



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

**Desarrollo de membranas porosas a partir de zeolita natural para
la disminución de cadmio contenido en agua**

TESIS

Presenta:

I. A. Alejandra Contreras Gutiérrez

Dirigida por:

Dr. Víctor Pérez Moreno

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Diciembre 2017



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

Desarrollo de membranas porosas a partir de zeolita natural para la disminución de cadmio contenido en agua

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Maestra en Ciencia y Tecnología Ambiental


Presenta:

I. A. Alejandra Contreras Gutiérrez

Dirigida por:

Dr. Víctor Pérez Moreno

Dr. Víctor Pérez Moreno
Director


Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Asesor


Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Asesor


Firma


Dr. Miguel Angel Ramos López
Asesor


Firma

Dra. María de la Luz Pérez Rea
Asesor


Firma


M.S.P. Sergio Pacheco Hernández
Director de la Facultad


Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

RESUMEN

La remoción de contaminantes del agua se ha vuelto una prioridad, en los últimos años, con la finalidad de garantizar agua potable a la población. La eliminación de metales pesados, como el cadmio, ha adquirido mayor importancia por los riesgos a la salud asociados a su exposición, a través de diferentes matrices ambientales, debido a que este metal es neurotóxico, nefrotóxico y carcinógeno. Existen numerosas técnicas disponibles para cumplir con este objetivo, entre las que se encuentra el intercambio iónico con ventajas como un alto rendimiento. Las zeolitas naturales representan una buena opción para llevar a cabo este proceso, siendo un material con gran disponibilidad y bajo costo. Asimismo, en las últimas décadas se ha incrementado el uso de membranas porosas para el tratamiento del agua debido a su estabilidad química, térmica y mecánica. Por lo tanto, la presente investigación consistió en el desarrollo de membranas porosas, constituidas de zeolita natural, para la disminución de la concentración de cadmio contenido en agua. En primer lugar, se determinaron las características y especie de la materia prima, posteriormente se diseñaron y desarrollaron las membranas porosas constituidas de zeolita natural y se analizaron sus propiedades estructurales. Se seleccionó un tipo de membrana, de acuerdo con los resultados de caracterización, para evaluar la capacidad de disminución de cadmio en soluciones acuosas utilizando un diseño factorial completo 2^3 considerando la concentración inicial de cadmio, pH de la solución y flujo suministrado a través de la membrana. Los resultados obtenidos permitieron determinar las condiciones óptimas de operación, obteniendo un porcentaje máximo de remoción de 25.109% con una concentración inicial de 80 mg/l de cadmio, y su funcionamiento con un tiempo prolongado.

(Palabras clave: Membrana, Zeolita Natural, Cadmio, Agua)

ABSTRACT

The removal of contaminants from water has become a priority, in recent years, in order to ensure drinking water for the population. The elimination of heavy metals, such as cadmium, has become a matter of concern due to the health risks associated with its exposure, through different environmental matrices, since this metal is neurotoxic, nephrotoxic and carcinogenic. There are numerous techniques available to meet this goal, among which is ion exchange with advantages such as a high performance. Natural zeolites represent a good option to carry out this process, being a material with high availability and low cost. Furthermore, in recent decades the use of porous membranes for water treatment has increased due to its chemical, thermal and mechanical stability. Therefore, the present research consisted of the development of porous membranes, constituted of natural zeolite, for decreasing the concentration of cadmium contained in water. First, the characteristics and species of the raw material were determined, then the porous membranes constituted of natural zeolite were designed and developed and their structural properties were analyzed. A type of membrane was selected, according to the characterization results, to evaluate the removal capacity of cadmium in aqueous solutions by using a complete factorial design 2^3 considering the initial concentration of cadmium, pH of the solution and flow supplied through the membrane. The obtained results allowed to determine the optimal operating conditions, obtaining a maximum removal percentage of 25.109% with an initial concentration of 80 mg/l of cadmium, and its operation with a prolonged time.

(Key words: Membrane, Natural Zeolite, Cadmium, Water)

**Dedico este trabajo a Julio César Contreras Córdoba, Alejandra
Gutiérrez Virués, Julio César Contreras Gutiérrez, Alberto Gutiérrez
Martínez, Mercedes Virués Mendoza, María Teresa Córdoba Mendoza y
José Isaac Aguilar Clemente**

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para llevar a cabo el posgrado.

A la Universidad Autónoma de Querétaro, a través del Fondo para el Fortalecimiento de la Investigación (FOFI-UAQ), por los recursos otorgados para el presente proyecto.

Al Dr. Víctor Pérez Moreno, por su apoyo a lo largo de la maestría y para la elaboración y culminación de este trabajo.

A la Mina San Francisco por proporcionar las muestras de zeolita natural.

A la Dra. Janet Ledesma García por los análisis de Fluorescencia de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

Al Dr. Rodrigo Velázquez Castillo, Dr. Rufino Nava Mendoza, Dr. Miguel Angel Ramos López y la Dra. María de la Luz Pérez Rea por sus contribuciones a lo largo de la presente investigación.

A mis padres y hermano, por su cariño y apoyo incondicional, al haberme brindado el ejemplo y fuerza necesarios para concluir una etapa más en mi carrera profesional.

A Isaac, por tu apoyo, paciencia y cariño, y por haber tenido la oportunidad de compartir y concluir juntos esta meta.

A mis compañeros, por todas las experiencias compartidas a través de estos años y por haberme brindado su amistad.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MOTIVACIÓN DE LA PROPUESTA	3
3. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	5
3.1 Generalidades del agua	5
3.2 Metales pesados	6
3.2.1 Cadmio	7
3.3 Procesos para la remoción de metales pesados.....	7
3.3.1 Intercambio iónico.....	9
3.3.2 Membranas	10
3.4 Zeolitas	12
4. HIPÓTESIS	14
5. OBJETIVOS	14
5.1 Objetivo general.....	14
5.2 Objetivos específicos	14
5.2.1 Analizar las propiedades fisicoquímicas, estructurales y de especie de la materia prima (zeolita natural).	14
5.2.2 Diseñar y desarrollar membranas porosas constituidas de zeolita natural.	14
5.2.3 Analizar las propiedades fisicoquímicas y estructurales de la membrana porosa constituida por zeolita natural.	14
5.2.4 Determinar la capacidad de disminución de cadmio, mediante el uso de membranas porosas de zeolita natural, en soluciones acuosas.....	14
6. METODOLOGÍA	15
6.1 Análisis de las propiedades fisicoquímicas, estructurales y de especie de la materia prima (zeolita natural)	15
6.1.1 Difracción de Rayos X	15
6.1.2 Fluorescencia de Rayos X	15
6.1.3 Microscopía electrónica de barrido	15
6.1.4 Fisisorción de nitrógeno.....	16
6.2 Diseño y desarrollo de membranas porosas constituidas de zeolita natural	16

6.2.1 Tamizado de la zeolita natural	17
6.2.2 Selección del lubricante	17
6.2.3 Selección del aglutinante	17
6.2.4 Prensado	18
6.2.5 Tratamiento térmico	18
6.2.6 Obtención de la membrana final	18
6.3 Análisis de las propiedades fisicoquímicas y estructurales de la membrana porosa constituida por zeolita natural.....	19
6.3.1 Difracción de Rayos X	19
6.3.2 Microscopía electrónica de barrido	19
6.3.3 Fisorción de nitrógeno.....	19
6.3.4 Fluorescencia de Rayos X	19
6.4 Determinación de la capacidad de disminución de cadmio, mediante el uso de membranas porosas de zeolita natural, en soluciones acuosas	19
6.4.1 Colocación del dispositivo para la evaluación de la membrana	19
6.4.2 Diseño experimental	20
6.4.3 Evaluación de la disminución de cadmio	21
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
7.1 Análisis de las propiedades fisicoquímicas, estructurales y de especie de la materia prima (zeolita natural)	22
7.1.1 Difracción de Rayos X	22
7.1.2 Fluorescencia de Rayos X	23
7.1.3 Microscopía electrónica de barrido	24
7.1.4 Fisorción de nitrógeno.....	26
7.2 Diseño y desarrollo de membranas porosas constituidas de zeolita natural	28
7.3 Análisis de las propiedades fisicoquímicas y estructurales de la membrana porosa constituida por zeolita natural.....	30
7.3.1 Difracción de Rayos X	30
7.3.2 Microscopía electrónica de barrido	33
7.3.3 Fisorción de nitrógeno.....	34
7.3.4 Fluorescencia de Rayos X	36

7.4 Determinación de la capacidad de disminución de cadmio mediante el uso de membranas porosas de zeolita natural en soluciones sintéticas	37
8. CONCLUSIONES	44
9. BIBLIOGRAFÍA	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Metodología para la elaboración de membranas a partir de zeolitas naturales .	17
Figura 2. Componentes del portamembrana	20
Figura 3. Difractograma de la zeolita natural.....	22
Figura 4. Micrografía de la zeolita natural. 300x.....	24
Figura 5. Micrografía de una partícula de la zeolita natural. 850x	25
Figura 6. Isotherma de adsorción-desorción de la zeolita natural	26
Figura 7. Distribución de poro de la zeolita natural	28
Figura 8. Membrana tipo disco plano de zeolita natural	29
Figura 9. Difractogramas de las membranas de zeolita natural.....	31
Figura 10. Micrografías de las membranas. 2000x	33
Figura 11. Isotherma de adsorción-desorción de la Membrana B	34
Figura 12. Distribución de poro de la Membrana B	35
Figura 13. Gráfica normal de efectos estandarizados	39
Figura 14. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.....	40
Figura 15. Gráfica de efectos principales	41
Figura 16. Gráfica de interacción de los efectos	42
Figura 17. Evaluación de la membrana con un tiempo prolongado.....	43

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Ventajas y desventajas de los métodos para la remoción de metales pesados .	8
Cuadro 2. Clasificación de los procesos de membranas para el tratamiento del agua	11
Cuadro 3. Relaciones de masa para las membranas elaboradas en el desarrollo de la investigación	18
Cuadro 4. Condiciones del diseño experimental	21
Cuadro 5. Composición química de la zeolita natural.....	23
Cuadro 6. Peso obtenido de los diferentes tamaños de partículas	29
Cuadro 7. Membranas seleccionadas para caracterización	30
Cuadro 8. Composición química de la membrana utilizada en la disminución de cadmio	36
Cuadro 9. Remoción promedio de los tratamientos del diseño experimental	37
Cuadro 10. Análisis de varianza del diseño experimental	38

1. INTRODUCCIÓN

La escasez del agua se reconoce como una amenaza presente y futura para el desarrollo de las actividades humanas. En consecuencia, la eliminación de contaminantes que puedan limitar su uso se ha convertido en una tarea de gran importancia (Basumatary et al., 2017; Mohmood et al., 2013). En particular, la contaminación del agua causada por metales pesados ha sido motivo de preocupación durante las últimas décadas debido a su alta toxicidad y persistencia en la naturaleza, lo que ha provocado diversas enfermedades y trastornos (Nguyen et al., 2015).

Actualmente, existen numerosas técnicas disponibles para la remoción de metales presentes en soluciones acuosas como filtración, precipitación química, adsorción, coagulación/floculación, electrodiálisis, intercambio iónico u ósmosis inversa, por mencionar algunos (Bahabadi et al., 2016). Entre los diversos métodos propuestos, el intercambio iónico es uno de los más importantes ya que posee ventajas como un alto rendimiento y, en ocasiones, la posibilidad de recuperar los metales (Pepe et al., 2013).

Al respecto, las zeolitas han demostrado ser una buena opción para llevar a cabo procesos de intercambio iónico debido a su alta porosidad, estructuras bien definidas, estabilidad térmica, química, mecánica y capacidad de intercambio (Kosinov et al., 2016). Éstas pueden ser obtenidas sintéticamente con propiedades específicas para diversas aplicaciones, sin embargo, el uso de zeolitas de origen natural posee ventajas adicionales como su gran disponibilidad y bajo costo (Carreño-Sayago, 2015).

Asimismo, los procesos de membranas se han convertido en un componente clave para el tratamiento del agua. Dentro de esta tecnología se encuentran las membranas cerámicas que, gracias a la extensa variedad de materiales disponibles para su preparación, presentan una alta estabilidad química y térmica (Kumar & Pugazhenthí, 2017). De modo que, el uso de zeolitas para la preparación y aplicación de membranas cerámicas porosas ha resultado de gran

interés siendo evaluadas para la separación en líquidos y gases (Zhu et al., 2015). Por lo anterior, el presente trabajo de investigación tuvo como objetivo desarrollar membranas porosas constituidas de zeolita natural, con capacidad de intercambio iónico, para la disminución de la concentración de cadmio contenido en agua.

2. MOTIVACIÓN DE LA PROPUESTA

La presencia de metales pesados en el agua para uso o consumo humano, asociados a actividades naturales o antropogénicas, representa un riesgo para la salud humana debido a que estas especies químicas no son biodegradables. En consecuencia, tienden a acumularse en el ambiente dando lugar a enfermedades y trastornos (Jiménez-Castañeda & Medina, 2017; Xu & McKay, 2017). Algunos metales son altamente tóxicos, incluso a bajas concentraciones, y no cumplen con funciones biológicas esenciales, entre los que destaca el cadmio (Kong et al., 2017).

La contaminación del agua con cadmio se debe, principalmente, a una gran variedad de descargas industriales. La exposición crónica a este metal afecta el sistema nervioso central en niños, produce cambios neuropatológicos, causa un efecto nefrotóxico y se encuentra relacionado con un mayor riesgo de desarrollar diabetes, cáncer y enfermedades cardiovasculares. Por lo tanto, se ha convertido en un elemento de considerable preocupación ambiental y ocupacional (Sabath & Robles-Osorio, 2012; Tchounwou et al., 2012).

En las últimas décadas se han propuesto numerosas alternativas para el tratamiento eficiente del agua. Recientemente, se ha enfatizado el uso de tecnologías rentables y materiales de bajo costo, siendo uno de ellos las zeolitas naturales (Perego et al., 2013; Shasheen et al., 2012). Asimismo, estas necesidades han llevado al desarrollo del proceso de separación con membranas. Este procedimiento puede ser económico, llevarse a cabo a temperatura ambiente o mantener una buena estabilidad en diferentes condiciones de temperatura y pH (Owoeye et al., 2014).

De esta forma, las membranas elaboradas a partir de zeolitas constituyen una tecnología viable, donde la integración de la separación con las propiedades de dicho material permite obtener una mejor selectividad (Araújo & Rodrigues, 2012). Adicionalmente, el hecho de que los iones intercambiables de las zeolitas sean relativamente inocuos (sodio, calcio y potasio) los convierten en un material adecuado para la remoción de metales pesados del agua, tal como lo han reportado

diversos estudios (Barragán et al., 2017; Merrikhpour & Jalali, 2013; Nguyen et al., 2015; Remenárová et al., 2014; Vaca-Mier et al., 2001). Por lo tanto, se evaluó el potencial de esta materia prima como intercambiador iónico y el mejoramiento de la calidad del agua a través de la disminución de cadmio.

3. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

3.1 Generalidades del agua

El agua es esencial para el desarrollo de la vida y los seres humanos. Su disponibilidad se relaciona con la salud, la producción de alimentos, de energía y el desarrollo económico. El 3% del volumen total de agua en el mundo es dulce y solo el 0.1% es accesible. Sin embargo, las estadísticas más útiles son los flujos de agua. Cada año, en promedio, caen 110,000 km³ de lluvia sobre la superficie terrestre, de los cuales 67,000 km³ vuelven a la atmósfera dejando el resto en los ríos, lagos y océanos. No obstante, una gran porción de este flujo se encuentra en lugares inaccesibles por lo que se calcula que únicamente 12,000 km³ son aprovechables (Norton, 2014; Qu et al., 2013).

En la actualidad, el mundo se enfrenta a diversos problemas relacionados con la escasez del agua. Debido al rápido crecimiento de la población mundial, el abuso de los sistemas hídricos y la descarga de una gran variedad de contaminantes, el acceso a este recurso es cada vez más limitado. Asimismo, el cambio climático ha contribuido a modificar la demanda de agua en diversas regiones. Por lo tanto, se estima que alrededor de 780 millones de personas en el mundo carecen de un suministro adecuado y millones de niños mueren cada año de enfermedades provocadas por la contaminación de este líquido (Haddeland et al., 2014; Yin & Deng, 2015).

En México los recursos hídricos poseen una distribución natural desigual a lo largo del territorio, concentrándose al sur y sureste del país. Los retos asociados a la escasez, como resultado de las variaciones en la cantidad y calidad del agua, están relacionados con el crecimiento poblacional, la contaminación y deterioro de las fuentes de abastecimiento y la diversidad de regiones y climas, siendo en su mayoría áridas o semiáridas (Sosa-Rodríguez, 2012). El estado de Querétaro posee un clima predominantemente seco, ocupando el lugar número 22 de 32 con una precipitación normal anual de 609 mm, por debajo del valor nacional de 740 mm. El agua disponible se destina, principalmente, al uso agrícola y abastecimiento público

(Comisión Nacional del Agua, 2016). Sin embargo, algunas fuentes de abastecimiento presentan un deterioro debido a la presencia de metales derivados de actividades como la minería (Pérez-Campos & Herrera-Muñoz, 2013).

3.2 Metales pesados

Un término empleado en la clasificación de metales es el de metales pesados. Estos elementos se caracterizan por tener un peso atómico entre 63.5 y 200.6 y una densidad mayor a 5 g/cm³ (Zaib et al., 2015). Éstos se pueden introducir al medio ambiente a través de fuentes naturales o antropogénicas. Las fuentes naturales pueden incluir meteorización, erosión de rocas o suelo y emisiones volcánicas (Ray & Shipley, 2015). Por otra parte, las principales fuentes antropogénicas son las aguas residuales de industrias como la fabricación de baterías, plásticos, fertilizantes, papel, minería, combustibles y curtiduría (Ihsanullah et al., 2016).

En particular, los metales presentes en sistemas acuáticos experimentan numerosos cambios en su especiación debido a fenómenos de disolución, precipitación, sorción y complejación, que afectan su comportamiento y biodisponibilidad (Islam et al., 2015). Aunque los metales pesados son recalcitrantes a través de procesos naturales, éstos pueden ser alterados químicamente por diversos organismos y convertirlos en complejos orgánicos, algunos de los cuales pueden tener efectos tóxicos para la biodiversidad y los seres humanos (Tao et al., 2012).

Actualmente, se han identificado 35 metales que representan una amenaza para la salud humana, 23 de los cuales son metales pesados. Aquellos de particular interés son cadmio, plomo, arsénico, cromo, cobre, mercurio y níquel (Chowdhury et al., 2016). La toxicidad de los metales sobre los seres vivos ocurre a través del bloqueo de las actividades biológicas, causando daños irreversibles en los organismos, desplazando otros iones metálicos o modificando la composición de las moléculas. Dada su afinidad química a las proteínas, los metales son absorbidos

fácilmente aumentando su bioacumulación y dificultando la degradación y eliminación de éstos (Beltrán-Pineda & Gómez-Rodríguez, 2016).

3.2.1 Cadmio

El cadmio es un metal pesado que forma parte del grupo 12 de la tabla periódica con un peso atómico de 112.41; su forma iónica (Cd^{2+}) usualmente está combinada con oxígeno, cloruro o sulfuros (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011). Sus compuestos son altamente solubles en agua, en comparación con otros metales, y la contaminación de este medio puede provenir de fuentes naturales o antropogénicas, siendo estas últimas las más abundantes. Dicho elemento es extraído como subproducto durante la obtención de zinc, se emplea en la fabricación de baterías, plásticos, pigmentos y en recubrimientos (Jaishankar et al., 2014).

El cadmio es considerado como un elemento de alta toxicidad y sus compuestos se clasifican como carcinógenos (Mehta et al., 2015). Éste se acumula principalmente en los riñones y posee una vida media mayor a 30 años en seres humanos (Chakraborty et al., 2013). Por lo tanto, con la intención de proteger la salud humana, existen diversas normas sobre calidad del agua que establecen la concentración máxima permisible de este contaminante. De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 el límite máximo permisible es de 0.005 mg/l, mientras que la Organización Mundial de la Salud ha establecido un límite de 0.003 mg/l (Fernández-Luqueño et al., 2013).

3.3 Procesos para la remoción de metales pesados

En las últimas décadas, el tratamiento del agua para la eliminación de metales pesados, a través de métodos eficientes y económicamente factibles, se ha convertido en una prioridad. Algunos ejemplos de los métodos disponibles son: intercambio iónico, adsorción, precipitación química, filtración por membrana, electrodiálisis y fotocatalisis (Abebe et al., 2017). En el Cuadro 1 se muestran las principales ventajas y desventajas de cada uno de ellos.

Cuadro 1. Ventajas y desventajas de los métodos para la remoción de metales pesados

Método	Ventajas	Desventajas
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> i. Alta capacidad o eficiencia de eliminación ii. Cinética rápida 	<ul style="list-style-type: none"> i. Costo elevado de las resinas sintéticas ii. La regeneración de las resinas puede causar una contaminación secundaria
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> i. Fáciles condiciones de operación ii. Alta capacidad de unión con los metales iii. Amplio rango de pH iv. Bajo costo 	<ul style="list-style-type: none"> i. Generación de residuos ii. Baja selectividad
Precipitación química	<ul style="list-style-type: none"> i. Operación simple ii. Bajo costo 	<ul style="list-style-type: none"> i. Generación de lodos ii. Costo operacional adicional para la disposición de los lodos iii. Inefectivo para el tratamiento del agua con una baja concentración de metales pesados
Filtración por membrana	<ul style="list-style-type: none"> i. Alta selectividad de separación ii. Bajo requerimiento de espacio 	<ul style="list-style-type: none"> i. Elevados costos operacionales por la saturación de la membrana ii. Complejidad del proceso iii. Bajo flujo de permeado
Electrodialisis	<ul style="list-style-type: none"> i. Alta selectividad 	<ul style="list-style-type: none"> i. Alto costo operacional debido al consumo de energía y la saturación de las membranas
Fotocatálisis	<ul style="list-style-type: none"> i. Remoción simultánea de contaminantes orgánicos y metales ii. Subproductos generados son menos tóxicos 	<ul style="list-style-type: none"> i. Aplicación limitada ii. Tiempo prolongado de operación

(Ihsanullah et al., 2016)

La selección de un método en particular depende de factores como: su rendimiento comparado con otras tecnologías, el pH del medio, la concentración inicial del contaminante y aspectos económicos como la inversión de capital y el costo operacional (Arbabi et al., 2015). Por ello, diversos trabajos han tenido como objetivo el desarrollo de tecnologías innovadoras utilizando materiales de bajo costo con un impacto ambiental mínimo (Gupta et al., 2015; Renge et al., 2012). A continuación se describen los procesos de interés para la presente investigación: intercambio iónico y el uso de membranas.

3.3.1 Intercambio iónico

Este proceso involucra la transferencia de iones en solución a una matriz sólida que, a su vez, libera iones de un tipo diferente pero con la misma carga. Por lo tanto, es un proceso de separación física en el que los iones no se alteran químicamente (Zewail & Yousef, 2015). Su eficiencia depende de factores como la afinidad de la matriz por un ion en particular, la concentración, el pH y temperatura de la solución así como de la difusión de los iones en el interior de los poros. El intercambio iónico es una reacción reversible que permite la regeneración de los materiales. Esta etapa consiste en devolver el intercambiador saturado a su forma iónica inicial, empleando una solución con el ion originalmente asociado a éste (Hubicki & Kolodyńska, 2012; López-Fernández, 2014).

Los intercambiadores iónicos son materiales, de origen natural o sintético, que poseen sitios activos en su superficie con capacidad de intercambiar aniones o cationes. Los más utilizados son silicatos sódicos, ácido sulfónico de poliestireno, zeolitas y resinas orgánicas o inorgánicas. A su vez, las resinas pueden clasificarse, de acuerdo a los grupos funcionales de intercambio, como resinas catiónicas de ácido débil o fuerte, resinas aniónicas de base débil o fuerte y resinas quelantes. Este método ha sido empleado en diversas industrias como la alimenticia, farmacéutica, química y para el tratamiento del agua (Carolin et al., 2017; Gupta et al., 2012; Zewail & Yousef, 2015).

3.3.2 Membranas

Una membrana puede definirse como una estructura capaz de modificar la composición de un sistema, caracterizado por dos o más componentes con una fase fluida mayoritaria (gas, vapor o líquido), actuando como una barrera selectiva al transporte de materia (Beltsios et al., 2008). Desde finales de la década de 1980, los procesos de membranas han sido considerados como un medio eficaz para la eliminación de turbidez, compuestos orgánicos, metales pesados y microorganismos como resultado de importantes mejoras en el diseño y materiales utilizados en su fabricación (Sillanpää et al., 2015).

Existen diversos factores que determinan el costo de operación de un sistema de membranas tales como los requerimientos de energía, mano de obra, materiales de fabricación, limpieza, tiempo de vida útil y reemplazo de las mismas. El principal reto es la disminución del flujo de permeado como resultado de la obstrucción de la membrana. Las impurezas que causan este efecto se pueden clasificar en cuatro categorías (Guo et al., 2012; Stoller et al., 2013):

- Partículas, que pueden bloquear los poros e impedir el transporte a través de la membrana,
- Compuestos orgánicos, capaces de unirse a la membrana por adsorción,
- Compuestos inorgánicos, que tienden a acumularse sobre la superficie de la membrana y,
- Microorganismos, que pueden adherirse y formar una biopelícula.

Por lo tanto, el desarrollo de esta técnica en los últimos años se evidencia a través de los numerosos trabajos de investigación, abarcando tanto el análisis y mejora de las variables de operación, el desarrollo de nuevos materiales y la modelación de diversos procesos de separación (Solís et al., 2016). Esta tecnología presenta altas eficiencias, puede combinarse con otros métodos para el tratamiento del agua, requiere poco espacio o el uso de químicos y, dependiendo de su configuración, permite un diseño flexible (Qu et al., 2013). Las aplicaciones más comunes son: en la industria alimenticia, de papel, biomedicina, petroquímica,

separación o purificación de gases y en procesos para el tratamiento del agua (Ayala et al., 2006).

Las membranas pueden clasificarse de acuerdo a diferentes características como el tamaño de poro, la carga de su superficie, aplicación prevista, estructura, morfología o material del que están compuestas. En combinación con la fuerza motriz aplicada para el transporte a través de la membrana, se pueden distinguir diferentes tipos de procesos (Caviedes-Rubio et al., 2015; Susanto & Ulbricht, 2009). Los más utilizados en el tratamiento del agua incluyen microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa (Mohmood et al., 2013). En el Cuadro 2 se presenta la clasificación de los procesos mencionados en función del tamaño de poro y material retenido.

Cuadro 2. Clasificación de los procesos de membranas para el tratamiento del agua

Tamaño de poro (nm)	Tipo de proceso (nm)	Material retenido
Macroporos (>50)	Microfiltración (50-1000)	Hongos
		Levaduras
		Bacterias
		Sólidos coloidales
Mesoporos (2-50)	Ultrafiltración (2-50)	Virus
		Proteínas
		Ácidos húmicos
Microporos (0.2-2)	Nanofiltración (≤ 2)	Antibióticos
	Ósmosis inversa (0.3-0.6)	Iones inorgánicos
	Ósmosis (0.3-0.6)	

(Pendergast & Hoek, 2011)

De entre los diferentes procesos de membrana, la ósmosis inversa posee una alta eficiencia en la eliminación de metales pesados. Sin embargo, el elevado

costo operacional ha limitado su uso en este campo (Maher et al., 2014). Por lo tanto, se ha dado prioridad a las membranas de ultra y nanofiltración, en el tratamiento del agua, compuestas en su mayoría por polímeros sintéticos. No obstante, el uso de membranas cerámicas tiene ventajas sobre ellos tales como una alta estabilidad térmica y química, resistencia a la presión, larga vida útil y propiedades catalíticas (Ivanets et al., 2016).

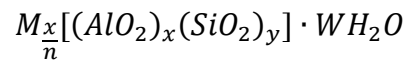
Las membranas cerámicas pueden fabricarse mediante la compactación y sinterización de los materiales. De esta forma, la estructura y tamaño del poro son controlados por el empaquetamiento y tamaño de las partículas. Los soportes más utilizados en la preparación de membranas cerámicas son óxido de aluminio, dióxido de titanio, zirconio o silicio. Éstas se comercializan en diferentes configuraciones siendo, en su mayoría, de forma tubular o disco plano. Para reducir el costo de fabricación, las investigaciones recientes se han centrado en el uso de materias primas de menor costo como minerales de arcilla, dolomita, caolín, cenizas volantes o zeolitas (Almandoz et al., 2015; Benito et al., 2004; Jana et al., 2010).

3.4 Zeolitas

El término zeolita, del griego *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra), fue utilizado por primera vez por Alex Fredrik Cronstedt, en 1756, para describir los cristales de un mineral encontrado en Suecia. Cronstedt decidió utilizar este término luego de observar que, al calentar los minerales, se formaban burbujas a través de los poros debido a la pérdida de humedad en forma de vapor, como ocurre al hervir agua (Marantos et al., 2012). Actualmente, se han identificado más de 30 especies de zeolitas naturales pero solo siete (mordenita, clinoptilolita, chabasita, erionita, ferrierita, philipsita y analcima) se encuentran en suficiente cantidad y pureza para ser consideradas como aprovechables (Rosales-Landeros et al., 2013). En México se descubrieron los primeros yacimientos, en el estado de Oaxaca, en 1972 (Mumpton, 1973).

Las zeolitas, naturales o sintéticas, se componen de estructuras tetraédricas tridimensionales de AlO_4 y SiO_4 . Éstas se interconectan por

compartición de oxígenos formando canales y cavidades bien definidas. La sustitución isomórfica del silicio (Si) por el aluminio (Al) en la estructura crea una carga negativa que es compensada por la presencia de cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos. Éstos son intercambiables con otros cationes, incluyendo metales pesados (Alvarado-Ibarra et al., 2013; Malamis & Katsou, 2013). La fórmula estructural de las zeolitas está basada en la de una celda unitaria cristalográfica y puede ser representada por:



Donde n es la valencia del catión M^{n+} , W es el número de moléculas de agua por celda unitaria, x e y son el número total de tetraedros por celda unitaria. La relación y/x puede adquirir valores distintos dependiendo del tipo de zeolita y representar un comportamiento característico del material (Hernández et al., 2005). Por lo tanto, las propiedades básicas que diferencian a una zeolita de otra son: la relación Si/Al, la capacidad de intercambio de cationes y el tamaño y forma de sus canales y poros (Calleja-Cortés, 2009). La aplicación de estos minerales para el tratamiento del agua se basa, principalmente, en sus propiedades de intercambio y selectividad catiónica (Misaelides, 2011).

Las zeolitas son consideradas como un material ideal para el desarrollo de membranas debido a su estabilidad química, térmica y mecánica (Yu et al., 2011). Las membranas cerámicas fabricadas a partir de estos minerales se han utilizado, principalmente, en la separación de líquidos o gases (Zhu et al., 2015). Asimismo, se ha reportado el uso de estas membranas, aprovechando las características intrínsecas de las zeolitas, en dispositivos a microescala, procesos catalíticos y como adsorbentes para la eliminación de contaminantes en el agua (Cui et al., 2008; Dragomirova & Wohlrab, 2015; Pina et al., 2011).

4. HIPÓTESIS

Las membranas de zeolita natural disminuirán la concentración de cadmio del agua, debido a sus características estructurales porosas y fisicoquímicas como la capacidad de intercambio iónico.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Desarrollar membranas porosas constituidas de zeolita natural, con capacidad de intercambio iónico, para la disminución de la concentración de cadmio contenido en agua.

5.2 Objetivos específicos

5.2.1 Analizar las propiedades fisicoquímicas, estructurales y de especie de la materia prima (zeolita natural).

5.2.2 Diseñar y desarrollar membranas porosas constituidas de zeolita natural.

5.2.3 Analizar las propiedades fisicoquímicas y estructurales de la membrana porosa constituida por zeolita natural.

5.2.4 Determinar la capacidad de disminución de cadmio, mediante el uso de membranas porosas de zeolita natural, en soluciones acuosas.

6. METODOLOGÍA

6.1 Análisis de las propiedades fisicoquímicas, estructurales y de especie de la materia prima (zeolita natural)

La materia prima (zeolita natural), utilizada en el presente trabajo de investigación, se obtuvo de la mina “San Francisco” ubicada en el estado de Guanajuato (21°40'58.3"N-101°05'41.2"W). La muestra obtenida se analizó para determinar su composición a través de las siguientes técnicas:

6.1.1 Difracción de Rayos X

Mediante esta técnica se identificó el grado de cristalinidad así como la composición mineral de la zeolita natural. La muestra fue molida y colocada en el portamuestras. Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro D8 Advance de la marca Bruker utilizando una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), trabajando a 20 kV y 20 mA, en el rango de 10-80° en 2θ con una velocidad de incremento de 0.01° y un tiempo de permanencia de 1 segundo. Las fases presentes se identificaron de acuerdo con los patrones del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés) (Alvarado-Ibarra et al., 2013).

6.1.2 Fluorescencia de Rayos X

La composición química de la zeolita se determinó en un equipo S2 Picofox de la marca Bruker, con una fuente de rayos X de molibdeno, operando a 50 kV y 600 μA . Para llevar a cabo esta técnica, se adicionó un estándar de galio y alcohol isopropílico a la muestra. Este método destaca por su sensibilidad y precisión (Márquez et al., 2014).

6.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de las partículas de zeolita natural se analizó a través de microscopía electrónica de barrido en un microscopio JEOL JSM-6010LA. Asimismo, se estudió su composición mediante un análisis elemental con la técnica de espectroscopía de dispersión de energía (Franus, 2012).

6.1.4 Fisisorción de nitrógeno

La muestra se preparó y analizó en el Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental, del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), en un analizador de área superficial y porosidad marca Micrometrics, modelo ASAP 2020 (No. de serie: 831). Previamente, la muestra fue desgasificada a una presión menor a 500 μmHg , con una velocidad de evacuación de 10 mmHg/s hasta alcanzar la presión indicada. Adicionalmente, se programó una rampa de temperatura de 10°C/min hasta alcanzar los 100°C, permaneciendo bajo estas condiciones por 720 min.

Posteriormente la muestra fue analizada, para lo cual se dosificó nitrógeno grado Ultra Alta Pureza (99.999%), a temperatura constante (-197.5°C), a ≥ 30 presiones parciales diferentes (≥ 0.05 a 0.98), con el fin de calcular la adsorción de nitrógeno en las condiciones descritas. Finalmente, se realizó la curva de desorción de nitrógeno a 23 presiones parciales diferentes (de 0.98 a 0.14). Por la cantidad de nitrógeno adsorbido y desorbido, se determinaron diferentes parámetros texturales de la muestra. El área superficial se determinó por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el volumen acumulativo de poros de diámetro entre 3 y 3000 Å así como el diámetro de poro promedio se calcularon por el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (Favvas et al., 2016).

6.2 Diseño y desarrollo de membranas porosas constituidas de zeolita natural

Para la elaboración de las membranas porosas de tipo disco plano, a partir de la zeolita natural, se llevó a cabo la metodología ilustrada en la Figura 1. La técnica empleada para la obtención de membranas consistió en la compactación de la materia prima y posterior sinterización (Pérez-Moreno et al., 2004; Viera et al., 2016).

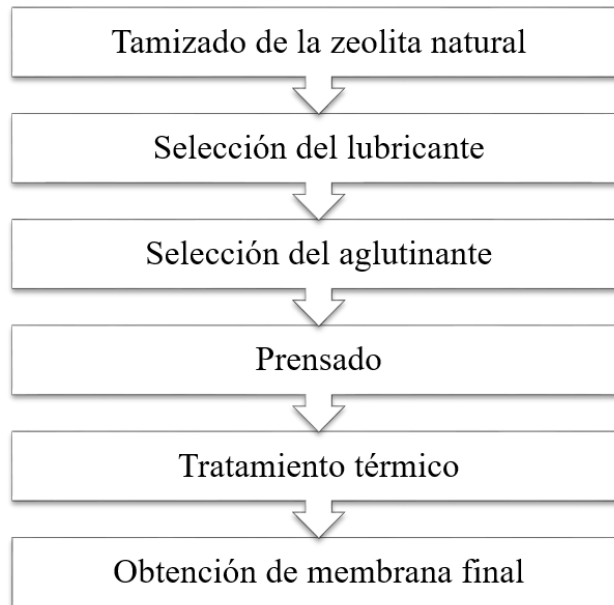


Figura 1. Metodología para la elaboración de membranas a partir de zeolitas naturales

6.2.1 Tamizado de la zeolita natural

La zeolita natural se tamizó empleando un equipo de la marca ATM-Arrow, modelo CBC17FC149A, con tamices entre 30 y 325 (con aberturas en un intervalo de 595 a 44 μm) por un período de 10 minutos, en cada ocasión.

6.2.2 Selección del lubricante

De acuerdo con la literatura, se seleccionó ácido esteárico como lubricante. El intervalo de concentraciones para la fabricación de las membranas fue de 3 a 5%, en relación al peso total. El lubricante, de la marca Golden Bell, se utilizó con el objetivo de evitar la fracturación de la membrana durante la compactación del material (Kroll et al., 2010; Ramachandran et al., 2015; Yang et al., 2008).

6.2.3 Selección del aglutinante

El aglutinante seleccionado, con base en lo reportado, fue óxido de aluminio, utilizando el reactivo de marca Reasol. El intervalo de concentraciones empleado fue de 9 a 15% en relación al peso total de la membrana. El uso de un aglutinante tuvo el propósito de conferir resistencia mecánica a la membrana y

funcionar como un soporte para la misma (Ismael et al., 2011; Ono et al., 2015; Zhu et al., 2015).

6.2.4 Prensado

La zeolita en polvo se mezcló con el lubricante y el aglutinante y, después de homogeneizar la mezcla, se colocó en un molde de acero. El prensado del material se llevó a cabo en una prensa, de la marca Carver modelo 3851-0, con una presión de compactación uniaxial en un intervalo de 4 a 8 toneladas (Pérez-Moreno et al., 2004).

6.2.5 Tratamiento térmico

La sinterización se realizó en un intervalo de temperatura de 600 a 800°C por un periodo de 3 horas, con una velocidad de calentamiento de 17°C/min en promedio, en una mufla de la marca Thermolyne, modelo F6010. Este proceso se llevó a cabo para proporcionar resistencia mecánica y eliminar el agua y lubricante contenidos en la membrana (Camargo-Vargas & Galindo, 2005; Hristov et al., 2012).

6.2.6 Obtención de la membrana final

Para analizar la influencia de cada uno de los factores mencionados, en sus diferentes intervalos, se consideraron los posibles tratamientos en la obtención de las membranas, realizando cada uno por triplicado. En el Cuadro 3 se describen las condiciones de masa para la elaboración de las mismas.

Cuadro 3. Relaciones de masa para las membranas elaboradas en el desarrollo de la investigación

Zeolita		Al ₂ O ₃		Ácido Esteárico		Total
g	%	g	%	g	%	g
3.08	88	0.315	9	0.105	3	3.5
2.94	84	0.42	12	0.14	4	3.5
2.8	80	0.525	15	0.175	5	3.5

Una vez obtenidas las membranas de zeolita, se procedió a caracterizar sus propiedades estructurales para evaluar los cambios ocurridos en el material posterior a la sinterización.

6.3 Análisis de las propiedades fisicoquímicas y estructurales de la membrana porosa constituida por zeolita natural

6.3.1 Difracción de Rayos X

Para determinar los cambios en la cristalinidad y las fases presentes en el material, se analizaron las membranas porosas bajo las mismas condiciones de operación descritas en el punto 6.1.1.

6.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Se examinó la morfología de las membranas mediante esta técnica bajo las condiciones descritas en el punto 6.1.3.

6.3.3 Fisisorción de nitrógeno

Con el propósito de evaluar los cambios en las propiedades texturales, se analizó la membrana porosa bajo las mismas condiciones de operación descritas en el punto 6.1.4.

6.3.4 Fluorescencia de Rayos X

Para constatar la presencia de cadmio después de hacer pasar la solución acuosa, se analizó la membrana bajo las condiciones de operación descritas en el punto 6.1.2.

6.4 Determinación de la capacidad de disminución de cadmio, mediante el uso de membranas porosas de zeolita natural, en soluciones acuosas

6.4.1 Colocación del dispositivo para la evaluación de la membrana

Una vez seleccionada la membrana con las propiedades deseables para la disminución de cadmio, basado en los resultados de las diversas técnicas de

caracterización, se colocó en una celda a través de la cual pasó el flujo de solución acuosa. En la Figura 2 se observan los componentes del portamembrana.

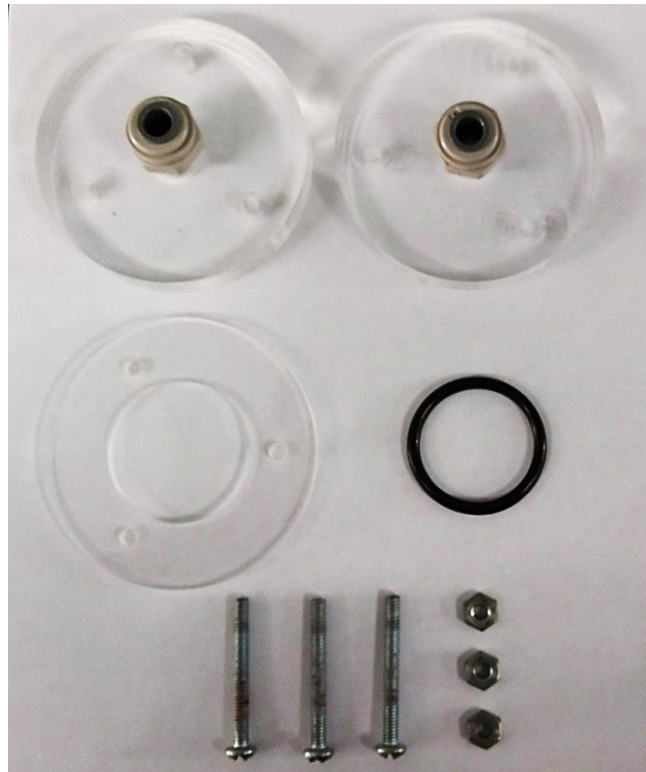


Figura 2. Componentes del portamembrana

Esta celda se compone de una placa y dos soportes de acrílico que se unen por tres tornillos. La membrana se situó en la parte central de la celda sujeta a la placa por una junta para evitar fugas.

6.4.2 Diseño experimental

Con el propósito de identificar las condiciones óptimas de operación de la membrana, y su efecto en la disminución de cadmio, se llevó a cabo un diseño factorial completo 2^3 (Moamen et al., 2015). Los factores analizados fueron: concentración inicial de cadmio en la solución acuosa, pH de la solución y el flujo suministrado a través de la membrana (Ajenifuja et al., 2012; Dávila-Rangel et al., 2006). Los experimentos se realizaron por triplicado, a temperatura ambiente. Las condiciones de los mismos se presentan en el Cuadro 4.

Cuadro 4. Condiciones del diseño experimental

Factor	Valor mínimo	Valor máximo
Concentración	40 mg/l	80 mg/l
pH	5	7
Flujo	4%	8%

Para cada experimento se utilizaron 500 ml de solución preparada, con agua tridestilada, a partir de nitrato de cadmio tetrahidratado de la marca Meyer. El ajuste de pH se realizó con hidróxido de sodio o ácido nítrico (Meyer). Asimismo, se utilizó una bomba de dosificación de la marca ProMinent gamma/l, modelo GALA0713, al 4 y 8% de su capacidad que corresponde, en promedio, a un flujo de 19 y 27 ml/min, respectivamente.

6.4.3 Evaluación de la disminución de cadmio

Para evaluar la capacidad de disminución de la membrana, se determinó la concentración de cadmio en la solución acuosa antes y después de pasar por el tratamiento. Los análisis se realizaron en el laboratorio Centro de Servicios Químicos, que se encuentra acreditado ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). Éstos se llevaron a cabo siguiendo la metodología de la Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016 que establece el método para la medición de metales por espectrofotometría de absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Los resultados obtenidos del diseño experimental se analizaron con el programa estadístico Minitab 18 a través de un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significancia, α , de 0.05 (Ajenifuja et al., 2012; Moamen et al., 2015).

Adicionalmente, se evaluó la capacidad de disminución de cadmio de la membrana en un tiempo prolongado. Se suministró, de forma continua, un flujo de solución acuosa, con una concentración inicial de cadmio de 80 mg/l y un pH de 6, durante 100 minutos a un flujo de 8% de capacidad de la bomba (27 ml/min). Se recolectaron y analizaron muestras de agua cada 20 minutos, para el análisis de los resultados (Athanasakou et al., 2009).

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Análisis de las propiedades fisicoquímicas, estructurales y de especie de la materia prima (zeolita natural)

7.1.1 Difracción de Rayos X

A través de esta técnica se determinaron las fases presentes en la zeolita natural así como la cristalinidad de la muestra. En la Figura 3 se presenta el difractograma obtenido.

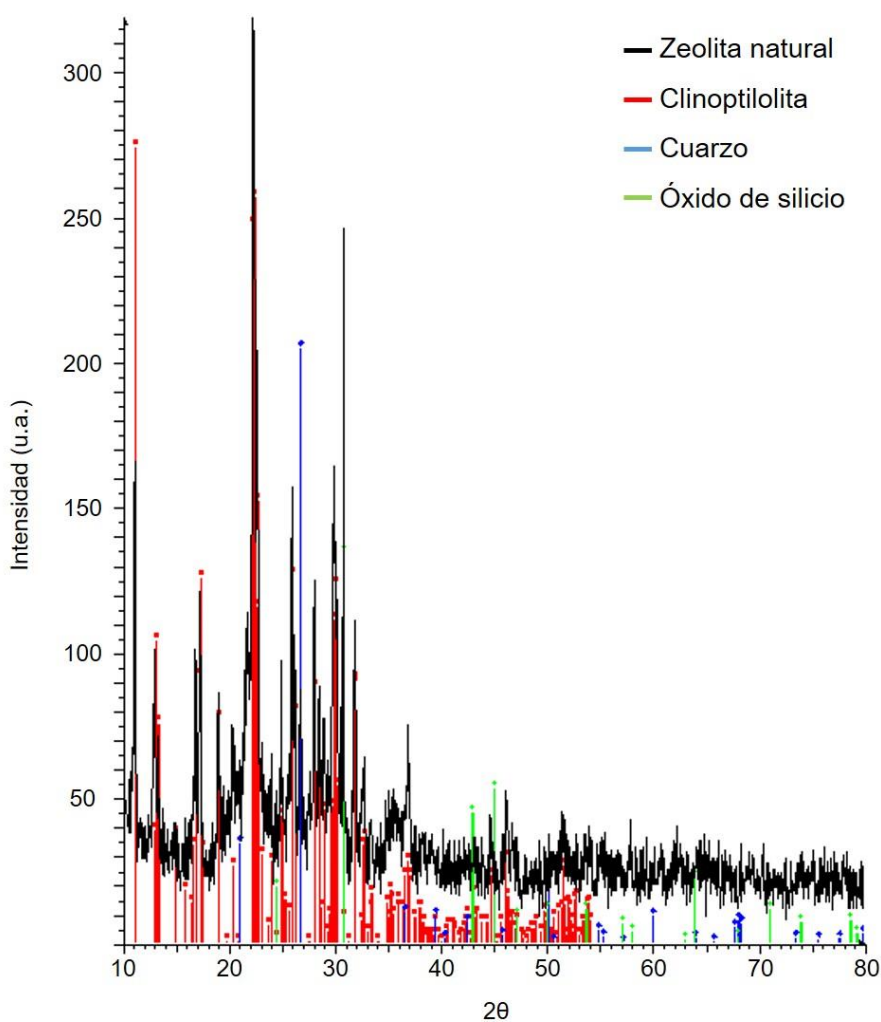


Figura 3. Difractograma de la zeolita natural

Con base en los resultados, el material posee una estructura cristalina. Se identificó la clinoptilolita (PDF 072-7919) como componente principal, además de cuarzo (PDF 065-0466) y óxido de silicio (PDF 080-2148) en menor cantidad. Este resultado es congruente con estudios de caracterización de zeolitas naturales donde se ha observado la presencia de cuarzo, o fases similares, en el material (Hernández et al., 2010; Montes-Luna et al., 2014). La zeolita corresponde a una red cristalina monoclinica centrada en la base y los parámetros de la misma, de acuerdo con el patrón de difracción, son: a: 1.7403, b: 1.8012 y c: 0.7435 nm. De forma similar, Favvas et al. (2016) obtuvieron los siguientes valores para una zeolita de tipo clinoptilolita: a: 1.767, b: 1.791 y c: 0.741 nm.

7.1.2 Fluorescencia de Rayos X

Mediante la técnica de fluorescencia de rayos X se analizó la composición química de la zeolita natural, la cual se presenta en el Cuadro 5.

Cuadro 5. Composición química de la zeolita natural

Elemento	Concentración g/kg
Al	57.6
Si	277.9
K	22.98
Ca	28.19
Mn	0.296
Fe	21.848
Zn	1.585
Ga	1.000

Los resultados mostraron al silicio, aluminio, calcio, potasio y fierro como los elementos mayoritarios de la muestra. Estos elementos son característicos del material ya que, en la red de la zeolita, la sustitución no se limita al aluminio. Los átomos de fierro, boro, cromo, germanio y titanio también pueden sustituir al silicio (Margeta et al., 2013). Se obtuvo una relación Si/Al de 4.82 que corresponde al rango de valores característicos para una zeolita de especie clinoptilolita, los cuales se encuentran entre 4 y 5.2. Esta relación resulta de gran importancia debido a que las zeolitas con un alto contenido de silicio poseen menos cationes intercambiables y tienen un carácter altamente hidrofóbico (Calleja-Cortés, 2009; Gedik & Imamoglu, 2008; Mansouri et al., 2013).

7.1.3 Microscopía electrónica de barrido

La zeolita se analizó a través de microscopía electrónica y se obtuvieron diversas micrografías. En la Figura 4 se muestra un conjunto de partículas del material.

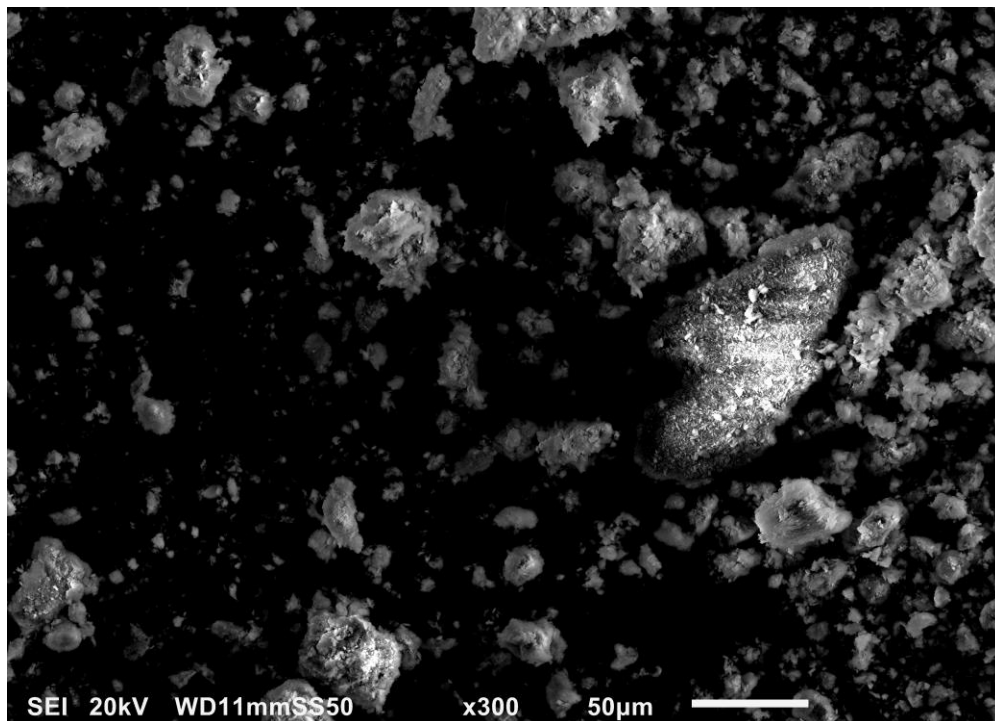


Figura 4. Micrografía de la zeolita natural. 300x

El estudio reveló que la muestra de zeolita natural se caracteriza por partículas de forma irregular y de diferentes tamaños. Asimismo, la Figura 5 muestra una partícula del material con una ampliación de 850x para analizar su morfología con mayor detalle.

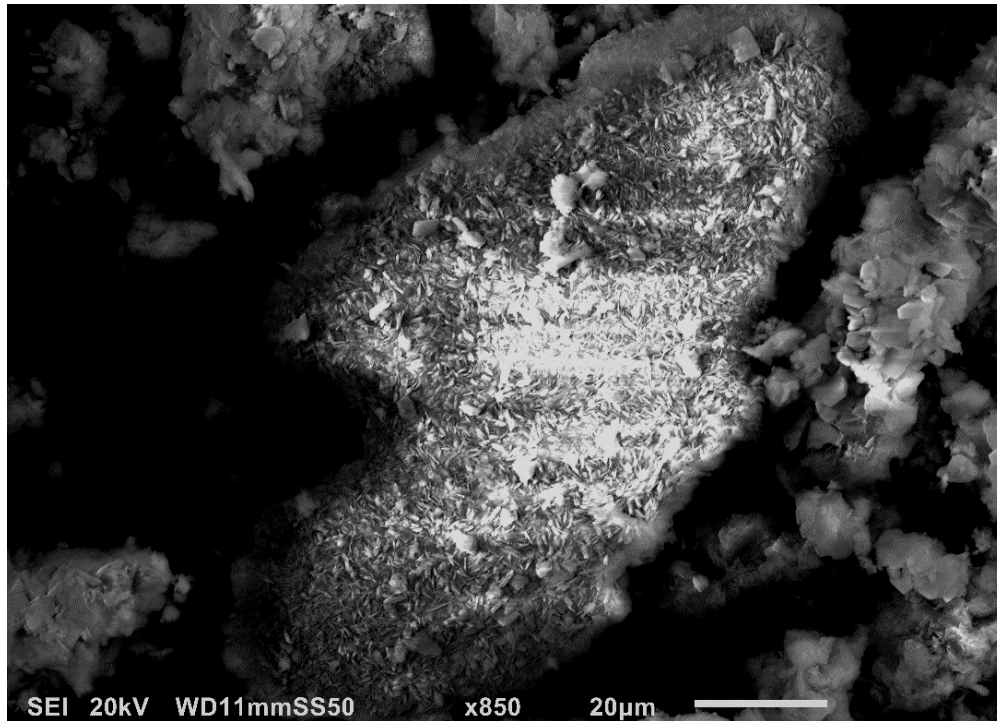


Figura 5. Micrografía de una partícula de la zeolita natural. 850x

En la figura se observó que la partícula central está conformada por agregados de cristales con distinta geometría y tamaños. Por otro lado, se logró identificar la presencia de cristales con morfología tabular, de aristas definidas, como se espera para una clinoptilolita monoclinica (Kragović et al., 2013). La variedad en la morfología de los cristales puede atribuirse a la composición química del material o ser resultado de las condiciones de formación. Lo anterior, se ha relacionado con el comportamiento de la zeolita durante el intercambio iónico (Rodríguez-Fuentes & Rodríguez-Iznaga 2009).

De igual forma, se llevó a cabo un análisis químico por espectroscopía de dispersión de energía confirmando al oxígeno, silicio y aluminio como componentes de la red tridimensional de la zeolita, además de potasio, calcio y sodio que

representan los elementos intercambiables del material (Díaz-Nava et al., 2005; Hernández et al., 2010; Montes-Luna et al., 2014).

7.1.4 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de la zeolita natural se determinaron mediante esta técnica obteniendo los siguientes resultados. En la Figura 6 se presenta la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenida de la muestra.

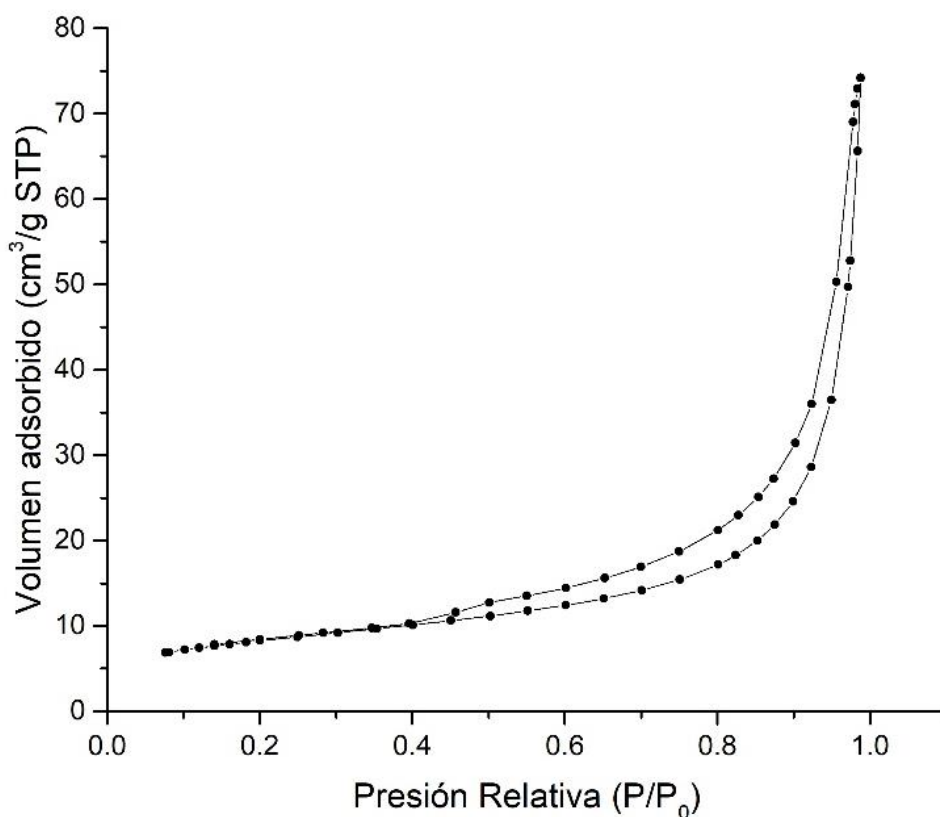


Figura 6. Isotherma de adsorción-desorción de la zeolita natural

De acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), la isoterma presentó una curva de adsorción tipo II, característica de sólidos macroporosos (>50 nm). A diferencia del comportamiento esperado para un sólido microporoso (<2 nm) con una curva de tipo I, como es el caso de las zeolitas, las muestras de origen natural se desvían de dicha clasificación debido a la presencia de impurezas y la formación de poros entre

partículas de mayor tamaño (Díaz-Nava et al., 2005; Leofanti et al., 1998). Alver et al. (2010) analizaron cuatro muestras de clinoptilolita, de diversos yacimientos en Turquía, obteniendo una isoterma tipo II en cada una. De igual forma, se ha reportado que la adición de otros elementos al material, para mejorar la capacidad de remoción de metales pesados, no genera cambios en la isoterma obtenida con respecto a la zeolita natural (Kragović et al., 2013).

Por otra parte, la isoterma posee un ciclo de histéresis tipo H3 que se atribuye a materiales conformados por agregados de partículas con forma de láminas. Asimismo, es producto de la adsorción multicapa y el fenómeno de condensación capilar en los mesoporos, o porosidad secundaria de la zeolita. El alargamiento del ciclo de histéresis indica la presencia de poros con tamaño y forma no uniformes (Favvas et al., 2016; Hernández et al., 2005; Ramesh et al., 2015). Lo anterior coincide con la morfología del material, observada a través de microscopía electrónica de barrido.

Los valores de área superficial, volumen acumulativo de poros y diámetro de poro promedio fueron: 29.4 m²/g, 0.11 cm³/g y 162.8 Å, respectivamente. Montes-Luna et al. (2014) obtuvieron valores similares para una muestra de clinoptilolita, obtenida de la misma zona de estudio, con un área superficial de 27.0 m²/g, volumen acumulativo de poros de 0.191 cm³/g y un diámetro de poro promedio de 274.3 Å. Cabe señalar que el área superficial baja, en comparación con otros materiales, representa el acceso limitado de las moléculas de nitrógeno a los microporos que se encuentran en la estructura de la zeolita natural (Hernández et al., 2010). En la Figura 7 se muestra la gráfica de distribución de poro del material.

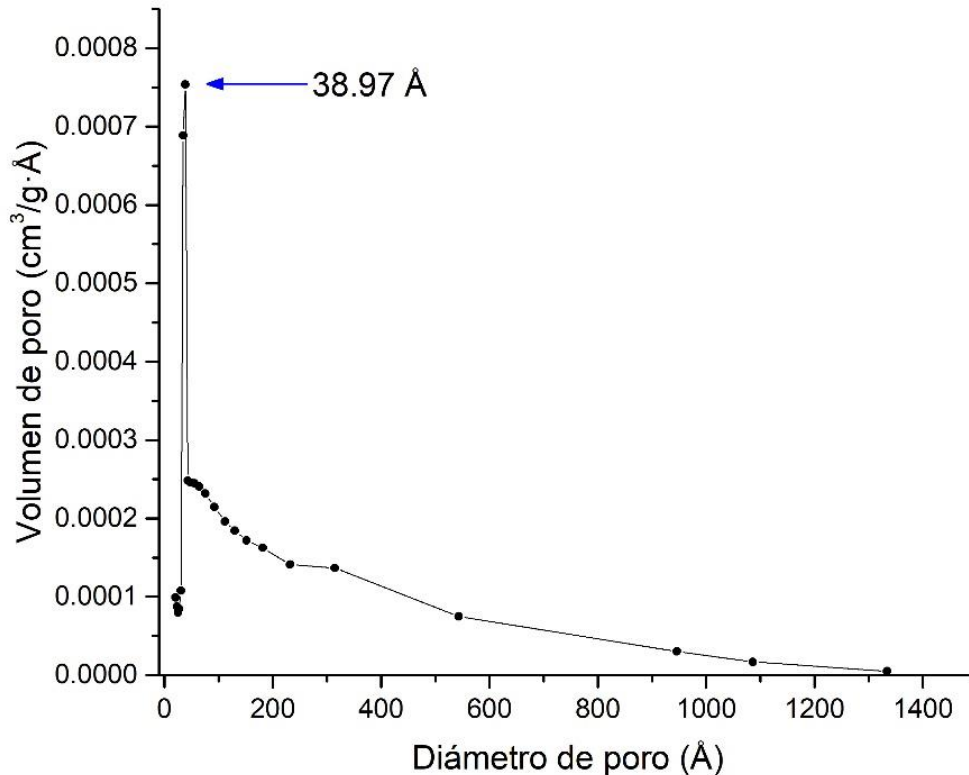


Figura 7. Distribución de poro de la zeolita natural

La gráfica muestra que el valor promedio de diámetro de poro, con mayor volumen, corresponde a 38.97 Å . Por lo tanto, la zeolita natural se clasifica como un material mesoporoso (tamaño de poros entre 2 y 50 nm). Este resultado es congruente con estudios de caracterización de zeolita, de tipo clinoptilolita, donde se obtuvo un promedio de diámetro de poro entre 30 y 150 Å (Favvas et al., 2016; Mansouri et al., 2013).

7.2 Diseño y desarrollo de membranas porosas constituidas de zeolita natural

Para el diseño y desarrollo de las membranas porosas, en primer lugar, se tamizó la muestra de zeolita natural. El Cuadro 6 presenta las cantidades obtenidas de cada tamaño de partícula.

Cuadro 6. Peso obtenido de los diferentes tamaños de partículas

Número de malla	Abertura (μm)	Peso (g)
30	595	314.5 ± 0.1
50	297	1812.8 ± 0.1
100	149	2443.2 ± 0.1
200	74	1845.2 ± 0.1
325	44	803.7 ± 0.1

Debido a que la estructura de la membrana es controlada por el empaquetamiento de la materia prima, en la literatura se ha destacado la importancia de la selección de un tamaño y eliminación de partículas de mayor diámetro (Almandoz et al., 2015). Por lo tanto, se seleccionó el material retenido en la malla 100 (abertura de $149 \mu\text{m}$) para la preparación de las membranas, siendo el tamaño de partícula más abundante, obteniendo la mayor cantidad de materia prima.

Con base en los posibles tratamientos, se elaboraron 27 tipos de membranas por triplicado. La Figura 8 muestra un ejemplo de la membrana porosa de zeolita natural, obtenida después del proceso de compactación y sinterización.

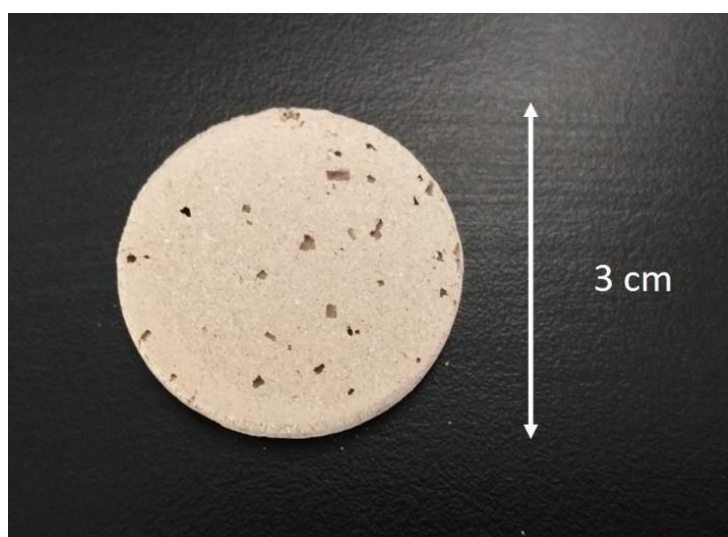


Figura 8. Membrana tipo disco plano de zeolita natural

Las membranas poseen un diámetro de 3 cm y un espesor de 3.5 mm. El peso promedio previo al tratamiento térmico fue de 3.501 ± 0.002 g y después del proceso de sinterización el peso disminuyó a 2.624 ± 0.170 g. Lo anterior se puede atribuir a la pérdida del lubricante, y parte del aglutinante, por las temperaturas de trabajo utilizadas para la elaboración de las membranas (de 600 a 800°C), así como a la deshidratación de la zeolita. Posteriormente, se seleccionaron los cuatro tipos de membranas con la menor pérdida de peso registrada, como un indicador de resistencia al proceso de sinterización, para llevar a cabo su caracterización estructural. Las condiciones de cada membrana se muestran en el Cuadro 7.

Cuadro 7. Membranas seleccionadas para caracterización

Membrana	Zeolita (%)	Á. esteárico (%)	Al₂O₃ (%)	Presión (Toneladas)	Temperatura (°C)
A	84	4	12	4	600
B	80	5	15	6	700
C	88	3	9	6	800
D	88	3	9	8	800

La membrana A se elaboró con una temperatura de sinterización de 600°C mientras que la membrana B se obtuvo a 700°C con los porcentajes más altos de aditivos. Finalmente, las membranas C y D se fabricaron a 800°C, utilizando esta última el valor más alto de presión así como de porcentaje de zeolita en la mezcla.

7.3 Análisis de las propiedades fisicoquímicas y estructurales de la membrana porosa constituida por zeolita natural

7.3.1 Difracción de Rayos X

Se analizaron las membranas de zeolita natural, seleccionadas previamente, para evaluar los cambios en su composición mineral. En la Figura 9 se muestran los difractogramas obtenidos de cada una.

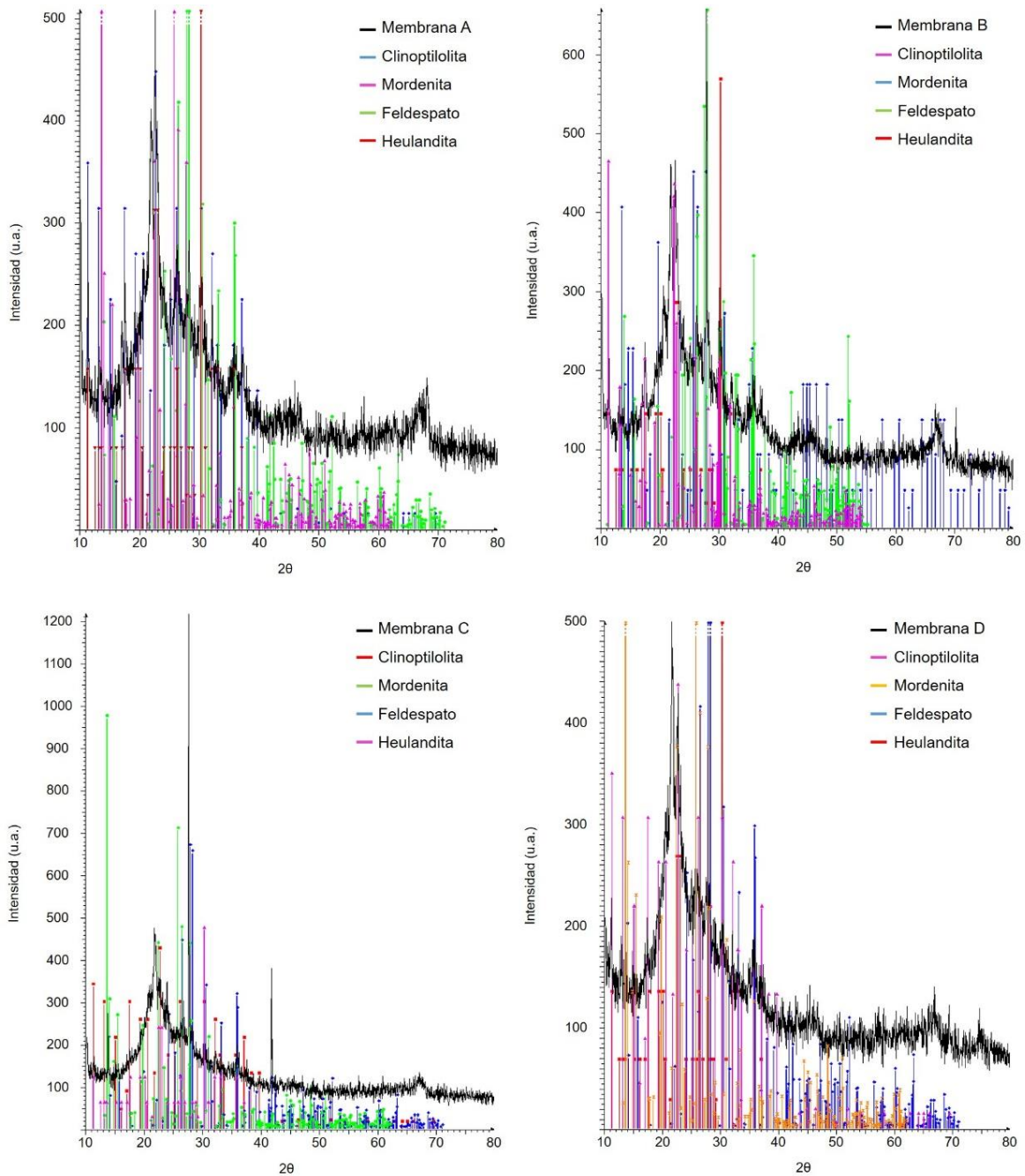


Figura 9. Difractogramas de las membranas de zeolita natural

De acuerdo con los resultados, las membranas presentaron reflexiones características de heulandita (PDF 014-0248), mordenita (PDF 078-1765) y feldespato (PDF 075-9268), adicionales a aquellas que corresponden a clinoptilolita (PDF 024-0319). La heulandita y mordenita son dos especies de zeolitas. La heulandita y la clinoptilolita poseen la misma estructura cristalina con una diferencia

en la relación Si/Al, reportando valores menores a 4 para la primera (Ostrooumov et al., 2012). Por el contrario, la mordenita y la clinoptilolita se clasifican como zeolitas con un alto contenido de silicio, sin coincidir en su arreglo cristalino (Korkuna et al., 2006).

Los feldespatos son aluminosilicatos que contienen, en su mayoría, iones alcalinos y alcalinotérreos de forma similar a las zeolitas. No obstante, la estructura de sus canales es más compacta y no cuentan con moléculas de agua (Locati et al., 2010). La identificación de clinoptilolita, después del proceso de sinterización, es congruente con estudios donde se ha reportado la estabilidad térmica del material hasta una temperatura de 800°C (Kosinov et al., 2016; Kowalczyk et al., 2006). Sin embargo, la presencia de otras fases puede indicar cambios en la materia prima durante el proceso de obtención de las membranas.

Cruciani (2006) menciona que las zeolitas pueden experimentar cambios estructurales como consecuencia del tratamiento térmico. Éstos incluyen: disminución del volumen de los canales debido a la eliminación de agua, transformaciones de fase, ruptura o formación de nuevos enlaces AlO_4 o SiO_4 y, finalmente, el colapso de la estructura cristalina. Por lo tanto, la presencia de heulandita, mordenita y feldespato puede atribuirse a los fenómenos mencionados, así como a la adición de óxido de aluminio, durante la elaboración de las membranas.

Cabe señalar que diversos estudios han utilizado las fases formadas en la membrana para el tratamiento del agua y la remoción de metales pesados (Egashira et al., 2012; Mohan & Pittman, 2007; Pavón-Silva et al., 2000). De igual forma, se ha reportado que la clinoptilolita posee una mayor capacidad de remoción en comparación con la heulandita o mordenita, sin embargo, los tres tipos de zeolita han sido eficientes en la disminución de la concentración de cadmio (Ghan & Deshpande, 2014; Onthong et al., 2012).

7.3.2 Microscopía electrónica de barrido

A través de esta técnica se evaluaron los cambios en la morfología del material. En la Figura 10 se presentan las micrografías obtenidas de las membranas.

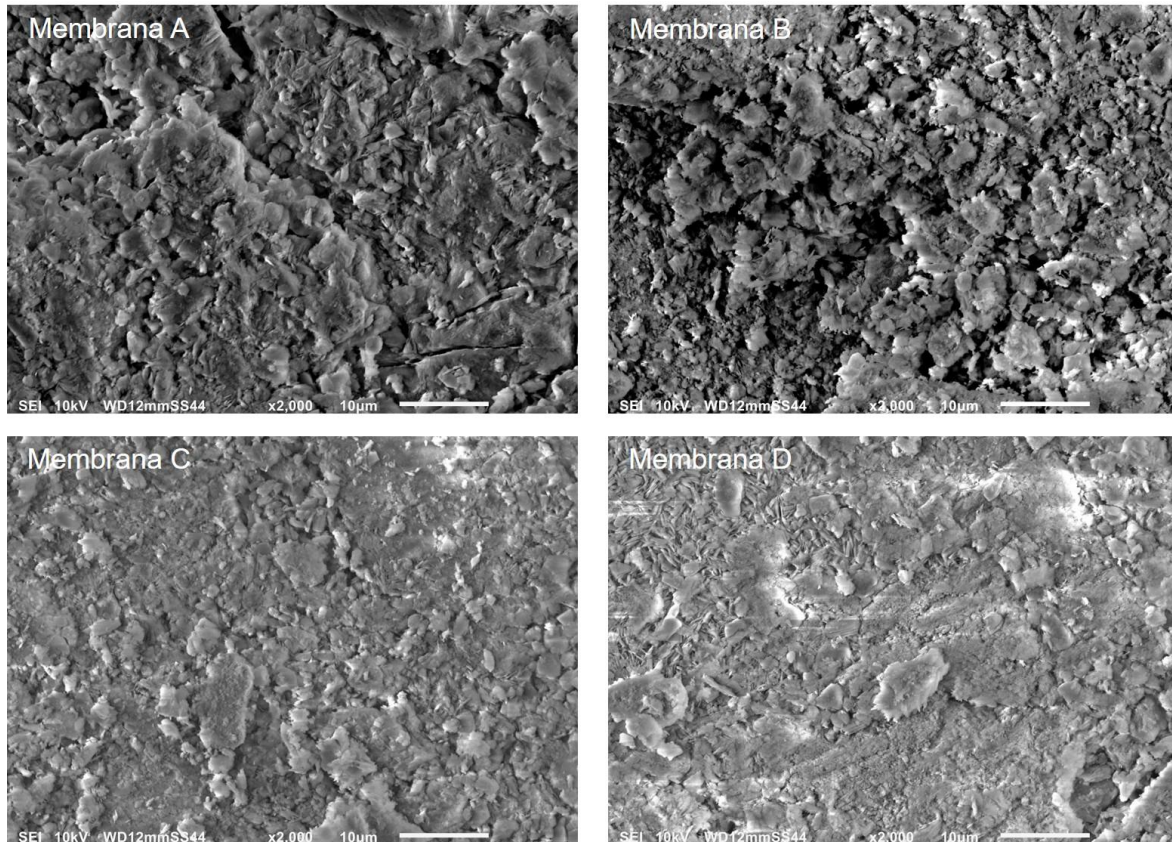


Figura 10. Micrografías de las membranas. 2000x

Las micrografías permitieron confirmar que las membranas poseen un tamaño de partícula más uniforme con respecto al material natural. De igual forma se observa que, con el aumento de temperatura y presión utilizadas en su fabricación, existe una disminución de la porosidad formada entre las partículas. Lo anterior es consistente con la Membrana D que se elaboró a una temperatura de sinterización de 800°C, con una presión de 8 toneladas. Este comportamiento concuerda con estudios similares para la obtención de membranas porosas de aluminosilicatos naturales (Almandoz et al., 2015; Hristov et al., 2012).

Con base en los resultados, se observó que los poros formados en la Membrana B fueron más homogéneos por lo que resultó de interés para la caracterización de sus propiedades a través de fisisorción de nitrógeno y la capacidad de disminución de cadmio.

7.3.3 Fisisorción de nitrógeno

Se analizó la Membrana B, mediante esta técnica, para determinar sus propiedades texturales. En la Figura 11 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno obtenida de la membrana.

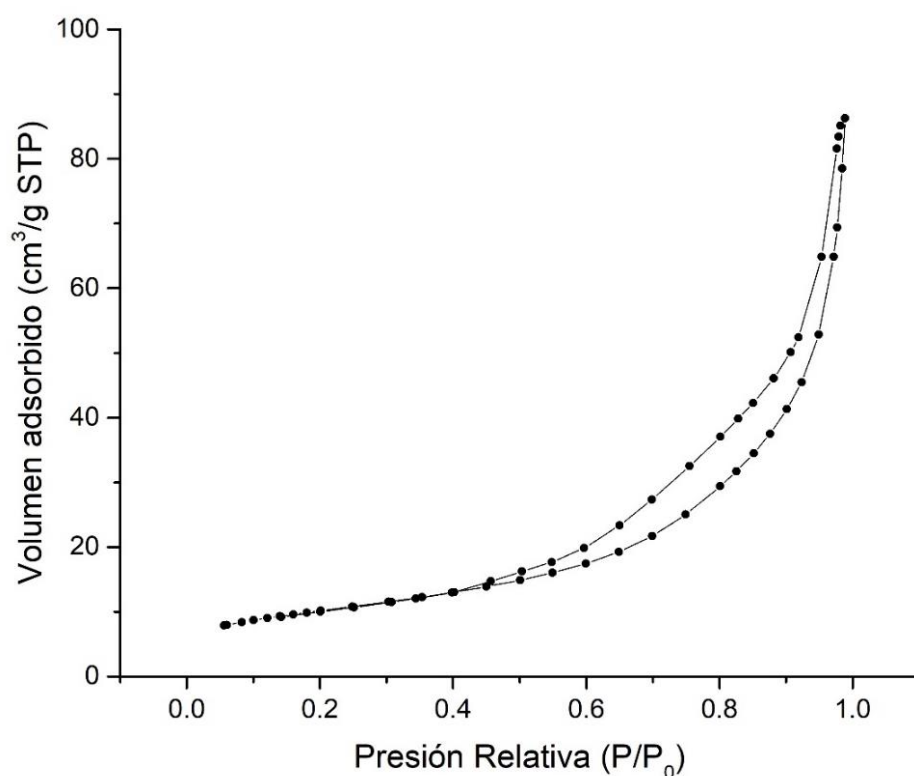


Figura 11. Isotherma de adsorción-desorción de la Membrana B

Al igual que para la zeolita natural, la isoterma de la Membrana B presentó una curva de adsorción tipo II de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Por lo tanto, se caracteriza por la presencia de macroporos en su estructura. Asimismo, posee un ciclo de histéresis tipo H3 asociado a sólidos que consisten en agregados de partículas con poros de tamaño y forma no uniforme. Lo anterior se corrobora

con el alargamiento que presenta el ciclo de histéresis así como con la micrografía de la membrana (Leofanti et al., 1998).

Los valores reportados de área superficial, volumen acumulativo de poros y diámetro de poro promedio fueron: 36.4 m²/g, 0.13 cm³/g y 130.1 Å, respectivamente. Al comparar con los valores obtenidos para el material natural, se observa un aumento tanto en el área superficial, de 7 m²/g, como en el volumen acumulativo de poros, de 0.02 cm³/g. Por el contrario, hubo una disminución del diámetro de poro promedio de 32.7 Å. Estos cambios en las propiedades texturales pueden atribuirse al empaquetamiento de las partículas, durante el proceso de elaboración, y posterior sinterización. En la Figura 12 se presenta la gráfica de distribución de poro de la membrana.

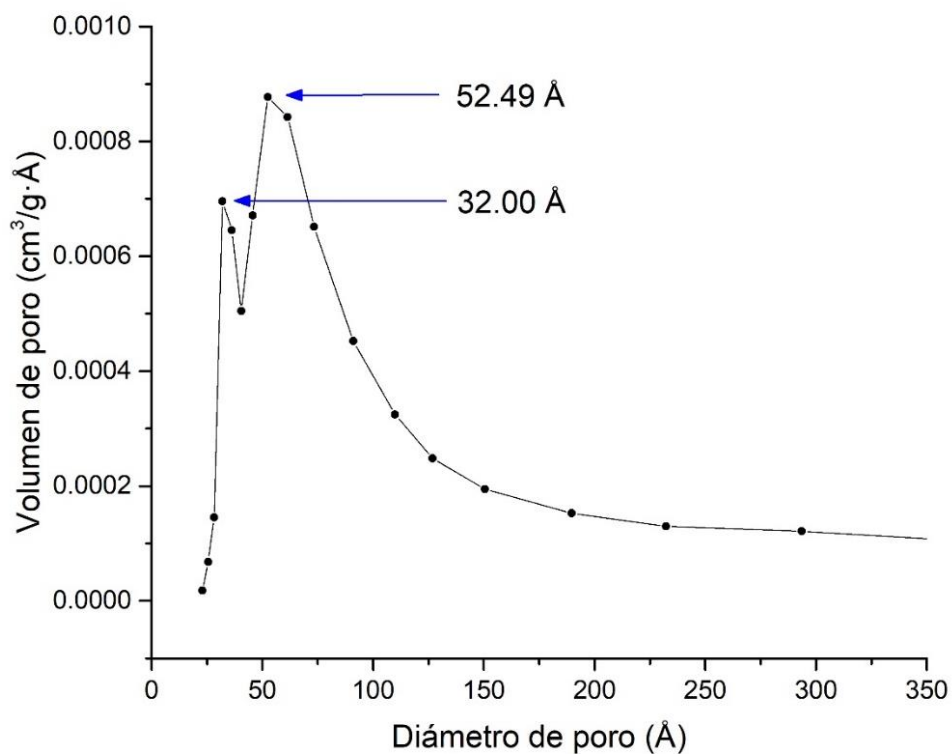


Figura 12. Distribución de poro de la Membrana B

En la figura anterior se observó que la membrana posee una distribución de poro bimodal. Este comportamiento coincide con lo reportado en trabajos similares, donde el primer valor de diámetro de poro, de 32 Å, corresponde a los poros del

material y el valor secundario, de 52.49 Å, a los poros formados por la aglomeración de las partículas (Almandoz et al., 2015; Benito et al., 2005). De igual forma, estos resultados son congruentes con la isoterma de adsorción-desorción y la micrografía de la membrana.

7.3.4 Fluorescencia de Rayos X

Se seleccionó una de las membranas utilizadas para la determinación de la capacidad de disminución de cadmio, y se analizó mediante esta técnica obteniendo los siguientes resultados. El Cuadro 8 se muestra la composición química de la membrana.

Cuadro 8. Composición química de la membrana utilizada en la disminución de cadmio

Elemento	Concentración (g/kg)
Na	344
Al	99.8
Si	204.7
K	15.53
Ca	18.22
Mn	1.408
Fe	14.730
Zn	0.189
Cd	3.44
Ga	1.000

Los resultados muestran la presencia de aluminio y silicio, así como sodio, potasio y calcio, que componen las fases minerales presentes en la membrana de acuerdo con la caracterización de difracción de rayos X. Asimismo, fue posible

confirmar la presencia de cadmio en la membrana después del contacto con la solución acuosa.

7.4 Determinación de la capacidad de disminución de cadmio mediante el uso de membranas porosas de zeolita natural en soluciones sintéticas

De acuerdo con las condiciones del diseño factorial, se llevaron a cabo 8 combinaciones de tratamientos (por triplicado). Se calculó el porcentaje de remoción de cada experimento mediante la fórmula:

$$\% \text{ de Remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100$$

Donde C_i es la concentración inicial de cadmio en la solución acuosa y C_f es la concentración final después del tratamiento (Bahabadi et al., 2016). El Cuadro 9 presenta la remoción promedio obtenida de cada tratamiento.

Cuadro 9. Remoción promedio de los tratamientos del diseño experimental

Tratamiento	Concentración (mg/l)	pH	Flujo (%)	Remoción (%)
1	40	5	4	14.657 ± 2.950
2	80	5	4	17.809 ± 3.344
3	40	7	4	8.544 ± 1.296
4	80	7	4	21.648 ± 3.380
5	40	5	8	15.610 ± 3.693
6	80	5	8	14.376 ± 0.971
7	40	7	8	15.793 ± 4.362
8	80	7	8	16.219 ± 7.093

Se observó que el tratamiento 4, con una concentración inicial de cadmio de 80 mg/l, un pH de 7 y un flujo de 4% de capacidad de la bomba, presentó el valor promedio de remoción más elevado de 21.648% con un máximo entre las

repeticiones de 25.109%. Para corroborar las condiciones óptimas y estimar los efectos principales en la operación de la membrana, se evaluaron los resultados obtenidos a través de un análisis de varianza (ANOVA), utilizando el programa estadístico Minitab 18. El Cuadro 10 muestra el resumen del análisis.

Cuadro 10. Análisis de varianza del diseño experimental

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	282.162	40.309	2.76	0.044
Lineal	3	89.673	29.891	2.05	0.148
Concentración	1	89.486	89.486	6.12	0.025
pH	1	0.023	0.023	0.00	0.969
Flujo	1	0.163	0.163	0.01	0.917
Interacciones de 2 términos	3	166.695	55.565	3.80	0.031
Concentración*pH	1	50.562	50.562	3.46	0.081
Concentración*Flujo	1	109.197	109.197	7.47	0.015
pH*Flujo	1	6.937	6.937	0.47	0.501
Interacciones de 3 términos	1	25.794	25.794	1.77	0.203
Concentración*pH*Flujo	1	25.794	25.794	1.77	0.203
Error	16	233.808	14.613		
Total	23	515.971			

Mediante el análisis, se determinó que existen dos efectos estadísticamente significativos: la concentración inicial de cadmio en la solución y el efecto de la interacción de la concentración y el flujo suministrado a la membrana. Lo anterior debido a que los valores F de la distribución de Fisher, obtenidos para ambos efectos, son mayores que el valor teórico $F_{0.05, 1, 16}$ de 4.494. Asimismo, los valores de probabilidad (p) son menores que el nivel de significancia ($\alpha=0.05$). Este

resultado se puede corroborar en la Figura 13 que muestra la gráfica de efectos estandarizados para la remoción de cadmio.

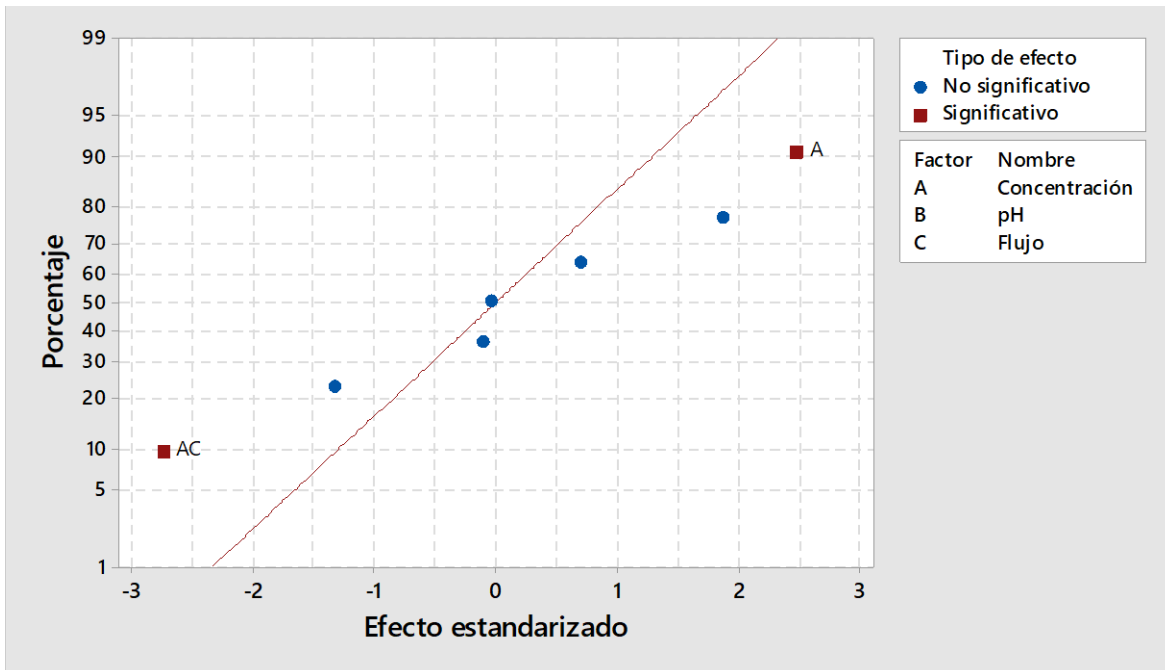


Figura 13. Gráfica normal de efectos estandarizados

En la gráfica anterior, se observa que la concentración inicial de cadmio tuvo un efecto estandarizado positivo. Debido a que los efectos positivos aumentan la respuesta cuando existe un cambio del valor mínimo al valor máximo del factor, se estima que la membrana posee una mayor capacidad de disminución utilizando una concentración inicial de 80 mg/l de cadmio en la solución acuosa. Por el contrario, la interacción de la concentración y el flujo suministrado poseen un efecto negativo. Estos efectos reducen la respuesta cuando hay un cambio del valor mínimo al valor máximo del factor, por lo tanto se atribuye una capacidad de remoción mayor de la membrana a un valor de 4% de capacidad de la bomba (flujo de 19 ml/min).

De igual forma, para determinar la magnitud e importancia de ambos efectos, la Figura 14 presenta el diagrama de Pareto obtenido con los datos de respuesta del diseño experimental.

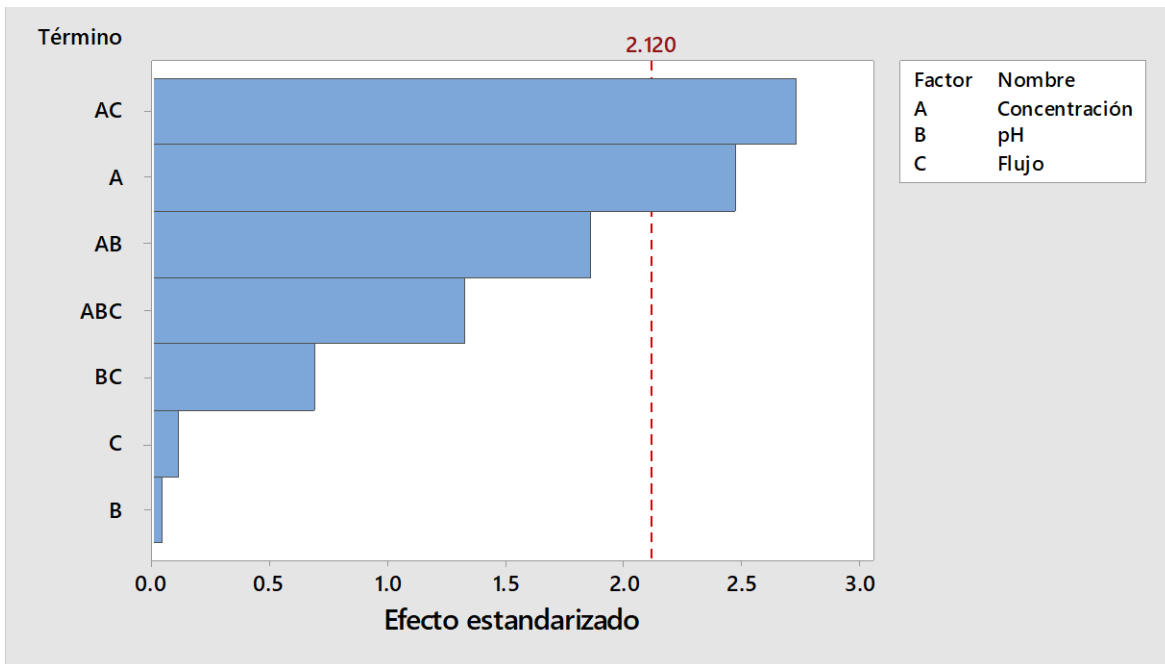


Figura 14. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados

La figura anterior muestra los valores absolutos de los efectos en orden decreciente, donde las barras que cruzan la línea de referencia son estadísticamente significativas. En el diagrama se observó que la interacción entre la concentración inicial y el flujo tiene un efecto más grande sobre la capacidad de la membrana para la disminución de cadmio de la solución acuosa, comparado con el efecto individual de la concentración.

De modo que, una vez identificadas las condiciones significativas para el proceso, se procedió a determinar la configuración de factores que permiten optimizar los resultados. En la Figura 15 se muestra la gráfica de efectos principales para la disminución de cadmio.

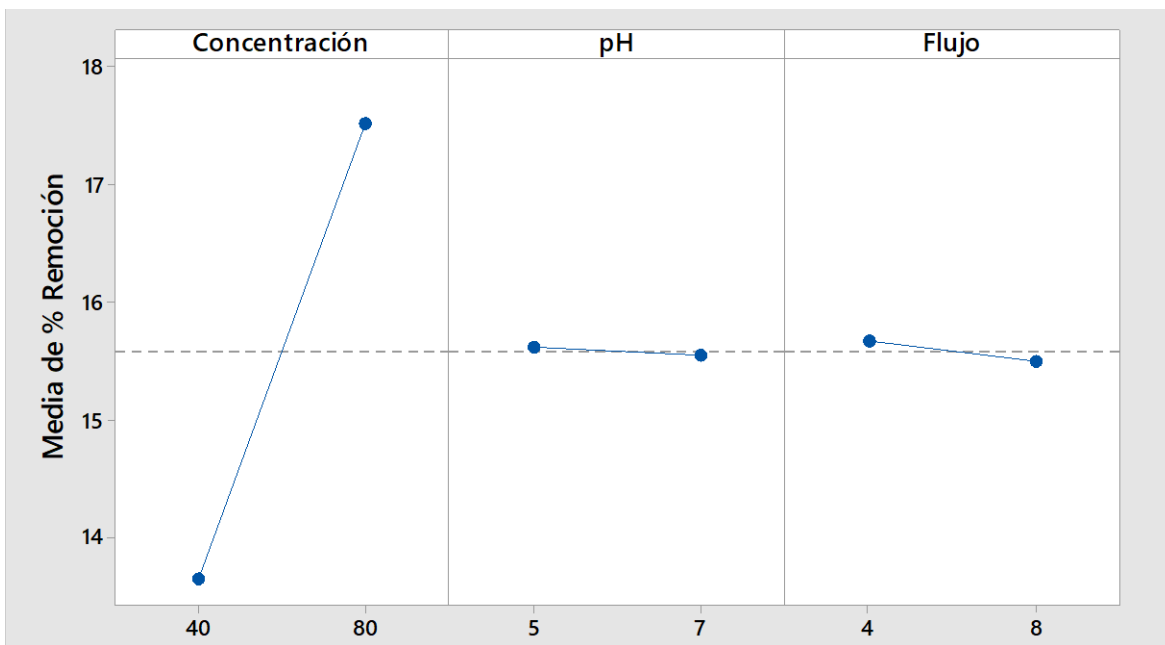


Figura 15. Gráfica de efectos principales

En la gráfica se muestra el porcentaje de remoción promedio para los niveles mínimo y máximo de cada factor. La línea central indica el promedio de remoción obtenido para todos los experimentos. En el primer panel, se observó que el porcentaje de remoción es mayor con una concentración inicial de 80 mg/l de cadmio en la solución acuosa. Este comportamiento corrobora el resultado de la gráfica de efectos estandarizados. Por otra parte, se corroboró que los efectos individuales de pH y flujo no son significativos para el proceso al presentar valores de remoción similares para ambos niveles.

Asimismo, se evaluaron las interacciones entre los efectos del diseño experimental. En la Figura 16 se presenta la gráfica de interacción de cada combinación de factores.

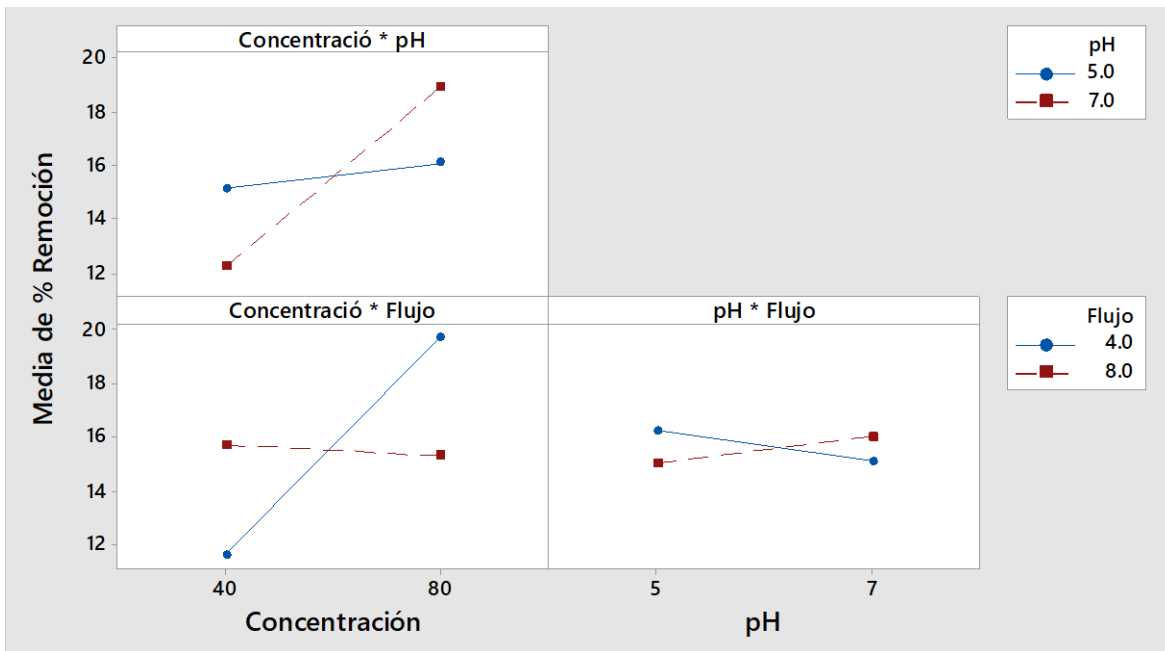


Figura 16. Gráfica de interacción de los efectos

De forma similar a la gráfica de efectos principales, la gráfica de interacción muestra el porcentaje de remoción promedio con diferentes combinaciones de los factores. Previamente identificada la interacción de la concentración inicial y el flujo, como un efecto significativo en la capacidad de la membrana para la disminución de cadmio, se observó que el porcentaje de remoción más elevado se obtuvo con una concentración de 80 mg/l y un flujo del 4% de capacidad de la bomba. Por otro lado, al analizar la interacción entre la concentración inicial y el pH de la solución, se observó un alto valor de remoción con una concentración de 80 mg/l de cadmio y pH 7.

Finalmente, se presenta el desempeño de la membrana en un tiempo prolongado. La Figura 17 muestra los porcentajes de remoción obtenidos a los 20, 40, 60, 80 y 100 minutos de la evaluación.

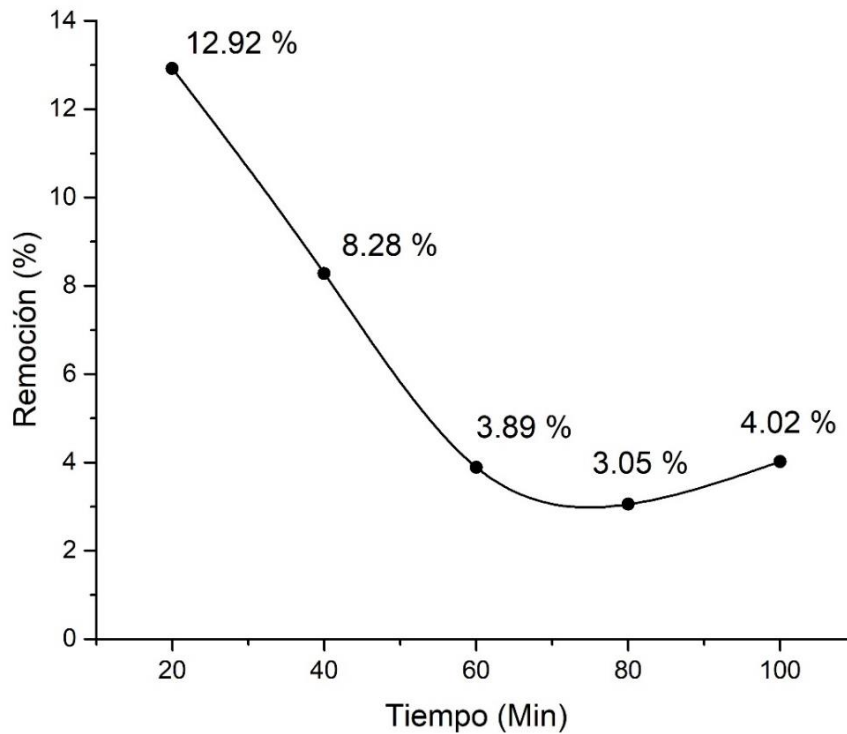


Figura 17. Evaluación de la membrana con un tiempo prolongado

En la gráfica anterior se observó que en los primeros 20 minutos de operación se obtuvo el máximo porcentaje de remoción de cadmio en la solución acuosa, con un valor de 12.92%. Posteriormente, a partir de los 40 minutos, se presentó una tendencia de disminución en la capacidad de remoción hasta los 80 minutos. Un estudio análogo, sobre la evaluación de una membrana cerámica para la remoción de cadmio, reportó un comportamiento similar que puede atribuirse a la saturación de la membrana (Athanasekou et al., 2009). Por lo tanto, se presentó un fenómeno de obstrucción en la misma (Guo et al., 2012). Por otra parte, cabe señalar que la muestra obtenida a los 100 minutos tuvo un ligero aumento en el porcentaje de remoción.

8. CONCLUSIONES

Las técnicas de caracterización permitieron analizar la composición y estructura de la materia prima. De esta forma, se determinó que corresponde a una zeolita natural de tipo clinoptilolita. Este resultado se corroboró a través de la relación Si/Al, la morfología de los cristales y las propiedades texturales obtenidas, que son características del material. Las zeolitas poseen la capacidad de remover metales pesados del agua debido al mecanismo de intercambio iónico y, las metodologías empleadas, confirmaron la presencia de los elementos intercambiables: sodio, calcio y potasio.

Se llevó a cabo el desarrollo de las membranas porosas, con una configuración de disco plano, a partir de la zeolita natural y los aditivos mediante diferentes relaciones de masa. Como resultado de la sinterización, se observó una disminución en el peso de las mismas. Por lo tanto, se seleccionaron los cuatro tipos de membrana con una menor disminución como un indicador de resistencia al proceso de elaboración.

De igual forma, fue posible analizar las propiedades fisicoquímicas y estructurales de la membrana porosa. La aparición de nuevas fases minerales en las membranas se atribuyó a una modificación en la estructura de la materia prima debido al tratamiento térmico y como resultado de la adición de óxido de aluminio en su preparación. Mediante la técnica de microscopía se observó una relación entre los valores de presión y temperatura utilizados para el desarrollo de las membranas y la disminución de la porosidad formada entre las partículas.

Este comportamiento llevó a la selección de la membrana con una formación de poros más uniforme, para la determinación de los parámetros texturales. La membrana presentó una distribución de poro bimodal atribuida a la porosidad tanto del material como de los espacios formados entre las partículas de la membrana. Este resultado fue de interés ya que permitió la difusión de los iones de cadmio presentes en la solución acuosa a través de la membrana.

Se evaluó la capacidad de disminución de cadmio mediante el uso de la membrana de zeolita. De acuerdo con los resultados del diseño experimental, se identificaron la concentración y la interacción de la concentración y el flujo suministrado a la membrana, como los factores más significativos para obtener un alto porcentaje de remoción. Al examinar los efectos individuales, se observó que el pH no resultó significativo para el proceso lo que puede indicar la estabilidad química de la membrana.

Se determinó que las condiciones óptimas de operación son: una concentración inicial de 80 mg/l de cadmio, un pH de 7 y un flujo de 19 ml/min, que corresponde al 4% de capacidad de la bomba, favoreciendo este último un mayor tiempo de contacto de la solución acuosa con la membrana. De este modo, se obtuvo un porcentaje máximo de remoción de cadmio de 25.109%. Con respecto al funcionamiento en un tiempo prolongado, se observó el fenómeno de obstrucción en la membrana.

Por lo tanto, la membrana porosa de zeolita natural tuvo la capacidad de disminuir la concentración de cadmio del agua debido a sus características estructurales porosas, que permitieron la difusión de los iones, haciendo uso de las propiedades de la zeolita natural, como la capacidad de intercambio iónico. Se recomienda continuar la evaluación de la membrana profundizando en su comportamiento durante un tiempo prolongado para garantizar una alta remoción del contaminante.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Abebe, A., Tilahun, S., Mesfine, M., & Atlabachew, M. (2017). Removal of cadmium ions from aqueous solutions using very small ionic liquids to water ratio without metal chelator and pH modifications. *Ethiopian Journal of Science and Technology*, 10(1), 51–64.
- Ajenifuja, E., Akinwunmi, O. O., Bakare, M. K., Ajao, J. A., Adeniyi, I. F., & Ajayi, E. O. B. (2012). Remediation of Polluted Water Using Natural Zeolitic Aluminosilicates/Lateritic Clay Ceramic Matrix Membrane. *ISRN Ceramics*, 2012, 1–11.
- Almandoz, M. C., Pagliero, C. L., Ochoa, N. A., & Marchese, J. (2015). Composite ceramic membranes from natural aluminosilicates for microfiltration applications. *Ceramics International*, 41(4), 5621–5633.
- Alvarado-Ibarra, J., Sotelo-Lerma, M., Meza-Figueroa, D., Maubert-Franco, M., & Paz-Moreno, F. A. (2013). Evaluación de la potencialidad de una chabasita natural mexicana en la remoción de plomo en agua. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29(2), 201–210.
- Alver, B. E., Sakizci, M., & Yörükoğullari, E. (2010). Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100(1), 19–26.
- Araújo, A. P., & Rodrigues, M. G. F. (2012). Síntesis de una membrana zeolítica de tipo Y soportada en α -alúmina: Efecto del tratamiento térmico sobre la estructura. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 3(3), 51–58.
- Arbabi, M., Hemati, S., & Amiri, M. (2015). Removal of lead ions from industrial wastewater: A review of removal methods. *International Journal of Epidemiologic Research*, 2(2), 105–109.
- Athanasekou, C. P., Papageorgiou, S. K., Kaselouri, V., Katsaros, F. K., Kakizis, N. K., Sapalidis, A. A., & Kanellopoulos, N. K. (2009). Development of hybrid

- alginate/ceramic membranes for Cd²⁺ removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120(1), 154–164.
- Ayala, M. E., Peñuela-Mesa, G., & Montoya, J. L. (2006). Procesos de membranas para el tratamiento de agua residual industrial con altas cargas del colorante amarillo ácido 23. *Revista Facultad de Ingeniería*, 38, 53–63.
- Bahabadi, F. N., Farpoor, M. H., & Mehrizi, M. H. (2016). Removal of Cd, Cu and Zn ions from aqueous solutions using natural and Fe modified sepiolite, zeolite and palygorskite clay minerals. *Water Science and Technology*, 76(4), 340–349.
- Barragán, P., Macedo, M. G., & Olgúin, M. T. (2017). Cadmium sorption by sodium and thiourea-modified zeolite-rich tuffs. *Journal of Environmental Sciences*, 52, 39–48.
- Basumatary, A. K., Kumar, R. V., Pakshirajan, K., & Pugazhenthii, G. (2017). Removal of trivalent metal ions from aqueous solution via cross-flow ultrafiltration system using zeolite membranes. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(1), 66–76.
- Beltrán-Pineda, M. E., & Gómez-Rodríguez, A. M. (2016). Biorremediación de Metales Pesados Cadmio (Cd), Cromo (Cr) y Mercurio (Hg), Mecanismos Bioquímicos e Ingeniería Genética: Una Revisión. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 12(2), 172–197.
- Beltsios, K. G., Steriotis, T. A., Stefanopoulos, K. L., & Kanellopoulos, N. K. (2008). Membrane Science and Applications. En *Handbook of Porous Solids* (pp. 2281–2433). Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Benito, J. M., Conesa, A., & Rodríguez, M. A. (2004). Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43(5), 829–842.

- Benito, J. M., Conesa, A., Rubio, F., & Rodríguez, M. A. (2005). Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(11), 1895–1903.
- Calleja-Cortés, A. (2009). La importancia de las zeolitas. *Cuadernos del Tomás*, 1, 211–227.
- Camargo-Vargas, G., & Galindo, H. M. (2005). Estudio de la obtención de sustratos cerámicos para membranas inorgánicas. *Revista Ingeniería e Investigación*, 25(2), 62–70.
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782–2799.
- Carreño-Sayago, U. F. (2015). Tratamientos de aguas industriales con metales pesados a través de zeolitas y sistemas de biorremediación. Revisión del estado de la cuestión. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 15(1), 70–78.
- Caviedes-Rubio, D. I., Muñoz-Calderón, R. A., Perdomo-Gualtero, A., Rodríguez-Acosta, D., & Sandoval-Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73–90.
- Chakraborty, S., Dutta, A. R., Sural, S., Gupta, D., & Sen, S. (2013). Ailing bones and failing kidneys: a case of chronic cadmium toxicity. *Annals of Clinical Biochemistry*, 50(5), 492–495.
- Chowdhury, S., Mazumder, M. A. J., Al-Attas, O., & Husain, T. (2016). Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the Total Environment*, 569–570, 476–488.

- Comisión Nacional del Agua. (2016). Estadísticas del Agua en México, Edición 2016. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Consultado en noviembre de 2017 de http://201.116.60.25/publicaciones/eam_2016.pdf.
- Cruciani, G. (2006). Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(9–10), 1973–1994.
- Cui, J., Zhang, X., Liu, H., Liu, S., & Yeung, K. L. (2008). Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 420–426.
- Dávila-Rangel, J. I., Solache-Ríos, M., & Benito-Almaraz, V. E. (2006). Comparison of three Mexican aluminosilicates for the sorption of cadmium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 267(1), 139–145.
- Díaz-Nava, M. C., Olguín, M. T., Solache-Ríos, M., Alarcón-Herrera, M. T., & Aguilar-Elguezabal, A. (2005). Characterization and improvement of ion exchange capacities of Mexican clinoptilolite-rich tuffs. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 51(3–4), 231–240.
- Dragomirova, R., & Wohlrab, S. (2015). Zeolite membranes in catalysis- From separate units to particle coatings. *Catalysts*, 5, 2161–2222.
- Egashira, R., Tanabe, S., & Habaki, H. (2012). Adsorption of heavy metals in mine wastewater by Mongolian natural zeolite. *Procedia Engineering*, 42, 49–57.
- Favvas, E. P., Tsanaktsidis, C. G., Sapalidis, A. A., Tzilantonis, G. T., Papageorgiou, S. K., & Mitropoulos, A. C. (2016). Clinoptilolite, a natural zeolite material: Structural characterization and performance evaluation on its dehydration properties of hydrocarbon-based fuels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 385–391.
- Fernández-Luqueño, F., López-Valdez, F., Gamero-Melo, P., Luna-Suárez, S., Aguilera-González, E. N., Martínez, A. I., García-Guillermo, M. de S.,

- Hernández-Martínez, G., Herrera-Mendoza, R., Álvarez-Garza, M. A., & Pérez-Velázquez, I. R. (2013). Heavy metal pollution in drinking water - a global risk for human health: A review. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 7(7), 567–584.
- Franus, W. (2012). Characterization of X-type zeolite prepared from coal fly ash. *Polish Journal of Environmental Studies*, 21(2), 337–343.
- Gedik, K., & Imamoglu, I. (2008). Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite: Influence of pretreatment and regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1–2), 385–392.
- Ghan, S. D., & Deshpande, M. R. (2014). Removal of heavy metal ions from water using natural zeolites. *Journal of Advances in Applied Sciences and Technology: Material Science (Special Issue)*, 1(2), 58–59.
- Guo, W., Ngo, H.-H., & Li, J. (2012). A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology*, 122, 27–34.
- Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A., & Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling- an overview. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2, 6380–6388.
- Gupta, V. K., Nayak, A., & Agarwal, S. (2015). Bioadsorbents for remediation of heavy metals: Current status and their future prospects. *Environmental Engineering Research*, 20(1), 001-018.
- Haddeland, I., Heinke, J., Biemansd, H., Eisnere, S., Flörkee, M., Hanasakif, N., Konzmannb, M., Ludwigd, F., Masakif, Y., Scheweb, J., Stackeg, T., Tesslerh, Z. D., Wadai, Y., & Wisseri, D. (2014). Global water resources affected by human interventions and climate change. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(9), 3251–3256.
- Hernández, M. Á., Rojas, F., Corona, L., Lara, V. H., Portillo, R., Salgado, M. A., & Petranoskii, V. (2005). Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por

medio de curvas diferenciales de adsorción. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 21(2), 71–81.

Hernández, M. A., Rojas, F., Lara, V. H., Portillo, R., Castelán, R., Pérez, G., & Salas, R. (2010). Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. *Superficies y Vacío*, 23(S), 51–56.

Hristov, P., Yoleva, A., Djambazov, S., Chukovska, I., & Dimitrov, D. (2012). Preparation and characterization of porous ceramic membranes for micro-filtration from natural zeolite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 47(4), 476–480.

Hubicki, Z., & Kołodyńska, D. (2012). Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods. En A. Kilislioglu (Ed.), *Ion Exchange Technologies* (pp. 193–240). Rijeka: InTech.

Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., & Atieh, M. A. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, 141–161.

Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M., & Islam, M. K. (2015). Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, 48, 282–291.

Ismael, M. R., Clemens, F., Graule, T., & Hoffmann, M. J. (2011). Effects of different thermoplastic binders on the processability of feedstocks for ceramic co-extrusion process. *Ceramics International*, 37(8), 3173–3182.

Ivanets, A. I., Azarova, T. A., Agabekov, V. E., Azarov, S. M., Batsukh, C., Batsuren, D., Prozorovich, V. G., & Rat'ko, A. A. (2016). Effect of phase composition of natural quartz raw material on characterization of microfiltration ceramic membranes. *Ceramics International*, 42(15), 16571–16578.

- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 7(2), 60–72.
- Jana, S., Purkait, M. K., & Mohanty, K. (2010). Preparation and characterization of low-cost ceramic microfiltration membranes for the removal of chromate from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 47(3–4), 317–324.
- Jiménez-Castañeda, M. E., & Medina, D. I. (2017). Use of Surfactant-Modified Zeolites and Clays for the Removal of Heavy Metals from Water. *Water*, 9(4), 235.
- Kong, X., Huang, G., Han, Z., Xu, Y., Zhu, M., & Zhang, Z. (2017). Evaluation of zeolite-supported microscale zero-valent iron as potential adsorbent for Cd²⁺ and Pb²⁺ removal in permeable reactive barriers. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(15), 13837–13844.
- Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V. M., & Ryczkowski, J. (2006). Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 87(3), 243–254.
- Kosinov, N., Gascon, J., Kapteijn, F., & Hensen, E. J. M. (2016). Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 499, 65–79.
- Kowalczyk, P., Sprynskyy, M., Terzyk, A. P., Lebedynets, M., Namieśnik, J., & Buszewski, B. (2006). Porous structure of natural and modified clinoptilolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(1), 77–85.
- Kragović, M., Daković, A., Marković, M., Krstić, J., Gatta, G. D., & Rotiroti, N. (2013). Characterization of lead sorption by the natural and Fe(III)-modified zeolite. *Applied Surface Science*, 283(Supplement C), 764–774.

- Kroll, S., Treccani, L., Kurosh, R., & Grathwohl, G. (2010). Development and characterisation of functionalised ceramic microtubes for bacteria filtration. *Journal of Membrane Science*, 365(1–2), 447–455.
- Kumar, R. V., & Pugazhenth, G. (2017). Removal of chromium from synthetic wastewater using MFI zeolite membrane supported on inexpensive tubular ceramic substrate. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(3), 365–377.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1–3), 207–219.
- Locati, F., Marfil, S., Baldo, E., & Maiza, P. (2010). Na₂O, K₂O, SiO₂ and Al₂O₃ release from potassic and calcic–sodic feldspars into alkaline solutions. *Cement and Concrete Research*, 40(8), 1189–1196.
- López-Fernández, A. M. (2014). *Intercambio iónico con resinas comerciales y sintetizadas para la retención de sulfamidas y tiocianatos en sistemas individuales y mezclados* (Tesis Doctoral). Universidad de Oviedo, Oviedo, España.
- Maher, A., Sadeghi, M., & Moheb, A. (2014). Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology. *Desalination*, 352, 166–173.
- Malamis, S., & Katsou, E. (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, 428–461.
- Mansouri, N., Rikhtegar, N., Panahi, H. A., Atabi, F., & Shahraki, B. (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite- clinoptilolite- as a sorbent. *Environment Protection Engineering*, 39(1), 139–152.

- Marantos, I., Christidis, G. E., & Ulmanu, M. (2012). Zeolite Formation and Deposits. En V. J. Inglezakis & A. A. Zorpas (Eds.), *Handbook of Natural Zeolites* (pp. 28–51). Bentham Science Publishers.
- Margeta, K., Logar, N. Z., Šiljeg, M., & Farkas, A. (2013). Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. En W. Elshorbagy & R. K. Chowdhury (Eds.), *Water Treatment* (pp. 81–112). Rijeka: InTech.
- Márquez, C., Solano, R., Arrieta, M., Chávez, V., Atencio, R., González, E., & Rodríguez, D. (2014). Síntesis y caracterización de zeolitas Y desaluminadas para la reacción de alquilación de benceno con dodeceno. *Ciencia*, 22(Número Especial), 121–128.
- Mehta, D., Mazumdar, S., & Singh, S. K. (2015). Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater- A review. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 244–265.
- Merrikhpour, H., & Jalali, M. (2013). Comparative and competitive adsorption of cadmium, copper, nickel, and lead ions by Iranian natural zeolite. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 15(2), 303–316.
- Misaelides, P. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1–3), 15–18.
- Moamen, O. A. A., Ismail, I. M., Abdelmonem, N., & Rahman, R. O. A. (2015). Factorial design analysis for optimizing the removal of cesium and strontium ions on synthetic nano-sized zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 133–144.
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1), 1–53.
- Mohmood, I., Lopes, C. B., Lopes, I., Ahmad, I., Duarte, A. C., & Pereira, E. (2013). Nanoscale materials and their use in water contaminants removal - a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(3), 1239–1260.

- Montes-Luna, A. de J., Fuentes-López, N. C., Perera-Mercado, Y. A., Pérez-Camacho, O., Castruita-de León, G., García-Rodríguez, S. P., & García-Zamora, M. (2014). Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*, 28(1), 5–11.
- Mumpton, F. A. (1973). First reported occurrence of zeolites in sedimentary rocks of Mexico. *American Mineralogist*, 58, 287–290.
- Nava-Ruíz, C., & Méndez-Armenta, M. (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Arch Neurocién*, 16(3), 140–147.
- Nguyen, T. C., Loganathan, P., Nguyen, T. V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Naidu, R. (2015). Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 270, 393–404.
- Norton, M. R. (2014). Water security: pipe dream or reality? A global perspective from the UK. *Water Interdisciplinary Reviews: Water*, 1(1), 11–18.
- Ono, R., Ikeda, A., Matsuyama, E., & Nomura, M. (2015). Permeation evaluation of a mordenite zeolite membrane by using an alkaline post-treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 48(6), 444–449.
- Onthong, U., Pungpo, P., & Thongnueakhaeng, W. (2012). The applications of natural zeolites for cadmium removal from sample water: Models on laboratory scale. *Advanced Materials Research*, 347–353, 1930–1933.
- Ostrooumov, M., Cappelletti, P., & de’Gennaro, R. (2012). Mineralogical study of zeolite from New Mexican deposits (Cuitzeo area, Michoacan, Mexico). *Applied Clay Science*, 55, 27–35.
- Owoeye, F. T., Azodo, A. P., & Udo, S. B. (2014). Performance evaluation of ceramics microfiltration membrane for water treatment. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 7, 1115–1126.

- Pavón-Silva, T. B., Campos, E., & Olguín, M. T. (2000). Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita. *Ciencia Ergo Sum*, 7(3), 251–258.
- Pendergast, M. T. M., & Hoek, E. M. V. (2011). A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy & Environmental Science*, 4, 1946–1971.
- Pepe, F., de Gennaro, B., Aprea, P., & Caputo, D. (2013). Natural zeolites for heavy metals removal from aqueous solutions: Modeling of the fixed bed Ba²⁺/Na⁺ ion-exchange process using a mixed phillipsite/chabazite-rich tuff. *Chemical Engineering Journal*, 219, 37–42.
- Perego, C., Bagatin, R., Tagliabue, M., & Vignola, R. (2013). Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, 37–49.
- Pérez-Campos, E. M., & Herrera-Muñoz, A. J. (2013). Minas y mineros: presencia de metales en sedimentos y restos humanos al sur de la Sierra Gorda de Querétaro en México. *Chungará*, 45(1), 161–176.
- Pérez-Moreno, V., Castro-Arellano, J. J., & Balmori-Ramírez, H. (2004). Characterization and preparation of porous membranes with a natural Mexican zeolite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(22), S2345–S2352.
- Pina, M. P., Mallada, R., Arruebo, M., Urbiztondo, M., Navascués, N., Iglesia, O. de la, & Santamaria, J. (2011). Zeolite films and membranes. Emerging applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1), 19–27.
- Qu, X., Brame, J., Li, Q., & Alvarez, P. J. J. (2013). Nanotechnology for a Safe and Sustainable Water Supply: Enabling Integrated Water Treatment and Reuse. *Accounts of Chemical Research*, 46(3), 834–843.

- Ramachandran, D. K., Kwok, K., Søgaaard, M., Clemens, F., Glasscock, A. J., & Kaiser, A. (2015). The role of sacrificial fugitives in thermoplastic extrusion feedstocks on properties of MgO supports for oxygen transport membranes. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(5), 1527–1537.
- Ramesh, K., Reddy, K. S., Rashmi, I., Biswas, A. K., & Rao, A. S. (2015). Crystal Morphology and Differential Meso–Micro Pore-Volume Distribution Patterns of Clinoptilolite Fractions. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences*, 85(1), 85–91.
- Ray, P. Z., & Shipley, H. J. (2015). Inorganic nano-adsorbents for the removal of heavy metals and arsenic: a review. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 29885–29907.
- Remenárová, L., Pipíška, M., Florková, E., Horník, M., Rozložník, M., & Augustín, J. (2014). Zeolites from coal fly ash as efficient sorbents for cadmium ions. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(8), 1551–1564.
- Renge, V. C., Khedkar, S. V., & Pande, S. V. (2012). Removal of heavy metals from wastewater using low cost adsorbents: a review. *Scientific Reviews and Chemical Communications*, 2(4), 580–584.
- Rodríguez-Fuentes, G., & Rodríguez-Iznaga, I. (2009). Caracterización del mineral zeolítico para el desarrollo de materiales nanoestructurados. *Revista Cubana de Física*, 26(1A), 55–60.
- Rosales-Landeros, C., Barrera-Díaz, C. E., Bilyeu, B., Varela-Guerrero, V., & Ureña-Núñez, F. (2013). A review on Cr(VI) adsorption using inorganic materials. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4(7A), 8–16.
- Sabath, E., & Robles-Osorio, M. L. (2012). Medio ambiente y riñón: nefrotoxicidad por metales pesados. *Revista Nefrología*, 32(3), 279–286.
- Shasheen, S. M., Derbalah, A. S., & Moghanm, F. S. (2012). Removal of Heavy Metals from Aqueous Solition by Zeolite in Competitive Sorption System.

International Journal of Environmental Science and Development, 3(4), 362–367.

- Sillanpää, M., Metsämuuronen, S., & Mänttari, M. (2015). Chapter 5 - Membranes. En M. Sillanpää (Ed.), *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods* (pp. 113–157). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Solís, C. A., Vélez, C. A., & Ramírez, J. S. (2016). Tecnología de membranas: desarrollo histórico. *Entre Ciencia e Ingeniería*, 10(19), 89–98.
- Sosa-Rodríguez, F. S. (2012). El futuro de la disponibilidad del agua en México y las medidas de adaptación utilizadas en el contexto internacional. *Revista Internacional de Ciencias Sociales y Humanidades*, 12(2), 165–187.
- Stoller, M., Sacco, O., Sannino, D., & Chianese, A. (2013). Successful Integration of Membrane Technologies in a Conventional Purification Process of Tannery Wastewater Streams. *Membranes*, 3(3), 126–135.
- Susanto, H., & Ulbricht, M. (2009). Polymeric Membranes for Molecular Separations. En E. Drioli & L. Giorno (Eds.), *Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations* (pp. 19–43). Italia: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Tao, Y., Yuan, Z., Wei, M., & Xiaona, H. (2012). Characterization of heavy metals in water and sediments in Taihu Lake, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(7), 4367–4382.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. En A. Luch (Ed.), *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology* (pp. 133–164). Basel: Springer Basel.
- Vaca-Mier, M., López-Callejas, R., Gehr, R., Jiménez-Cisneros, B. E., & Álvarez, P. J. J. (2001). Heavy metal removal with mexican clinoptilolite:: multi-component ionic exchange. *Water Research*, 35(2), 373–378.

- Viera, L. O., Muñoz, S. R., Santana, E. F., Ramírez, Y. M., Artigas, A. C., & Gallardo, Y. V. (2016). Membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55(1), 24–28.
- Xu, M., & McKay, G. (2017). Removal of Heavy Metals, Lead, Cadmium, and Zinc, Using Adsorption Processes by Cost-Effective Adsorbents. En A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, & H. E. Reynel-Ávila (Eds.), *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (pp. 109–138). Cham: Springer International Publishing.
- Yang, X., Xie, Z., & Wang, L. (2008). Fabrication of porous zirconia ceramics by injection molding method. *Key Engineering Materials*, 368–372, 758–761.
- Yin, J., & Deng, B. (2015). Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of Membrane Science*, 479, 256–275.
- Yu, M., Noble, R. D., & Falconer, J. L. (2011). Zeolite membranes: Microstructure, characterization and permeation mechanisms. *Accounts of Chemical Research*, 44(11), 1196–1206.
- Zaib, M., Athar, M. M., Saeed, A., & Farooq, U. (2015). Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic- A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 74, 895–908.
- Zewail, T. M., & Yousef, N. S. (2015). Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. *Alexandria Engineering Journal*, 54(1), 83–90.
- Zhu, B., Myat, D. T., Shin, J.-W., Na, Y.-H., Moon, I.-S., Connor, G., Maeda, S., Morris, G., Gray, S., & Duke, M. (2015). Application of robust MFI-type zeolite membrane for desalination of saline wastewater. *Journal of Membrane Science*, 475, 167–175.