antropogénicas responsables se relacionan con la explotación minera, la extracción de oro, la refinación de metales, el uso de pesticidas en la agricultura y también la producción de combustibles³. El mercurio debido a su alta toxicidad es capaz de generar daños en el sistema nervioso, sistema inmunológico y al sistema renal⁴. El ministerio del ambiente encargado de establecer los estándares de calidad ambiental para el país, determinó que la concentración de mercurio (Hg) para agua no debe superar los 0.002 mg.L⁻¹⁵.

Los métodos más utilizados para el tratamiento y remoción de mercurio de efluentes industriales incluyen la adsorción con carbones activados de diferentes fuentes, coprecipitación, ultrafiltración, coagulación con sales de aluminio y hierro, intercambio iónico, electrodeposición e incluso tratamientos biológicos⁶. Todos estos métodos han sido ampliamente estudiados para la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas, después de un análisis podemos entender que sufren deficiencias como costos altos de operación, baja eficiencia o tiempos largos de tratamiento. La adsorción mediante

el empleo de un adsorbente fácilmente obtenible haría que la eliminación de metales pueda ser considerada una alternativa viable.

Las zeolitas son aluminosilicatos que contienen iones como sodio y calcio⁷, están compuestas por tetraedros de silicio y aluminio de tipo TO_4 (donde T: Si, Al)⁸. La formación de las zeolitas depende de factores naturales como presión parcial de agua, temperatura de formación, concentración de especies iónicas y la presión de formación. Las zeolitas conocidas de formación natural comprenden muchas especies entre estas podemos resaltar: clinoptilolita, mordenita, chabazita y heulandita⁹. Este tipo de material es considerado para procesos de sorción debido a sus características más importantes las cuales comprenden: una estructura microporosa^{10,11} la cual está formada por poros o canales uniformes que le permiten tener una gran área de superficie específica¹², la capacidad de intercambio iónico especialmente el intercambio de cationes como metales (Hg, Cd, Pb, Cu) debido a su estructura^{13,14} en la cual el catión de interés tiene la capacidad de sustituir al aluminio generando un desbalance de cargas que es compensada rápidamente por el intercambio de cationes¹⁵. La relación SiO_2/Al_2O_3 debe ser lo más baja posible para poder tener una mayor capacidad de intercambio iónico¹⁶. Debido a estas dos características de gran valor este tipo de material es considerado como una solución desde una perspectiva ambiental ya que la finalidad de las propiedades mencionadas puede ser utilizada para la depuración de aguas residuales, filtro de contaminantes en agua, adsorbentes de efluentes industriales y la remoción de metales pesados de agua y efluentes. En la investigación se pretende evaluar la capacidad de remoción de mercurio en solución utilizando una zeolita sintética obtenida a partir de arcillas propias de la región.

HIPÓTESIS

Debido a la elevada área de superficie específica y la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas es factible que la síntesis térmica de una de ellas a partir de arcillas pueda ser usada para la remoción de mercurio (II) en solución.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar la capacidad de adsorción de mercurio (II) en solución mediante el uso de una zeolita sintética.

Objetivos específicos

1. Sintetizar la zeolita tipo clinoptilolita mediante síntesis hidrotérmica alcalina.
2. Caracterizar la síntesis obtenida para su uso en procesos de sorción mediante la técnica de SEM
3. Determinar el área de superficie específica mediante la fisisorción de N_2 (BET).
4. Evaluar la capacidad de remoción de mercurio (II) evaluando factores influyentes en el proceso.
5. Evaluar la cinética de adsorción del material zeolítico mediante isotermas.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1. ZEOLITA

Las zeolitas son materiales porosos, cristalinos e inorgánicos con una estructura tridimensional compuesta por aluminosilicatos en forma de tetraedros, estos unidos entre si se presentan de manera uniforme formando poros de un tamaño definido^{17, 18}. Son conocidas como tamices moleculares debido a que presentan una gran cantidad de poros cuyos tamaños se encuentran entre 0.3-1 nm¹⁹. Estos materiales son ampliamente utilizados en diferentes procesos como catálisis, intercambio iónico, filtración y adsorción²⁰. Las diferentes formas en las que se puede encontrarse o sintetizarse ofrece gran cantidad de aplicaciones siendo estas consecuencia de su composición y su porosidad específica. Las zeolitas naturales son recursos abundantes y de bajo costo, su utilización en aplicaciones medioambientales se encuentra ganando interés en los últimos años para el tratamiento y remediación de aguas residuales, siendo esta una técnica prometedora de descontaminación ambiental²¹. Su uso se está centrando en la remoción de amonio y metales pesados debido a su propiedad de intercambio iónico en sistemas de agua^{22, 23, 24}. Sin embargo en las últimas décadas se vienen desarrollando estrategias para la síntesis de zeolitas con propiedades y estructuras específicas para un determinado contaminante a través de la capacidad de los investigadores de predecir estructuras a través de soluciones complejas²⁵. Hasta el año 2007 se conocían alrededor de 176 diferentes estructuras de zeolitas

aprobadas por la Asociación Internacional de Zeolita (IZA-SC) y el número cada año va en aumento²⁶.

1.1. ESTRUCTURA

Las zeolitas en su totalidad están compuestas de una estructura elemental de aluminosilicatos la cual comprende una disposición tetraédrica de silicio (Si^{+4}) y aluminio (Al^{+3}) rodeados por cuatro átomos de oxígeno (O^{-2})⁷⁷. En la Fig. 1 podemos ver la disposición de los átomos en el cual cada tetraedro se compone de cuatro átomos de oxígeno los cuales se encuentran rodeando al silicio y aluminio.

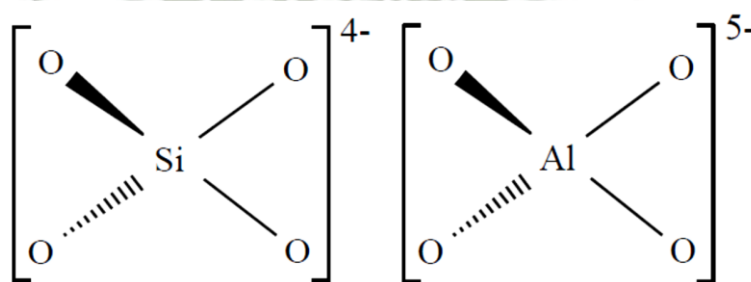


Figura 1. Disposición tetraédrica de las moléculas de SiO_4 y AlO_4 constituyentes unitarios de las zeolitas

En la Figura 2 se observa que algunos átomos de silicio pueden ser sustituidos por aluminio lo que da como resultado una carga negativa en la estructura. Esta carga es generada a partir de la diferencia entre las cargas finales de los tetraedros (SiO_4)⁻⁴ y (AlO_4)⁻³. Los sitios negativos obtenidos se equilibran rápidamente con cationes que generalmente son sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{+2}), litio (Li^+), magnesio (Mg^{+2}), bario (Ba^{+2})^{79, 80, 81}. Estos iones generalmente son encontrados en la superficie de las zeolitas con enlaces electrostáticos débiles^{82, 83}. Estos cationes adheridos son fácilmente intercambiables debido a sus enlaces, algunas moléculas de H_2O también se pueden encontrar en estas cavidades por lo cual se pueden hidratar o deshidratar fácilmente.

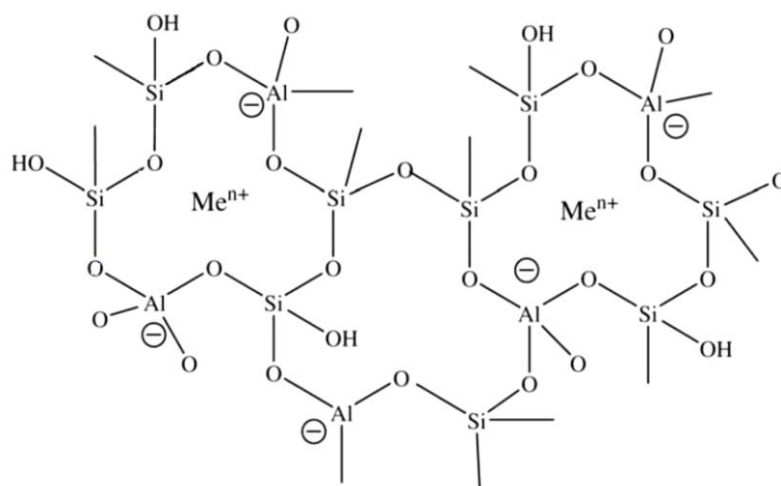


Fig. 2. Estructura zeolita bidimensional⁷⁸ en donde Me son los cationes presentes en su estructura comúnmente metales.

1.2. CLASIFICACIÓN^{89,90}

La clasificación de las zeolitas se puede determinar con varios parámetros entre los cuales destacan el tamaño de poro, el área de superficie total y la relación de Si/Al presente en su composición, en la Tabla 1 se aprecia la clasificación según la composición que es la cual hemos considerado para este trabajo de investigación.

Tabla 1. Clasificación de las zeolitas en base a su radio Si/Al

Zeolite Name	FTC	Formula	Si/Al Ratio	Main cation
Analcime	ANA	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1.5 – 2.8	Na
Chabazite	CHA	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.4 – 4.0	Na, K, Ca
Clinoptilolite	HEU	$(\text{Na},\text{K})_6(\text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	4.0 – 5.7	Na, K, Ca
Heulandite	HEU	$\text{Ca}_4(\text{Si}_{28}\text{Al}_8\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	4.0 – 6.2	Na, K, Ca, Sr
Mordenite	MOR	$\text{Na}_2\text{KCa}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	4.0 – 5.7	Na, K, Ca
Philipsite	PHI	$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})_4(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1.1 – 3.3	Na, K, Ca
Laumontite	LAU	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1.9 – 2.4	Na, K, Mg
Natrolite	NAT	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	1.2 – 1.7	Na
Erionite	ERI	$(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_2(\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	2.6 – 3.8	Na, K, Ca
Faujasite	FAU	$(\text{Na}_2,\text{Ca},\text{Mg})_{3.5}(\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}) \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$	2.1 – 2.8	Na, K, Mg
Ferrierite	FER	$(\text{Na},\text{K})_2\text{Mg}(\text{Si},\text{Al})_{18}\text{O}_{36}(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4.9 – 5.7	Ca

1.3.PROPIEDADES

Debido a su flexibilidad y adaptabilidad las zeolitas atraen la atención para descubrir sus propiedades, entre ellas se mencionan que son buenos adsorbentes, intercambiadores iónicos y tamices moleculares, todas estas aplicaciones son empleadas en las industrias para los procesos de separación de hidrocarburos⁸⁴, sensores químicos⁸⁵, control de calidad de aire e efluentes, eliminación de metales pesados⁸⁶.

1.3.1. INTERCAMBIO IONICO

Esta propiedad es muy utilizada para los procesos de purificación de agua debido a que las zeolitas poseen iones intercambiables, muchas de las zeolitas como la clinoptilolita, mordenita y la chabasita son altamente selectivas para metales tóxicos los cuales se encuentran presentes en agua como cobre (Cu^{+2}), cadmio (Cd^{+2}), plomo (Pb^{+2}), mercurio (Hg^{+2}) y cromo (Cr^{+3}) estos iones son eliminados del agua y son liberados sodio (Na^{+}), potasio (K^{+}) y calcio (Ca^{+2}) los cuales son biológicamente aceptados^{87,88}.

2. METALES PESADOS

Los metales pesados desde siempre plantean una preocupación ambiental debido a que no son biodegradables y su gran capacidad de bioacumulación y biomagnificación. La bioacumulación de estos en las plantas, animales y seres humanos da lugar a muchas enfermedades y trastornos cuyos síntomas son detectables en largos periodos de exposición^{27, 28, 29}. Además si estos metales no son tratados antes de ingresar a las plantas de tratamiento de aguas residuales, estos pueden causar la muerte de las bacterias presentes en los lodos activados afectando así la calidad del agua tratada²⁹. Las fuentes principales de contaminación son las industrias textiles, fábricas de pinturas y pesticidas, la industria petroquímica³⁰ y el procesamiento de minerales principalmente el oro a través del drenaje ácido de mina, todas estas fuentes de contaminación presentan altas concentraciones de cromo, plomo, cadmio, cobre, hierro y mercurio^{31,32} las cuales a través de las

escorrentías son capaces de contaminar a los cuerpos de agua superficial y subterránea ingresando de esta manera de la cadena alimentaria³³.

2.1. MERCURIO

El mercurio es un metal pesado que se encuentra naturalmente en el ambiente en sus formas inorgánicas, orgánicas y elementales (Hg^0). Las propiedades fisicoquímicas y sus compuestos se presentan en la Tabla 2. El mercurio se utiliza en la producción de gas cloro, soda caustica así como también en equipos eléctricos, lámparas, termómetros, barómetros y amalgamas⁵² debido a su amplio uso es considerado una de las sustancias más peligrosas ya que una vez liberado a la atmosfera tiene un gran tiempo de residencia en ella⁵³.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del mercurio y sus principales componentes⁹⁸.

Properties	Hg^0	HgCl_2	HgO	HgS	CH_3HgOH
Melting point (°C)	-38.8	277	500 (decomposition)	584 (sublimation)	137
Water-solubility (g L^{-1}) (20°C)	49.6×10^{-6}	66 (20°C)	0.053 (25°C)	2×10^{-24} (25°C)	-
Boiling point (°C)	356.7	303	-	-	-
Vapor tension (Pa)	0.18	0.009	9.2×10^{-12}	nd	0.9

2.1.1. TOXICIDAD Y EXPOSICIÓN HUMANA

En general todas las especies de mercurio son altamente toxicas aunque la magnitud de la toxicidad varía dependiendo de cada especie en particular. La forma de absorción de mercurio en los seres humanos depende de su estado, forma química y su modo de ingestión el cual puede ser inhalado o ingerido.

El efecto principal de la exposición crónica a mercurio es el daño renal el cual incluye cambios morfológicos en los túbulos renales los cuales impiden la regeneración natural del epitelio teniendo como consecuencia una necrosis tubular proximal³⁶. El metilmercurio se forma en la naturaleza

por la metilación de mercurio inorgánico, Este proceso se lleva a cabo en bacterias a través de la reducción de sulfatos, el metilmercurio generado tiene una propiedad lipofílica y puede ser adsorbido por el plancton a su vez este es consumido por los peces y mariscos y de esta manera van ascendiendo en la cadena trófica con concentraciones cada vez más grandes^{37, 38}. Alrededor del 95% es absorbido de todo metilmercurio ingerido y este es difundido a varios tejidos del cuerpo entre los cuales se encuentra cerebro y riñón³⁹. Diversas investigaciones demuestran que el consumo de alimentos de origen marino entre los cuales se encuentran los pescados y mariscos contribuye al aumento en los niveles de mercurio en los seres humanos^{40, 41}.

El mercurio inorgánico se encuentra libre en plasma mientras que el metilmercurio tiene la capacidad de unirse a la hemoglobina de los glóbulos rojos⁴⁵, el metilmercurio ingresa a las células formando un enlace estable con cisteína a través del complejo Metilmercurio-cisteína, este es transportado por un transportador tipo L (LAT-1) el cual explica los altos niveles de mercurio que son encontrados en cerebro después de una exposición⁴⁶.

Los mecanismos implicados en la neurotoxicidad del mercurio no son completamente entendidos pero se relaciona directamente con el aumento en la generación de especies reactivas de oxígenos (ROS). Estudios in vivo muestran que el mercurio puede alterar la expresión de genes que participan en vías de señalización de GTPasa para la regulación del crecimiento y proliferación celular⁴⁷. Estudios demuestran que la exposición al arsénico como al mercurio en el útero afecta la composición de los leucocitos e interactúan conjuntamente para interrumpir el epigenoma mediante la hipermetilación de citosina y guanina, las cuales influyen en el neurodesarrollo infantil⁴⁸. El mercurio atraviesa la barrera hematoencefálica y la placenta que afectan directamente el desarrollo neurológico de los fetos, las concentraciones de mercurio en el cordón umbilical son más altas que en la sangre de las madres^{49, 50}. Estudios en ratones muestran que durante la lactancia la excreción de mercurio en leche fue entre 4% y 8% de la dosis total de metilmercurio y mercurio

inorgánico administrada a las madres⁵¹ por lo que se concluye que el riesgo es especialmente alto durante la gestación y este disminuye durante la lactancia debido a la baja transferencia de mercurio a través de la leche y el rápido crecimiento de los bebés.

2.1.2. FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR MERCURIO

El mercurio es capaz de ingresar al medio ambiente de distintas maneras, dentro de las fuentes naturales de mercurio presentes en el medio ambiente, el mercurio se encuentra en la corteza de nuestro planeta en concentraciones bajas aproximadamente de 0.5 mg.Kg^{-1} de suelo⁵⁶ estando en contacto con rocas, plantas, ambientes acuáticos e incluso aire. Dentro de la corteza el mercurio también puede ser liberado en “hot spots” los cuales son lugares donde se encuentran las aguas termales en zonas cercanas a los volcanes donde las concentraciones de mercurio son mayores^{57, 58}. Para el caso de las fuentes antropogénicas las cuales incluyen la extracción de combustibles fósiles, las centrales eléctricas, la fabricación y fundición de metales y sobretodo todo la minería del oro liberan una cantidad de 23200 mg / año de mercurio⁵⁹. Las actividades antropogénicas primarias como fuente de liberación de mercurio son aquellas que realizan emisiones incidentales dentro de ellas se encuentran a quema de combustibles fósiles y la minería⁶⁰ la extracción de oro, plata y las minas de plomo liberan grandes cantidades de mercurio al medio ambiente durante su procesamiento. Un ejemplo de esto se encuentra en nuestro continente, en américa del sur las minas de plata reportan una liberación de mercurio de 400 mg por año⁶¹ incluso aquellas que dejaron sus operaciones pueden ser consideradas como una fuente significativa de mercurio. En las minas de oro, donde este es obtenido por amalgamación, el mercurio es liberado al medio ambiente a través de los vapores durante el proceso de recuperación el oro de esta manera ingresa a la atmosfera y se instala posteriormente en lechos acuáticos y terrestres.

Dentro de las fuentes secundarias de contaminación se encuentran los termostatos, amalgamas, termómetros, plantas de cloro-álcali. El uso de

mercurio en estos productos contribuye a la contaminación medioambiental.

3. FISISORCIÓN DE NITROGENO (N₂)

Esta técnica es empleada para la determinación del área superficial total de una muestra sólida en la cual se evalúa la capacidad de fisisorción de un gas, para este caso se utilizó nitrógeno a bajas temperaturas. La técnica evalúa la adsorción y desorción del gas, la adsorción es el proceso en el cual el gas es retenido en toda la superficie del sólido manteniéndose unidas por medio de fuerzas de Van der Waals y la desorción es el fenómeno de desprendimiento de las moléculas de gas a causa de un descenso de presión en el medio. Todos los datos obtenidos en el proceso son graficados y analizados estadísticamente mediante las isothermas BET.

4. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Es una técnica de caracterización física, la cual permite estudiar el aspecto superficial de los objetos analizados. El principio de este método consiste en hacer un barrido de la superficie de la muestra con un haz de electrones de alta energía. Aproximadamente en el rango de los 10-20 31 kV. Estos electrones provocan la emisión de rayos X por parte de la muestra y de electrones retrodispersados y secundarios, entre otros. Estas señales son detectadas y digitalizadas, y con ella se obtiene una imagen de la superficie estudiada⁹¹.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

1. CAMPO DE APLICACIÓN

1.1. Área del conocimiento

- **Área general:** Ciencias Ambientales
- **Área específica:** Descontaminación
- **Especialidad:** Química del Medio Ambiente
- **Línea:** Remoción de metales pesados (Hg)

1.2. Campo de Verificación

1.2.1. Ubicación espacial:

Todos los ensayos se llevaron a cabo en la Universidad Católica de Santa María, en el Laboratorio Proyecto “MERCURIO” ubicado en el Pabellón H (202-203).

1.2.2. Ubicación temporal:

El proyecto se llevó a cabo en el año 2017 durante los meses de enero a julio.

1.2.3. Unidades de estudio:

Las unidades de estudio son las zeolitas sintéticas obtenidas partir de arcillas propias de nuestra región de Arequipa, estas son modificadas térmicamente en un medio alcalino para evaluar su capacidad de sorción de mercurio (II)

2. MATERIALES

Materiales

Se utilizó material de laboratorio básico entre los cuales están tubos falcón, balón esmerilado, equipo de jarras de 8 estaciones, “Hot plate” Thermo Scientific, Balanza analítica OHAUS, estufa marca Memmert, Purificador de agua EASYpure°II de Barnstead, Mufla, estación voltamperometrica Metrohm VA 757, electrodo de disco rotatorio de oro Metrohm y para el análisis estadístico se utilizó el software Statgraphics Centurión XVI versión II.

Reactivos Químicos

Todos los reactivos químicos utilizados durante la investigación los cuales fueron hidróxido de sodio, carbonato de sodio, arcilla bentonita sódica, hidróxido de aluminio y solución stock de mercurio (II) fueron de grado “SUPRAPURE” provenientes de Merck.

3. METODOLOGÍA

3.1. Evaluación de los parámetros para la determinación de Hg (II) por electrodo de disco rotatorio de oro

El voltámetro utilizado fue VA 757 de la marca Metrohm, para la determinación de mercurio (II) se utilizó un electrodo de disco rotatorio de oro como electrodo

de trabajo y como referencia un electrodo de Ag/AgCl utilizando como electrolito NaCl 3 mol/L.

Con la finalidad de obtener curvas reproducibles, el electrodo debe ser acondicionado electroquímicamente antes de cada medición y el valor de respuesta debe estar entre 100 nA y 300 nA. En la celda de medición se coloraron 20 mL de agua ultrapura con 0.2 mL de HClO₄ “SUPRAPURE”, los parámetros del acondicionamiento son los siguientes:

Tabla 3. Parámetros para acondicionamiento del electrodo rotatorio de oro.

Tiempo purga	30 s	Potencial final	+ 0.8 V
PRETRATAMIENTO		Medida voltaje	0.006 V
Medida hidrodinámica	No	Tiempo medida voltaje	0.1 s
Potencial limpieza	0 V	Velocidad de barrido	0.06 V/s
Tiempo limpieza	10 s	Amplitud de pulso	0.05 V
Potencial deposición	+ 1.5 V	Tiempo de pulso	0.04 s
Tiempo deposición	30 s	Cell of	Si
BARRIDO		DETERMINACION	
Tiempo equilibrio	5 s	Nº de adiciones	0
Potencial inicio	0 V	Nº de repeticiones	10

El mercurio (II) es determinado debido a que los iones de este metal se depositan en la superficie del electrodo de oro reduciéndolo a Hg⁰, para llevar a cabo este proceso en la celda de determinación se utiliza ácido etilendiaminotetracético disódico 0.1 M, cloruro de Sodio 0.1 M, ácido perclórico “SUPRAPURE” 70 % y una solución estándar de mercurio (II) de 1 mg.L⁻¹.

Los parámetros para llevar a cabo la determinación se detallan en la Tabla 4 y la concentración de la muestra es hallada por adiciones estándar de 50 μL de solución estándar de mercurio (II).

Se analizaron los voltamperogramas obtenidos para la fase de acondicionamiento y para la determinación de estándar de mercurio (II) de 1 mg.L^{-1} (Anexo 01).

Tabla 4. Parámetros para la determinación de Mercurio (II) por voltamperometría.

Tiempo purga	0 s	Potencial final	0.85V
PRETRATAMIENTO		Medida voltaje	0.00198V
Medida hidrodinámica	No	Tiempo medida voltaje	0.1s
Potencial limpieza	1.3V	Velocidad de barrido	0.0198V/s
Tiempo limpieza	40s	Amplitud de pulso	0.05V
Potencial deposición	0.37V	Tiempo de pulso	0.04s
Tiempo deposición	100	Cell of	NO
BARRIDO		DETERMINACION	
Tiempo equilibrio	10	N° de adiciones	2
Potencial inicio	0.47V	N° de repeticiones	2

3.2. Estandarización del método para la determinación de mercurio (II) por Voltamperometría

Para la estandarización del método analítico en la determinación de mercurio (II) esta se llevó a cabo analizando los siguientes parámetros:

3.2.1. Linealidad

La linealidad^{72, 73} es un método analítico que nos permite evaluar la proporcionalidad entre la concentración del metal y su respuesta (nA) en el electrodo. Para este caso se realizara el método de adición estándar con un total de 6 adiciones de 50 μL cada una en una misma lectura en el voltámetro.

Para la realización de la curva de calibración se preparó en una fiola a una concentración de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ en ácido nítrico al 1% a partir de una solución estándar de nitrato de mercurio de 1000 mg.L^{-1} de Merck, con esta solución se hicieron las adiciones correspondientes a las concentraciones 6.86, 9.13, 11.39, 13.64, 15.87, 18.01, 20.20 $\mu\text{g.L}^{-1}$, la prueba se realizó por triplicado.

Se realizó el análisis estadístico del promedio de las tres curvas, para la determinación del coeficiente de regresión y de la ecuación de la recta:

$$y = a + bx \quad \text{Ecu.1}$$

Los parámetros **a** y **b** son estimados del intercepto y pendiente respectivamente y son determinados por las siguientes ecuaciones:

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} \quad \text{Ecu.2}$$

$$b = \frac{\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} \quad \text{Ecu.3}$$

3.2.2. Precisión⁷⁴

Para el análisis del método de determinación de mercurio, este parámetro mide el grado de similitud de los resultados cuando el método es aplicado varias veces a una muestra con una misma concentración, este parámetro puede ser determinado

mediante la repetitividad bajo las condiciones normales de determinación del mercurio por electrodo de disco rotatorio de oro.

Se preparó una solución de mercurio (II) en fiola con una concentración de 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en ácido nítrico al 1% a partir de una solución estándar de nitrato de mercurio (II) de 1000 mg.L^{-1} de Merck, este patrón fue preparado diariamente y se determinó la concentración de cada patrón durante cinco días.

El análisis estadístico es expresado como la desviación estándar (s) y el coeficiente de variación (CV), tales parámetros son hallados matemáticamente mediante las siguientes fórmulas:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{Ecu.4}$$

Donde **n** es el número de determinaciones de mercurio (II) , **i** es el valor determinado en cada ensayo y $\bar{X}$ es calculado como:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{Ecu.5}$$

El coeficiente de variación (CV) fue calculado por:

$$CV = \frac{S \times 100}{\bar{X}} \quad \text{Ecu. 6}$$

3.2.3. Límite de detección

Dentro de la sensibilidad, este parámetro indica la menor cantidad de metal que puede ser detectada por el equipo pero no necesariamente puede ser cuantificada bajo el método establecido para la determinación de mercurio (II). El límite de detección se estimó a partir de las gráficas realizadas para la linealidad del método.

$$LD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecu. 7}$$

3.2.4. Límite de cuantificación

El límite de cuantificación es la cantidad menor de analito que puede ser cuantificada bajo las condiciones del método establecido para la determinación de mercurio (II) con una adecuada exactitud y precisión. Este valor se determinó con los datos evaluados en la linealidad del método.

$$LC = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecu.8}$$

3.3. Síntesis de zeolita

La arcilla usada como fuente de silicio y aluminio es la bentonita sódica, se lavó la bentonita con agua destilada en un filtro al vacío y se dejó secar a 80°C. Se llevaron a cabo tres métodos de síntesis para evaluar su capacidad de remoción de mercurio (II).

Método M1a⁹⁴

La bentonita se hizo reaccionar con HCl 2M (4 mL de ácido/1 g de bentonita) durante 8 h a 95°C. El residuo se lavó con agua destilada en filtro al vacío hasta obtener un pH cercano al neutro. En una cápsula se añadió la bentonita pre-tratada con hidróxido de sodio en proporción 1:1,2 e hidróxido de aluminio en una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ y se llevó a 320°C por 1 h en una mufla. El material activado fue dispersado en un balón con agua destilada en un volumen de 150 mL a 450 rpm por 3 h. La mezcla se dejó durante 24 horas en un periodo de envejecimiento y se llevó a 90°C en baño de aceite con reflujo para completar la cristalización durante 24 h. Se filtró y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH cercano al neutro y se dejó secar a 70°C por 48 h.

Método M2a⁹⁵

En una cápsula se pesó bentonita sódica 5.0 g, como fuente de SiO_2 , carbonato de sodio 5.8 g como Na_2O e hidróxido de aluminio 1.8 g como fuente de Al_2O_3 ,

se llevó todo a un proceso de activación química de las materias primas a 830°C en una mufla por 3 h. La mezcla resultante se colocó en un matraz con 290 mL de agua destilada para reflujo a 90°C por 6 h con una agitación de 600 rpm. Luego del proceso de cristalización se lavó el producto de la síntesis en filtro al vacío con agua destilada 5-6 veces y se dejó secando a 120°C durante 12 h.

Método M2b⁹⁶

En una cápsula se pesó bentonita sódica 5.00 g como fuente de SiO₂, carbonato de sodio 12.8 g como Na₂O e hidróxido de aluminio 2.5 g como fuente de Al₂O₃, se llevó todo a activación química de las materias primas a 820°C en una mufla por 3 h. La mezcla resultante se colocó en un matraz con 120 mL de agua destilada para reflujo a 90°C por 6 h con una agitación de 600 rpm. Luego del proceso de cristalización se lavó el producto de la síntesis en filtro al vacío con agua destilada 5-6 veces y se dejó secando a 120°C durante 12 h.

3.4. Prueba piloto para determinar la capacidad de sorción

La determinación de la capacidad de sorción se llevó a cabo en un equipo de agitación de jarras. Se preparó una solución de mercurio (II) de 0.6 mg.L⁻¹ con ácido nítrico 1 %, en el equipo se colocó la solución de mercurio (II) y el peso de la síntesis correspondiente a la concentración de 10 g.L⁻¹ como se muestra en la Tabla 5. El tiempo de agitación fue de 90 min, luego de eso se procedió a filtrar 1 mL de cada vaso para la determinación de la concentración residual de mercurio por voltamperometría.

El porcentaje de remoción para cada prueba fue determinado por:

$$\%R = \frac{c_0 - c_f}{c_0} 100 \quad \text{Ecu.9}$$

Tabla 5. Evaluación de la capacidad de sorción de los diferentes métodos de síntesis.

Control	M1a	M2a	M2b
25 mL de Hg (II)	25 mL de Hg (II)	25 mL de Hg (II)	25 mL de Hg (II)
250 mg Bentonita S.	250 mg M1a	250 mg M2a	250 mg M2b
pH < 2	pH < 2	pH < 2	pH < 2

3.5. Caracterización de la síntesis mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), Tamaño de partícula (Zetasizer) y Fisisorción de nitrógeno (BET)

La síntesis que mayor remoción de mercurio (II) obtuvo, fue caracterizada en un Microscopio electrónico de barrido ZEISS modelo EVO MA 10 ubicado en el laboratorio de Microscopia de la Universidad Nacional de Ingeniería, evaluando en el equipo la síntesis pura y la síntesis después del proceso de remoción de mercurio (II).

Para la determinación de tamaño de partícula, esta se llevó a cabo en el equipo “Zetasizer” en el cual se realizó la lectura de dos diluciones de la síntesis **M2b**.

Para la determinación del área total de superficie específica de la síntesis se utilizó la técnica de Fisisorción la cual fue evaluada en el equipo de fisisorción BET, MICROMERITICS GEMINI VII que permitirá evaluar además del área real de la muestra, el tamaño y la distribución de los poros, estas pruebas se realizaron en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.6. Determinación del tiempo de contacto

Para la determinación del tiempo de contrato se utilizó una solución de 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Hg (II). Se trabajó con 50 mL de la solución de mercurio (II) y se le añadió la síntesis M2b en una concentración de 10 g.L^{-1} , el proceso de sorción se llevó a cabo en un “hot plate” con agitación magnética a 400 rpm, el tiempo total fue de 210 minutos y se tomaron alícuotas de 1 mL cada 30 minutos, todas las muestras

fueron evaluadas tres veces por voltimetría con electrodo de disco rotatorio de oro.

3.7. Evaluación de la capacidad de sorción de mercurio (II)

Se evaluó la capacidad de sorción de mercurio (II) bajo la influencia de tres factores, todo el proceso se realizó mediante el programa estadístico STATGRAPHICS. Se utilizó un diseño experimental 2^k para la evaluación de la influencia de los factores entre sí y con el proceso de sorción. Los factores y los niveles a evaluar de cada uno podemos verlos en la Tabla 6.

Tabla 6. Factores del diseño experimental 2^k

VARIABLES	NIVELES	
	1	-1
Temperatura, °C	30	15
Tiempo, min.	180	60
Concentración de zeolita, g.L ⁻¹	20	10

Se evaluaron tres factores en el proceso de remoción los cuales fueron: temperatura, concentración de zeolita y tiempo de remoción. Todos los ensayos se llevaron a cabo en un pH de 2 para mantener la solubilidad del metal para este caso el mercurio (II). La temperatura es considerado un factor importante debido a que este es un proceso exotérmico, entonces a bajas temperaturas se esperar que la remoción se vea favorecida, la concentración de zeolita se evaluó ya que a una mayor concentración encontramos una mayor área de superficie total lo que permitiría una mayor remoción. El número total de ensayos para este diseño de cribado fue de 24, la matriz completa se puede apreciar en la tabla 7.

3.8. Evaluación de la capacidad de intercambio iónico

Para la determinación de la capacidad de intercambio iónico se utilizó una solución de calcio (Ca^{+2}) y sodio (Na^{+2}) ambos en una concentración de 1000 mg.L^{-1} , en un vaso de precipitado se agregó 25 mL de las soluciones y se 0.5 g de la síntesis M2b, se sometieron a agitación constante de 450 rpm por 60 minutos, transcurrido el tiempo se evaluaron las concentraciones residuales de los cationes presentes en un cromatógrafo iónico 930 Compact IC Flex utilizando una columna Metrosep C 4 para cationes.

Tabla 7. Diseño de Cribado para la evaluación de la capacidad de sorción

Bloque	Ensayos	Temperatura, °C	Tiempo, minutos	Concentración de zeolita, g.L^{-1}
1	1	-1	-1	1
1	2	-1	-1	-1
1	3	1	-1	-1
1	4	-1	1	1
1	5	1	1	1
1	6	1	1	-1
1	7	1	-1	1
1	8	-1	1	-1
2	9	-1	-1	1
2	10	-1	-1	-1
2	11	1	-1	-1
2	12	-1	1	1
2	13	1	1	1
2	14	1	1	-1
2	15	1	-1	1
2	16	-1	1	-1
3	17	-1	-1	1
3	18	-1	-1	-1
3	19	1	-1	-1
3	20	-1	1	1
3	21	1	1	1
3	22	1	1	-1
3	23	1	-1	1
3	24	-1	1	-1

3.9. Determinación de la cinética e isothermas de sorción

El estudio de la cinética de remoción se llevó a cabo con los factores óptimos obtenidos del análisis del diseño factorial, este ensayo se realizó por triplicado ajustando siempre el pH a 2 por 140 minutos y su análisis se desarrolló con el software Origin Pro 9.0 que permitió la determinación de la ecuación de cinética con el mayor coeficiente de correlación, adicional a este análisis los datos también fueron evaluados mediante los modelos de pseudo primer y segundo orden.

La cinética de pseudo primer orden fue desarrollada por Lagergren y es expresada mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad \text{Ecu.10}$$

El modelo de cinética de pseudo segundo orden ha sido desarrollado por Ho y Mckay⁹⁹ en 1999, este modelo es descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecu.11}$$

Para los estudios de isothermas de sorción, estos se llevaron a cabo de la misma manera partiendo desde el ensayo óptimo del diseño factorial, se mantuvo constante la concentración del ion metálico (500 µg.L⁻¹) y se evaluaron concentraciones de zeolita desde 0 a 24 g.L⁻¹. Se utilizaron tres temperaturas las cuales fueron: 10, 15 y 20 °C y su análisis se desarrolló con el software Excel que permitió determinar la influencia de la temperatura en el equilibrio de sorción. Todos los ensayos fueron realizados por triplicado.

Se evaluaron las isothermas de Langmuir y de Freundlich para determinar si ocurre un proceso de quimisorción o fisisorción.

La ecuación linealizada de Freundlich es expresada con la ecuación:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ecu.12}$$

La ecuación para la isoterma de Langmuir se define principalmente para la quimisorción se puede observar en la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad \text{Ecu.13}$$



CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Estandarización del método para la determinación de mercurio (II) por voltamperometría con electrodo de disco rotatorio de oro

A continuación se presentaran la evaluación de los datos obtenidos en el proceso de validación del método donde fueron evaluados los parámetros de linealidad, precisión y límites de detección y cuantificación

Linealidad

Para la determinación de la linealidad de la intensidad (nA) producida a diferentes concentraciones de mercurio (II), se preparó una solución estándar de 1 mg.L^{-1} con la cual se hicieron las 6 adiciones correspondientes al método, los valores experimentales de intensidad y concentración determinados se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Intensidades correspondientes para la evaluación estadística de Linealidad

Conc. ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	I_1 (nA)	I_2 (nA)	I_3 (nA)	$\bar{I}$ (nA)	s
6.86	254.67	250.95	262.41	256.01	5.84
9.13	384.70	380.10	390.19	384.99	5.05
11.39	517.66	511.59	522.35	517.20	5.39
13.64	643.39	635.90	649.76	643.01	6.93
15.87	756.00	749.52	760.46	755.32	5.50
18.01	861.63	855.44	866.34	861.13	5.46
20.20	960.86	951.82	967.26	959.98	7.75

Para la determinación de linealidad se elaboró la representación gráfica de la concentración versus la intensidad la cual nos permite representar la correlación lineal que existe entre ellos a través del análisis de regresión, en la Figura 3 se representó la gráfica de regresión lineal obteniéndose un coeficiente de correlación r^2 de 0.9979 para la curva de mercurio (II), el valor obtenido es mayor a 0.995 por lo cual este método es considerado como lineal^{69, 70}, además se presenta la ecuación lineal:

$$y = bx + a$$

- Para la curva de calibración de mercurio (II) se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 53.064x + 95.528$$

Precisión

Se evaluó el parámetro de precisión a través de la repetibilidad, para llevar esto a cabo se realizaron 5 mediciones de estándar de mercurio (II) de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ en el voltámetro con electrodo rotatorio de oro, las concentraciones obtenidas en cada medición se pueden observar en la tabla 9.

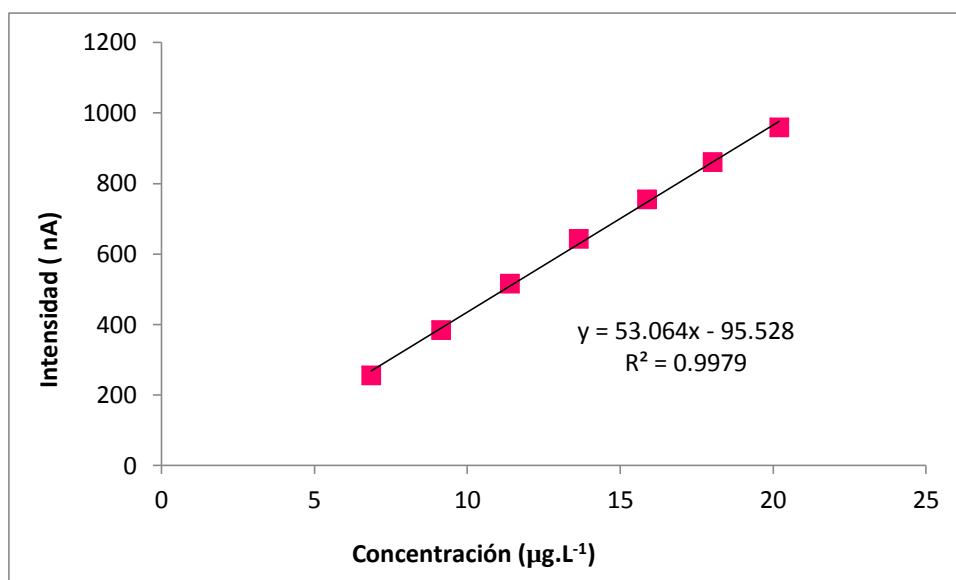


Figura 3. Gráfico de calibración para la determinación de mercurio (II)

Tabla 9. Valores de concentración para la determinación de la precisión

Número	Concentración Teórica ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentración ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
1	1000.00	1042.96
2	1000.00	1015.11
3	1000.00	1039.69
4	1000.00	1032.06
5	1000.00	1018.95
Promedio	1000.00	1029.75
DS		12.34
CV %		1.20%

Según la USP para que este método pueda ser considerado como preciso, se requiere que el coeficiente de variación porcentual se encuentre entre 0 – 2.7%⁷¹, en la presente estandarización para la determinación de mercurio (II) el valor obtenido fue de **1.54%**

encontrándose este dentro de los valores por lo cual puede ser considerado un método preciso.

Adicionalmente se realizó un análisis estadístico para comparar la concentración teórica y la medida, los resultados se presentan en la tabla 10 los cuales nos muestran que para la prueba t de Student se halla un $p > 0.05$ esto define que no existe diferencia significativa entre ambas concentración lo que nos permite concluir que el método analizado es preciso.

Tabla 10. Prueba t de Student para el análisis estadístico de precisión

	Concentración Teórica ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentración ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Media	1000	1029.7538
Varianza	0	71.28
Observaciones	5	5
Diferencia hipotética de medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	1.8595	
P(T<=t) dos colas	0.1956	
Valor crítico de t (dos colas)	2.3060	

Límite de detección y cuantificación

Utilizando los valores obtenidos para la linealidad del método se evaluaron los límites de detección y cuantificación mediante la utilización de las siguientes ecuaciones:

$$LC = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

$$LD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

En la tabla 11 se muestra en resumen los valores requeridos para la determinación de la sensibilidad del método, el valor de Y_{bl} se obtuvo a partir de la ecuación de linealidad dándole a X un valor de 0, para la determinación del valor de S_{bl} , este valor se obtuvo de la Figura 4. En la cual se realiza la regresión lineal graficando concentración ($\mu\text{g.L}^{-1}$) versus la desviación estándar correspondiente. El valor se obtiene dándole un valor $X = 0$ para la ecuación de la recta.

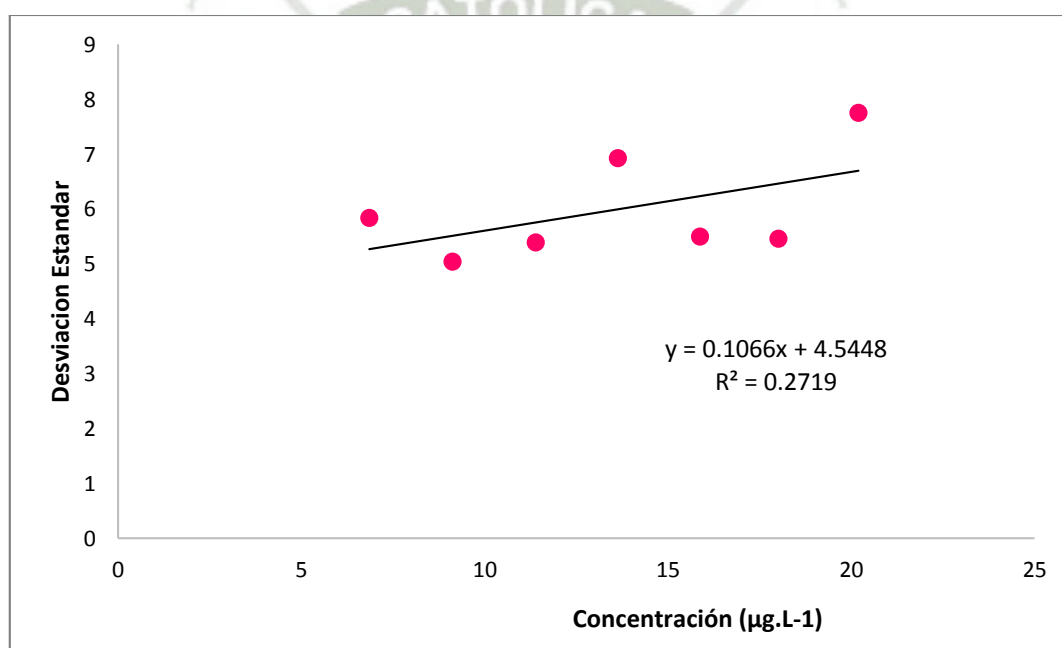


Fig. 4. Determinación de determinación estándar del blanco

Mediante el reemplazo de los datos presentados en las ecuaciones se calculan ambos valores obteniéndose un límite de cuantificación (LC) de $1.004 \mu\text{g.L}^{-1}$ y un límite de detección (LD) de $0.77 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabla 11. Parámetros para la determinación de sensibilidad del método

Parámetros		
Respuesta a $x = 0$	Y_{bl}	95.53
Desviación estándar para $x = 0$	S_{bl}	4.54
Número de datos	n	7
Pendiente	b	53.06

2. Síntesis de Zeolita y prueba piloto para determinar la capacidad de sorción

Las tres síntesis fueron desecadas durante 24 horas y guardadas en frascos herméticos hasta su uso, se llevó a cabo la evaluación de las tres síntesis (M1a, M2a, M2b) para poder determinar si poseen la capacidad de remoción de mercurio (II) y de ser así cuál de ellas posee la mayor capacidad.

Se preparó una solución de mercurio (II) de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ a partir de un estándar de 1000 mg.L^{-1} con una solución de HNO_3 al 1%, toda la solución tendrá un $\text{pH} < 2$ para mantener el metal en solución.

Mediante el uso del sistema de agitación por jarras se colocó 25 mL de la solución del metal en cada vaso y se le adicionó a cada uno 250 mg de cada síntesis, se utilizó además un vaso adicional para evaluar un blanco que en este caso correspondió al material inicial para la síntesis el cual fue la bentonita.

Todos los vasos de precipitado fueron agitados a 400 rpm durante 90 minutos a temperatura ambiente, transcurrido el tiempo se tomaron alícuotas de 1 mL las cuales fueron filtradas en un portafiltro a tubos eppendorf para su análisis por voltámetro con electrodo de disco rotatorio de oro.

Tabla 12. Resultados de la prueba piloto para determinar cuál es la síntesis con capacidad de remoción.

Adsorbente	Conc. _i (µg.L ⁻¹)	Conc. _f (µg.L ⁻¹)	Remoción (%)
Control	593.7	476.6 ± 0.90	19.73 ± 0.56
M1a	593.7	519.6 ± 0.53	12.48 ± 0.39
M2a	593.7	415.5 ± 1.04	30.02 ± 0.72
M2b	593.7	333.9 ± 0.78	43.76 ± 0.64

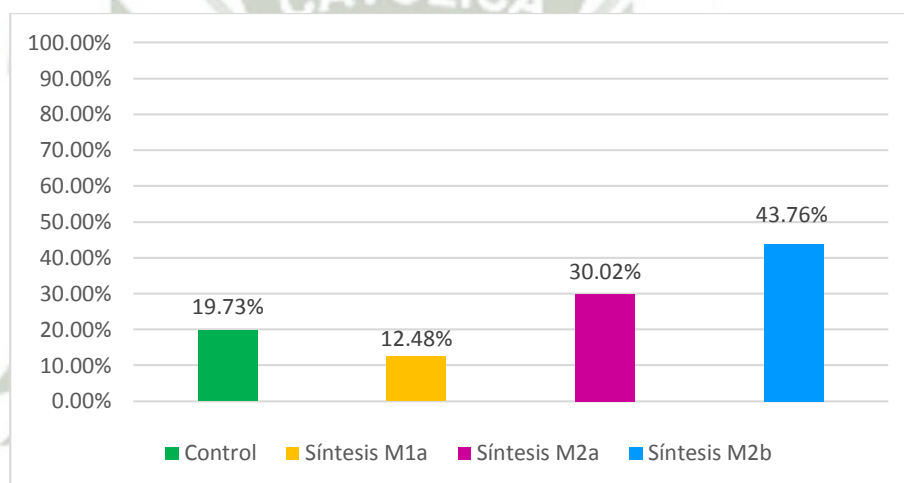


Fig. 5. Porcentaje de remoción de mercurio (II) empleando las diferentes síntesis

En la Figura 5 podemos ver en un gráfico de barras que nos muestra los resultados de remoción evaluando los tres tipos de síntesis y adicionalmente un control, el mayor porcentaje de remoción fue de 43.76 % con una desviación estándar de 0.64 como se puede observar en la barra azul, este porcentaje se consiguió en condiciones normales utilizando la síntesis **M2b**, y el menor porcentaje se obtuvo con la síntesis **M1a** la cual obtuvo solo 12.48 % de remoción con una desviación estándar de 0.39. El control evaluado que consistió en el material de partida de todas las síntesis, bentonita obtuvo un porcentaje de remoción de 19.73 % con una desviación estándar de 0.56, lo que demuestra que previamente a los tratamientos las arcillas poseen una capacidad natural de remoción de metales como el

mercurio (II). Esta prueba piloto se llevó a cabo con la finalidad de determinar si alguna de las síntesis poseía una mayor capacidad de remover mercurio (II) comparada con la bentonita, arcilla utilizada como material de partida.

Con los resultados obtenidos en esta primera prueba se decidió elegir la última síntesis denominada **M2b** en medio de HNO_3 al 1 % ya que obtuvo el mayor porcentaje de remoción de mercurio (II).

Para corroborar la decisión de trabajar con esta zeolita, se decidió repetir todo el proceso de obtención de síntesis **M2b** bajo las mismas condiciones, pero duplicando los pesos iniciales para obtener la cantidad necesaria para todos los ensayos posteriores.

Una vez finalizado el proceso de síntesis esta se denominó como **M2c**, se realizaron los lavados correspondientes y se dejó secando por 48 horas debido a que se obtuvo una mayor cantidad de zeolita. Para comprobar que el proceso de síntesis duplicando los pesos iniciales se llevó a cabo de manera correcta y para asegurar que se obtuvo la misma síntesis, la nueva síntesis **M2c** y la **M2b** fueron comparadas en un nuevo ensayo de remoción en equipo de jarras por triplicado.

Se preparó una solución de mercurio (II) de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ a partir de un estándar de 1000 mg.L^{-1} con una solución de HNO_3 al 1%, toda la solución tendrá un $\text{pH} < 2$ para mantener el metal en solución. La prueba se realizó por triplicado para lo cual se colocaron 25 mL de la solución anterior en cada vaso y se agregó 0.25 g de la síntesis correspondiente, todos los vasos fueron agitados a 400 rpm por 90 minutos a temperatura ambiente, transcurrido el tiempo se tomaron alícuotas de 1 mL mediante un portafiltro a tubos eppendorf y fueron almacenadas a 4°C . Zanin *et al*⁹⁷ trabajaron de manera similar utilizando 25°C y las mismas condiciones de zeolita y tiempo sin embargo obtuvieron mayores porcentajes de remoción debido a que trabajaron con distintos metales. Para determinar la concentración residual de mercurio (II) en cada alícuota se hizo por voltametría con electrodo de disco rotatorio de oro.

Tabla 13. Evaluación de la capacidad de reproducibilidad de síntesis M2b

	Síntesis M2b	Síntesis M2c
% Remoción ₁	43.76	42.40
% Remoción ₂	42.97	43.36
% Remoción ₃	43.27	42.89
$\bar{x}$	43.33	42.85
S	0.40	0.43

Los resultados de la prueba de reproducibilidad del tercer método de síntesis denominado **M2b** el cual presentó la mayor capacidad de remoción se presentan en la Tabla 13 , como se puede ver ambas síntesis, la primera **M2b** y su réplica **M2c** presentan porcentajes de remoción muy cercanos entre sí , la prueba se realizó por triplicado para determinar estadísticamente si existe diferencia significativa entre la capacidad de remoción del tercer método en la primera síntesis y en la repetición de esta duplicando los pesos iniciales, como podemos ver en la Tabla 14 mediante una prueba estadística podemos apreciar que el $p > 0.05$ esto quiere decir que entre ambos grupos de evaluación de remoción no existe diferencia significativa por lo cual podemos concluir que entre la primera síntesis **M2b** y la réplica **M2c** utilizando el mismo método no existe diferencia en el proceso de síntesis debido a que presentan la misma capacidad de remoción de mercurio (II) bajo las mismas condiciones.

Una vez comprobada la capacidad de reproducibilidad del método de síntesis elegido el cual fue denominado **M2b**, las síntesis obtenidas en ambos procesos pudieron unirse para comenzar con los ensayos posteriores.

Tabla 14. Prueba t student para el análisis estadístico de la reproducibilidad del tercer método de síntesis

	Concentración Teórica ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentración ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Media	43.33	42.85
Varianza	0.1590	0.1861
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	1.0088	
P($T \leq t$) dos colas	0.4192	
Valor crítico de t (dos colas)	4.3026	

3. Caracterización fisicoquímica de la síntesis mediante Microscopio electrónico de barrido (SEM) y Fisisorción de nitrógeno (BET)

Los resultados de la caracterización morfológica realizadas en el microscopio electrónico de barrido fueron hechas como complemento para confirmar la presencia de una zeolita frente a material inicial el cual es una arcilla. En las siguientes figuras se evaluó la síntesis M2b y también la síntesis posterior al proceso de remoción de mercurio (II), el proceso se realizó con cintas doble faz de carbono. Los resultados se pueden observar en la Figura 6 la cual presenta la caracterización por MEB de la arcilla utilizada como material inicial, la síntesis elegida antes y después a la remoción de mercurio (II). En la figuras A y B se pueden apreciar microfotografías de la bentonita, arcilla utilizada como material de partida para la síntesis de zeolita, la estructura de las arcillas es laminar y con escasa presencia de poros, en las figuras C se observa la síntesis M2b cuya estructura difiere mucho del material inicial, dejó de ser laminar y se observa mayor cantidad de poros, esto es confirmado en la figura D la cual tiene un acercamiento mayor lo que nos permite afirmar la presencia de gran cantidad de poros los cuales se aprecian libres. Las figuras E

y F corresponden a la síntesis M2b luego del proceso de remoción, aquí se observa que la superficie luego del proceso cambia, este fenómeno puede explicarse debido a que el mercurio(II) ocupa los espacios porosos que son observados previos a la remoción.

Para la determinación del tamaño de partícula se utilizó el equipo “Zetasizer” el cual determino un tamaño de partícula promedio de dos diluciones de la zeolita proveniente de la síntesis M2b, cada dilución fue leída por el equipo por triplicado (Anexo 02).

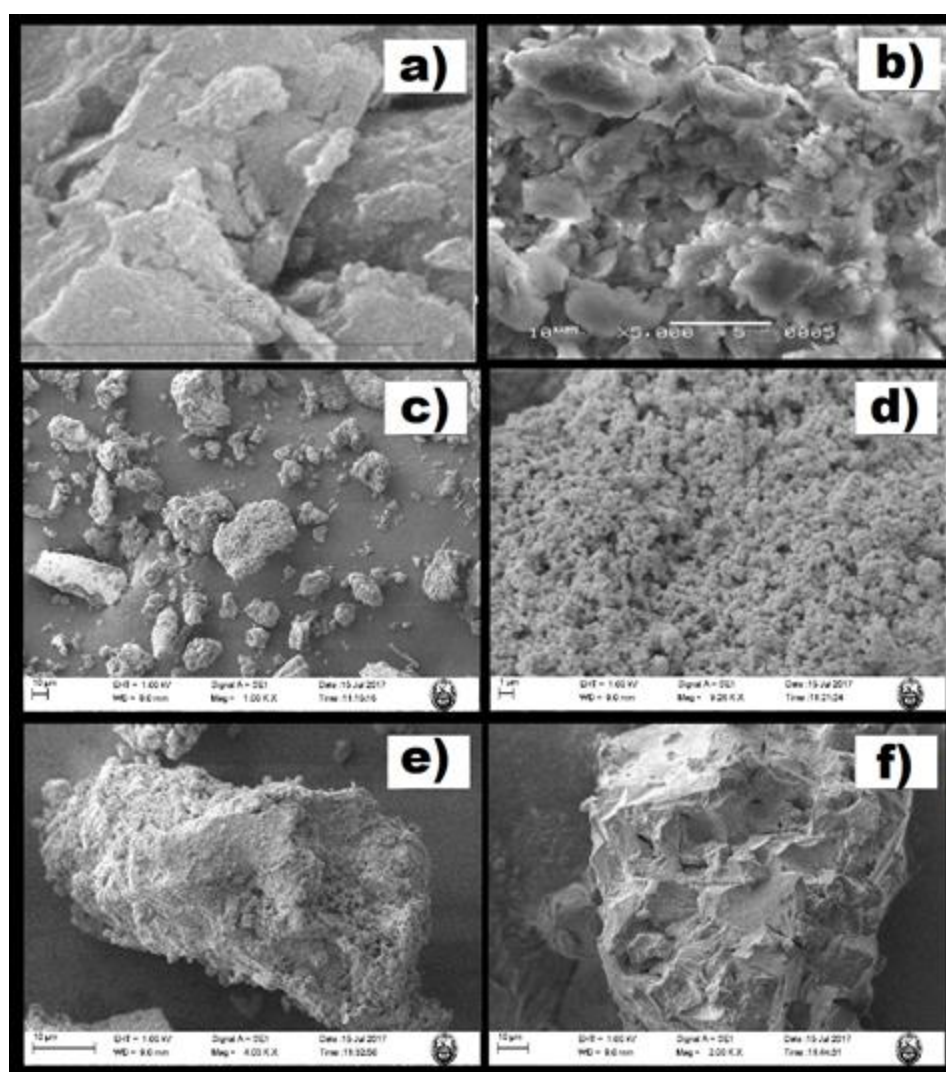


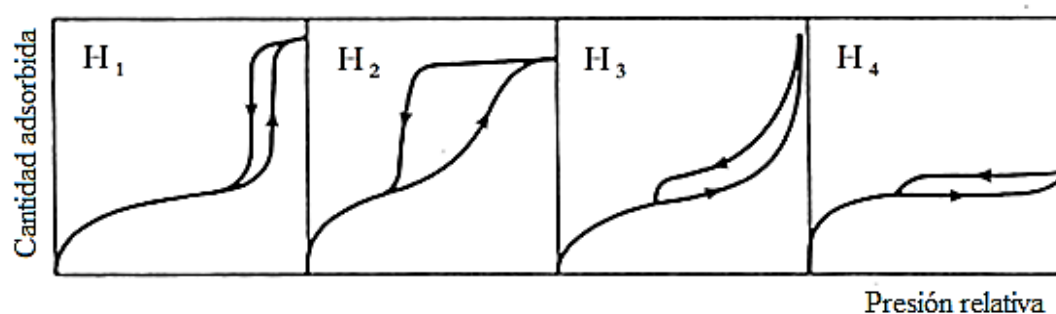
Fig. 6. Microfotografías de las síntesis, A: Bentonita sódica utilizada como materia prima⁷⁵, B: Arcilla natural bentonita sódica⁷⁶, C: Síntesis **M2b** 10 µm, D: Síntesis **M2b** 1 µm, E: Síntesis **M2b** posterior al proceso de remoción 10 µm, F: Síntesis **M2b** posterior al proceso de remoción 1 µm.

Tabla 15. Determinación del tamaño de partícula de la zeolita **M2b**

Dilución, mg.L ⁻¹	Tamaño ₁ , nm	Tamaño ₂ , nm	Tamaño ₃ , nm	Desviación estándar	Promedio
0.1	349.2	341.7	339.5	5.0856	343.47
0.5	346	348.1	340.6	3.8691	344.90
Tamaño de partícula					344.18

La evaluación de la síntesis para la determinación del tamaño de partícula nos dio como resultado que la zeolita **M2b** tiene un tamaño promedio de 344.18 nm, se realizaron dos diluciones de la síntesis para confirmar el resultado además mediante los gráficos presentados en el Anexo 02, se puede apreciar que las muestras evaluadas poseen un solo pico lo que confirma la uniformidad de las partículas la síntesis de zeolita **M2b**.

Si bien el análisis por microscopía nos confirma la variación entre el materia inicial el cual es la arcilla y el resultado de la síntesis como zeolita, para completar la caracterización física del material se determinó el área de superficie total a través del análisis de las isothermas BET por Fisisorción de nitrógeno. Se utilizaron 100 mg de la síntesis, con una temperatura de desgasificación de 200 °C durante 20 minutos. El informe final de la isoterma de adsorción-desorción (Anexo 03) cuantifica la cantidad adsorbida de nitrógeno en cada gramo de síntesis, además nos brinda información acerca del tamaño y volumen de los poros presentes en la superficie de la muestra dependiendo de la clasificación que se aprecia en la Figura 7.


Fig.7. Clasificación de las isothermas de adsorción-desorción según la IUPAC⁹²

En la Figura 8 se muestra la gráfica de adsorción-desorción de nitrógeno por la zeolita **M2b**, según la IUPAC este tipo de grafica es clasificada como una fisisorción H1, la isoterma nos permite describir que la muestra posee una superficie micromesoporosa con poros cilíndricos, un área total de superficie BET de $423.9576 \pm 0.1605 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de 0.9997, un volumen de poro $0.001725 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ y un tamaño de poro promedio de 7.3771 nm.

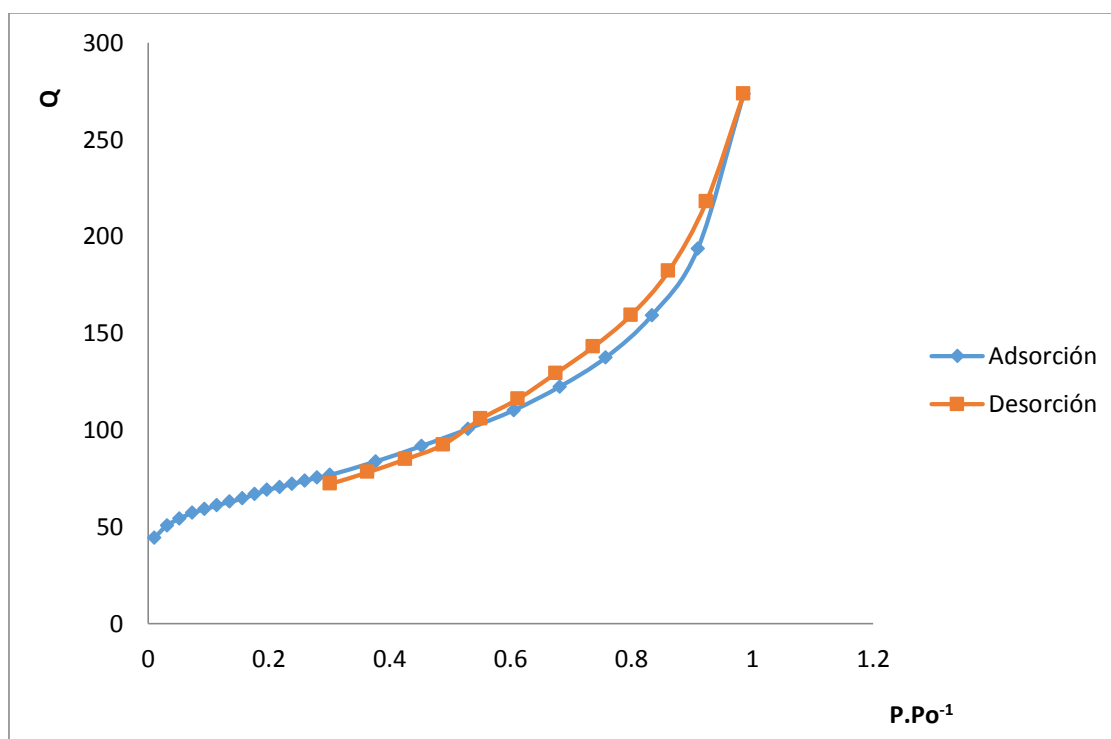


Fig. 8. Isotherma de adsorción-desorción para la síntesis de zeolita **M2b**

4. Determinación del tiempo de contacto

Antes de iniciar el diseño experimental de cribado para la remoción de mercurio (II) por una zeolita fue necesario monitorear el proceso en el tiempo es decir en cuanto tiempo se alcanza en equilibrio en el porcentaje de remoción, de decidió evaluar durante 180 minutos, durante el proceso se extrajeron alícuotas del sobrenadante cada 30 minutos. Todo el proceso fue realizado por triplicado como se puede apreciar en la Tabla 16, esta contiene datos acerca de la concentración cada determinado tiempo así como el cálculo del porcentaje de remoción para mercurio (II).

Como se puede observar en la Figura 9 el proceso de remoción alcanza el equilibrio alrededor del minuto 120 con un porcentaje de remoción de 50.59%, desde ese minuto en adelante la variación en la concentración de mercurio (II) es despreciable por lo que se definió como tiempo máximo para el llevar a cabo el proceso de 120 minutos.

Tabla 16. Datos experimentales para la determinación del tiempo de contacto para la remoción de mercurio (II).

Tiempo minutos	Concentración, $\mu\text{g.L}^{-1}$			Concentración promedio	Desviación estándar	Remoción %
	R ₁	R ₂	R ₃			
0	547.98	548.43	547.02	547.81	0.7197	0.00
30	405.28	403.71	406.17	405.05	1.2456	26.06
60	346.17	344.27	343.81	344.75	1.2516	37.07
90	317.72	317.13	315.27	316.71	1.2799	42.19
120	271.97	270.48	269.58	270.68	1.2076	50.59
150	259.35	257.43	258.41	258.40	0.9586	52.83
180	251.95	253.74	254.31	253.33	1.2314	53.76
210	250.63	247.65	248.32	248.87	1.5634	54.57
240	248.97	249.53	248.43	248.98	0.5500	54.55

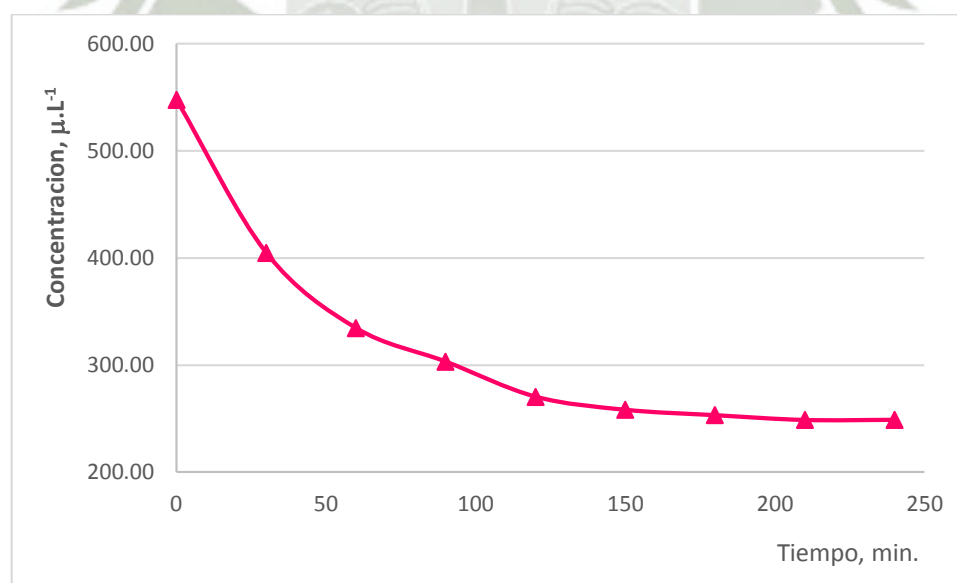


Fig.9. Evaluación de la Remoción de mercurio (II) en el tiempo.

5. Evaluación y determinación de los factores óptimos para la remoción de mercurio (II)

El diseño experimental de cribado completo fue descrito en una tabla anterior, se realizaron los ensayos por triplicado y de manera aleatoria para reducir el error experimental, todos los ensayos se realizaron en un equipo de agitación por jarras con baño de termostato para mantener la temperatura uniforme en todas las jarras. Luego de obtener las concentraciones residuales de mercurio (II) en cada ensayo se determinó la remoción en porcentaje y se procedió a realizar el análisis estadístico en el programa STATGRAPHICS XVI.II para la evaluación de los factores y su influencia en el proceso de remoción.

Tabla 17. Resultados experimentales del diseño de cribado para remoción de mercurio (II)

BLOQUE	Temperatura °C	Tiempo minutos	Cantidad zeolita g.L ⁻¹	Remoción %
1	15	180	20	81.14
1	15	60	10	33.95
1	30	180	10	27.85
1	30	60	20	51.17
1	15	60	20	74.16
1	30	60	10	10.42
1	15	180	10	44.64
1	30	180	20	65.61
2	15	180	20	80.36
2	15	60	10	31.55
2	30	180	10	23.61
2	30	60	20	54.7
2	15	60	20	78.86
2	30	60	10	15.21
2	15	180	10	47.26
2	30	180	20	68.21
3	15	180	20	80.39
3	15	60	10	31.03
3	30	180	10	23.74
3	30	60	20	55.95
3	15	60	20	79.43
3	30	60	10	8.65
3	15	180	10	46.69
3	30	180	20	64.48

La tabla 17 nos muestra los resultados obtenidos de remoción para todo el diseño de cribado. El mayor porcentaje de remoción determinado fue 81,14 % en las condiciones de temperatura 15 °C, concentración de Zeolita 20 g.L⁻¹ y tiempo de 180 minutos, el menor porcentaje de remoción fue de 8.65 %, este valor fue obtenido con las condiciones de 30°C de temperatura, una concentración de zeolita de 10 g.L⁻¹ y un tiempo de 60 minutos. Con estos extremos no se puede asumir que alguno de los factores seria el relevante pero al analizar todos los datos, se puede indicar que el factor con mayor relevancia seria la temperatura.

Tabla 18. Análisis de Varianza para la remoción de mercurio (II)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Temperatura	2397.2	1	2397.2	344.14	0.00
B:Tiempo	692.3	1	692.3	99.39	0.00
C:cantidad de zeolita	9998.45	1	9998.45	1435.37	0.00
AB	27.9504	1	27.9504	4.01	0.0636
AC	5.43402	1	5.43402	0.78	0.391
BC	57.2268	1	57.2268	8.22	0.0118
bloques	8.6437	2	4.32185	0.62	0.551
Error total	104.487	15	6.96578		
Total (corr.)	13291.7	23			

En la Tabla 18 podemos ver el análisis de varianza realizado por el programa STATGRAPHICS XVI.II el cual indica para este caso que 4 efectos, A, B, C, y BC tienen un valor-P menor a 0.05 lo cual me permite decir que todos los factores antes mencionados influyen directamente en la respuesta la cual es el porcentaje de remoción. El estadístico R-cuadrado dio un valor de 89.21% y un R-cuadrado ajustado de 89.79 con un error estándar estimado de los residuos de 2.64. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0 %, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de

significancia del 5.0%, esto quiere decir que los experimentos fueron realizados de forma aleatoria sin ningún influencia del analizador.

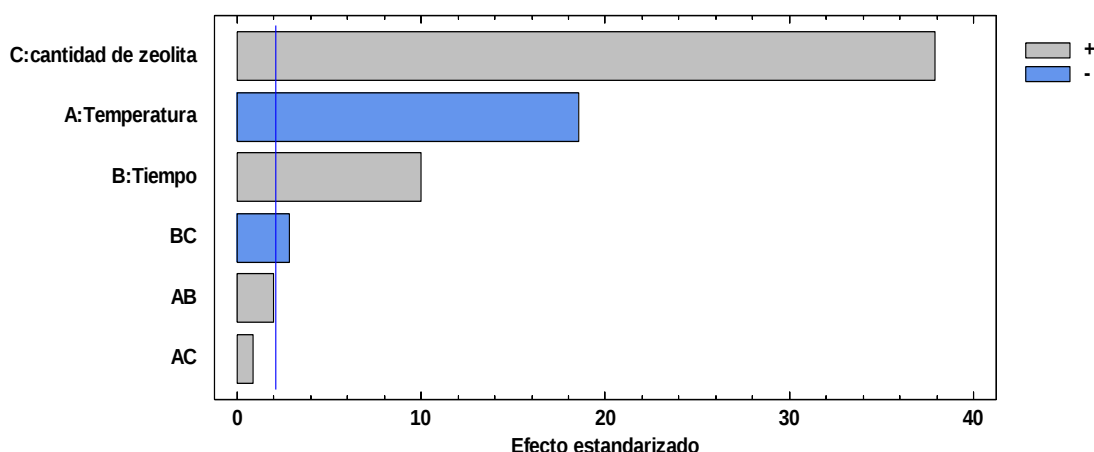


Fig. 10. Diagrama de Pareto estandarizada para remoción de mercurio (II)

En la figura 10 se puede observar el Diagrama de Pareto el cual es una gráfica de los estimados en orden decreciente de la importancia de los factores en el proceso. El factor con mayor influencia en la respuesta es la cantidad de zeolita mientras que el menor es la unión de este con la temperatura, esta grafica confirma el análisis de varianza ya que de igual manera indica que todos los factores son influyentes en el proceso.

Los efectos principales para la remoción de mercurio (II) pueden ser observados en la Figura 11, el efecto principal es aquel cuya pendiente es mayor, para este caso el efecto más resaltante es la cantidad de zeolita debido a su mayor tendencia positiva, es decir a una mayor cantidad de material mayor será la remoción debido al incremento de número de sitios activos para el intercambio catiónico. De igual manera sucede con el tiempo de contacto aunque la pendiente es menor, es decir que la remoción también se ve favorecida con un mayor tiempo de contacto. Para el factor de temperatura sucede lo opuesto para este caso particular una menor temperatura aumentara el porcentaje de remoción, este es un punto importante a considerar debido a que Erdem *et al*⁹³ reportan que el proceso de remoción corresponde a un proceso exotérmico por lo tanto a 15 °C la síntesis de zeolita presentara una mayor capacidad de remoción.

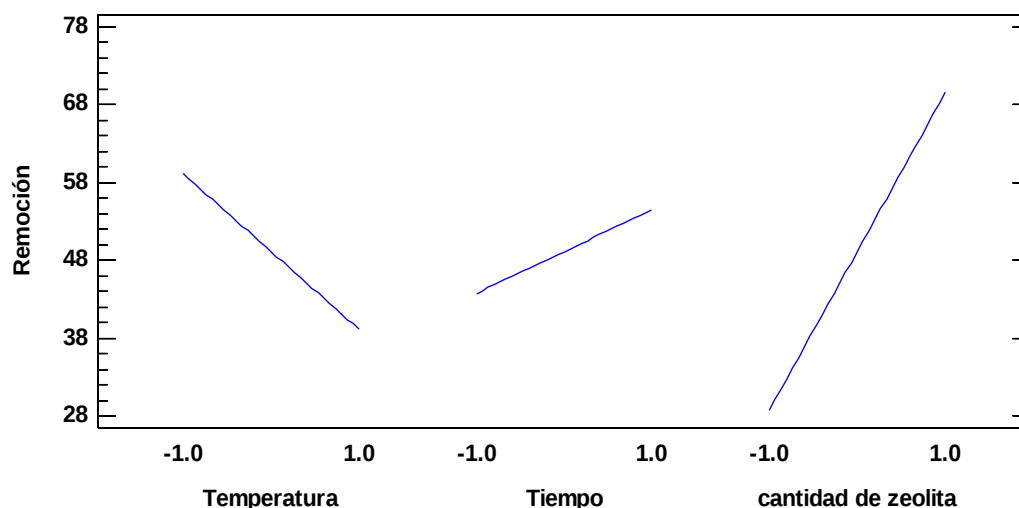


Fig. 11. Gráfica de efectos principales para la remoción de mercurio (II)

Basándonos en todos los resultados previos se realizó la optimización del proceso para determinar cuál es la combinación de factores con la cual se obtiene el mayor porcentaje de remoción, en la Tabla 19 podemos ver los niveles de los factores los cuales maximizan el proceso de remoción, los factores óptimos corresponden a temperatura de 15 °C, tiempo de 180 minutos y cantidad de zeolita de 20 g.L⁻¹.

Tabla 19. Optimización de la respuesta

<i>Factor</i>	Bajo	Alto	Óptimo
Temperatura	-1	1	-1
Tiempo	-1	1	1
Cantidad de zeolita	-1	1	1

El coeficiente de regresión es representado por la siguiente ecuación la cual se ajustó mejor a los datos de diseño

$$\% \text{ Remoción} = 49.13 - 9.99A + 5.37B + 20.41C + 1.07AB + 0.47 AC + 1.54BC \quad \text{Ecu.14}$$

En donde A representa la temperatura del proceso, B indica el tiempo de duración de la remoción, C la concentración de zeolita y AB, BC, AC las interacciones entre los factores.

6. Evaluación de la capacidad de intercambio catiónico

Para la realización de esta prueba se sometió la muestra a una saturación con sodio (Na^+) en la cual se colocaron 2 gramos de la zeolita en 50 mL de una solución de cloruro de Sodio 1 M en agitación constante a 300 rpm por 60 minutos, transcurrido el tiempo se procedió al lavado al vacío para la eliminación de los especies no intercambiadas. Se secó durante 6 horas a 60°C .

Para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se preparó una solución de 1000 mg.L^{-1} a partir de una solución estándar de calcio, se evaluó utilizando 0.5 g. de zeolita en 25 mL de la solución de calcio, en agitación constante a 450 rpm, se evaluaron las concentraciones residuales de calcio en un cromatógrafo iónico y se determinó la CIC mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{meq}_{\text{Ca}}}{100 \text{ g}} = \frac{\text{mg.L}^{-1} \text{ Cation}}{(\text{Eq}-\text{g}) \times 10} \quad \text{Ecu.15.}$$

Como se puede apreciar en la tabla la capacidad de intercambio iónico para el ion Calcio corresponde a 3.24 meq/100 g con una desviación estándar de 0.015 lo que me permite afirmar que la capacidad de intercambio catiónico se encuentra entre 3.225 y 3.255 meq/100 g. de zeolita.

Tabla 20. Evaluación de la capacidad de intercambio catiónico

Concentración mg.L^{-1}		
Inicial (Ca^{+2})	final (Ca^{+2})	Δ
1003.57	351.83	651.74
1007.41	362.39	645.02
1004.39	357.25	647.14
Promedio		647.96
CIC (Ca^{+2})		3.24

7. Cinética e isotermas de sorción

Para la determinación de la cinética de remoción se utilizaron los parámetros óptimos obtenidos del diseño experimental previo, se realizaron ensayos por triplicado (R_1 , R_2 , R_3) como se puede ver en la Tabla 21 adicionalmente se calculó

la desviación estándar y la constante de equilibrio q (mg.g^{-1}) la cual tuvo un valor máximo de 0.0190.

Tabla 21. Datos experimentales para evaluación de la cinética de remoción de mercurio (II)

Tiempo, minutos	Concentración, mg.L^{-1}			Promedio remoción	Desviación estándar	q , mg.g^{-1}
	R_1	R_2	R_3			
0	0.4954	0.4961	0.4939	0.4951	0.0011	0
15	0.3791	0.3789	0.3814	0.3798	0.0014	0.0058
30	0.2774	0.2755	0.2765	0.2765	0.0010	0.0109
45	0.2066	0.2121	0.2053	0.2079	0.0035	0.0144
60	0.1363	0.1380	0.1346	0.1363	0.0017	0.0179
75	0.1208	0.1235	0.1214	0.1219	0.0014	0.0187
90	0.1240	0.1216	0.1205	0.1220	0.0018	0.0187
105	0.1168	0.1154	0.1161	0.1161	0.0007	0.0190
120	0.1149	0.1137	0.1142	0.1143	0.0006	0.0190
135	0.1157	0.1147	0.1158	0.1154	0.0006	0.0190

En la figura 12 se puede apreciar el comportamiento del proceso de remoción durante el tiempo, como se puede ver en la gráfica durante los primeros 60 minutos la gráfica muestra una pendiente pronunciada lo que demuestra un incremento rápido de la capacidad de remoción, posterior a eso la gráfica se mantiene constante con las variaciones propias del error experimental.

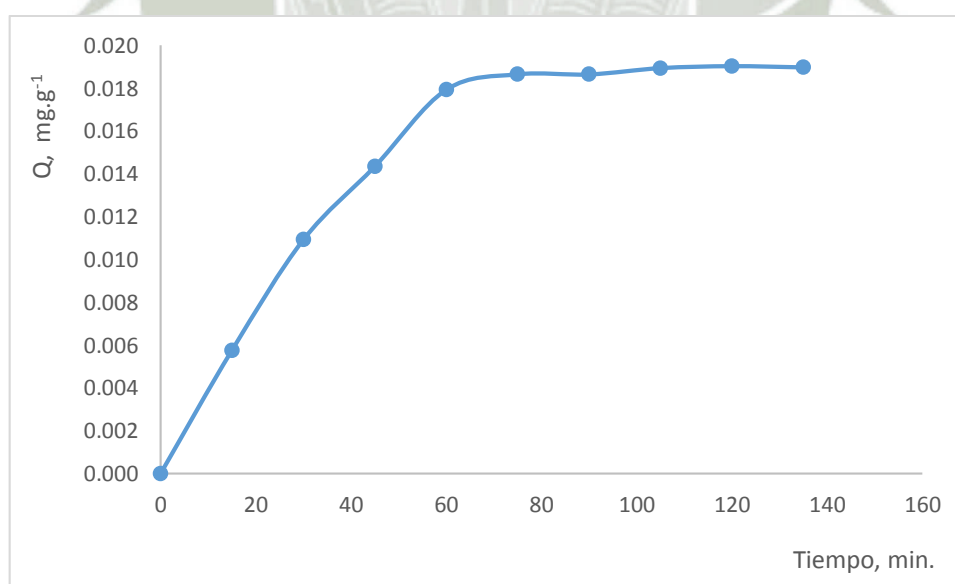


Fig. 12. Capacidad de Remoción de mercurio (II)

Para la determinación del modelo cinético que posee el mayor ajuste se realizó un gráfico de dispersión el cual se puede apreciar en la figura 13 el cual relaciona la concentración de mercurio ($\mu\text{g.L}^{-1}$) versus tiempo del proceso, de igual manera transcurrido el tiempo la concentración del metal se ve disminuida debido al proceso de remoción y luego empleando el análisis informático se obtuvo una ecuación polinómica de orden 5 con un coeficiente de regresión de 0.992 lo que indica un correcto ajuste de los datos experimentales a la ecuación de comportamiento. La ecuación que representa la gráfica es:

$$y = a - bx - cx^2 + dx^3 - 1.2038e^{-5}x^4 + 2.7947e^{-8}x^5 \quad \text{Ecu.16.}$$

Donde $a = 489.22$, $b = 7.2056$, $c = 0.0342$, $d = 0.00161$ estos valores son reemplazados en la fórmula para predecir el porcentaje de remoción producto de la zeolita.

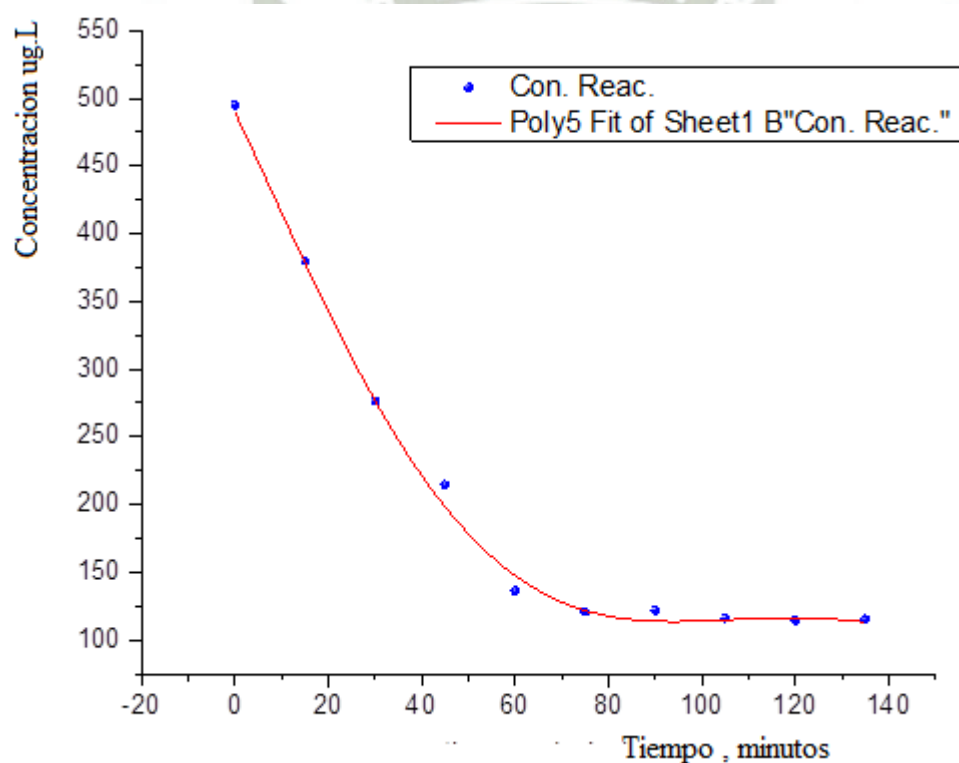


Fig.13. Remoción de mercurio (II)

Adicional a este modelamiento de cinética, se realizó un análisis informático para la evaluación y comparación empleando los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para la remoción de mercurio (II).

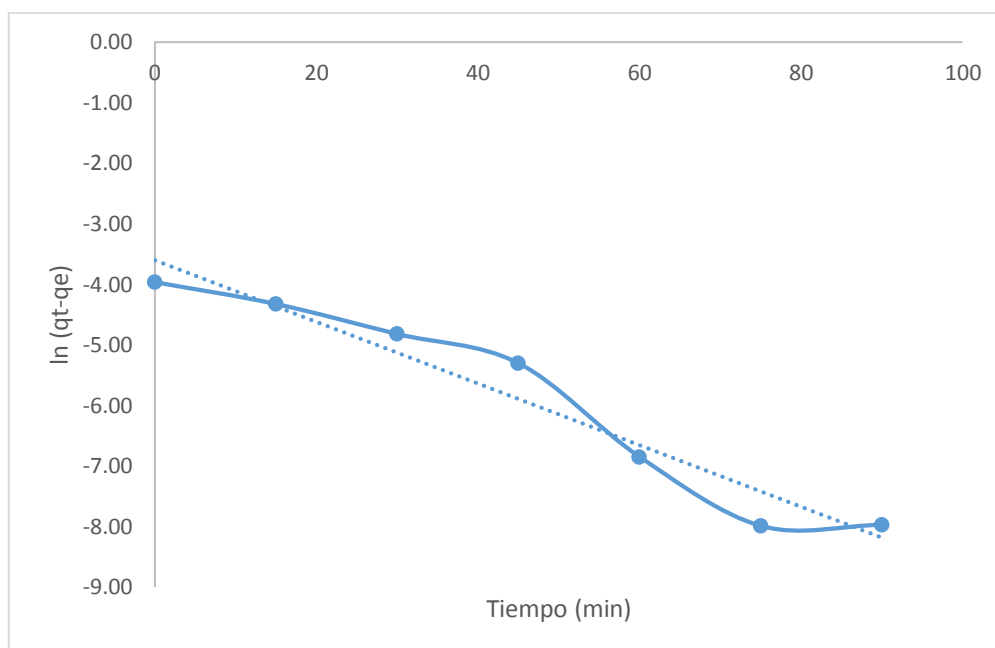


Fig. 14. Cinética de pseudo primer orden para mercurio (II)

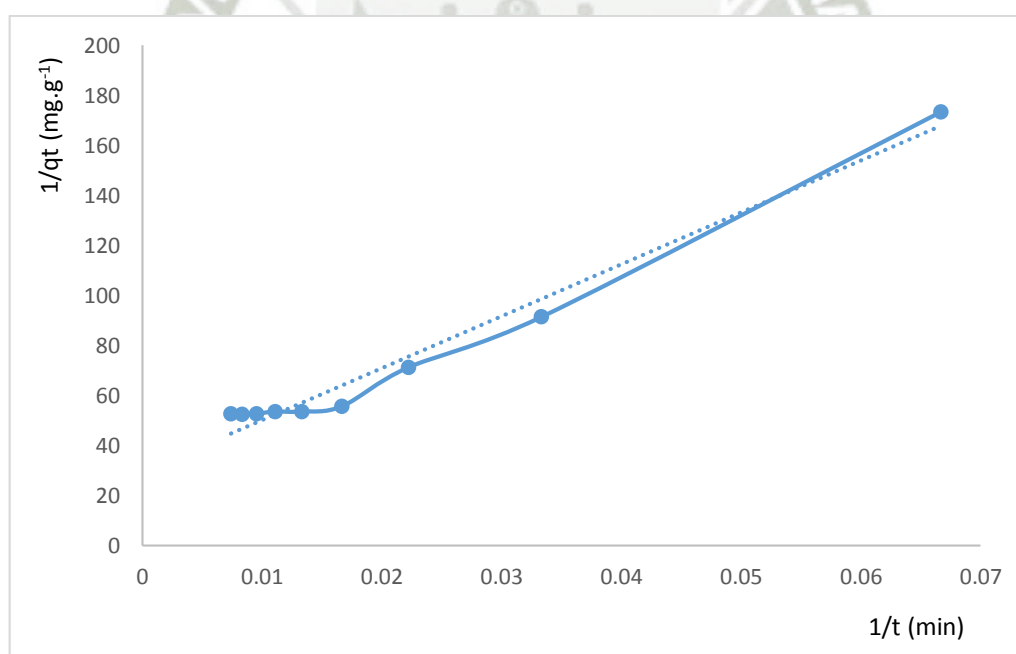


Fig.15. Cinética de pseudo segundo orden para mercurio (II)

En la Figura 14, 15 podemos apreciar el análisis de la cinética por ambos modelos, para el modelo de pseudo primer orden se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.9433 mientras que para el modelo de pseudo segundo orden un coeficiente de correlación de 0.9771 esto indica que el proceso de remoción se ajusta mejor es el que tiene un comportamiento cinético de pseudo segundo orden lo que corresponde a un proceso de quimisorción.

Cruz *et al*¹⁰⁰ reporta que el modelo cinético para procesos de adsorción de metales desde una fase líquida a una sólida tiene un mayor ajuste con el modelo cinético de pseudo segundo orden esto confirma que la cinética obtenida en el proceso de remoción de mercurio (II) se ajusta de manera adecuada a este modelo.

Evaluación de las isotermas de remoción a 10°C, 15°C y 20°C

Las isotermas para remoción de mercurio (II) fueron evaluadas en tres temperaturas cercanas a la óptima obtenida del diseño experimental (10, 15 y 20 °C). Cada isoterma fue evaluada como se puede observar en la Figura 16, es notable una diferencia en la tendencia de remoción, una menor temperatura favorece el proceso esto confirma que la zeolita posee un proceso de remoción exotérmico espontáneo.

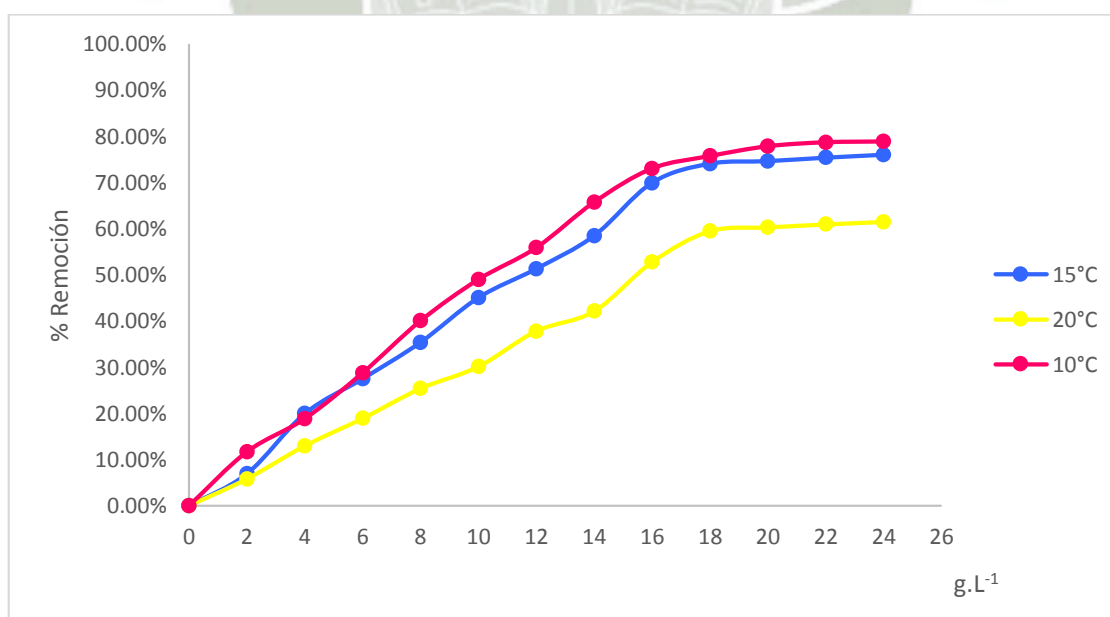


Fig. 16. Influencia de la temperatura en el proceso de remoción de mercurio (II).

En la tabla 22 se muestran los datos del proceso de remoción a 15 °C, se emplearon todos los datos experimentales para la determinación de la isoterma con mayor ajuste.

Tabla 22. Datos experimentales para la isoterma de remoción de mercurio (II) a 15°C

sorbente, g.L ⁻¹	Remoción de mercurio (II) a 15°C								
	g.L ⁻¹	g.L ⁻¹	g.L ⁻¹	Promedio, mg.L ⁻¹	DS	qe, mg.g ⁻¹	Ce/qe	lnCe	ln Qe
0	490.519	494.597	506.506	497.21	8.31	-	-	-	-
2	456.385	457.658	474.418	462.82	10.06	0.43	1076.73	6.14	-0.84
4	395.219	397.337	401.651	398.07	3.28	0.45	892.29	5.99	-0.81
6	358.547	353.412	369.581	360.51	8.26	0.46	791.21	5.89	-0.79
8	321.528	317.541	324.722	321.26	3.60	0.44	730.38	5.77	-0.82
10	260.458	278.439	280.921	273.27	11.17	0.45	610.16	5.61	-0.80
12	240.811	237.807	247.644	242.09	5.04	0.43	569.35	5.49	-0.86
14	209.245	200.453	209.742	206.48	5.23	0.42	497.15	5.33	-0.88
16	147.697	144.331	156.639	149.56	6.36	0.43	344.15	5.01	-0.83
18	129.89	129.561	127.359	128.94	1.38	0.41	315.10	4.86	-0.89
20	126.44	125.418	126.731	126.20	0.69	0.37	340.14	4.84	-0.99
22	123.034	121.953	122.429	122.47	0.54	0.34	359.50	4.81	-1.08
24	119.907	117.622	120.548	119.36	1.54	0.31	379.07	4.78	-1.16

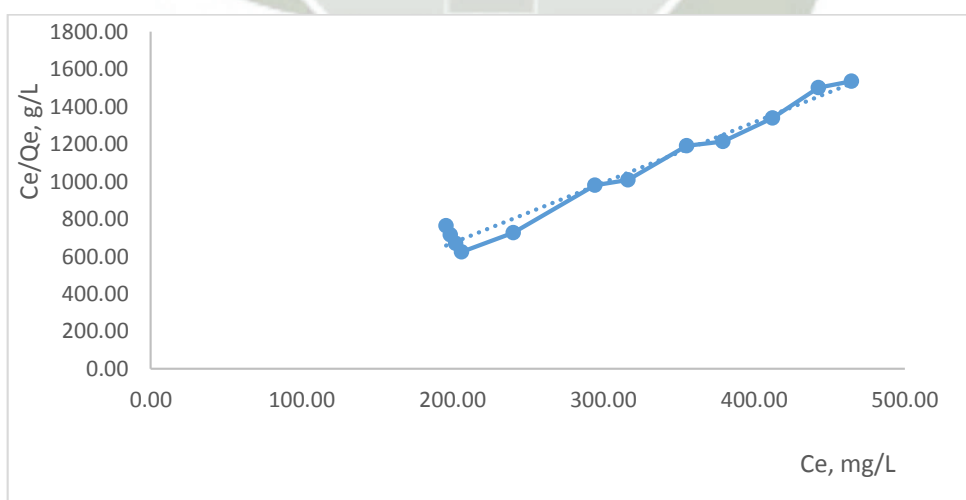


Fig.17. Representación de Isotherma de Langmuir para Remoción de mercurio (II) a 15°C

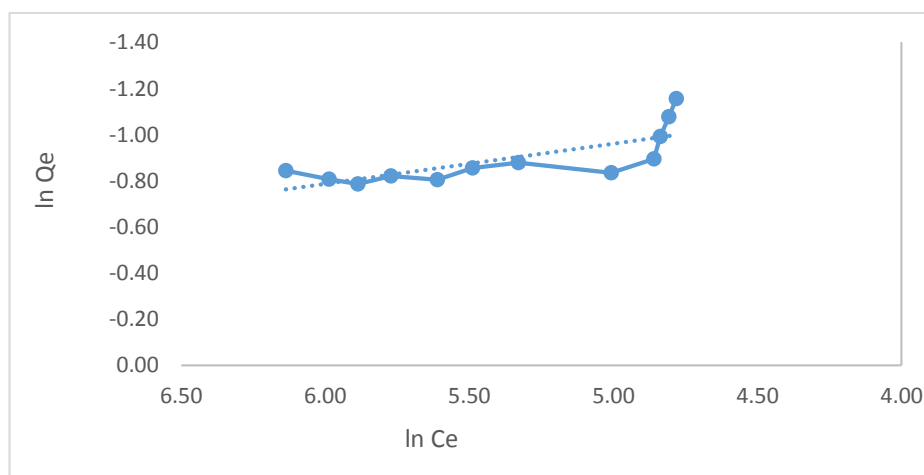


Fig.18. Representación de la Isoterma de Freundlich a 15°C

Las figuras 17, 18 corresponden al análisis de las isotermas de Langmuir y Freundlich, en la isoterma de Langmuir modelada se aprecia que tiene un coeficiente de correlación de 0.9848 mientras que en la de Freundlich se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.5603 por lo tanto a esta temperatura el proceso de remoción se ajusta a la isoterma de Langmuir.

Tabla 23. Datos experimentales para la isoterma de remoción de mercurio (II) a 10°C

Remoción de mercurio (II) a 10°C									
sorbente , g.L ⁻¹	g.L ⁻¹	g.L ⁻¹	g.L ⁻¹	Promedio , mg.L ⁻¹	DS	qe, mg.g ⁻¹	Ce/qe	lnCe	ln Qe
0	502.623	489.63	497.62	496.62	6.55	-	-	-	-
2	440.628	437.57	437.68	438.63	1.73	0.43	1008.38	6.08	-0.83
4	400.411	406.58	401.84	402.94	3.23	0.44	905.54	6.00	-0.81
6	357.581	351.53	361.94	357.02	5.23	0.47	767.19	5.88	-0.76
8	293.614	301.62	297.84	297.69	4.01	0.50	598.58	5.70	-0.70
10	252.419	258.36	248.93	253.24	4.77	0.49	520.23	5.53	-0.72
12	223.511	220.32	215.45	219.76	4.06	0.46	476.24	5.39	-0.77
14	170.527	173.84	166.13	170.17	3.87	0.47	364.88	5.14	-0.76
16	134.629	127.95	139.56	134.04	5.83	0.45	295.76	4.90	-0.79
18	118.525	119.54	123.73	120.60	2.76	0.42	288.64	4.79	-0.87
20	109.538	110.54	110.05	110.04	0.50	0.39	284.66	4.70	-0.95
22	105.720	105.76	105.9	105.80	0.10	0.36	297.76	4.66	-1.03
24	106.934	104.05	103.83	104.94	1.73	0.33	321.50	4.65	-1.12

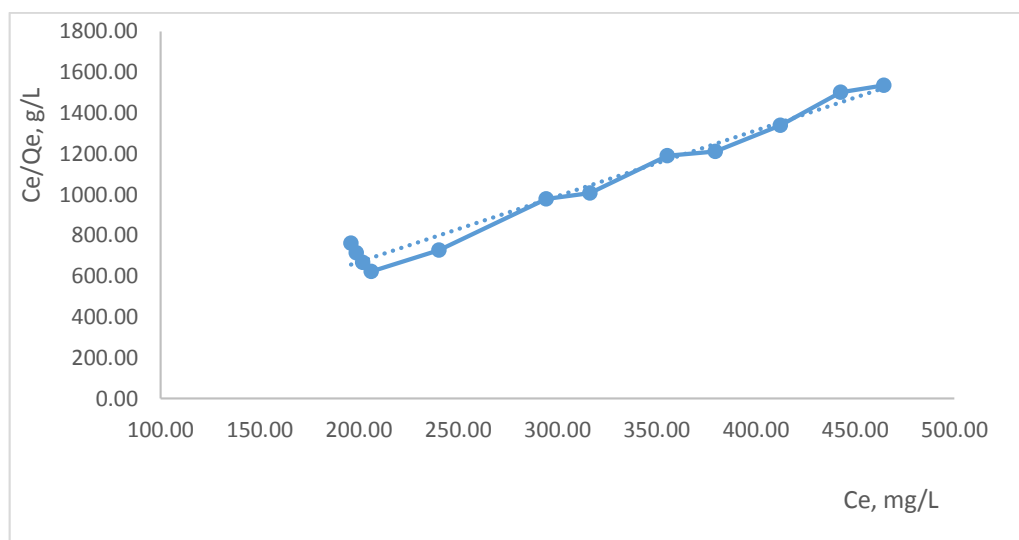


Fig.19. Representación de Isoterma de Langmuir para Remoción de mercurio a 10°C

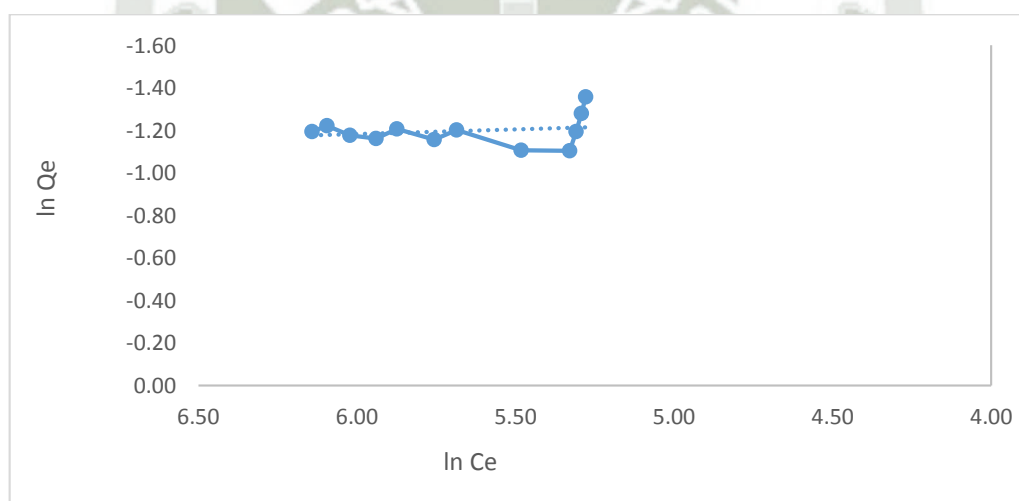
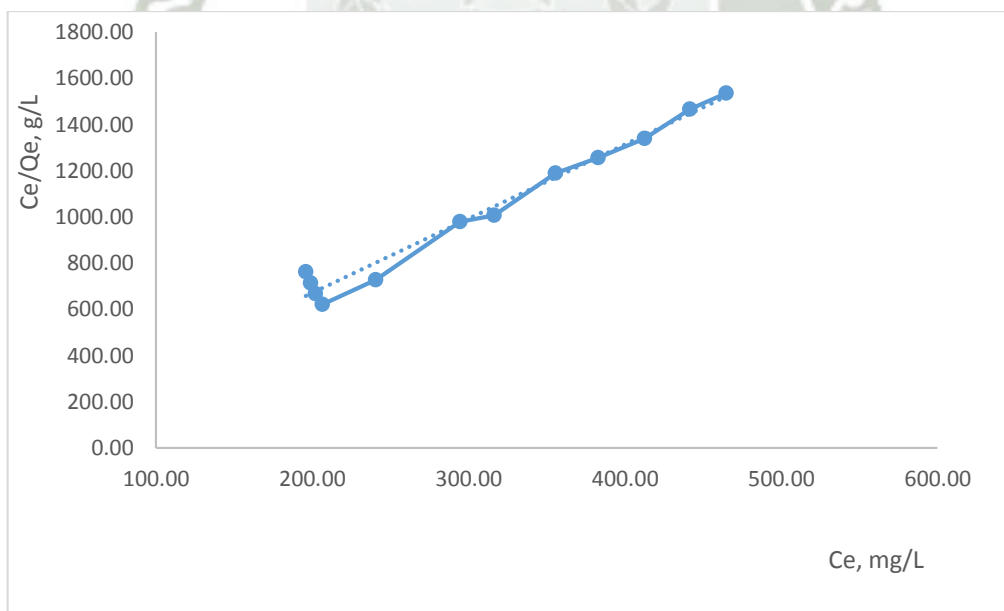


Fig.20. Representación de la Isoterma de Freundlich a 10°C

Las figuras 19, 20 corresponden al análisis grafico de las isotermas de Langmuir y Freundlich a 10°C con los parámetros calculados a partir de la linealización de las ecuaciones. En la primera isoterma se observa que tiene un coeficiente de correlación de 0.976 mientras que en la de Freundlich se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.4427 por lo tanto a esta temperatura la isoterma de Langmuir es la que acomoda mejor para el proceso de remoción.

Tabla 24. Datos experimentales para la isoterma de remoción de mercurio (II) a 15°C

Remoción de mercurio (II) a 20°C									
sorbente , g.L ⁻¹	g.L ⁻¹	g.L ⁻¹	g.L ⁻¹	Promedio, mg.L ⁻¹	DS	qe, mg.g ⁻¹	Ce/qe	lnCe	ln Qe
0	492.549	518.43	503.95	504.97	12.97	-	-	-	-
2	461.187	462.22	470.42	464.61	5.06	0.30	1534.69	6.14	-1.19
4	437.629	454.44	436.52	442.86	10.04	0.30	1501.07	6.09	-1.22
6	414.575	417.53	405.52	412.54	6.26	0.31	1338.93	6.02	-1.18
8	380.538	381.82	376.52	379.62	2.77	0.31	1211.41	5.94	-1.16
10	354.659	363.82	347.97	355.48	7.96	0.30	1188.96	5.87	-1.21
12	316.729	319.55	312.69	316.32	3.45	0.31	1006.04	5.76	-1.16
14	295.613	296.74	290.99	294.45	3.05	0.30	979.04	5.69	-1.20
16	239.53	249.62	231.95	240.37	8.87	0.33	726.71	5.48	-1.11
18	203.488	213.39	201.92	206.26	6.22	0.33	621.47	5.33	-1.10
20	204.426	204.62	197.21	202.08	4.22	0.30	667.18	5.31	-1.19
22	199.431	198.95	197.79	198.72	0.85	0.28	713.78	5.29	-1.28
24	195.831	194.63	197.42	195.96	1.40	0.26	760.97	5.28	-1.36


Fig. 21. Representación de Isotherma de Langmuir para Remoción de mercurio a 20°C

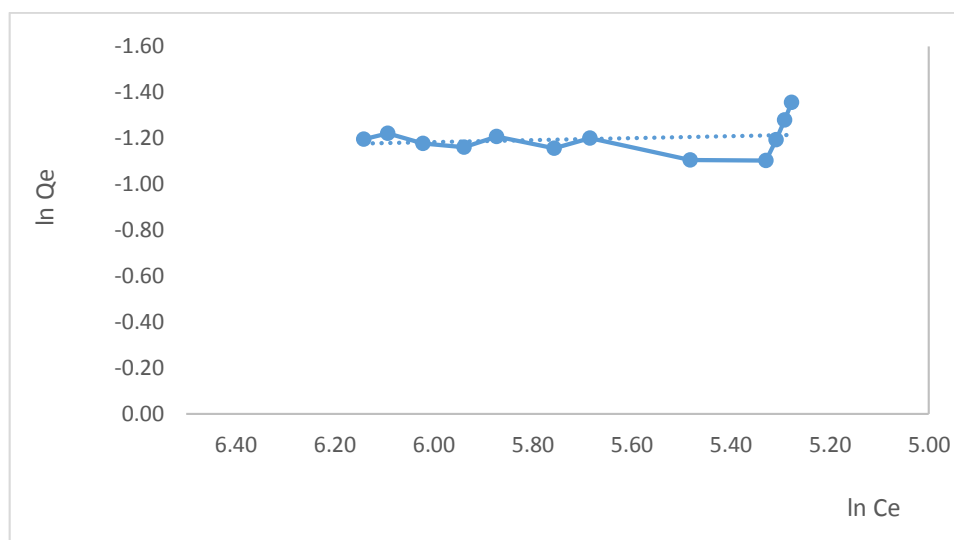


Fig.22. Representación de la Isoterma de Freundlich a 20°C

Las figuras 21, 22 muestran el análisis gráfico de las isotermas a 20°C, los datos modelados según la isoterma de Langmuir en la figura 19 muestra un coeficiente de correlación de 0.965 mientras que la isoterma de Freundlich es opuesta, la gráfica no posee una tendencia lineal debido a que su coeficiente de correlación es de 0.6230. Por lo tanto la isoterma de remoción de mercurio (II) a 20°C se ajusta mejor al modelo de Langmuir.

La determinación de los parámetros para las isotermas son detallados en la tabla 25, todas las isotermas fueron evaluadas mediante dos modelos: Freundlich y Langmuir. Para la remoción de mercurio (II) con zeolita todos los procesos se ajustan mejor al modelo de Langmuir debido a que presentan un mayor coeficiente de correlación en las tres temperaturas evaluadas, esto quiere decir que el proceso de remoción se lleva a cabo en monocapa sin interacciones entre los iones de mercurio removidos de la solución.

Tabla 25. Parámetros de las isotermas para la remoción de mercurio (II).

Zeolita	Temperatura C°	Langmuir			Freundlich		
		R ²	Q _m	K _L	R ²	n	K _f
mercurio (II)	10	0.976	21.048	2.632	0.422	0.0429	1.4401
	15	0.9755	23.064	3.228	0.5603	0.1741	1.8315
	20	0.965	23.525	2.832	0.623	0.1025	1.8321

CONCLUSIONES

1. Se logró obtener una zeolita tipo clinoptilolita a partir de un material de bajo valor como la arcilla-bentonita mediante la adición de fuentes de aluminio en procesos térmicos y cristalización en medio básico.
2. Se logró evaluar el proceso de remoción de mercurio (II) en solución utilizando una zeolita sintética tipo clinoptilolita a su vez determinar que los factores como la temperatura, tiempo y cantidad de sorbente presentan influencia durante el proceso.
3. Se realizó la caracterización del material sintetizado mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) confirmando la diferencia entre el material inicial y la síntesis, además se realizó la determinación de un área total de superficie BET de $423.9576 \pm 0.1605 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de 0.9997, un volumen de poro $0.001725 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ y un tamaño de poro promedio de 7.3771 nm.
4. Se determinó que los valores óptimos para el proceso de remoción de mercurio (II) fueron: tiempo de 180 minutos, una concentración de zeolita de 20 g.L^{-1} y una temperatura de 15°C para lograr porcentajes de remoción de 81.80 % de mercurio (II).
5. Se determinó que para la remoción de mercurio (II) con zeolita todos los procesos se ajustan mejor al modelo de Langmuir debido a que presentan un mayor coeficiente de correlación en las tres temperaturas evaluadas, esto quiere decir que el proceso de remoción se lleva a cabo en monocapa sin interacciones entre los iones de mercurio removidos de la solución.

SUGERENCIAS

- Realizar una síntesis con mayor proporción de Si/Al para confirmar si la capacidad de remoción se ve favorecida.
- Ejecutar el estudio del proceso de remoción en un efluente minero ácido real el cual contenga distintos metales en solución.
- Evaluar el proceso de remoción utilizando otros metales pesados.

BIBLIOGRAFIA

1. Nadmitov B.; Hong S.; In Kang S.; Chu JM; Gomboev B; Janchivdorj L.; Lee CH and Khim JS; Large-scale monitoring and assessment of metal contamination in surface water of the Selenga River Basin (2007-2009). *Environ Sci Pollut Res*; **2015**; Int22(4): 2856-2867.
2. Sancha AM; O’Ryan R; Marchetti N; Ferreccio C. Analisis de Riesgo en la Regulacion Ambiental de Toxicos: caso del arsenico en Chile. In: Gestión ambiental en el siglo XXI. APIS; **1998**, 1–14.
3. Arantes; Fábio P.; et al.; Bioaccumulation of mercury; cadmium; zinc; chromium; and lead in muscle; liver; and spleen tissues of a large commercially valuable catfish species from Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 88.1; **2016**; 137-147.
4. Zhou Y.; Li Y-S; Meng X-Y; Zhang Y-Y; Yang L; Zhang J-H; et al. Development of an immunochromatographic strip and its application in the simultaneous determination of Hg (II); Cd (II) and Pb (II). *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2013**; 183:303-9
5. Ministerio del Ambiente P. Decreto Supremo N 002-2008-MINAM. Política Nacional del Ambiente. **2008**.
6. U.S. EPA 1997 Office of Research and Development. Capsule Report; Aqueous Mercury Treatment. EPA-625-R-97-004.
7. Clarke; C. Zeolites: Take off for the Tuff Guys. *Industrial Minerals* **1980**; 21-32.
8. I. Bikit; D. Mrdja; K. Bikit; S. Grujic; D. Knezevic; S. Forkapic; U. Kozmidis-Luburic; Radon adsorption by zeolite; *Radiation Measurements*; Volume 72; **2015**; 70-74.
9. Mohammad Reza Samarghandi; Tariq J. Al-Musawi; Anoushiravan Mohseni-Bandpi; Mansur Zarrabi; Adsorption of cephalixin from aqueous solution using natural zeolite and zeolite coated with manganese oxide nanoparticles; *Journal of Molecular Liquids*; Volume 211 **2015**; 431-441.
10. Sing; K.S.W; D.H. Everett; R.A.W. Haul; L. Moscou; R.A. Pierotti; J. Rouquerol y T. Siemieniowska; Reporting Physisorption for gas/solid systems. *Pure Appl. Chem*. **1985**, 57 (4), 603-619.

11. Bolortamir Ts; Kubota Y; Habaki H; Egashira R. Modification of Mongolian Natural Zeolite for Adsorption of Hexavalent Chromium From Aqueous Solution. *Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE)* **2008**; 709-715.
12. Sayari; A.; et al. "External surface areas of H-ZSM 5 zeolites." *Langmuir* **7.2** **1991**: 314-317.
13. Shukla, Elvis Anup, et al. Arsenate Adsorption on Iron Modified Artificial Zeolite Made from Coal Fly Ash. *Procedia Environmental Sciences* **2013**, vol. 17, 279-284.
14. Miyaji F; Masuda S; Suyama Y. Adsorption removal of lead and cadmium ions from aqueous solution with coal fly ash-derived zeolite/sepiolite composite. *Journal of the ceramic society of Japan*, **2010**, vol. 118, 1062-1066.
15. V.J. Inglezakis; M.A. Stylianou; M. Loizidou; A.A. Zorpas; Experimental studies and modeling of clinoptilolite and vermiculite fixed beds for Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; and Cr^{3+} removal; *Desalination and Water Treatment* **2016**; 11610–11622
16. Clarke; C. Zeolites: Take off for the Tuff Guys; *Industrial Minerals* **1980**, 21-32. Feb.
17. Johnson; E. B. G.; and Sazmal E. Arshad., Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite, *A review. Applied Clay Science* **2014**, 97, 215-221.
18. Koshy; Nevin; and D. N. Singh., Fly ash zeolites for water treatment applications., *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, 1460-1472.
19. Barrer; R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites; *Academic Press* **1982**.
20. Johnson; E. B. G.; and Sazmal E. Arshad., Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: a review. *Applied Clay Science* **2014**, 215-221.
21. Wang; Shaobin; and Yuelian Peng., Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 11-24.
22. A. Hedstrom; Ion exchange of ammonium in zeolites, *Journal of Environmental Engineering*, **2001**, ASCE 127, 673–681.
23. S. Kesraouiouki; C.R. Cheeseman; R. Perry; Natural zeolite utilization in pollution-control—a review of applications to metals effluents; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **1994**, 59, 121–126.
24. D. Caputo; F. Pepe; Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2007**, 105, 222–231.

25. Li; Yi; and Jihong Yu. New stories of zeolite structures: their descriptions; determinations; predictions; and evaluations. *Chemical reviews*, **2014**, 114.14, 7268-7316.
26. Baerlocher; Ch; Lynne B. McCusker; and David H. Olson. *Atlas of zeolite framework types* **2007**, Elsevier.
27. Shih; W.H.; and Chang; H.L. (1996). Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications. *Materials Letters*, **1996**, 28(4-6), 263-268.
28. Al-Anber; M.; and Al-Anber; Z.A., Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron, *Desalination*, **2008**, 225(1); 70-81.
29. Visa; M.; Isac; L.; and Duta; A., Fly ash adsorbents for multi-cation wastewater treatment. *Applied Surface Science* **2012**, 258.17, 6345-6352.
30. Ali; A.A.H.; and El-Bishtawi; R., Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1997**, 69.1, 27-34.
31. Ríos; C.A.; Williams; C.D.; and Roberts; C.L., Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of hazardous materials* **2008**, 156(1), 23-35.
32. Prasad; B.; and Mortimer; R.J., Treatment of acid mine drainage using fly ash zeolite. *Water Air Soil Pollution* **2008**, 218(1-4), 667-679.
33. Arora; M.; Kiran; B.; Rani; S.; Rani; A.; Kaur; B.; and Mittal; N., Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chemistry* **2008**, 111(4); 811-815.
34. Wang; C.; Li; J.; Sun; X.; Wang; L.; and Sun; X., Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *Journal of Environmental* **2009**, 21(1); 127-136.
35. Wu D.; Sui Y.; He S.; Wang X.; Li C.; and Kong; H., Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 155(3), 415-423.
36. Rebelo; Fernanda Maciel; and Eloisa Dutra Caldas, Arsenic; lead; mercury and cadmium: Toxicity; levels in breast milk and the risks for breastfed infants. *Environmental research* **2016**, 671-688.
37. Polak-Juszczak; L.; Bioaccumulation of Mercury in the trophic chain of flatfish from the Baltic Sea. *Chemosphere* **2012**. 89 (5), 585–591.

38. Pouilly; M.; Rejas; D.; Pérez; T.; Duprey; J.L.; Molina; C.I.; Hubas; C.; Guimarães; J.R.; Trophic structure and mercury biomagnification in tropical fish assemblages, *PLoS One* **2013**, (5), e65054.
39. CDC, Fourth Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. Centers for Disease Control and Prevention. US Department of Health and Human Services;; Atlanta; GA.
40. Gundacker; C.; Fröhlich; S.; Graf-Rohrmeister; K.; Eibenberger; B.; Jessening; V.; Gicic; D.; Prinz; S.; Wittmann; J.; Zeisler; H.; Vallant; B.; Pollak; A.; Husslein; P., Perinatal lead and mercury exposure in Austria. *Science of the total environment* **2010**, 408(23), 5744-5749.
41. Castano; A.; Cutanda; F.; Esteban; M.; Part; P.; Navarro; C.; Gomez; S.; Rosado; M.; Lopez; A.; Lopez; E.; Exley; K.; Schindler; B.K.; Govarts; E.; Ludwine; C., Fish consumption patterns and hair mercury levels in children and their mothers in 17 EU countries. *Environmental research* **2015**, 141, 58-68.
42. Dórea; J.G.; Farina; M.; Rocha; J.B., Toxicology of ethylmercury (and Thimerosal): a comparison with methylmercury. *Journal of Applied toxicology* **2013**, 33(8), 700-711.
43. Clarkson; T.W.; Mago; L.; Myers; G.J.; 2003. The toxicology of mercury – current; (exposures and clinical manifestations). *The New England Journal of Medicine* **2013**, 1731–1737.
44. Pichichero; M.E.; Gentile; A.; Giglio; N.; Umido; V.; Clarkson; T.; Cernichiari; E.; Zareba; G.; Gotelli; C.; Gotelli; M.; Yan; L.; Treanor; J.; 2008. Mercury levels in newborns and infants after receipt of thimerosal-containing vaccines. *Pediatrics*, **2008**, 121 (2); 208–214.
45. De Oliveira; Andréia Ávila Soares; et al. Genetic polymorphisms in glutathione (GSH-) related genes affect the plasmatic Hg/whole blood Hg partitioning and the distribution between inorganic and methylmercury levels in plasma collected from a fish-eating population. *BioMed research international*, **2014**
46. Farina; M.; Aschner; M.; Rocha; J.B.T.; 2011. Special issue: environmental chemicals and neurotoxicity oxidative stress in MeHg induced toxicology. *Toxicology and applied pharmacology*, **2011**, 256(3), 405-417.
47. Dos Santos; A. A.; Hort; M. A.; Culbreth; M.; López-Granero; C.; Farina; M.; Rocha; J. B.; & Aschner; M., Methylmercury and brain development: A review

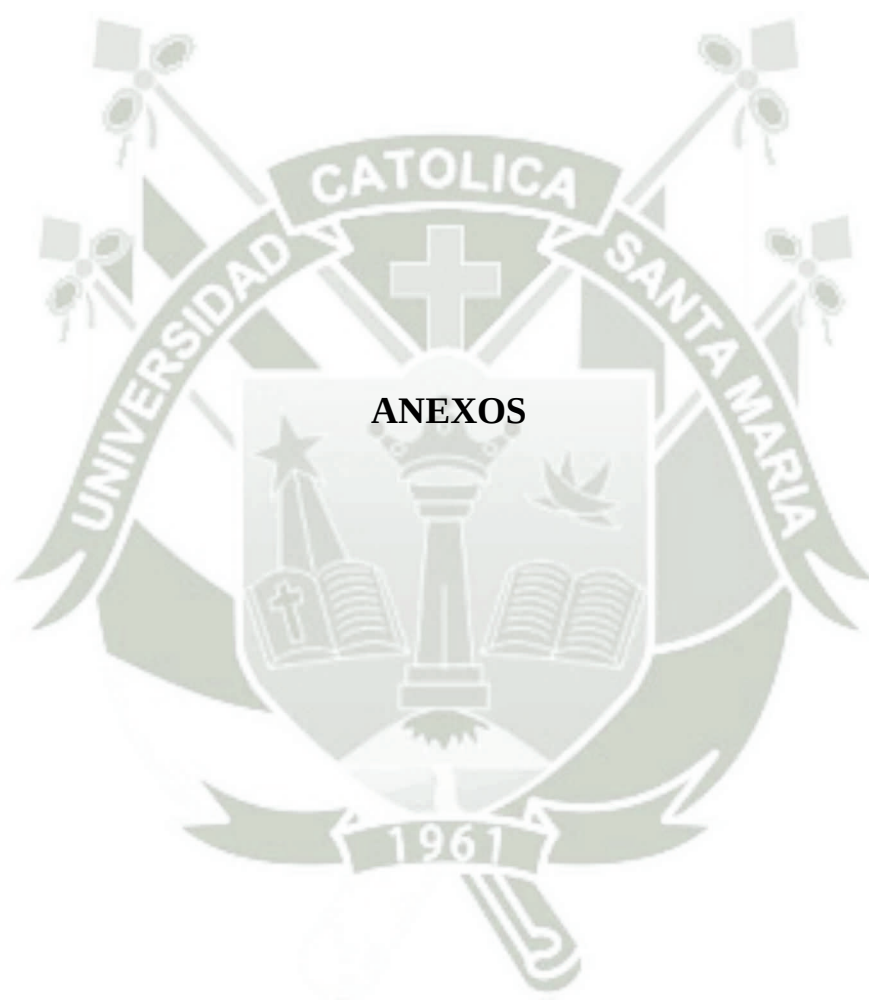
- of recent literature. *Journal of trace elements in medicine and biology* **2016**, 38; 99-107.
48. Cardenas; A.; Koestler; D.C.; Houseman; E.A.; Jackson; B.P.; Kile; M.L.; Karagas; M.R.; Marsit; C.J., Differential DNA methylation in umbilical cord blood of infants exposed to mercury and arsenic in utero. *Epigenetics* **2015**, 10 (6); 508–515.
 49. Wahby; A.; Abdelouahab-Reddam; Z.; El Mail; R.; Stitou; M.; Silvestre-Albero; J.; Sepúlveda-Escribano; A.; & Rodríguez-Reinoso; F., Mercury removal from aqueous solution by adsorption on activated carbons prepared from olive stones. *Adsorption* **2011**, 17(3); 603-609.
 50. Stern; A.H.; Smith; A.E., An assessment of the cord blood: maternal blood methyl mercury ratio: implications for risk assessment. *Environmental health perspectives* **2003**, 111(12), 1465.
 51. Oskarsson; A.; Hallén; I.P.; Sundberg; J.; Grawé; K.P., Risk assessment in relation to neonatal metal exposure. *Analyst* **1998**, 123 (1); 19–23.
 52. Poulin; J.; Gibb; H.; 2008. Mercury – assessing the environmental burden of disease at national and local levels. Environmental Burden of Disease Series, *Public Health and the Environment Geneva* **2008**, 123(1), 19-23.
 53. ATSDR; C. CERCLA priority list of hazardous substances. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* **2007**.
 54. Boening; D. W., Ecological effects; transport; and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* **2000**, 40(12); 1335-1351.
 55. Schweiger; L.; Stadler; F.; & Bowes; C., Poisoning Wildlife: The Reality of Mercury Pollution **2006**.
 56. Canil; D.; Crockford; P.W.; Rossin; R.; Telmer; K., Mercury in some arc crustal rocks and mantle peridotites and relevance to the moderately volatile element budget of the earth. *Chemical Geology*, **2015**, 396, 134–142.
 57. Krabbenhoft; D.P.; Sunderland; E.M., Global change and mercury. *Science* **2013**, 341; 1457–1458.
 58. Randall; P.; Hedrick; E.; Grimmet; P.; Engle; M.; Ilyushchenko; M., Observations and analysis of mercury in the topsoil within a 100-m radius of a chlor-alkali plant in northern Kazakhstan using EPA method 7473. *Material Geoenvironmental* **2004**, 51; 207–211.

59. Pirrone; N.; et al., Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, 10; 5951–5964.
60. Pacyna; E.; et al.; 2010. Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020. *Atmospheric Environment* **2010**, 44(20), 2487-2499.
61. Aula; I.; Braunschweiler; H.; Malin; I., The watershed flux of mercury examined with indicators in the Tucurui reservoir in Para; Brazil. *Science of the total environment* **1995**, 175(2), 97-107.
62. Hongtao; W.; Changle Qing; R.A.; Xin; J.; Jiaoyan Zhang; R.A.; Guifen Yu; R.A.; 2004. Bioavailability of humic substance-bound mercury to lettuce and its relationship with soil properties communications in soil. *Communications in soil science and plant analysis* **2004**, 35(7-8), 1123-1139.
63. Meng; B.; Feng; X.; Qiu; G.; Wang; D.; Liang; P.; Li; P.; Shang; L.; 2012. Inorganic mercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental toxicology and chemistry* **2012**, 31(9), 2093-2098.
64. Nagajyoti; P.; Lee; K.; Sreekanth; T., Heavy metals; occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2010**, 8(3), 199-216.
65. Sharma; P.; Jha; A.B.; Dubey; R.S.; Pessarakli; M.; 2012. Reactive oxygen species; oxidative damage; and antioxidative defense mechanism in plants under stressful conditions. *Journal f botany*, **2012**, 2012.
66. Santorufo; L.; Van Gestel; C.A.; Rocco; A.; Maisto; G., Soil invertebrates as bioindicators of urban soil quality. *Environmental pollution* **2012**, 161, 57–63.
67. Belfroid; A.; Sijm; D.; Gestel; C.V., Bioavailability and toxicokinetics of hydrophobic aromatic compounds in benthic and terrestrial invertebrates. *Environmental Reviews* **1996**, 4(4), 276-299.
68. Lanno; R.; Wells; J.; Conder; J.; Bradham; K.; Basta; N., The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. *Ecotoxicology and environmental safety* **2004**, 57(1), 39-47.
69. Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria. Validación de Métodos Analíticos. Barcelona – España: **2001**.
70. Canahua loza; Hugo. Estadística Medioambiental. Ed. Universitaria. Arequipa– Perú; **2007**.

71. Rizk; M.; Sultan; M. A.; Taha; E. A.; Attia; A. K.; & Abdallah; Y. M., Sensitive validated voltammetric determination of apixaban using a multi-walled carbon nanotube-modified carbon paste electrode: application to a drug product and biological sample. *Analytical Methods* **2017**, 9(17); 2523-2534.
72. Miller James; miller Jane. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. Sixth Edition. Ed. Pearson Education. England: **2010**.
73. Canahua Loza; Hugo. Estadística Medioambiental. Ed. Universitaria. Arequipa– Perú; **2007**.
74. Ramis ramos g; García álvarez – coque M. Quimiometría. Ed. Síntesis. España; **2001**
75. Largo Castro; D. P.; & Villamarín Coral; K. M. Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales, *Bachelor's thesis; Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira*, **2013**.
76. Ogunmodede; O. T.; et al., Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by mixture of Kaolin and Bentonite clay: Characteristics; isotherm; kinetic and thermodynamic studies. *Iranica Journal of Energy & Environment* **2015**, 6.2, 147-153.
77. Bish, David L., and Douglas W. Ming, eds., Natural zeolites: occurrence, properties, applications. *Mineralogical Society of America*, **2001**.
78. Granda Valdés, M., Pérez-Cordoves, A.I. and Díaz-García, M.E.: Zeolites and zeolite – based materials in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry* **2006**, 25, 24 – 30.
79. Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard R.A., Tillmanns, E., Vezzalini, G.: Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of The Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *The Canadian Mineralogist* **1997**, 35, 1571 – 1606.
80. Hashimoto, S.: Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2003**, 19 – 49.

81. Valdés, M. G., Perez-Cordoves, A. I., & Diaz-Garcia, M. E., Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2006**, 25(1), 24-30.
82. Farkaš, A., Rožić, M., & Barbarić-Mikočević, Ž., Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, 117(1), 25-33.
83. Widiastuti, N., Wu, H., Ang, H. M., & Zhang, D., Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination* **2011**, 277(1), 15-23.
84. Dixon, J. B., & Schulze, D. G., *Soil mineralogy with environmental applications*. Soil Science Society of America Inc **2002**.
85. Ribeiro, L. E. B., de Alcântara, G. P., Andrade, C. M. G., & Fruett, F., Analysis of the Planar Electrode Morphology Applied to Zeolite Based Chemical Sensors. *Sensors & Transducers* **2015**, 193(10), 80.
86. Ackley, M.W., Rege, S.U. and Saxena, H.: Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 61(1), 25 – 42.
87. Kalló, D.: Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2001**, 45(1), 519 – 550.
88. Smical, I., Properties of natural zeolites in benefit of nutrition and health. *HVM Bioflux* **2011**, 3(2), 51-57.
89. Çulfaz, M., & Yağız, M., Ion exchange properties of natural clinoptilolite: lead–sodium and cadmium–sodium equilibria. *Separation and Purification Technology* **2004** 37(2), 93-105.
90. Perego, C., Bagatin, R., Tagliabue, M., & Vignola, R. Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. *Microporous and mesoporous materials* **2013**, 166, 37-49.
91. Shindo, D., & Oikawa, T., Analytical electron microscopy for materials science. *Springer Science & Business Media* **2013**.
92. AlOthman, Z. A., A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials* **2012**, 5(12), 2874-2902.
93. Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science* **2004**, 280(2), 309-314.
94. Faghihian, H., & Godazandeha, N., Synthesis of nano crystalline zeolite Y from bentonite. *Journal of Porous Materials* **2009**, 16(3), 331-335.

95. Qian, H., Hongjuan, S., Tongjiang, P., & Tao, L., Synthesis of Zeolite A from Natural Ca-Bentonite Using a Direct Alkali Hydrothermal Approach. *Integrated Ferroelectrics* **2014**, 151(1), 148-156.
96. Ma, H., Yao, Q., Fu, Y., Ma, C., & Dong, X., Synthesis of zeolite of type A from bentonite by alkali fusion activation using Na_2CO_3 . *Industrial & engineering chemistry research* **2009**, 49(2), 454-458.
97. Zanin, E., Scapinello, J., de Oliveira, M., Rambo, C. L., Franscescon, F., Freitas, L., ... & Dal Magro, J., Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection* **2017**,, 105, 194-200.
98. Wang, J., Feng, X., Anderson, C. W., Xing, Y., & Shang, L., Remediation of mercury contaminated sites – A review. *Journal of hazardous materials* **2012**, 221, 1-18.
99. Ho, Y. S., & McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry* **1999**, 34(5), 451-465.
100. Cruz, C. C., da Costa, A. C. A., Henriques, C. A., & Luna, A. S., Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. *Bioresource Technology* **2004**, 91(3), 249-257.



ANEXO N° 1

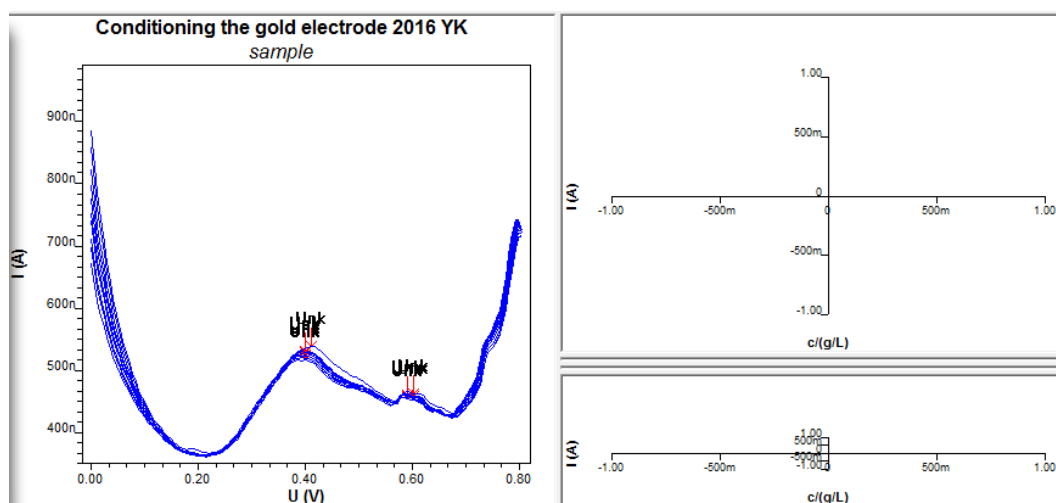


Fig. 1. Voltamperograma del acondicionamiento del electrodo de disco rotatorio de oro.

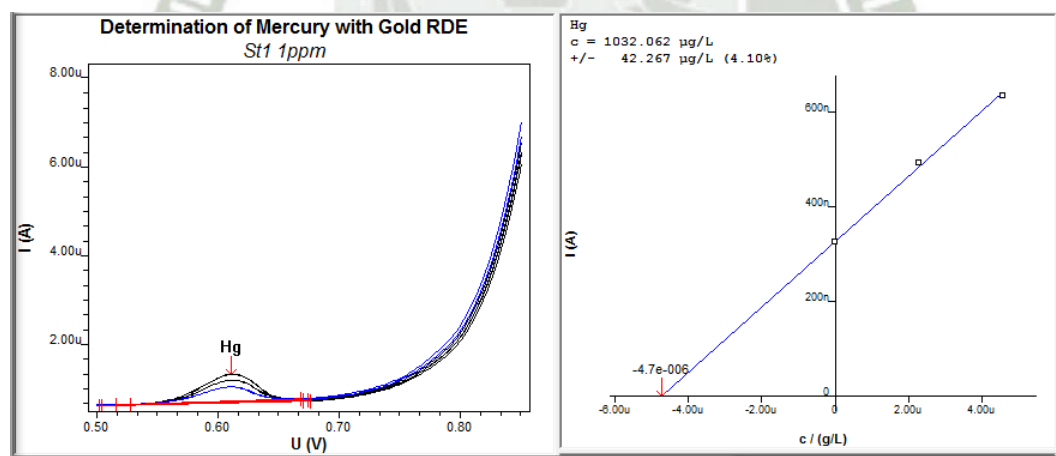


Fig. 2. Voltamperograma típico para la determinación de estándar de mercurio (II).

ANEXO N° 2

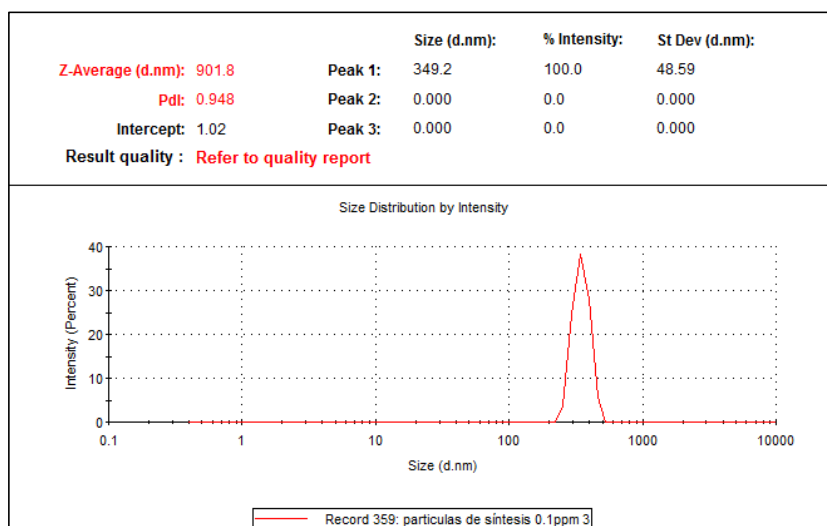


Fig.1. Grafica de tamaño de partícula de la síntesis **M2b** a una dilución de 0.1 mg.L⁻¹ .

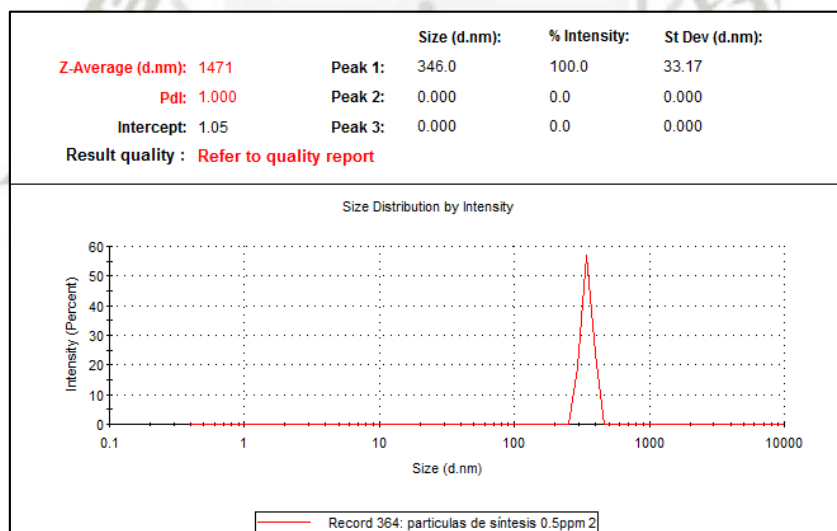


Fig.2. Tamaño de partícula de la síntesis **M2b** a una dilución 0.5 mg.L⁻¹.

ANEXO N° 3

Tabla 1. Datos experimentales de la isoterma de fisisorción de nitrógeno
(Adsorción-Desorción)

Adsorción		Desorción	
P/P ₀	Q	P/P ₀	Q
0.0101	44.4267	0.9856	273.5605
0.0308	50.8999	0.9237	217.7694
0.0515	54.3499	0.8614	182.0615
0.0723	57.3265	0.7989	159.2397
0.0929	59.1920	0.7369	142.9482
0.1137	61.1957	0.6745	129.2426
0.1344	63.0464	0.6125	116.1399
0.1552	64.6770	0.5506	105.7315
0.1758	66.9391	0.4883	92.4421
0.1967	69.1800	0.4258	84.9164
0.2172	70.6991	0.3635	78.1934
0.2381	72.2948	0.3011	72.1611
0.2589	73.8429	0.2391	33.0869
0.2795	75.5555	0.1769	16.9668
0.3004	76.8722		
0.3764	83.8905		
0.4527	91.9200		
0.5291	100.6860		
0.6050	110.3319		
0.6810	122.4543		
0.7571	137.4832		
0.8334	159.1824		
0.9096	193.6952		
0.9856	273.5605		