



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**ADSORCIÓN DEL COLORANTE AMARILLO BÁSICO 13
EN UNA ARCILLA TIPO MONTMORILLONITA**

TESIS INDIVIDUAL

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

P R E S E N T A

AMARANTA LIZBETH NIETO MORENO

ASESOR: Dra. María de Jesús Martínez Ortiz

MÉXICO D.F.

2015





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-146-13

México, D. F., 28 de noviembre del 2013.

A la C. Pasante:
AMARANTA LIZBETH NIETO MORENO

Boleta: **2009320851** Carrera: **IQI** Generación: **2009-2013**

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. **Dra. María de Jesús Martínez Ortiz**, sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Adsorción del colorante amarillo básico 13 en una Arcilla tipo Montmorillonita".

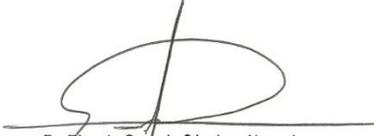
Resumen.
Introducción.
I.- Marco teórico.
II.- Desarrollo experimental.
III.- Resultados.
Conclusiones.
Bibliografía.
Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Inq. Antonio Salvador Pérez Cárdenas
Presidente de la Academia de
Fisicoquímica.


Dra. María de Jesús Martínez Ortiz
Directora de Tesis
Ced. Prof. 2765215


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado
Subdirector Académico Interino

c. c. p.- Control Escolar.
GATA/ams



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-146-13

México, D. F., 13 de enero del 2015.

A la C. Pasante:
AMARANTA LIZBETH NIETO MORENO
PRESENTE

Boleta:
2009320851

Carrera:
IQI

Generación:
2009-2013

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

“Adsorción del colorante amarillo básico 13 en una Arcilla tipo Montmorillonita”

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

Dra. María de Jesús Martínez Ortiz
Presidente

Dr. Ariel Guzmán Vargas
Secretario

Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán
1er. Vocal

Dra. María Elena Manríquez Ramírez
2º Vocal

Dr. Jorge Luis Flores Moreno
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
GATA/rcr

AGRADECIMIENTOS

Al **Instituto Politécnico Nacional** mi Alma Máter, que más que una institución se ha vuelto parte de mi vida desde hace ocho años, me ha ayudado y me ha visto crecer tanto profesionalmente y como persona.

A la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas** que me brindo educación, conocimientos y cultura que día con día son útiles para lograr el éxito profesional.

A la **Dra. María de Jesús Martínez Ortiz** por haber compartido sus conocimientos e instruirme en todo lo necesario para la realización de este trabajo, agradezco sus consejos y el tiempo que me brindó. Además externo mi admiración por ser como es. Gracias.

Al **Dr. Ariel Guzmán Vargas**, al **Dr. Jorge Luis Flores Moreno**, a la **Dra. Carmen M. Reza San Germán** y a la **Dra. María E. Manríquez Ramírez** por trasmitirme conocimiento y experiencias para mejorar el contenido de este trabajo.

DEDICATORIA

A **mis padres Abraham y Norma** por su apoyo, consejos, comprensión, amor, ayuda en los momentos difíciles, y por ayudarme con los recursos necesarios para poder llegar hasta este momento de mi vida. Me han dado gran parte de lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi carácter, mi empeño, mi perseverancia.

A **mi hermano Abraham** por estar siempre presente, porque juntos aprendimos a vivir, crecimos como cómplices día a día y somos amigos de toda la vida.

A **mi abuelita Eva** porque eres como mi segunda mamá siempre has estado ahí para apoyarme en todo momento, escuchándome, dándome consejos, tendiéndome la mano. Una parte de mi es por ti.

A **mi familia**, ustedes queridos padrinos Lulú y Ernesto, abuelito Rafael, tía Fabiola, Alejandra, Ana Lilia, tío Nacho, Pablo y primos Catherine, Brenda, Fernanda, Pablo, Fabiola y Renata que con su ejemplo me han incentivado a seguir adelante a lo largo de toda mi vida.

A **mi jefe, amigo y tío Rafa**, eres un ejemplo a seguir y con esas palabras motivadoras que me das me haces seguir creciendo día a día.

A **mi mejor amiga Lupita** por ser mi compañera de vida, mi amiga, mi hermana, por compartir momentos inolvidables a su lado a lo largo de la carrera, por seguir disfrutando de nuestra amistad. Gracias por creer en mí.

A **mi hermano Canek** por ser ante todo un amigo incondicional, en las buenas y en las malas. Gracias por escucharme y hacerme reír tanto.

A **todos, mis amigos y amigas** Claudia, Pau, Fany, Ale, Eliane, Martha, Lili, Beli, y Zauza que me han enseñado lo que no se aprende en la escuela y con los que he pasado agradables momentos. Miguel gracias por estas siempre ahí y apoyarme tanto amigo.

ÍNDICE

RESUMEN.....	I
INTRODUCCIÓN.....	II
OBJETIVOS	IV
1. MARCO TEÓRICO	
1.1. COLORANTES	1
1.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES.....	1
1.1.1.1. CLASIFICACIÓN QUÍMICA.....	1
1.1.1.2. CLASIFICACIÓN POR SU MÉTODO DE APLICACIÓN.....	2
1.1.2. COLORANTES BÁSICOS	4
1.1.3. COLORANTES ÁCIDOS.....	5
1.2. TRATAMIENTOS DE EFLUENTES PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES	6
1.2.1. MÉTODOS BIOLÓGICOS	6
1.2.2. MÉTODOS QUÍMICOS	7
1.2.3. MÉTODOS FÍSICOS.....	8
1.3. ADSORCIÓN	9
1.4. MODELOS DE ADSORCIÓN	10
1.4.1. ISOTERMA DE HENRY	12
1.4.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH	12
1.4.3. ISOTERMA DE LANGMUIR	13
1.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	14
1.5.1. MODELO PSEUDO-PRIMER ORDEN	14
1.5.2. MODELO PSEUDO-SEGUNDO ORDEN.....	15
1.6. LAS ARCILLAS	16
1.6.1. ESTRUCTURA.....	16
1.6.2. CLASIFICACIÓN	19
1.6.3. MONTMORILLONITA.....	19
1.6.4. APLICACIONES GENERALES.....	19
1.6.5. APLICACIONES COMO ADSORBENTES DE COLORANTES	20
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1. MATERIALES	22
2.1.1. ADSORBENTE	22
2.1.1.1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)	22
2.1.1.2. PUNTO ISOELÉCTRICO (PI).....	23
2.1.1.3. PUNTO DE GELACIÓN (PG).....	24
2.1.1.4. ADSORCIÓN DE AGUA (AA).....	25
2.1.1.5. ACIDEZ TOTAL (AT)	25
2.1.2. ADSORBATO.....	26
2.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	27

2.3. TÉCNICA DE ANÁLISIS	27
2.3.1. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	27
2.3.2. SELECCIÓN DE LONGITUD DE ONDA DE MAYOR ABSORCIÓN.....	28
2.3.3. CURVA DE CALIBRACIÓN.....	29
2.4. PROCESO DE ADSORCIÓN	30
2.4.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL.....	30
2.4.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	30
2.4.3. EFECTO DE LA MASA DE ADSORBENTE INICIAL	31
2.4.4. EFECTO DEL pH.....	31
2.4.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	31
2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	34
2.5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).....	34
2.5.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	35
2.5.3. FISISORCIÓN DE N ₂	36
3. RESULTADOS	
3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	40
3.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).....	40
3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	43
3.1.3. ANÁLISIS TEXTURALES.....	45
3.2. ISOTERMA DE ADSORCIÓN	48
3.2.1. AJUSTE DE LOS RESULTADOS A MODELOS DE ISOTERMAS.....	49
3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL	51
3.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA	52
3.5. EFECTO DE LA MASA DE ADSORBENTE INICIAL	55
3.6. EFECTO DEL pH	59
CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXOS	68
ÍNDICE DE FIGURAS.....	68
ÍNDICE DE TABLAS	69
ÍNDICE DE ECUACIONES	70

RESUMEN

En este trabajo se estudió la remoción del colorante amarillo básico 13 de una solución acuosa empleando un adsorbente de bajo costo. Para ello se utilizó una arcilla tipo montmorillonita con el fin de aprovechar su capacidad de adsorción.

Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de la arcilla natural inicial usando técnicas de caracterización como la difracción de rayos-X, espectroscopia de infrarrojo, y propiedades como: capacidad de intercambio catiónico, punto de gelación, adsorción de agua, acidez total y punto isoeléctrico.

Se investigó la influencia sobre el proceso de adsorción con diferentes parámetros: temperatura (20-60°C), masa de adsorbente (0.1-0.5 g), concentración inicial del colorante (10-100 mg/L) y el pH de la solución (3-12). Los datos de las isothermas de adsorción se analizaron usando los modelos de Langmuir y Freundlich. Siendo el modelo de Lagmuir el que mejor se ajustó a los resultados experimentales.

También se estudió la cinética de adsorción a diferentes condiciones de operación utilizando ecuaciones de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para analizar los datos experimentales. Siendo la ecuación de pseudo-segundo orden la que tiene mejor correlación con los datos experimentales.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se busca la reducción del impacto ambiental que se ha venido provocando por el rápido desarrollo de la tecnología, se están desarrollando procesos y materiales que sean amigables con el medio ambiente, ya que cada aspecto de la actividad humana está vinculado con él, y cada vez nos damos cuenta de que esta interacción afecta mas a nuestro medio ambiente. Por otra parte, los cambios climáticos no sólo afectan la salud humana, sino también la conservación de la flora y fauna.

El agua es uno de los componentes más importantes de nuestro planeta. Hoy en día, el agua escasea debido a que nuestra demanda es cada vez mayor. Este problema se agrava también debido a los niveles elevados de contaminantes, los cuales han ocasionado un gran deterioro de las fuentes de agua natural. Hoy en día se han hecho esfuerzos para resolver el problema de la contaminación de aguas residuales y ha caído una fuerte presión sobre las industrias para reducir la emisión de contaminantes en el medio ambiente, lo cual ha ocasionado que se desarrolle una gran variedad de métodos para el control y remoción de contaminantes.

Estos contaminantes incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos que pueden ser peligrosos para el ser humano, animales y plantas. Dentro de las aguas residuales, la remoción de colorantes se ha vuelto uno de los mayores problemas de contaminación, ocasionado porque muchas industrias utilizan colorantes para sus productos, tales como los procesos de industria textil, de papel, de plástico, de piel, de cosméticos, de alimentos y farmacéutica. En particular la industria textil consume una gran cantidad de agua y dos terceras partes de los colorantes producidos, estos colorantes están presentes en los desechos industriales. La mayoría de estos colorantes son obtenidos sintéticamente y poseen una compleja estructura molecular, lo que los hace difíciles de degradar para ser desechados. La presencia de bajas concentraciones de colorantes en los efluentes es altamente visible, además, algunos colorantes pueden ser tóxicos y carcinogénicos, por lo tanto, estos son una fuente importante de contaminación del agua y su tratamiento se ha convertido en un problema cada vez mayor.

La mayoría de los colorantes no son biodegradables, por lo tanto, los sistemas de tratamiento convencionales como los físicos no son adecuados para este tipo de efluentes.

En el desarrollo de procesos para el tratamiento de los efluentes textiles en la remoción de colorantes se han empleado procesos biológicos, químicos y físicos, tales como floculación, coagulación, agentes oxidantes, procesos de membrana, electroquímicos etc., los cuales tienen elevados costos y la industria rara vez los aplica.

Se ha encontrado que el proceso de adsorción es un proceso eficiente y económico para la remoción de colorantes, el cual aparte de las ventajas mencionadas anteriormente, tiene simplicidad de diseño y operación. Actualmente, se usa carbón activado como adsorbente para la remoción de colorantes, el cual es eficiente, pero de alto costo. Por lo que, en la búsqueda de materiales adsorbentes de bajo costo se han encontrado alternativas como las arcillas que son abundantes en la tierra.

Las arcillas de tipo montmorillonita representan gran interés para aplicaciones ambientales tales como la remoción de contaminantes de efluentes acuosos debido a que son abundantes en el país, y con propiedades fisicoquímicas valiosas y atractivas como, alta capacidad de intercambio catiónico, catalizadores y adsorbentes.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar la remoción de un colorante básico por medio del método de adsorción empleando como adsorbente una arcilla de tipo montmorillonita.

Objetivos específicos

- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de una arcilla tipo montmorillonita para su empleo en el proceso de adsorción.
- Desarrollar la metodología que permita el diseño del proceso de adsorción.
- Determinar y cuantificar los factores que influyen al proceso de adsorción del colorante (concentración inicial, temperatura, dosis del adsorbente y pH de la solución).

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1. COLORANTES

Los colorantes son sustancias orgánicas o inorgánicas que se utilizan para dar color a un objeto determinado. Se caracterizan por su capacidad para absorber o emitir luz en el intervalo visible (400-700 nm). El hombre ha usado colorantes naturales desde tiempos prehistóricos, como reflejo tenemos los dibujos de las cavernas en Europa, África, en el antiguo Egipto [1].

Hay muchas sustancias orgánicas coloreadas, pero para que una sustancia actúe como colorante debe cumplir ciertas condiciones:

- Poseer un color adecuado.
- Ser capaz de fijarse al tejido u objeto.
- Una vez fijado el colorante, debe tener: solidez frente a la luz; resistencia a la acción del agua, ácidos, y álcalis, disolventes orgánicos usados en la limpieza en seco [2].

1.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES

Los colorantes se clasifican de acuerdo a dos principios diferentes: por su estructura o composición química y por su uso o método de aplicación. La primera clasificación la adoptan los químicos, los cuales utilizan términos como azo, antraquinona, ftalocianina, etc. La segunda clasificación la utilizan los usuarios de colorantes o tecnólogos, quienes se refieren a estos como reactivos, dispersos, básicos, etc. Frecuentemente, ambas clasificaciones se emplean, por ejemplo, un colorante azo disperso para poliéster y un colorante ftalocianina reactivo para algodón.

1.1.1.1. CLASIFICACIÓN QUÍMICA.

El sistema más adecuado para la clasificación de colorantes es por su estructura química, ya que tiene muchas ventajas. Se identifican fácilmente los colorantes como pertenecientes a un grupo con propiedades características. Hay un número manejable de grupos químicos y es la clasificación más usada tanto por el químico como por el tecnólogo.

En el índice de colorantes se usa la siguiente clasificación, aunque en algunos casos, un determinado colorante podría situarse en uno u otro grupo: nitroso; nitro; azo; azoico; estilbeno; diarilmetano; triarilmetano; xanteno; quinoleína; metino; acridina; azufre; tiazol; tiazina; indamina; azina; oxazina; lactona; antraquinona; indigoide y ftalocianina.

1.1.1.2. CLASIFICACIÓN POR SU MÉTODO DE APLICACIÓN.

Es conveniente tener en cuenta esta clasificación antes de considerar las estructuras químicas en detalle, debido a que la nomenclatura del colorante surge de este sistema. Es el principal sistema adoptado por Colour Index (C.I.).

La clasificación de los colorantes de acuerdo con su uso se resume en la Tabla 1.1 que está organizado según el C.I. Se muestran en ella los principales sustratos, los métodos de aplicación, y la estructura química para cada clase de colorante [3].

Tabla 1.1 Clasificación de colorantes y estructura química [3].

Clase	Sustrato	Método de Aplicación	Estructura Química
Ácido	Nylon, lana, seda, papel, tintas y piel	Baños neutros y ácidos	azo, azina, antraquinona, trifenilmetano, xanteno, nitro y nitroso
Azoico	Algodón, rayón, acetato de celulosa y poliéster	Fibra impregnada con componentes acoplados, se trata con una solución estabilizada de sal de diazonio	azo
Básico	Papel, poliacrilonitrilo, nylon, poliéster y tintas	Se utilizan baños ácidos	Cianina, azo, hemicianina, diazahemicianina, azina, difenilmetano, acridina, triarilmetano, xanteno, oxacina y antraquinona
Directo	Algodón, seda, papel, piel y nylon	Se utilizan baños neutros o ligeramente alcalinos que contienen electrolitos	Azo, ftalocianina, estilbena y oxazina
Disperso	Poliéster, acetato, poliamida, acrílico, y plásticos	Aplicados a alta temperatura y presión	Azo, antraquinona, estilil, nitro, y benzodifuronona
Fluorescentes	Jabones y detergentes, todas las fibras, aceites, pinturas y plásticos	De la solución, dispersión, o suspensión en una masa	Estilbena, pirazoles, cumarina y naftalamida
Comida, drogas y cosméticos	Comida, drogas y cosméticos		Azo, antraquinona, carotenoides y triarilmetano
Mordiente	Lana, piel y aluminio anodizado	Se aplica en conjunción con quelante de sales de Cr	Azo y antraquinona
Bases de oxidación	Cabello, piel y algodón	Aminas aromáticas y fenoles oxidados en el sustrato	Anilina y estructuras indeterminadas
Reactivo	Algodón, lana, seda y nylon	Sitio reactivo, reacciona con el grupo funcional de la fibra para enlazarlos covalentemente bajo la influencia de calor y pH	Azo, antraquinona, ftalocianina, formazano, oxazina y básico
Solvente	Plásticos, gasolina, barniz, laca, tintes, grasas, aceite y ceras	Disolución en el sustrato	Azo, trifenilmetano, antraquinona y ftalocianina
Sulfuro	Algodón y rayón	Sustrato aromático con sulfuro de sodio y se re-oxidan en la fibra a productos que contienen azufre	Estructuras indeterminadas
Colorantes de tina	Algodón, rayón y lana	Solubilizar colorantes insolubles en agua reduciéndolos con hidrosulfito de sodio	Antraquinona (incluyendo quinonas policíclicas) e índigos

1.1.2. COLORANTES BÁSICOS

Los colorantes catiónicos, conocidos comúnmente como colorantes básicos, son ampliamente utilizados en acrílico, papel, poliacrilonitrilo, nylon, seda, y lana. Este grupo de colorantes incluye un amplio espectro de diferentes estructuras químicas, basado principalmente en los grupos aromáticos sustituidos y son solubles en agua.

Los colorantes catiónicos tienen una carga positiva en su molécula, esta es la parte coloreada o cromóforo. El anión es en la mayoría de los casos, incoloro y de bajo peso molecular, inorgánico o ácido orgánico.

Debido a la compleja estructura química de estos colorantes, son resistentes a la descomposición por tratamiento químico, físico y biológico. Por otra parte, cualquier degradación por agentes físicos, químicos o tratamientos biológicos pueden producir pequeños productos tóxicos y carcinogénicos [4].

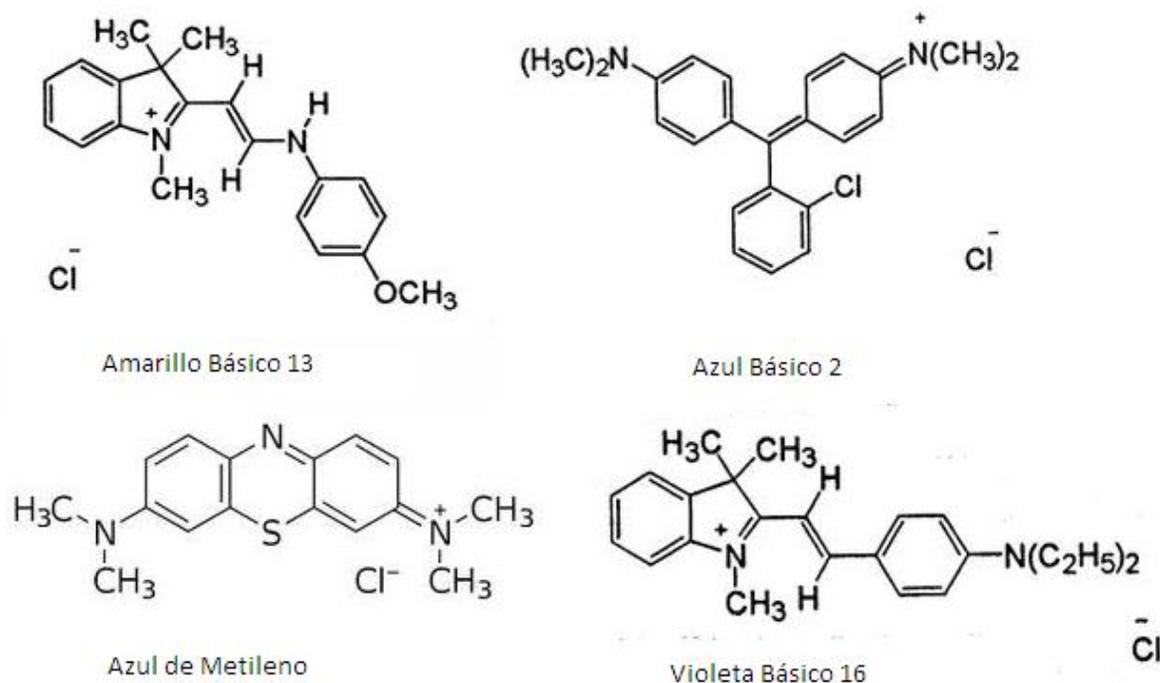


Figura 1.1 Estructura química de colorantes básicos.

1.1.3. COLORANTES ÁCIDOS

Los colorantes aniónicos, conocidos comúnmente como colorantes ácidos son utilizados en nylon, lana, seda y acrílicos. También se utilizan en cierta medida para papel, cuero, comida y cosméticos. Son solubles en agua.

Los colorantes aniónicos tienen una carga negativa en la parte coloreada o cromóforo, son sales de los ácidos sulfúricos o carboxílicos. El anión es en la mayoría de los casos de bajo peso molecular e inorgánico.

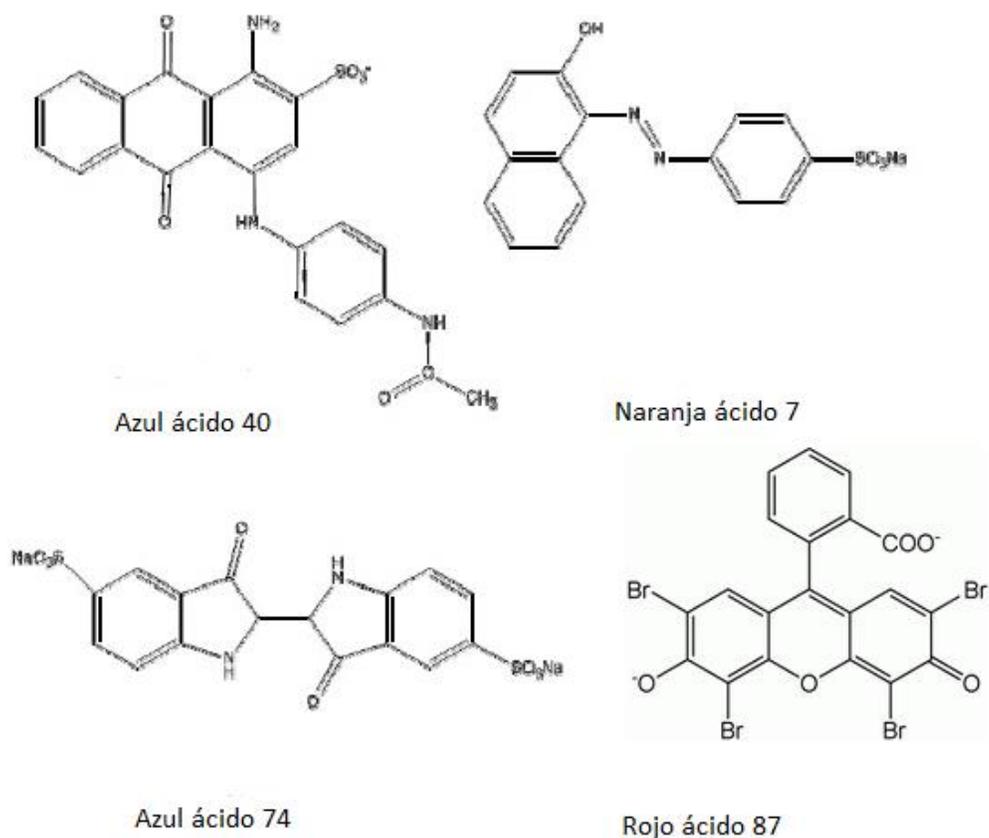


Figura 1.2 Estructura química de colorantes ácidos.

1.2. TRATAMIENTOS DE EFLUENTES PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES

El control de la contaminación del agua se ha convertido en un tema cada vez más importante en los últimos años. La industria textil consume grandes volúmenes de agua y productos químicos para sus procesos textiles. Los reactivos químicos usados en diversas composiciones químicas van desde componentes inorgánicos hasta polímeros y productos orgánicos.

La presencia de muy bajas concentraciones de colorantes en fluidos es altamente visible e indeseable. Hay más de 100,000 colorantes disponibles comercialmente y debido a su compleja estructura química y origen sintético los colorantes son resistentes al ser eliminados por exposición de luz, agua y muchos químicos. Hoy en día, existen muchas maneras para tratar los efluentes textiles. El método de tratamiento depende del tamaño de la industria, del tipo de residuos y del grado de tratamiento necesario. Las principales tecnologías utilizadas para la eliminación de estos contaminantes se dividen en tres principales categorías: métodos biológicos, químicos y físicos [5].

1.2.1. MÉTODOS BIÓLOGICOS

Los tratamientos biológicos han sido reconocidos como métodos efectivos para el tratamiento de decoloración y degradación de colorantes en aguas residuales industriales altamente contaminadas, adicionalmente se considera muy efectivo ya que es considerado un tratamiento amigable con el medio ambiente, de baja producción de lodos y competitivo en cuanto a costos [6].

Actualmente son utilizados sistemas aerobios y anaerobios, con hongos y bacterias para la decoloración y mineralización de los colorantes en dichas aguas. Durante estos tratamientos bióticos, los contaminantes pueden ser metabolizados por los microorganismos por reacciones bioquímicas redox, aunque también pueden realizar reacciones de hidroxilación, hidrólisis, deshalogenación, y desalquilación [7].

1.2.2. MÉTODOS QUÍMICOS

Son procesos en los que la separación de las impurezas del agua implica la alteración de la composición del material contaminante, son muy eficaces en la remoción de color, pero son costosos y las industrias tienden a utilizar otros métodos.

Entre los principales métodos químicos para la remoción de colorantes se encuentran los que se muestran en la Tabla 1.2. [8]

Tabla 1.2. Principales métodos químicos para la remoción de colorantes.

Método	Características	Ventajas y Desventajas
Reacción Fenton	Adecuado para el tratamiento de aguas resistentes al tratamiento biológico, y con biomasa viva. Uso de combinación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y sulfato ferroso, presión y temperatura.	Produce cambios en la estructura de los compuestos orgánicos, disminuye toxicidad. Producción de floculantes no deseados
Ozonación	El ozono es un muy buen agente oxidante debido a su alta inestabilidad. Es capaz de degradar hidrocarburos, fenoles, pesticidas y aromáticos.	Decoloración de efluente. Genera compuestos secundarios tóxicos, posee corto período de reacción.
Fotoquímicos	Este método degrada moléculas de colorante a CO_2 y H_2O por tratamiento con UV en presencia de H_2O_2 .	Oxidación de material orgánico, reducción de olores y ausencia de lodos. Altos costos
Hipoclorito de sodio (NaOCl)	Este método ataca por medio del cloro el grupo amino del colorante.	No es apto para colorantes dispersos. Producción de aminas aromáticas
Curcubituril	Permite procesos de adsorción de los colorantes	Remoción del colorante. Alto costo
Destrucción electroquímica	Degradación de colorantes por tratamiento electroquímico	No consume químicos, ni produce lodos, alta afinidad para degradación de sustancias recalcitrantes

1.2.3. MÉTODOS FÍSICOS

Este tipo de tratamiento abarca los procesos mediante los cuales las impurezas se separan del agua sin producirse cambios en la composición de las sustancias y son los más comunes en la industria.

Entre los principales métodos físicos para la remoción de colorantes se encuentran los que se muestran en la Tabla 1.3 [8].

Tabla 1.3. Principales métodos físicos para la remoción de colorantes.

Método	Características	Ventajas y desventajas
Adsorción	Acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. Se utilizan para estos métodos materiales como carbón activado, gel de silicona, algunas arcillas como las zeolitas o la montmorillonita, entre otros.	Alta calidad de agua después del tratamiento. Algunos materiales adsorbentes son baratos y no necesita un tratamiento especial después de su aplicación.
Intercambio iónico	El agua pasa sobre la resina de intercambio iónico hasta que los sitios de intercambio disponibles están saturados. Tanto colorantes catiónicos como aniónicos pueden ser removidos del efluente de esta manera.	No se pierde adsorbente en la regeneración, eliminación de colorantes solubles. No es muy eficaz para colorantes dispersos. Alto costo
Membranas de filtración	Clarifica, concentra y separa los colorantes del efluente de manera constante	Resistencia a temperaturas, ambientes químicos y ataque microbiano. Residuos secundarios, taponamiento del filtro, no reutilización.
Radiación con Luz UV	Radiación o iluminación del flujo de agua con una o más lámparas de silicio cuarzo	La turbidez y los sólidos suspendidos totales hacen que la Radiación con luz UV sea ineficaz. Alto costo
Coagulación electrocinética	Remoción de colorantes por adición de sulfato ferroso y cloruro férrico	Baja remoción de colorantes ácidos. Alto costo

1.3. ADSORCIÓN

La adsorción es una operación de transferencia de masa que explota la capacidad especial de ciertos sólidos, para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie de los mismos. De esta forma los componentes de soluciones gaseosas y líquidas pueden separarse.

En el campo de las separaciones gaseosas, se utiliza para deshumidificar, eliminar olores e impurezas de gases industriales, recuperar vapores valiosos y para fraccionar mezclas de gases de hidrocarburos [9].

En cuanto al campo de las separaciones líquidas, las sustancias presentes en esta fase son adsorbidas, o acumuladas sobre una fase sólida y esto es retirado del líquido. Se utilizan los procesos de adsorción para el tratamiento del agua potable para la eliminación del sabor y olor, eliminación de humedad disuelta en gasolina, decoloración de productos de petróleo y fraccionamiento de mezclas de hidrocarburos aromáticos y parafínicos.

El compuesto que se adsorbe se conoce como el adsorbato, y el sólido sobre el que el que se adsorbe se conoce como el adsorbente. Durante el proceso de adsorción, las especies disueltas son transportadas en el gránulo del adsorbente sólido poroso por difusión y luego se adsorben sobre la extensa superficie interna del adsorbente. Las especies disueltas se concentran en la superficie sólida por reacción química (quimisorción) o adsorción física (fisorción) a la superficie.

La fisorción es un proceso rápido causado por el mecanismo de unión no específica, tales como fuerzas de Van der Waals y es similar a la condensación de vapor o precipitación líquida. Es reversible, es decir, el adsorbato se desorbe en respuesta a la disminución de la concentración de la solución. La fisorción es el mecanismo más común por el cual adsorbatos se eliminan en el tratamiento del agua. El proceso de fisorción es exotérmica con un calor de adsorción que es típicamente de 4 a 40 kJ/ mol.

La quimisorción es más específica porque se produce una reacción química que implica que la transferencia de electrones entre el adsorbente y el adsorbato, y se presenta un enlace químico con la superficie. El calor de adsorción para la quimisorción está típicamente por encima de 200 kJ/ mol. La quimisorción no es generalmente reversible, y si se produce la desorción se acompaña de un cambio químico en el adsorbato, ya que el adsorbato se une químicamente a la superficie.

Las características generales que distinguen la fisisorción de la quimisorción son las que se muestran en la Tabla 1.4. [10].

Tabla 1.4. Características generales de la Fisisorción y Quimisorción.

Fisisorción	Quimisorción
Bajo calor de adsorción (<2 ó 3 veces el calor latente de evaporación)	Alto calor de adsorción (>2 ó 3 veces el calor latente de evaporación)
Monocapa ó Multicapa	Sólo monocapa
Sin disociación de las especies adsorbidas. Sólo significativa en temperaturas bajas.	Se forman enlaces químicos, definido en este caso como un intercambio de electrones. El grado de intercambio depende de los materiales involucrados.
Reacción reversible, exotérmica.	Comúnmente no reversible, exotérmica
Velocidad del proceso limitada por la transferencia de masa.	Velocidad del proceso variable.
No existe energía de activación, es prácticamente nula.	La energía de activación es distinta de cero y puede llegar a ser muy elevada

La adsorción de moléculas sobre superficies sólidas, es un fenómeno que se aplica en una amplia diversidad de procesos, esta gran variedad de aplicaciones puede dividirse en dos categorías: 1) Recuperación de solutos valiosos a partir de soluciones diluidas y 2) Eliminación de contaminantes indeseables en una solución [9].

En los procesos de adsorción hay dos aspectos a ser considerados:

- 1) El efecto de la adsorción sobre la energía interfacial del sistema en el equilibrio (Termodinámica).
- 2) Rapidez del proceso de adsorción (Cinética) [11].

1.4. MODELOS DE ADSORCIÓN

La afinidad del adsorbato con el adsorbente se cuantifica usando isothermas de adsorción, estas se utilizan para describir la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbido sobre un adsorbente en el equilibrio a temperatura constante.

Para la mayoría de aplicaciones en el tratamiento del agua, la cantidad de adsorbato que se encuentra adsorbido es generalmente una función de la concentración en la fase acuosa y esta relación se llama comúnmente una isoterma.

Las isothermas de adsorción nos ayudan a determinar las propiedades de los adsorbentes como el volumen y tamaño del poro, la energía de adsorción y el área superficial específica. Las isothermas también pueden ser utilizadas para obtener información referente al mecanismo de desorción que está ligado estrechamente con las interacciones de las moléculas entre el adsorbato y adsorbente [10].

Por lo tanto, la eficiencia de un adsorbente puede estimarse a través de las isothermas de adsorción. La interpretación correcta de las isothermas de adsorción experimentales se puede realizar en función de ecuaciones matemáticas. Estas ecuaciones se derivan suponiendo un modelo físico ideal para el sistema de adsorción. Las suposiciones del modelo son el resultado de las observaciones experimentales. Las isothermas de adsorción proporcionan información valiosa para la estimación del rendimiento en un proceso a gran escala. En primer lugar, ayudan a determinar la posibilidad de alcanzar un alto nivel de pureza para un adsorbente dado. Esto es importante cuando existen varias impurezas y una o más son pobremente adsorbidas. En segundo lugar, las isothermas de adsorción permiten calcular la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio (q_e), la cual tiene un mayor impacto sobre la economía del proceso, también pueden ser usadas para predecir el comportamiento relativo de diferentes tipos de adsorbentes.

Pueden presentarse diferentes tipos de isothermas de adsorción, las más comunes se obtienen para sistemas en los cuales la adsorción conduce a la deposición de una capa simple de moléculas de soluto en la superficie del sólido, ocasionalmente se forman capas multimoleculares en la superficie del sólido, por lo tanto, deben utilizarse modelos de adsorción más complejos para una adecuada descripción del fenómeno.

Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones, algunos de ellos se basan solamente en la forma gráfica de la adsorción y la desorción; mientras que otros son puramente empíricos e intentan correlacionar los datos experimentales en ecuaciones simples con dos o tres parámetros como máximo. Entre los modelos más utilizados se encuentran los de Langmuir y Freundlich.

1.4.1. ISOTERMA DE HENRY

Es la forma más simple para expresar el equilibrio entre las moléculas de adsorbato en la fase fluida y en la fase adsorbida, se utiliza cuando los datos siguen una ley lineal que se puede expresar mediante una ecuación parecida a la Ley de Henry. Esta isoterma lineal no es común, pero en la región diluida se puede usar para aproximar los datos de muchos sistemas, se usa en la región diluida ya que considera que cada molécula se encuentra aislada de las moléculas vecinas, en estas condiciones, la isoterma puede expresarse de la siguiente forma:

$$q_e = K C_{Ae} \quad (1.1)$$

Donde K es la constante de adsorción de Henry que se puede determinar experimentalmente, C_{Ae} es la concentración en equilibrio del adsorbato en solución, y q_e es la cantidad adsorbida del soluto sobre el adsorbente [12].

1.4.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

La ecuación de la isoterma de Freundlich (Freundlich 1906), la cual es empírica, ha sido ampliamente aplicada en sistemas de adsorción heterogéneos, especialmente aquellos que involucran compuestos orgánicos y especies sobre carbón activado, se puede expresar como se muestra a continuación:

$$q_e = K_F C_{Ae}^{\frac{1}{n}} \quad (1.2)$$

Cuando se expresa en forma logarítmica se convierte en una ecuación lineal con una pendiente $\frac{1}{n}$ y una ordenada al origen $\log(K_F)$. La forma lineal de la ecuación de Freundlich se representa como:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_{Ae}) \quad (1.3)$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en equilibrio, C_{Ae} es la concentración en equilibrio del adsorbato en solución, K_F es un parámetro relacionado con la capacidad de adsorción y n es un parámetro que caracteriza la heterogeneidad del sistema o la intensidad de adsorción.

Este tipo de isoterma se utiliza para la adsorción física. No debe haber asociación o disociación de las moléculas después de ser adsorbidas en la superficie.

La isoterma de Freundlich presenta una desventaja, ya que de acuerdo a la ecuación, la cantidad adsorbida incrementa infinitamente con el incremento de la concentración o presión y no predice la saturación asintótica del adsorbente a alta concentración de soluto, ni se reduce al comportamiento lineal a baja concentración del mismo. Por lo que se encuentra limitado a un intervalo determinado de concentración [4, 10, 13].

1.4.3. ISOTERMA DE LANGMUIR

La isoterma de adsorción de Langmuir (Langmuir, 1918) se utiliza para describir el equilibrio entre la superficie y la solución como un equilibrio reversible entre especies. La ecuación se dedujo suponiendo un número fijo de sitios activos disponibles para la adsorción, que sólo se forma una monocapa, o sea que cada sitio de adsorción acepta solamente una molécula, y que la adsorción es reversible y alcanza una condición de equilibrio. La ecuación de Langmuir está dada por:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_{Ae}}{1 + K_L C_{Ae}} \quad (1.4)$$

La transformación lineal de la ecuación de Langmuir (Ec. 1.4) se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_{Ae}} \quad (1.5)$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente en equilibrio, C_{Ae} es la concentración en equilibrio del adsorbato en solución, q_m es la cantidad máxima de adsorbato que se encuentra adsorbido para formar una monocapa en la superficie (capacidad de adsorción) y K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción [4, 10, 13].

1.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El estudio de la cinética de adsorción es importante ya que permite entender mejor el mecanismo de reacción. Además, es importante para predecir el tiempo en que el adsorbato será removido de la solución acuosa. Por ejemplo, en el tratamiento de aguas esto ayudaría a diseñar una planta de tratamiento adecuada.

La cinética de adsorción está controlada por las siguientes etapas:

Transporte externo: El transporte de masa por difusión de las moléculas del adsorbato desde la fase fluida a la superficie del sólido y de manera inversa también.

Transporte interno: El transporte del adsorbato en el interior de la partícula, por migración de las moléculas de la superficie externa del adsorbente, hacia la superficie dentro de los poros y/o por difusión de las moléculas del adsorbato a través de los poros de la partícula.

Proceso de adsorción: Las moléculas en los poros son adsorbidas de la solución a la fase, esta etapa en si suele ser relativamente rápida, comparada con los dos primeros pasos; se asume el equilibrio local entre las dos fases.

En el modelamiento cinético estos tres pasos se encuentran agrupados, la aplicación del modelo cinético solo depende de la concentración inicial y final de la solución a diferentes intervalos de tiempo. Actualmente, existen ciertos modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos que pueden ser útiles en cálculos posteriores.

Con el fin de investigar el mecanismo de adsorción, se utilizó el modelo de cinética de pseudo-primer orden, y el modelo de cinética de pseudo-segundo orden para probar los datos experimentales.

1.5.1. MODELO PSEUDO-PRIMER ORDEN

El modelo de pseudo-primer orden fue presentado por Lagergren (1898), propuso esta ecuación de cinética de adsorción en sistemas líquido-sólido, es una de las ecuaciones de velocidad más usadas para la adsorción de un soluto en una solución acuosa. El modelo de adsorción de pseudo-primer orden de Lagergren se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.6)$$

Donde q_e y q_t son las cantidades de colorante adsorbidas en el adsorbente (mg/g) en el equilibrio y a un tiempo t respectivamente y k_1 es la constante de velocidad (min^{-1}). Integrando y aplicando la condición frontera $t=0$ y $q_t=0$ y $t=t$ y $q_e = q_t$ la ecuación 1.6 se representa como sigue:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1.7)$$

La constante de velocidad k_1 se puede obtener a partir de la gráfica $\log(q_e - q_t)$ contra t para los diferentes parámetros de adsorción como la concentración, temperatura, dosis del adsorbente y pH [14].

1.5.2. MODELO PSEUDO-SEGUNDO ORDEN

Ho y McKay (1999) utilizaron un modelo basado en una ecuación de pseudo-segundo orden para describir la cinética de remoción, este modelo está representado de la siguiente manera:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.8)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad (g/mg min). Integrando y aplicando la condición frontera $t=0$ y $q_t=0$ y $t=t$ y $q_e = q_t$ la ecuación 1.8 se representa en su forma lineal como sigue:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.9)$$

Si la velocidad inicial de adsorción es:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (1.10)$$

Entonces sustituyendo la ecuación 1.10 en la ecuación 1.9 tenemos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (1.11)$$

Al graficar $\frac{t}{q_t}$ contra t a diferentes parámetros de adsorción nos dará una relación lineal con la que podremos determinar q_e , k_2 y h [14].

1.6. LAS ARCILLAS

Etimológicamente la palabra arcilla proviene del latín “argilla” y ésta a su vez del griego “argos” o “argilos” su significado era igual a blanco, por el color del material usado en la cerámica.

Las arcillas son materiales bastante versátiles usadas por el hombre como materia prima en la construcción de múltiples objetos desde tiempos primitivos y actualmente tienen muchas aplicaciones en diversos campos de la industria, ya no se usa simplemente en la industria cerámica o en la elaboración de materiales para construcción. Ahora tienen aplicaciones como adsorbentes, clarificantes, catalizadores, soportes de catalizadores, etc., esto debido a las propiedades que presentan estos materiales [15].

Las arcillas son silicatos de aluminio hidratados, es decir, están compuestas de silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O) e hidrógeno (H) y consisten de un material granuloso muy fino, formado por partículas muy pequeñas cuyo tamaño es inferior a 2 μm . A las arcillas que se presentan en la naturaleza como una pasta suave se les llama "lodos", mientras que aquellas que tienen la apariencia de un sólido blancuzco se les denomina roca laminada [16].

Se distinguen de manera global dos grupos de arcillas: las arcillas catiónicas, que son fácilmente encontradas en la naturaleza y las arcillas aniónicas, las cuales son más escasas en la naturaleza, pero son fácilmente sintetizadas en el laboratorio. Las arcillas catiónicas tienen láminas compuestas por aluminio-silicatos cargadas negativamente, los cationes que contienen dentro del espacio interlaminar compensan la carga total del compuesto, estos pueden ser protones que por consiguiente producen sus propiedades ácidas. Las arcillas aniónicas tienen láminas compuestas por mezclas de hidróxidos cargadas positivamente, contienen aniones que balancean la carga total del compuesto y por consiguiente presenta carácter básico [17].

1.6.1. ESTRUCTURA

Las arcillas son compuestos cristalinos que están formados por planos y caras muy bien definidas, su unidad básica es el tetraedro, este está compuesto como se muestra en la Figura 1.3.

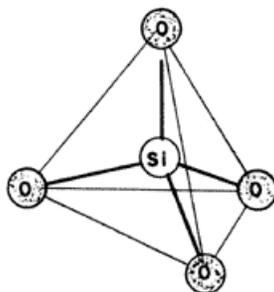


Figura 1.3. Unidad básica de los silicatos.

El átomo central de silicio queda saturado ya que tiene cuatro cargas positivas y cada átomo de oxígeno dos negativas, cada uno de los átomos de oxígeno usa una de sus cargas para atraer una de silicio, pero en los vértices tienen carga negativa que se puede enlazar con un átomo con carga positiva y así se forman cadenas de tetraedros, mediante enlaces del tipo:



Mediante este mecanismo podemos formar cadenas verticales que se unen a las horizontales para formar redes como se muestra en la Figura 1.4.

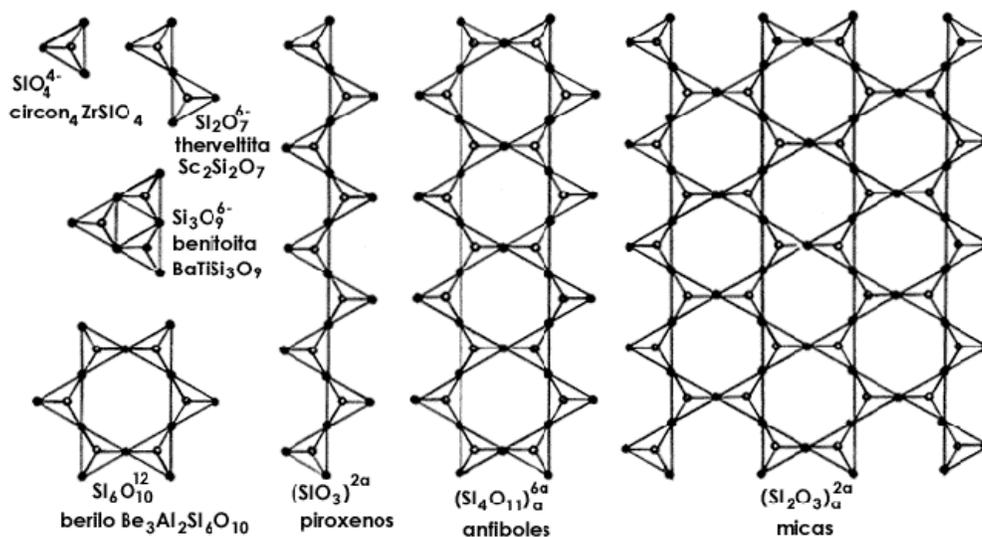


Figura 1.4. Estructura de los silicatos.

La unión de varios tetraedros nos genera láminas que se extienden a lo largo y ancho dando origen a las estructuras laminares.

Entre estas estructuras tenemos la hoja tetraédrica (Tipo T) como se muestra en la Figura 1.5, y la tipo octaédrica (Tipo O), como se muestra en la Figura 1.6.

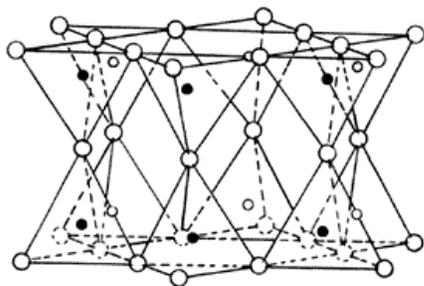


Figura 1.5. Lámina tetraédrica (T).

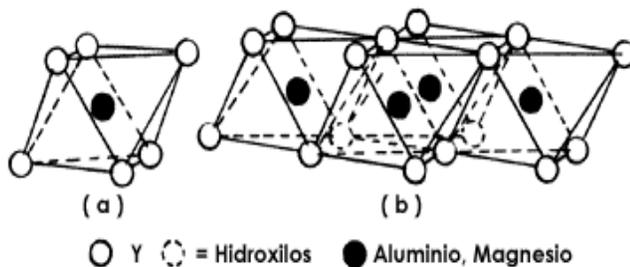


Figura 1.6. Lámina octaédrica (O).

La unión de una hoja de tipo T, con otra del tipo O, genera una lámina T-O, o lámina 1:1, estos son el grupo de los caolines (Figura 1.7); y si agregamos una hoja tipo T, a la lámina T-O, genera la lámina T-O-T, o lámina 2:1, estos son del grupo de las esmectitas y micas al cual pertenece la montmorillonita (Figura 1.8).

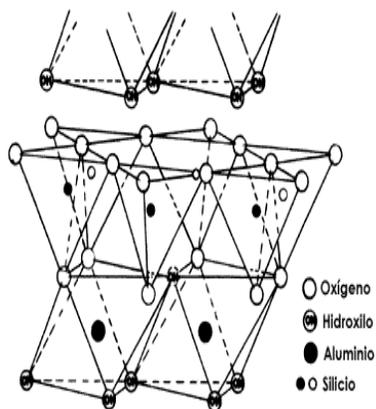


Figura 1.7. Lámina T-O.

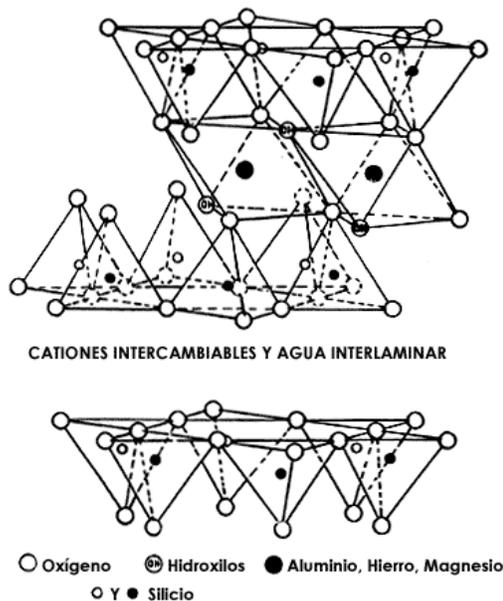


Figura 1.8. Lámina T-O-T.

1.6.2. CLASIFICACIÓN

Las arcillas de acuerdo a su arreglo laminar se clasifican de la siguiente forma:

- a) Grupo 1:1. Conocido también como familia de los caolines, está compuesto por una capa tetraédrica y una octaédrica
- b) Grupo 2:1. Familia de las esmectitas, está formado por dos capas tetraédricas y una octaédrica.

1.6.3. MONTMORILLONITA

Su nombre se deriva del francés Montmorillon, lugar de Francia en que se encontró esta arcilla en 1874. La montmorillonita es un tipo de arcilla de la familia de las esmectitas, por lo tanto, su unidad estructural está compuesta de dos capas tetraédricas y una octaédrica en la parte interior como se muestra en la Figura 1.8.

Los cationes generalmente pueden ser Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y NH_4^+ , denominándose cationes intercambiables o cationes de compensación .

Las montmorillonitas son capaces de absorber agua, sustancias inorgánicas y grandes cantidades de sustancias orgánicas, por ejemplo, colorantes orgánicos, aminas alifáticas y proteínas. Durante la absorción las moléculas se sitúan en su espacio interlaminar.

1.6.4. APLICACIONES GENERALES

La montmorillonita tiene propiedades físicas y químicas, tales como su capacidad de intercambio, su gran área superficial, su tamaño de partícula muy fino, entre otros, que hacen que esta arcilla tenga varias aplicaciones industriales [18].

Las montmorillonitas de calcio y sodio son las más importantes de la familia de esmectitas debido a sus grandes aplicaciones industriales y medioambientales. En 1992 la producción mundial de montmorillonita de calcio y sodio, que es llamada bentonita en la clasificación industrial, fue estimada cerca de ocho millones de Toneladas [19].

Entre sus aplicaciones más importantes se encuentran las que se muestran en la Tabla 1.5. [20].

Tabla 1.5. Aplicaciones más importantes de la montmorillonita en la industria.

Aplicación Industrial	Descripción
Farmacéutica	Algunas cremas y polvos, polvos para bebés, y como mascarillas.
Refinación de petróleo	Refinación de líquido, especialmente para los aceites
Refinación de azúcar	Barrido y la clarificación de soluciones acuosas de azúcar.
Catalizadores	Catalizador para las reacciones orgánicas. Su gran área superficial hace que sea un soporte adecuado para otros catalizadores

Otras aplicaciones de la montmorillonita con menos importancia industrial, pero de igual utilidad son como arcillas blanqueadoras, absorbentes de aceite y grasas, clarificación de vino y cerveza, estabilizadores de emulsiones, adhesivos, selladores, pinturas, crayones, detergentes, aerosoles, aditivos de comida y cerámicos.

1.6.5. APLICACIONES COMO ADSORBENTES DE COLORANTES

Como se mencionó anteriormente, las arcillas han recibido gran interés para diversas aplicaciones debido a sus propiedades físicas y químicas, entre ellas su capacidad para la adsorción selectiva de moléculas, a que poseen una carga negativa neta y su capacidad para adsorber materiales cargados positivamente tales como colorantes catiónicos. Se han utilizado para aplicaciones tales como separaciones por cromatografía y para eliminar los contaminantes orgánicos del aire y del agua [21].

En los últimos años, la arcilla ha sido aceptada como un adsorbente apropiado de bajo costo para la remoción de colorantes en aguas residuales. Entre las arcillas estudiadas, los silicatos de capas expandibles, como la montmorillonita, como adsorbentes han recibido reconocimiento considerable [22].

La montmorillonita ha sido estudiada en algunos trabajos como adsorbente de colorantes debido a su bajo costo y propiedades como se muestra en la Tabla 1.6

Tabla 1.6. Aplicaciones de la montmorillonita como adsorbente de colorante.

MATERIAL	COLORANTE	CONDICIONES DE ADSORCIÓN	REFERENCIA
Ca-Mont	Verde básico 5 Violeta básico 10	Temperatura: 25 °C Tiempo: 50 min	Cheng-Cai Wang, Lain-Chuen Juang, Ting-Chu Hsu, Chung-Kung Lee, Jiunn-Fwu Lee and Fu-Chuang Huang "Adsorption of basic dye onto montmorillonite", Journal of Colloid and Interface Science 273 (2004) 80–86
Montmorillonita	Azul de metileno	Temperatura: 20 °C	A. Gurses, C. Dogar, M. Yalcin, M. Acikyildiz, R. Bayrak, S. Karaca, "The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay", Journal of Hazardous Material B131 (2006) 217-228.
Bentonita	Rojo básico 2	Temperatura: 30° C Tiempo: 60 min	Q.H.Hu, S. Z. Qiao, F. Haghseresht, M.A. Wilson, G.Q. Lu "Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite". Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 45 (2006) 733-738

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

En esta sección se describen los materiales usados en el desarrollo experimental que fueron la montmorillonita (adsorbente) y el amarillo básico 13 (adsorbato), así como la determinación de las propiedades químicas y físicas a la montmorillonita.

2.1.1. ADSORBENTE

Se utilizó una arcilla tipo montmorillonita, la cual fue suministrada por Sigma Aldrich, cuyas propiedades físicas y químicas se determinaron para este trabajo y se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades físicas y químicas de la arcilla tipo Montmorillonita.

Arcilla	PG (min)	AA (%w)	CIC (meq/g)	AT (meq NaOH/g)	PI (pH)
Montmorillonita	36	76	178	8	8.1

PG = Punto de Gelación CIC = Capacidad de Intercambio Catiónico AA = Adsorción de Agua AT = Acidez Total
PI = Punto Isoeléctrico

2.1.1.1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

Una propiedad importante de las arcillas tipo montmorillonita es su alta capacidad de intercambio catiónico, que determina la capacidad del material para retener cationes intercambiables. Para determinar esta propiedad se utilizó el procedimiento API RP 13B-1 que se describe a continuación.

1. Pesar 0.5 g de arcilla.
2. Adicionar 10 mL de agua desionizada.
3. Adicionar 15 mL de una solución de H₂O₂ al 3%w.
4. Adicionar 0.5 mL de una solución de H₂SO₄ 5N.
5. Adicionar agua hasta obtener un volumen final de 50 mL.
6. Calentar la suspensión a una temperatura de 40 °C durante 10 minutos, con agitación constante.
7. Preparar una solución de azul de metileno, pesando 3.2 g de azul de metileno y aforando a 1 L con agua desionizada.
8. Llenar una bureta de 50 mL con la solución de azul de metileno.
9. Adicionar 0.5 mL de la solución de azul de metileno a la suspensión de arcilla, manteniendo la mezcla con agitación constante.

10. Después de transcurrido un minuto, tomar una alícuota de la mezcla con un tubo capilar y colocar una gota en un papel filtro del número 40.
11. Repetir los dos pasos anteriores hasta que, en la mancha del papel filtro aparezca un halo alrededor de ésta. Cuando esto ocurra medir el volumen total de la solución de azul de metileno.

$$CIC = \frac{V_{AM}}{w_{muestra}} \quad (2.1)$$

Dónde:

CIC = Capacidad de intercambio catiónico (meq/100 g arcilla)

V_{AM} = Volumen de solución gastada de azul de metileno (mL)

$w_{muestra}$ = Masa de la muestra (g)

2.1.1.2. PUNTO ISOELÉCTRICO (PI)

El punto isoeléctrico también conocido como punto de carga cero, se determina por un valor de pH en donde el sólido es eléctricamente neutro, en este punto el sólido no atrae iones positivos o negativos. Arriba de este punto atrae iones negativos (aniones), y abajo de este punto atrae iones positivos (cationes).

La determinación del punto isoeléctrico se realizó siguiendo el procedimiento que a continuación se describe:

1. Pesar 10 mg de muestra.
2. Adicionar 20 mL de agua desionizada y homogenizar la suspensión.
3. Colocar la suspensión en un recipiente con tapa y sellarlo perfectamente.
4. Colocar el recipiente en un baño maría a temperatura constante (25°C).
5. Dejar la muestra dentro del baño maría durante 24 h con agitación constante.
6. Sacar la muestra y medir el pH
7. Agregar 10 mg más del sólido y continuar con el paso 4 en adelante hasta que el valor de pH sea constante.

Como se puede observar en la Figura 2.1 el punto isoeléctrico lo obtenemos a un pH de 8.

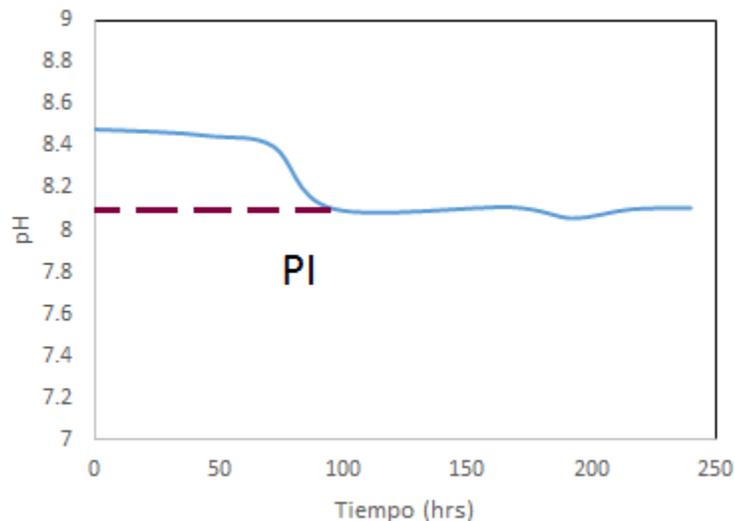


Figura 2.1 Representación del punto isoeléctrico

2.1.1.3. PUNTO DE GELACIÓN (PG)

En el punto de gelación se determina el tiempo en el cual una arcilla se convierte de una suspensión homogénea a un gel. Este fenómeno ocurre al poner en contacto una arcilla con una solución acuosa alcalina ($\text{pH} > 7$). Es importante conocer esta propiedad ya que, por una parte se puede conocer el valor de pH máximo en que se puede trabajar una suspensión de arcilla sin que se convierta en gel y por otra se determina el tiempo en el cual se puede obtener un gel de arcilla. El punto de gelación se determinó siguiendo el procedimiento:

1. Medir 100 mL de agua destilada y colocarlos en un vaso de precipitados.
2. Adicionar gota a gota, una solución de NaOH al 50%w hasta obtener el pH requerido, manteniendo la solución con agitación constante.
3. Pesar 10 g de arcilla.
4. Adicionar lentamente y con agitación, la arcilla a la solución alcalina y accionar el contador de tiempo.
5. Determinar el tiempo cuando la suspensión se gela y se observa que la barra magnética detiene su movimiento.

2.1.1.4. ADSORCIÓN DE AGUA (AA)

Las arcillas tipo montmorillonita tienen la característica de adsorber agua dentro de su espacio interlamilar. Esta propiedad se reporta en % masa con respecto a la masa de la arcilla empleada durante el experimento. La determinación de la adsorción de agua para las arcillas naturales se realizó siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

1. Pesar 1 g de arcilla, secada previamente a 80 °C durante 4 h.
2. Colocarla en un matraz volumétrico de 25 mL.
3. Adicionar agua destilada gota a gota esperando que la arcilla la adsorba y se forme una pasta.
4. Detener la adición cuando se observe que el agua queda en la superficie de la pasta.

2.1.1.5. ACIDEZ TOTAL (AT)

Otra propiedad de las arcillas es su acidez superficial, la cual se determina mediante una titulación con una base, en este caso se utilizó una solución de NaOH. El procedimiento seguido se describe a continuación:

1. Pesar 0.5 g de arcilla.
2. Suspender la arcilla en 50 mL de agua destilada.
3. Medir el pH de la suspensión.
4. Adicionar 0.5 mL de solución de NaOH 0.1 N, manteniendo la mezcla con agitación constante.
5. Medir nuevamente el pH hasta que este permanezca estable.
6. Continuar con los dos pasos anteriores hasta llegar al pH de la solución de NaOH.
7. Graficar los valores de pH contra el volumen de la solución de NaOH adicionado y leer de la gráfica el volumen de NaOH en el punto de equilibrio.

2.1.2. ADSORBATO

Se utilizó como adsorbato el colorante amarillo básico 13. La estructura molecular de este colorante se muestra en la Figura 2.2. Se utilizó este tipo de colorante ya que de manera común se emplea en la industria textil para el teñido de acrílico, con frecuencia en acetato, nylon y poliacrilonitrilo, también se utiliza para la modificación de tintura de poliéster. Las propiedades del colorante se resumen en la Tabla 2.2 [23].

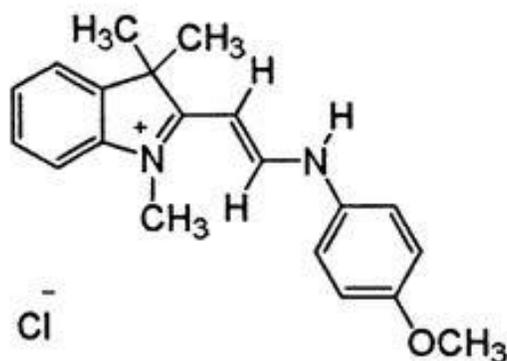


Figura 2.2 Estructura química del colorante amarillo básico 13.

Tabla 2.2. Propiedades del colorante amarillo básico 13.

Nombre C.I.	Amarillo básico 13
Número C.I.	48056
Clase	Metino
Ionización	Básica
Color	Amarillo
Formula empírica	C ₂₀ H ₂₃ ClN ₂ O
Peso Molecular	342.86
Número CAS	12217-50-4

2.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Se preparó una solución madre de colorante amarillo básico 13 con agua destilada para lograr una concentración de 1000 ppm.

A esta solución se le realizaron diluciones con agua destilada para obtener soluciones a diferentes concentraciones, las cuales estuvieron en un intervalo de 2 a 30 ppm.

2.3. TÉCNICA DE ANÁLISIS

Se utilizó la técnica de Espectroscopia Ultravioleta-Visible para determinar la longitud de onda de mayor absorción y construir la curva de calibración.

2.3.1. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

La espectroscopia UV-Vis es un método de determinación de la estructura, específicamente de compuestos orgánicos que tienen enlaces dobles conjugados. Se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de sustancias [24].

La luz ultravioleta es radiación electromagnética con longitudes de onda que van de 180 a 400 nm; la luz visible tiene longitudes de onda que van de 400 a 780 nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas [25].

En el espectro UV o Visible se indica claramente la presencia de algún compuesto químico con la representación de bandas intensas. Estos espectros se obtienen a través de los espectrofotómetros.

Los métodos analíticos se basan en la Ley de Lambert-Beer, es de los métodos más utilizados en laboratorios de control de procesos industriales y de análisis clínicos [26].

La determinación de la concentración de numerosos productos en solución mediante la espectroscopia UV-Vis solo está limitada por la necesaria absorción en esta región de la especie a determinar.

2.3.2. SELECCIÓN DE LONGITUD DE ONDA DE MAYOR ABSORCIÓN

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35 donde se realizó un barrido completo de longitudes de onda para identificar la máxima absorbancia del colorante amarillo básico 13.

Como se aprecia en la Figura 2.3, se muestran las bandas características del colorante, mostrando su absorción máxima a una longitud de onda de 410 nm.

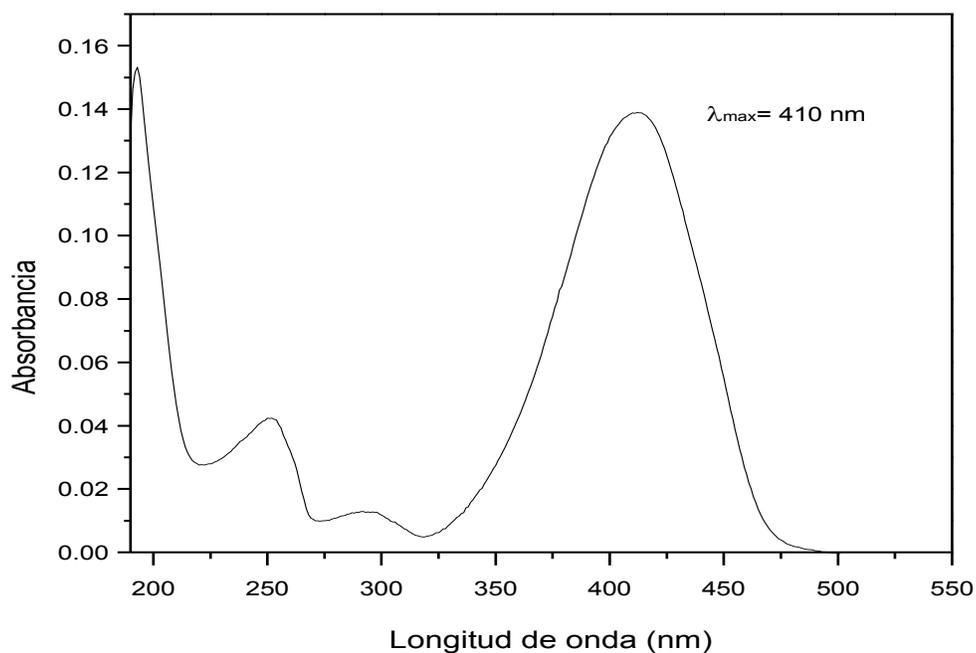


Figura 2.3. Espectro UV-Vis del colorante amarillo básico 13.

2.3.3. CURVA DE CALIBRACIÓN

Se tomó como referencia la longitud de onda de máxima absorbancia del colorante y usando el mismo espectrofotómetro, se midieron las absorbancias a diferentes concentraciones del colorante amarillo básico 13 a la longitud de onda máxima, con lo que se obtuvo una ecuación de la línea recta para calcular la concentración presente en una muestra determinada. Esta se muestra en la Figura 2.4, con su respectiva ecuación de la recta.

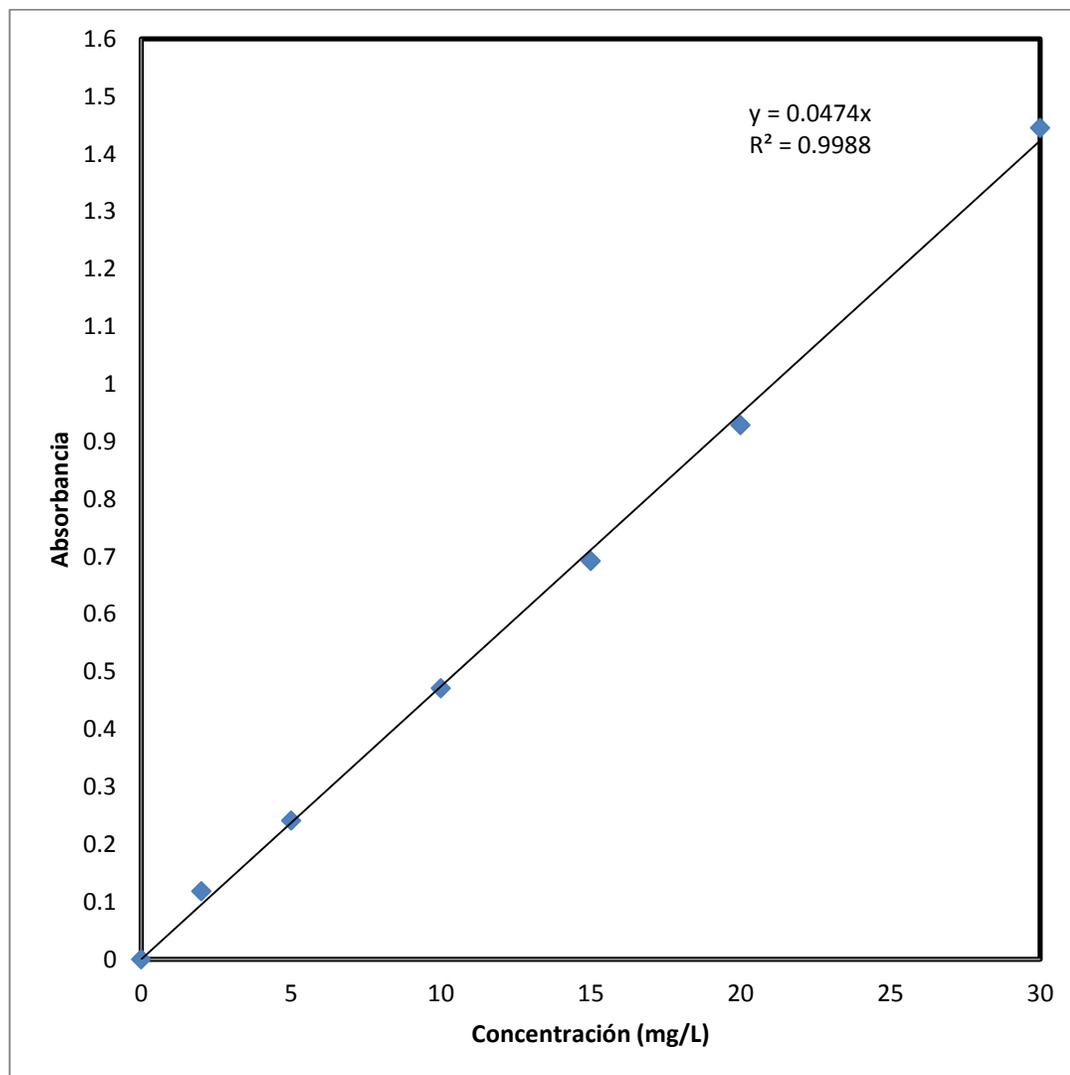


Figura 2.4. Curva de calibración del colorante amarillo básico 13.

2.4. PROCESO DE ADSORCIÓN

En el proceso de adsorción se llevaron a cabo una serie de experimentos usando diferentes parámetros como la concentración inicial, la temperatura, la dosis de adsorbente inicial y pH, para las isotermas de adsorción se utilizaron muestras a diferentes concentraciones iniciales.

2.4.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL

Se prepararon soluciones con diferentes concentraciones iniciales: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ppm, a las cuales se les agregó 0.1 g de arcilla, el volumen de las soluciones de amarillo básico fue de 100 mL. Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura constante de 20 °C.

Tabla 2.3. Nomenclatura de las muestras a diferentes concentraciones iniciales

Concentración	Nomenclatura
10 ppm	MO20 -10
20 ppm	MO20 -20
30 ppm	MO20 -30
40 ppm	MO20 -40
50 ppm	MO20 -50
60 ppm	MO20 -60
70 ppm	MO20 -70
80 ppm	MO20 -80
90 ppm	MO20 -90
100 ppm	MO20 -100

2.4.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA

En este experimento se varió la temperatura en 20, 40 y 60 °C. La solución para estos experimentos tenía una concentración inicial de 70 ppm en un volumen de 100 mL; a esta se le agregaron 0.1 g de arcilla, se tomaron alícuotas y se analizaron a diferentes tiempos de adsorción 15, 30, 60 y 120 min.

Tabla 2.4. Nomenclatura de las muestras a diferentes temperaturas

Temperatura	Nomenclatura
20° C	MO20 -A70
40° C	MO40 -A70
60° C	MO60 -A70

2.4.3. EFECTO DE LA MASA DE ADSORBENTE INICIAL

En este experimento se varió la masa de adsorbente inicial. Se utilizaron 0.1 g, 0.3 g y 0.5 g de arcilla. En este caso, la solución que se utilizó tenía una concentración inicial de 30 ppm en un volumen de 100 mL, la temperatura se mantuvo constante en 20 °C, se tomaron alícuotas y se analizaron a diferentes tiempos de adsorción 15, 30, 60 y 120 min.

Tabla 2.5. Nomenclatura de las muestras a diferente masa de adsorbente inicial

Dosis de adsorbente inicial	Nomenclatura
0.1 g	MO.1 –A30
0.3 g	MO.3 –A30
0.5 g	MO.5 –A30

2.4.4. EFECTO DEL pH

En este experimento se varió el pH en 1, 5, 7, 9, y 11 se utilizaron 0.1 g de arcilla y la solución que se utilizó tenía una concentración inicial de 30 ppm en un volumen de 100 mL, la temperatura se mantuvo constante en 20 °C, se tomaron alícuotas y se analizaron a diferentes tiempos de adsorción 15, 30, 60 y 120 min.

Tabla 2.6. Nomenclatura de las muestras a diferente pH

pH	Nomenclatura
1	MO1-A30
5	MO5-A30
7	MO7-A30
9	MO9-A30
11	MO11-A30

2.4.5. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para la obtención de la isoterma de adsorción, se utilizaron 10 vasos de precipitados de 150 mL, en cada uno de los recipientes se pusieron en contacto 100 mL de la solución acuosa preparada, de concentración inicial conocida C_{A0} , junto con una cantidad determinada de adsorbente m .

Posteriormente, se cerraron herméticamente los recipientes. Las condiciones de operación se mantuvieron constantes durante 2 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio.

Al finalizar dicho periodo, se extrajeron muestras de cada recipiente, las cuales se centrifugaron para separar el sólido de la solución remanente, éstas fueron analizadas con el espectrofotómetro de UV-Vis. Esta concentración en el equilibrio C_{Ae} se determinó mediante un análisis de la absorbancia en UV-Vis a 410 nm a partir de la curva de calibración y la concentración en la fase adsorbida se obtuvo por un balance de materia. En la Tabla 2.7 se muestran las diferentes muestras con su nomenclatura.

Tabla 2.7. Nomenclatura de las muestras a diferentes concentraciones iniciales para las isotermas de adsorción

Concentración	Nomenclatura
10 ppm	MO20 -10-2
20 ppm	MO20 -20-2
30 ppm	MO20 -30-2
40 ppm	MO20 -40-2
50 ppm	MO20 -50-2
60 ppm	MO20 -60-2
70 ppm	MO20 -70-2
80 ppm	MO20 -80-2
90 ppm	MO20 -90-2
100 ppm	MO20 -100-2

Si consideramos un volumen constante V de agua que contiene colorante a una concentración determinada C_0 que se reduce a una concentración de C por adsorción en una masa m de arcilla y el colorante que se adsorbe sobre la arcilla cambia de q_0 a q , el balance de masa del colorante es el siguiente:

$$V(C_{A0} - C_A) = m(q_0 - q) \quad (2.2)$$

Cuando se utiliza un adsorbente limpio el balance de masa del colorante puede representarse de la siguiente manera:

$$VC_{A0} = mq + VC_A \quad (2.3)$$

El término del lado izquierdo de esta ecuación es igual al producto del volumen del sistema V y la concentración inicial del mismo C_{A0} . El primer término del lado derecho de la ecuación es igual al producto de la masa del adsorbente m y la masa del adsorbato adsorbido por unidad de masa del adsorbente q , y el segundo término es igual al producto del volumen del sistema, V y la concentración final del mismo, C_A . La Ec. 2.1 se puede reescribir para dar una relación lineal entre q y C_A :

$$q = \frac{V(C_{A0} - C_A)}{m} \quad (2.4)$$

Cuando la adsorción llega al equilibrio, $C_A = C_{Ae}$ y $q = q_e$ y así la Ec. 2.3 se representa como:

$$q_e = \frac{V(C_{A0} - C_{Ae})}{m} \quad (2.5)$$

2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para la caracterización de la montmorillonita, y del colorante adsorbido en la montmorillonita se utilizaron las técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopia infrarroja, área específica y porosimetría.

2.5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Este método se descubrió en 1912 por Van Laue y proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Estos estudios han ayudado a entender con más claridad las propiedades físicas de los metales y materiales poliméricos y de otros sólidos [26].

Los rayos-X ocupan sólo una pequeña parte del espectro, con longitudes de onda que varían entre algo más de 100 Å y los 0.02 Å. Los rayos-X empleados en la investigación de los cristales tienen longitudes del orden de 1 Å.

Se producen cuando los electrones que se mueven a gran velocidad chocan, como en el caso de un tubo de rayos-X. Estos rayos-X dan lugar a dos tipos de espectros: continuo y característico [27].

William Henry Bragg y William Lawrence Bragg en 1915 formularon una relación simple donde se demostró que los rayos-X difractados por un cristal pueden tratarse como reflexiones de los planos atómicos en una estructura cristalina, dependiendo del ángulo de difracción, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2.6)$$

Dónde:

n : orden de la reflexión de rayos-X

λ : longitud de onda

d : espacio entre los planos cristalográficos

θ : ángulo de incidencia del haz de rayos-X

Los difractogramas son característicos para cada tipo de material, su identificación se basa en la posición de las líneas (en términos de θ y 2θ), y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción se determina por la separación interplanar.

Los materiales cristalinos producen picos de difracción muy bien definidos cuyas anchuras se relacionan con la calidad de la cristalinidad. Los materiales de alta calidad producen picos nítidos .

Las arcillas son sólidos cristalinos que se pueden identificar mediante esta técnica. Estos materiales presentan picos de difracción característicos muy intensos a ángulos pequeños. Por ejemplo, el pico correspondiente al plano 001 característico de este tipo de materiales y a partir de éste se puede calcular el espacio entre las láminas de la arcilla.

Los difractogramas correspondientes se obtuvieron en un Difractómetro D8 Focus Broker AXS, configurado según la geometría Bragg-Brentano. Este equipo trabaja con un tubo de Rayos-X de cobre a un potencial de 35 kV y 25 mA, utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Se realizó un barrido de 3 a 70° (2θ). Las diferentes fases cristalinas obtenidas se identificaron utilizando los patrones de difracción comprendidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de la ICDD (International Center for Diffraction Data).

2.5.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto, comúnmente llamada espectroscopia vibracional. La región en el infrarrojo del espectro electromagnético se encuentra entre $12800\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$. Se divide en tres zonas IR cercano $12800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$; IR medio $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ e IR lejano $400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$. Siendo el IR medio donde se realiza la mayoría de las aplicaciones analíticas.

Una ventaja del IR es la versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre. Cualquier molécula que contenga enlaces covalentes, salvo algunas excepciones, puede absorber radiación en esta región.

El espectro infrarrojo presenta una serie de bandas o picos a determinadas frecuencias de radiación, las cuales se producen por transiciones energéticas que se producen en las moléculas, estos espectros son característicos para cada compuesto y nos proporciona información útil para su identificación.

Para las arcillas esta técnica permite adquirir información de la naturaleza de los sustituyentes isomórficos, distingue hidroxilos estructurales de los del agua molecular y reconoce las impurezas cristalinas y amorfas [28].

Para los correspondientes espectros se utilizó un espectrómetro Magna-IR Nicolet 750. Los análisis fueron realizados en un intervalo de números de onda comprendido entre 4000 a 400 cm^{-1} .

2.5.3. FISISORCIÓN DE N_2

En los campos de catálisis, tecnología de películas delgadas, procesos sobre superficies de sólidos con capacidad adsorbente, entre otros, la determinación de una propiedad textural de los materiales como es el área específica son de gran importancia para determinar la particularidad y utilidad de estos.

La determinación del área específica se considera generalmente un factor importante en la caracterización del adsorbente, ya que con ello se puede valorar la capacidad de contacto del material adsorbente con los compuestos presentes en una reacción, ya que la actividad catalítica de una superficie sólida depende de la separación entre sus átomos, lo que facilita la adsorción de las moléculas reactantes. Además, suele ser necesario especificar la naturaleza de la estructura del poro ya que es un factor que puede controlar el transporte de los reactivos y productos de una reacción catalítica. En ciertos casos, el camino de la reacción está influenciado por el tamaño y forma de poro. [29].

La fisisorción de N_2 es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos ya que informa acerca de las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales. El resultado es una isoterma de adsorción-desorción, la cual muestra la cantidad de gas adsorbido como una función de la presión relativa, a una temperatura dada.

La IUPAC reconoce seis tipos de isotermas de adsorción como se muestran en la Figura 2.5

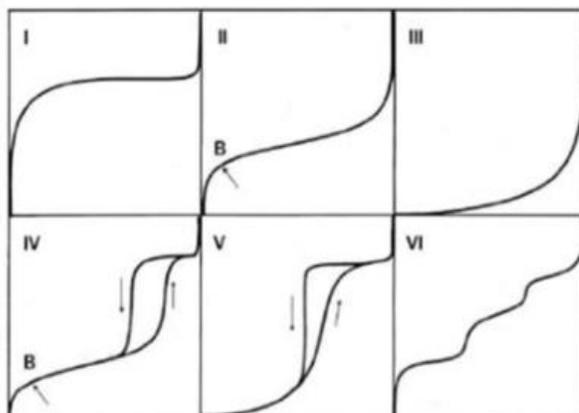


Figura 2.5 Tipos de isotermas

Tabla 2.8 Material característico de acuerdo al tipo de isoterma

Tipo de isoterma	Material característico
I	Sólidos microporosos
II	Sólidos macroporosos
III	Interacción adsorbato-adsorbente baja.
IV	Sólidos mesoporosos
V	Interacciones adsorbato-adsorbente baja pero el tramo final no es asintótico
VI	Sólidos con una superficie no porosa muy uniforme

En los materiales mesoporos, además, y debido a la condensación capilar, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen del gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una histéresis. Éstas han sido clasificadas de acuerdo con la IUPAC en cuatro tipos como se muestra en la Figura 2.6

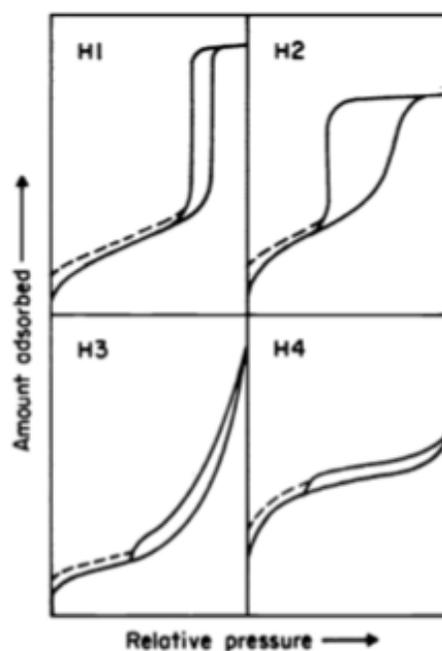


Figura 2.6 Tipos de histéresis

Tabla 2.9 Material característico de acuerdo al tipo de histéresis

Tipo de histéresis	Material característico
H1	Materiales formados de aglomerados o compactos de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme
H2	Óxidos inorgánicos porosos
H3	Sólidos con poros en forma de placas, con tamaño y forma no uniformes
H4	Poros estrechos en forma de rendija

Para la determinación del área específica y volumen de poro se utiliza generalmente el modelo teórico desarrollado por Brunauer, Emet y Teller (BET).

El área específica se puede definir como la sumatoria de todo el conjunto de áreas y el volumen adsorbido en términos del volumen de una monocapa, obteniendo finalmente la transformada lineal de la isoterma de adsorción. La expresión para la transformada lineal se muestra en la Ecuación 2.7 [30]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)}{CV_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.7)$$

Dónde:

P : Presión de equilibrio

P_0 : Presión de saturación

V : Volumen adsorbido a la presión P

C : Constante característica del adsorbato

V_m : Volumen de la monocapa

El adsorbato utilizado generalmente es nitrógeno, a una temperatura de 77 K. El área específica se determina por medio de la siguiente ecuación.

$$S_g = \frac{(V_m)(N)(A_m \times 10^{-20})}{(V_n)(M_g)} \quad (2.8)$$

Dónde:

S_g : Área específica en m^2/g

V_m : Volumen de la monocapa en cm^3

N : Número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol)

A_m : Área transversal del adsorbato en Å^2

V_n : Volumen de un gas a condiciones normales

M_g : Masa del sólido en g

El equipo utilizado para la determinación del área BET es un analizador de superficies (Micromeritics, modelo ASAP 2000).

El método tradicional para analizar la distribución de diámetro de poros en el intervalo de mesoporos es el Barrett-Joyner-Halenda (BJH), basado en un modelo de poros cilíndricos y es esencialmente una aproximación a una ecuación integral.

Los gases utilizados fueron N_2 (99.995 %) y He (99.995 %). La temperatura de calentamiento durante la desgasificación fue de 280 °C durante 8 horas y el análisis se llevó a cabo a un vacío secundario de 10^{-5} torr y 77 K.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

En la Figura 3.1 se muestra el difractograma de rayos-X de la montmorillonita que se utilizó durante este trabajo, y el del colorante adsorbido en la arcilla (MI-AX), en el cual se pueden observar los picos de los planos característicos de este material (tarjeta JCPDS 29-1498), así como la fase excedentaria correspondiente al cuarzo (tarjeta JCPDS: 5-0490), generalmente presente en este tipo de materiales como impureza [ANM1]. En el difractograma del colorante adsorbido en la arcilla podemos observar que el pico correspondiente al plano (001) tiene un ligero corrimiento a la izquierda.

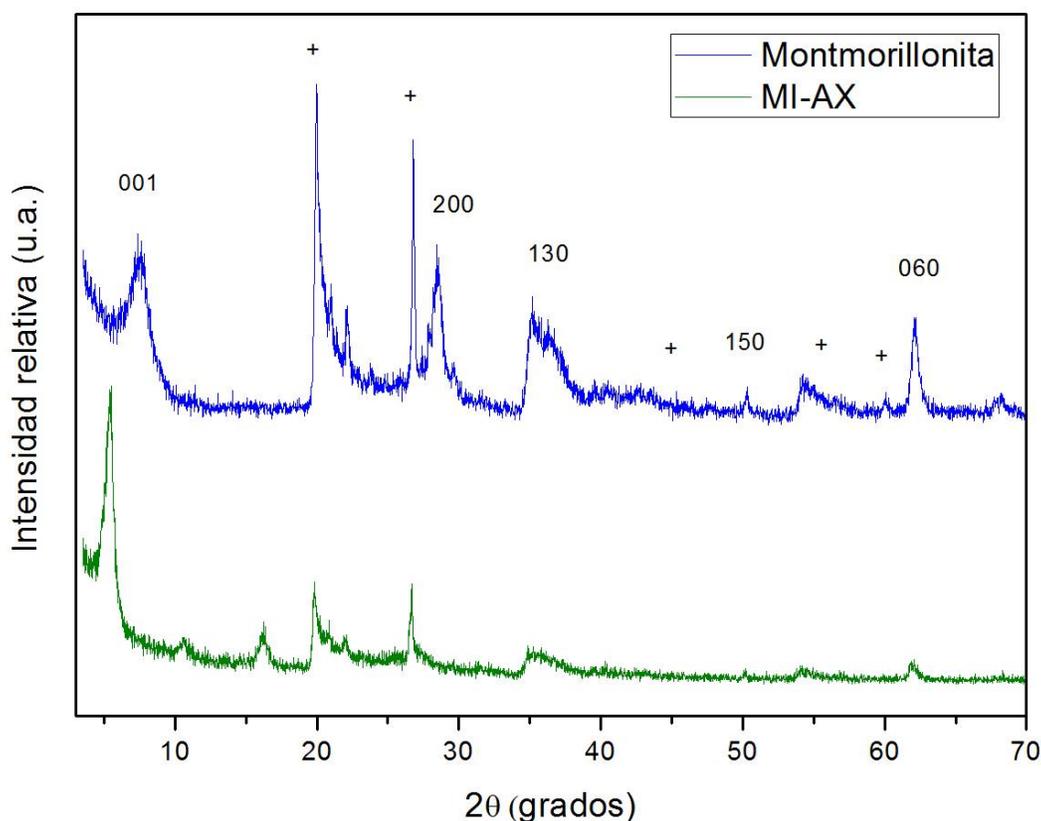


Figura 3.1. Difractograma de la montmorillonita y del colorante adsorbido en la arcilla (MI-AX)

En la Figura 3.2 se muestran los difractogramas del colorante adsorbido en la arcilla, los cuales presentan los picos característicos de la montmorillonita como el correspondiente al plano (001).

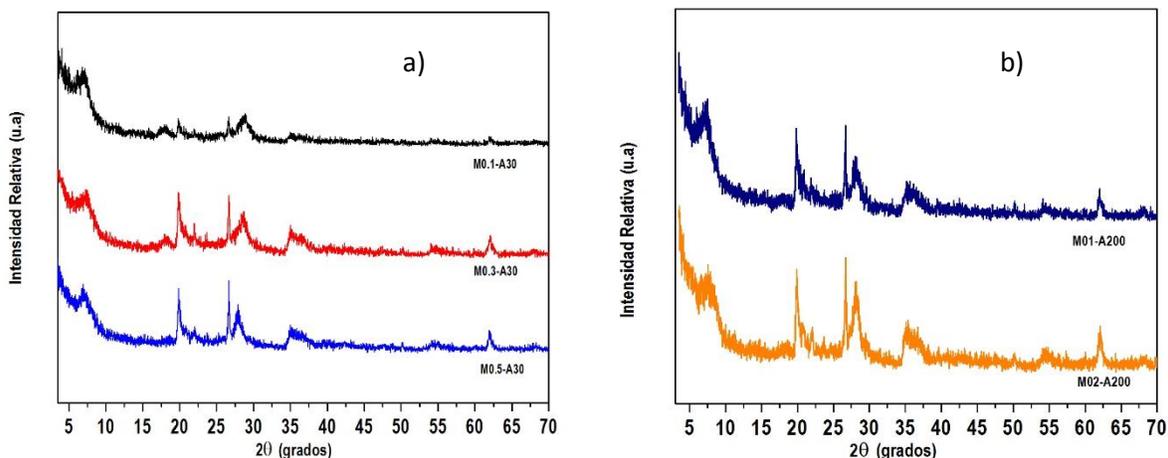


Figura 3.2. Difractogramas del colorante adsorbido en la montmorillonita: a) Diferentes dosis de adsorbente con 30 ppm de solución colorante, Temperatura: 20 °C, b) Diferentes dosis de adsorbente con 200 ppm de solución de colorante_[ANM2], Temperatura: 20 °C

Al utilizar el ángulo correspondiente al plano (001) y mediante la Ley de Bragg, se puede calcular la distancia interlaminar (d_{001}):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta}$$

Las distancias interlaminares de los materiales antes y después de la adsorción del colorante se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Distancia interlaminar de las muestras.

Muestras	d_{001} (Å)
Mont	11.6
MI-AX	15.96
MO.1-A30	25.15
MO.3-A30	24.87
MO.5-A30	25.87
MO1-A200	25.15
MO2-A200	24.73

Cómo podemos observar en la Tabla 3.1, la distancia interlaminar de la Montmorillonita (Mont), comparada con la de los materiales donde se adsorbió el colorante (MI-AX) tiene un aumento en la distancia interlaminar, lo que nos indica que la intercalación del colorante en la arcilla resultó efectiva [ANM3].

3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Los espectros obtenidos mediante la técnica FTIR para la montmorillonita, el colorante básico y la montmorillonita con el colorante adsorbido se presentan en la Figura 3.3

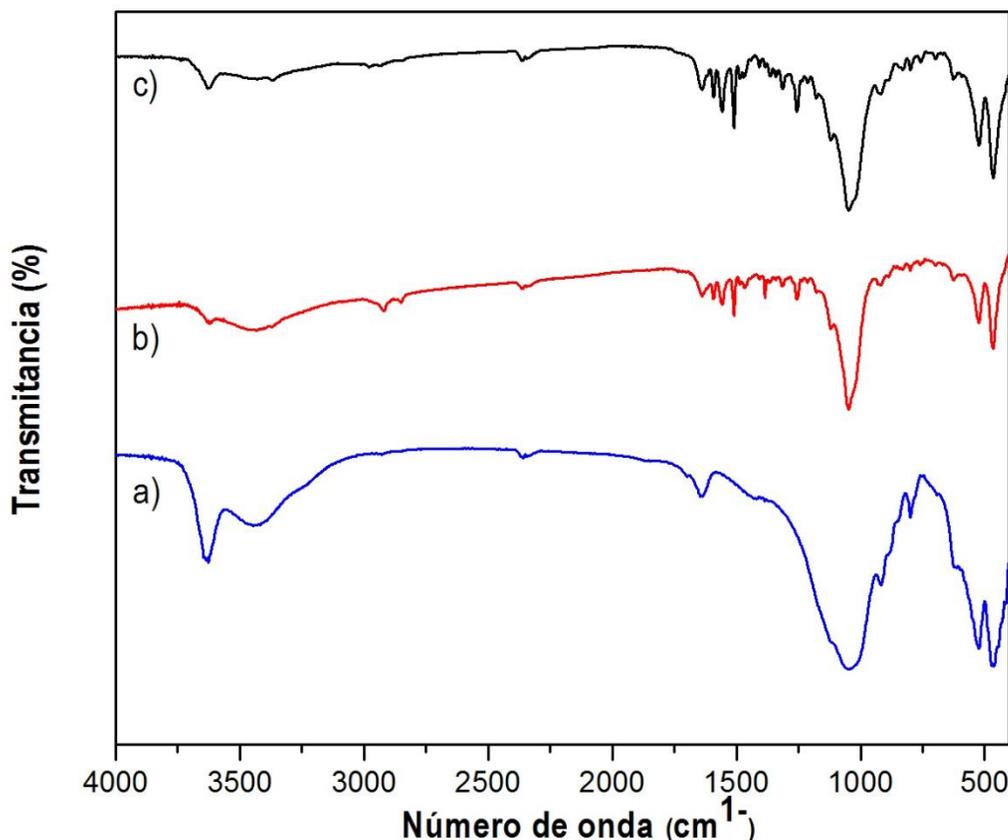


Figura 3.3 Espectro infrarrojo de a) Montmorillonita, b) Amarillo básico 13 y c) Colorante amarillo básico 13 adsorbido en la arcilla.

Las bandas de absorción observadas en el espectro infrarrojo de la montmorillonita, Figura 3.3 (a), son características de los grupos hidroxilos, del silicato aniónico y de los cationes en la estructura de la montmorillonita. En cuanto al espectro infrarrojo del colorante amarillo básico 13, Figura 3.3 (b), se observan las bandas características de los colorantes que contienen grupos aminos, alcanos, alquenos y aromáticos. Finalmente, el espectro infrarrojo del material después de la adsorción del colorante Figura 3.3 (c), muestra en prioridad las bandas características del colorante. En la Tabla 3.2 se muestra un resumen de las bandas con sus respectivas vibraciones, observadas en la Figura 3.3, que como se puede observar las bandas que se muestran en la Figura 3.3 son las mismas que se presentan en la Figura 3.4.

Tabla 3.2 Asignación de bandas características de los materiales de las diferentes muestras

Espectro	Número de onda (cm^{-1})	Vibración
Mont-O	3600	Hidróxidos estructurales
	3450	De estiramiento O-H
	1650	Puentes de Hidrogeno H_2O y cationes
	1050-1000	De estiramiento Si-O
	910	De flexión de OH coordinado a los cationes Al-Al-OH
	850	De flexión de OH coordinado a los cationes Al-Mg-OH
	750	De flexión Si-O
	520	Si-O-Al
Amarillo básico 13	3600-3450	De estiramiento N-H
	2900-2750	De estiramiento C-H CH, CH_2 , CH_3
	1600	De estiramiento C=H del aromático
	1480-1300	De flexión C-H CH, CH_2 , CH_3
	1020	De flexión C=H del aromático
MI-AX	3600-3450	De estiramiento N-H
	2900-2750	De estiramiento C-H CH, CH_2 , CH_3
	1600	De estiramiento C=H del aromático
	1480-1300	De flexión C-H CH, CH_2 , CH_3
	1020	De flexión C=H del aromático

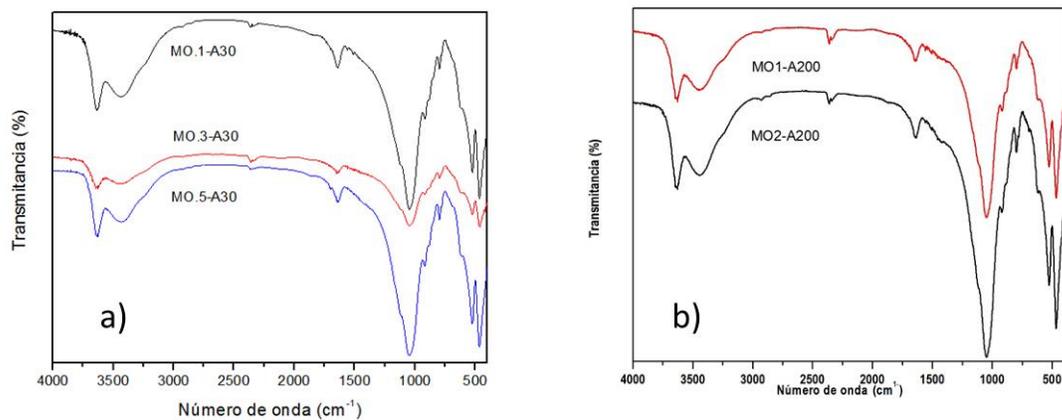


Figura 3.4. Espectros de IR del colorante adsorbido en la montmorillonita: a) Diferentes dosis de adsorbente con 30 ppm de solución colorante, Temperatura 20 °C b) Diferentes dosis de adsorbente con 200 ppm de solución de colorante, Temperatura 20°C

3.1.3. ANÁLISIS TEXTURALES

En la Figura 3.5 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno realizado a la montmorillonita.

Como podemos observar en la Figura 3.5, la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la montmorillonita utilizada corresponde a una isoterma del tipo IV, la cual, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, permanece a materiales mesoporosos [ANM4].

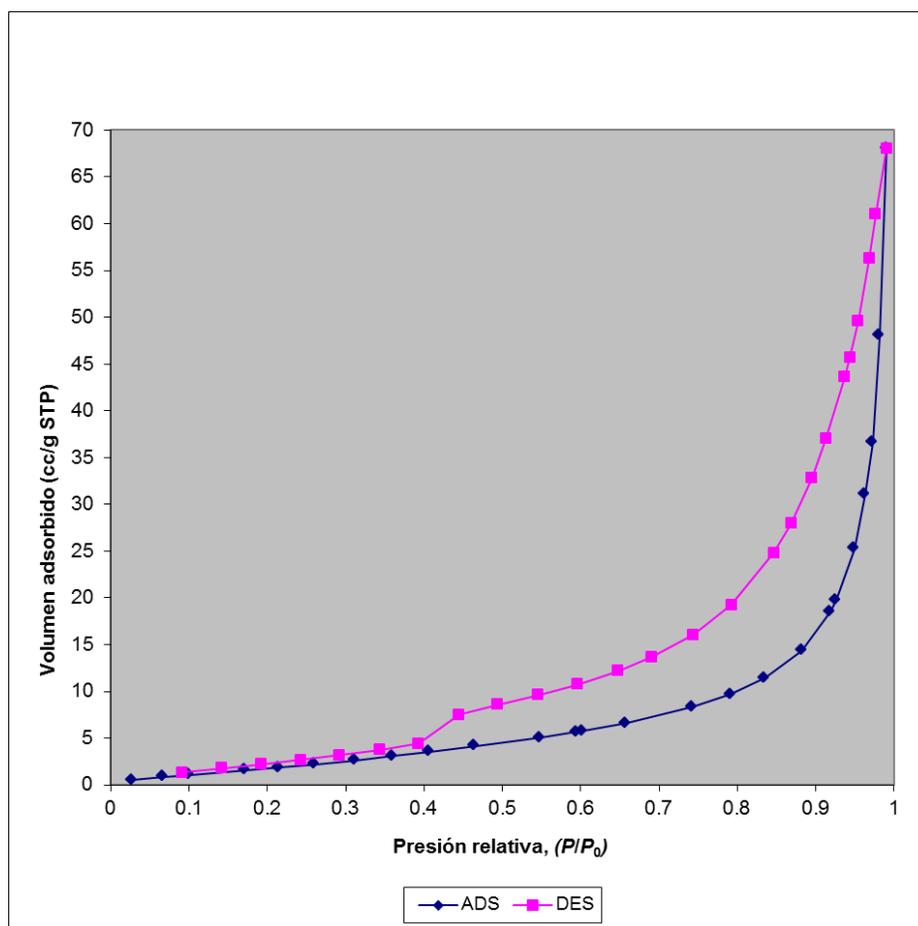


Figura 3.5. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de la montmorillonita.

Por otra parte, en la Figura 3.6 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos una vez que se realizó la adsorción del colorante a diferentes dosis de adsorbente.

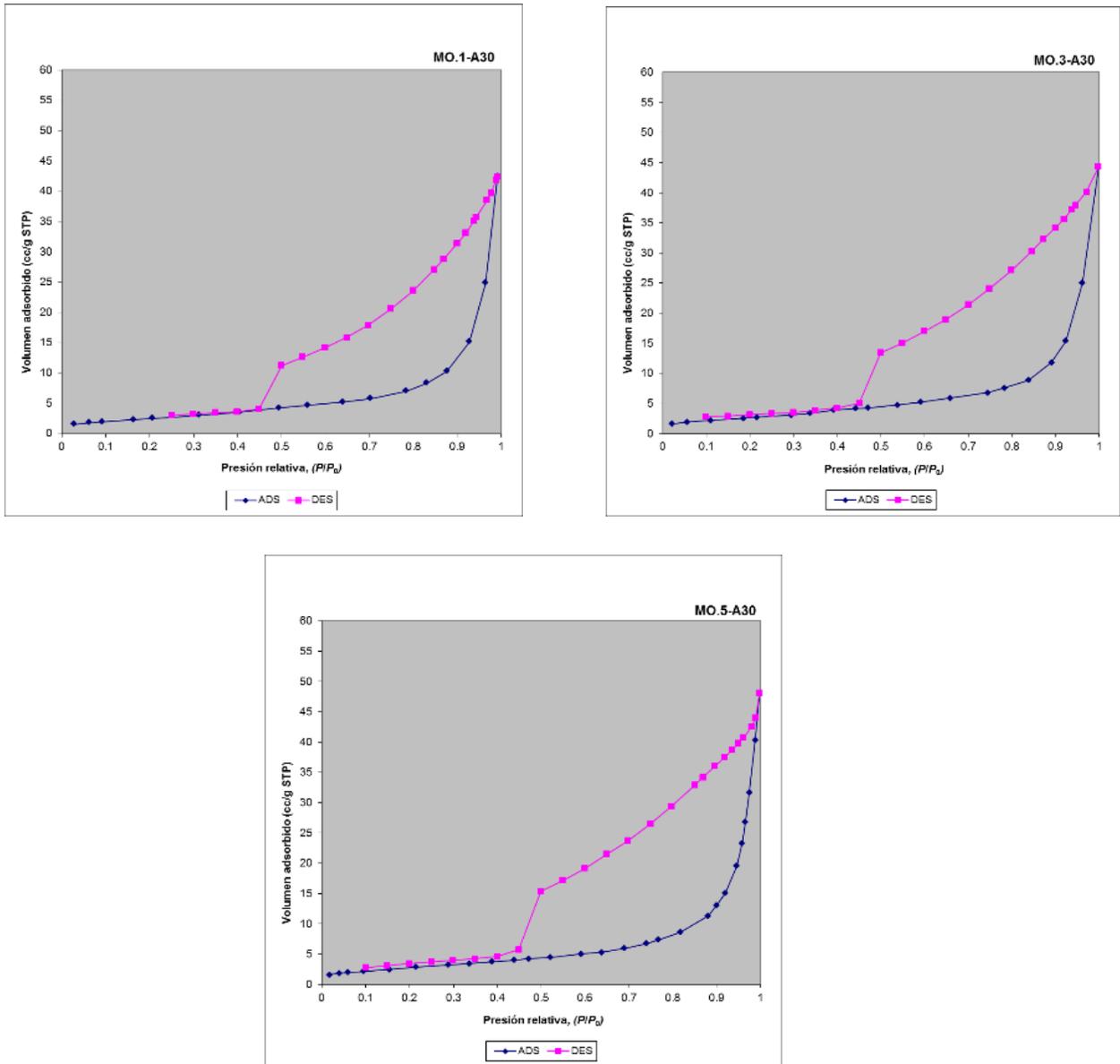


Figura 3.6 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno: a) MO.1-A30, b) MO.3-A30 y c) MO.5-A30.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, tanto de la montmorillonita como las de los materiales adsorbidos MO.1-A30, MO.3-A30 y MO.5-A30 corresponden al tipo IV que, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, son características de los materiales mesoporosos con alta energía de adsorción [30].

Este tipo de materiales presentan curvas de histéresis del tipo H3 y no presentan ninguna limitación de adsorción a alta presión relativa. Este tipo de curvas son características de sólidos con poros en forma de placas. Las curvas de histéresis de tipo H3 usualmente son obtenidas para materiales como las arcillas [29].

En la Tabla 3.3 se muestran las áreas específicas determinadas por el método BET, así como volumen y diámetro promedio de poro obtenidos por medio del método BJH.

Tabla 3.3. Propiedades texturales: antes y después de la adsorción del colorante.

Muestra	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (Å)
Montmorillonita	8.3	0.1031	499
MO.1-A30	9.5	0.0638	268
MO.3-A30	9.6	0.0616	257
MO.5-A30	10.1	0.0646	255

De la Tabla 3.3 podemos observar en base al diámetro promedio de poro que este se encuentra entre 255 y 499 Å; de acuerdo a la IUPAC se clasifican como materiales mesoporosos, también se observa que a medida que la cantidad de adsorbente aumenta, los valores de área superficial aumentan, el volumen de poro permanece constante, mientras que el valor del diámetro promedio de poro disminuye.

3.2. ISOTERMA DE ADSORCIÓN

La isoterma de adsorción se obtuvo mediante el procedimiento experimental que se describe en el apartado 2.4.5. En la Fig. 3.7 se representa la isoterma obtenida del colorante amarillo básico 13 adsorbido en la montmorillonita a 20°C; en la forma de concentración de adsorbato retenido en el sólido (q_e) frente a la concentración de la solución en equilibrio (C_{Ae}). Esta última se determina mediante el análisis de la absorbancia en UV-VIS a 410 nm a partir de la curva de calibración. La concentración se calcula a través del balance de adsorbato en el sistema con la Ec. 2.4, la cual está referida a la masa de la montmorillonita.

La isoterma de equilibrio se determinó a 20°C. El volumen de la solución que se utilizó en todos los casos fue de 100 mL, variando la concentración del colorante amarillo básico 13 entre 10 y 100 mg/L en los experimentos realizados. La concentración del colorante amarillo básico 13 se midió después de 2 horas, asegurándose así que se alcanzó el equilibrio.

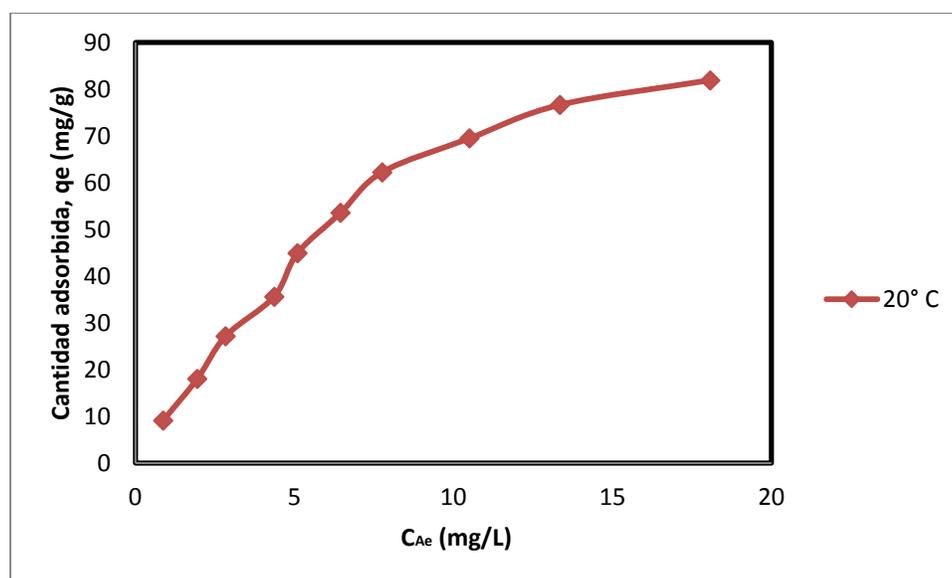


Figura 3.7. Isoterma de adsorción del colorante amarillo básico 13 a 20°C [ANM5].

3.2.1. AJUSTE DE LOS RESULTADOS A MODELOS DE ISOTERMAS

Una vez que se obtuvieron los datos experimentales del equilibrio de adsorción del colorante amarillo básico 13 en la arcilla tipo montmorillonita para una temperatura de 20°C, se procedió a ajustarlos a algunas de las ecuaciones de isotermas comentadas en los apartados 1.4.2 y 1.4.3, respectivamente.

Las isotermas de Langmuir y Freundlich se utilizan para describir el comportamiento del equilibrio de adsorción de un solo componente. Para el ajuste de los datos experimentales a cada uno de los modelos y la evaluación de los parámetros se utilizó regresión lineal del paquete de cómputo OriginPro 9. En las Figuras 3.8 y 3.9 se muestran las gráficas de las isotermas en su forma lineal con las cuales se obtuvieron los parámetros de las isotermas.

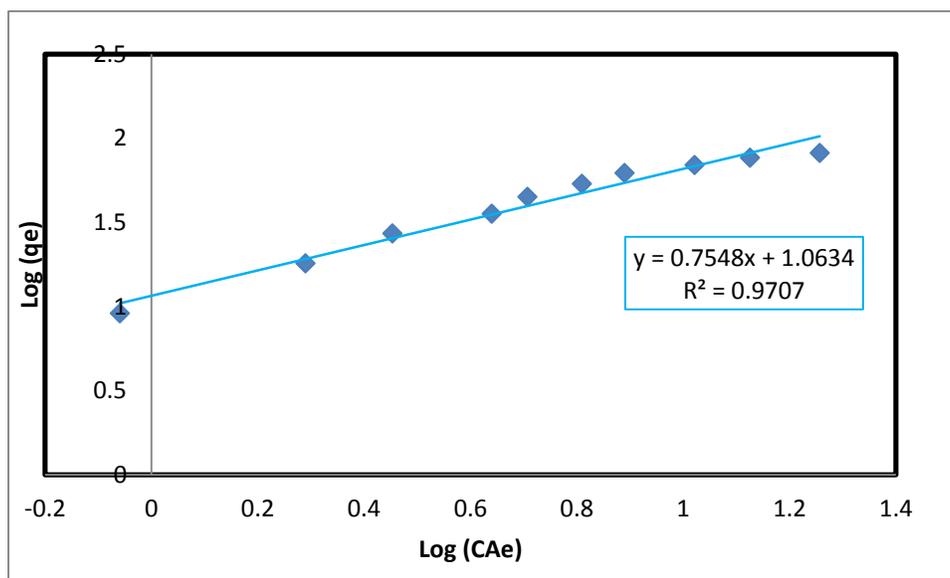


Figura 3.8. Forma lineal de Freundlich para la adsorción del colorante amarillo básico 13 sobre la arcilla tipo montmorillonita a una temperatura de 20 °C.

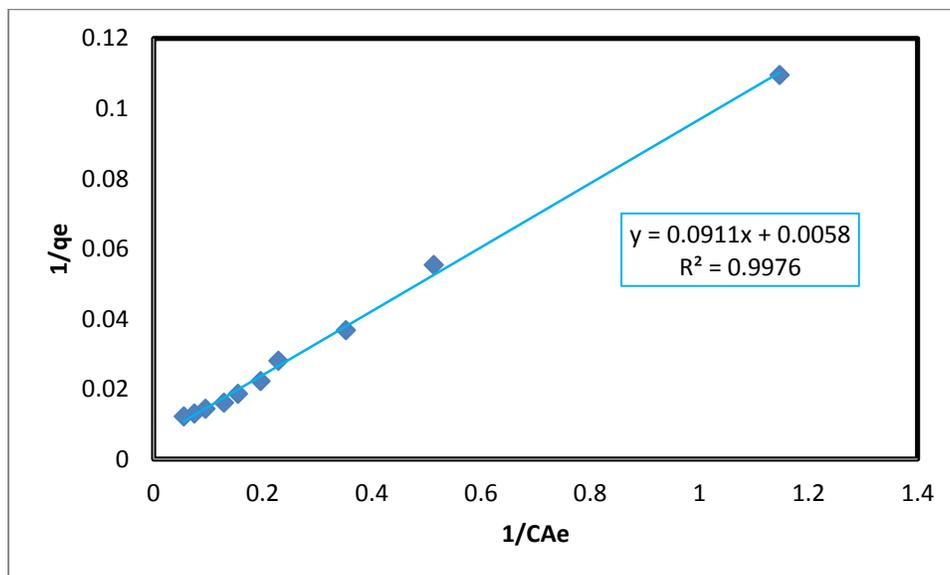


Figura 3.9. Forma lineal de Langmuir para la adsorción del colorante amarillo básico 13 sobre la arcilla tipo montmorillonita a una temperatura de 20 °C.

A continuación se muestran los resultados obtenidos del análisis de regresión con los parámetros estadísticos característicos para las isothermas determinadas. Se incluye como indicador de un buen ajuste de los modelos el coeficiente de correlación R^2 . En las Tablas 3.4 y 3.5 se resumen dichos parámetros.

Tabla 3.4. Parámetros de ajuste de la isoterma de Freundlich.

Temperatura	K_F	n	R^2
20°C	0.7548	1.0634	0.9707

Tabla 3.5. Parámetros de ajuste de la isoterma de Langmuir.

Temperatura	q_m	K_L	R^2
20°C	0.0911	0.0058	0.9976

Observamos que el modelo que presenta una mejor correlación de los datos experimentales es la obtenida mediante el ajuste de la isoterma de Langmuir, por lo cual y de acuerdo a este modelo, se supone que cada sitio de adsorción acepta solamente una molécula, o sea que sólo se forma una monocapa y que la adsorción es reversible.

3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL

La concentración inicial juega un papel importante en la capacidad de adsorción del colorante. Como se muestra en la Figura 3.10, la capacidad de adsorción aumenta con el aumento de la concentración inicial del colorante [ANM6][ANM7][ANM8].

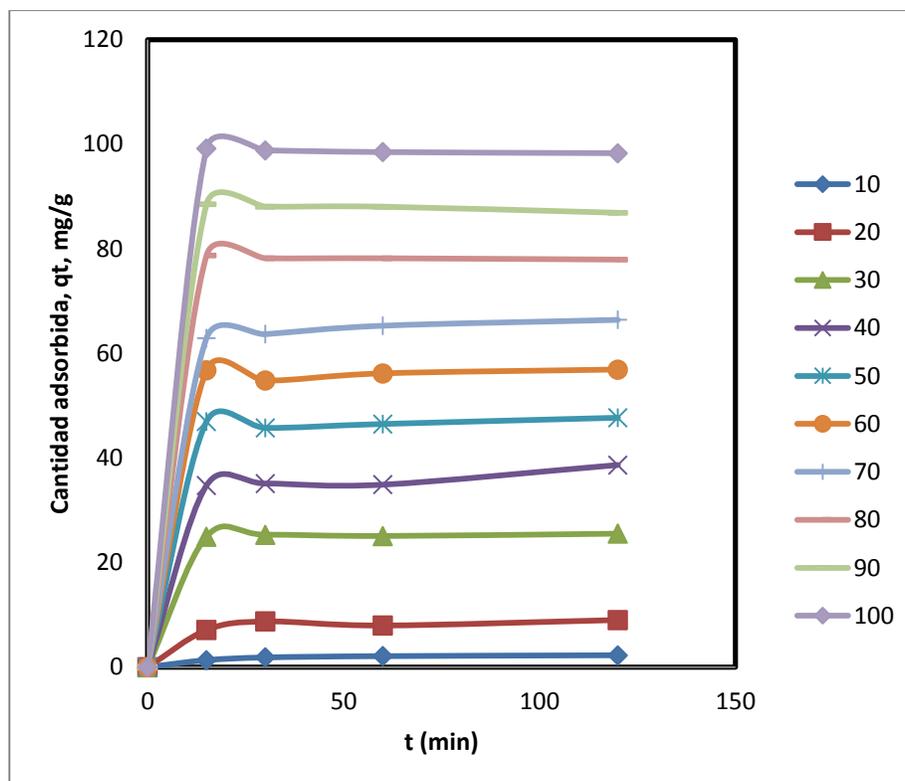


Figura 3.10. Efecto de la concentración inicial a 20 °C.

Cuando tenemos mayores concentraciones de colorante inicial se reduce la resistencia al transporte de masa entre la fase líquida y la fase sólida debido a una mayor probabilidad de colisión entre las moléculas del colorante y la superficie del adsorbente. Las moléculas de colorante pueden migrar desde la superficie externa a la región interlaminar, dando como resultado la separación de los agregados y restauración de los monómeros.

En el proceso inicial, cuando se añade un colorante a la suspensión de arcilla, la adsorción de las moléculas de colorante se lleva a cabo sobre la superficie externa de las partículas. Esto aumenta significativamente la concentración local, dando lugar a la formación de agregados del colorante [14].

3.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura es otro factor que juega un papel importante en la capacidad de adsorción del colorante. La Figura 3.11, muestra que a una temperatura de 20°C se tiene la mayor capacidad de adsorción.

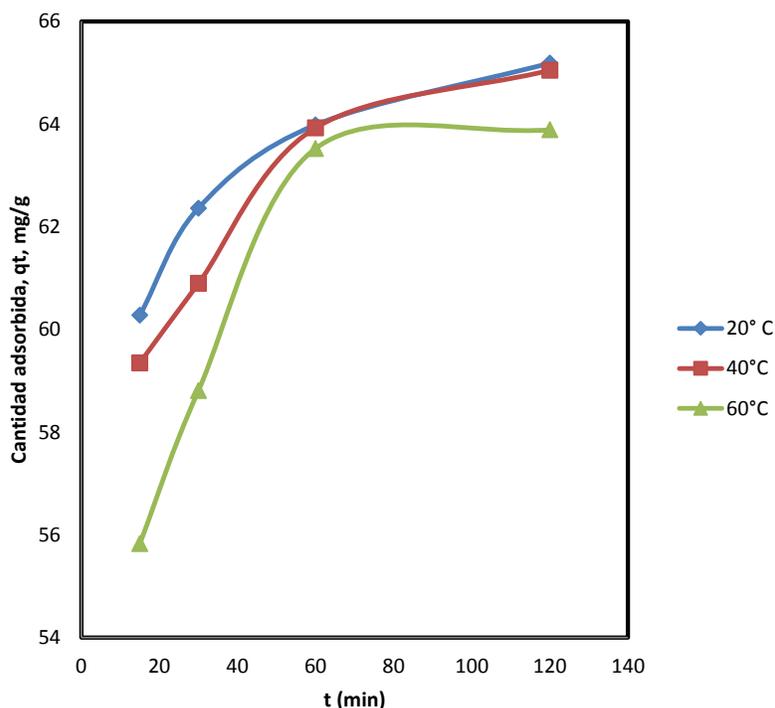


Figura 3.11. Efecto de la Temperatura.

Como se puede observar en la Figura 3.11, al incrementar la temperatura existe una disminución de la capacidad de adsorción, esto nos indicaría que se produce una adsorción de naturaleza exotérmica [14].

La disminución en la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura puede deberse a que el enlace físico entre los compuestos orgánicos y los sitios activos del adsorbente se debilita conforme la temperatura aumenta. Además, también se incrementa la solubilidad del colorante debido a que las fuerzas de interacción entre el soluto y solvente, ya que son más fuertes que las del soluto y el adsorbente, por lo tanto es más difícil de adsorberse el soluto. También, se ha sugerido que la adsorción de moléculas de agua sobre un sólido incrementa conforme la temperatura disminuye, de esta manera, existe una competencia por los sitios activos entre las moléculas del colorante y las moléculas del agua [14].

Por lo tanto, puede decirse que a temperaturas más bajas, las interacciones electrostáticas son más intensas entre las moléculas del colorante y los sitios activos en la arcilla, en comparación con las interacciones entre las moléculas de agua y los sitios activos de arcilla. A mayor temperatura se induce una mayor movilidad de las moléculas del colorante causando desorción.

En la Figura 3.12 se muestra la cinética de pseudo-primer orden a las diferentes temperaturas.

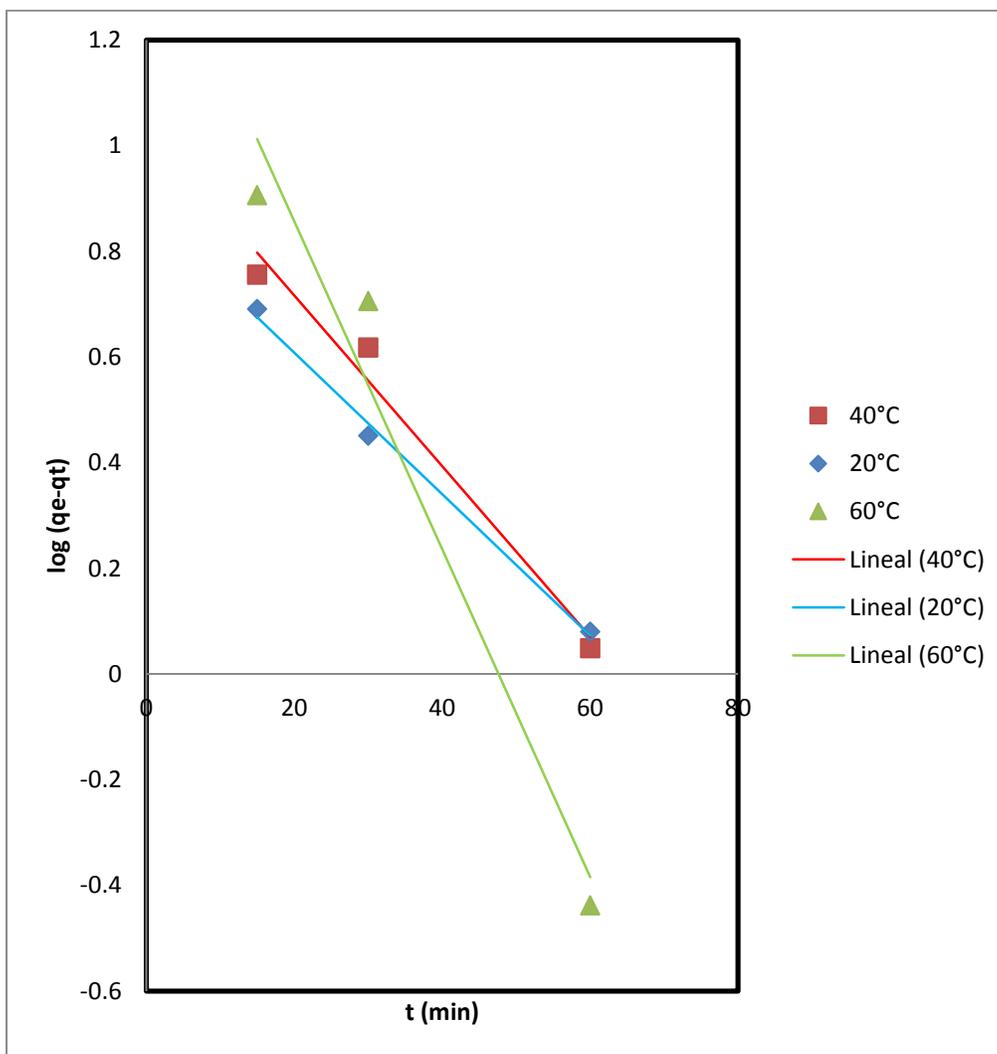


Figura 3.12. Cinética de pseudo-primer orden para diferentes temperaturas.

La constante de velocidad k_1 y el coeficiente de regresión R_1^2 se pueden calcular a partir de las gráficas que se muestran en la Figura 3.13.

Tabla 3.6. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden por el efecto de la temperatura.

Temperatura (°C)	Modelo pseudo-primer orden		
	q_{e1}	R_1^2	k_1
20	65.1898734	0.9955	0.0308
40	65.0506329	0.978	0.0373
60	63.8924051	0.9625	0.0713

En la Tabla 3.6 se muestra el coeficiente de correlación R_1^2 , la cantidad de colorante adsorbidas en la arcilla (mg/g) en el equilibrio q_{e1} , y la constante de velocidad (min^{-1}) k_1 para el modelo pseudo-primer orden. El coeficiente de correlación para este modelo es bajo; es decir entre 0.9625 y 0.9955. Por lo tanto, se puede decir que el modelo de primer orden no muestra una buena correlación con los datos experimentales.

En la Figura 3.13 se muestra la cinética de pseudo-segundo orden a las diferentes dosis de adsorbente inicial.

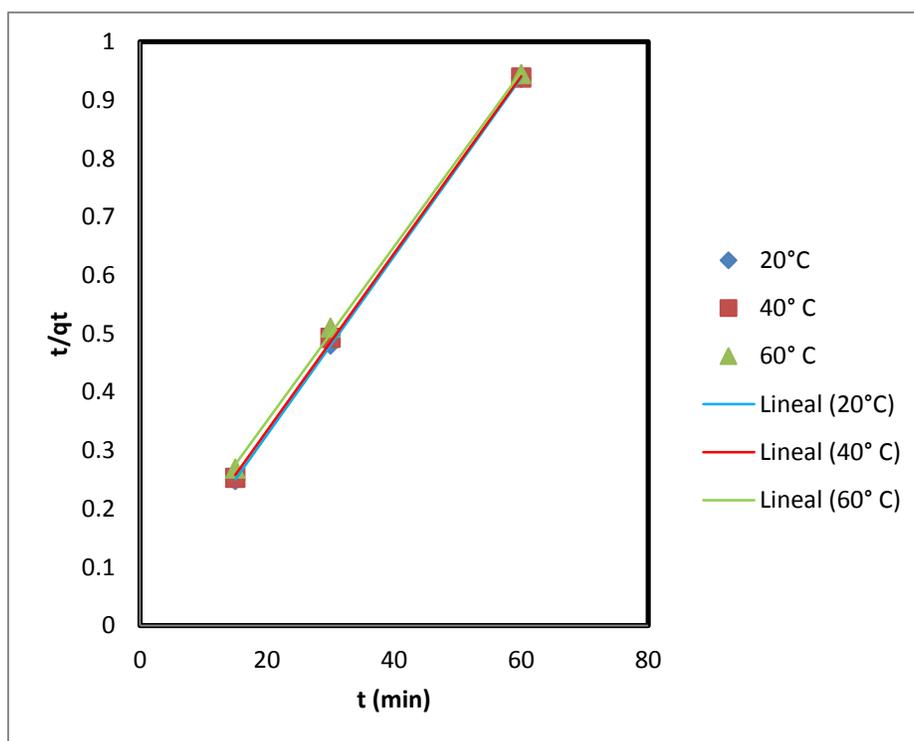


Figura 3.13. Cinética de pseudo-segundo orden para diferentes temperaturas

La constante de velocidad k_2 , el coeficiente de regresión R_2^2 y la velocidad inicial h se pueden calcular a partir de la gráfica que se muestra en la Figura 3.13.

Tabla 3.7. Constantes cinéticas de pseudo-segundo orden por el efecto de la temperatura.

Temperatura (°C)	Modelo pseudo-segundo orden		
	h	k_2	R_2^2
20	48.7805	0.0114	1
40	33.5570	0.0075	0.9997
60	19.4175	0.0043	0.9993

En la Tabla 3.7 se muestra el coeficiente de correlación R_2^2 , la velocidad inicial de adsorción h , y la constante de velocidad (min^{-1}) k_2 para el modelo pseudo-segundo orden. El coeficiente de correlación es más alto que el modelo de pseudo-primer orden, ya que se encuentra entre 0.9993 y 1. Por lo tanto, se puede decir que este modelo muestra una correlación adecuada con los datos experimentales. También se observa que, tanto la velocidad inicial de adsorción como la constante de velocidad aumentan con el incremento de la dosis de adsorbente.

3.5. EFECTO DE LA MASA DE ADSORBENTE INICIAL

El efecto de la masa de adsorbente inicial se llevó a cabo de acuerdo al punto 2.4.3. Este es un parámetro importante a la hora de hacer la adsorción, ya que como se muestra en la Figura 3.14, un incremento en la dosis de adsorbente inicial provoca que la cantidad adsorbida aumente.

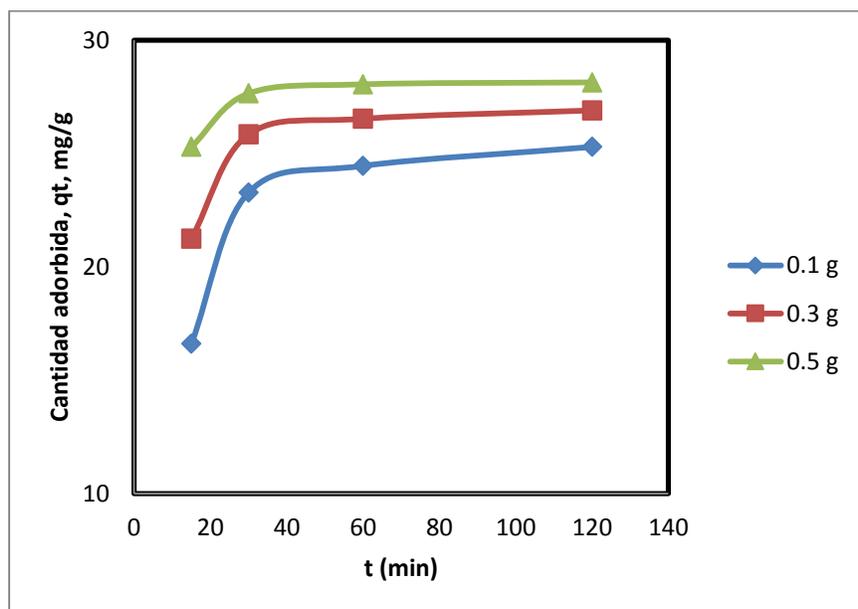


Figura 3.14. Efecto de la masa de adsorbente inicial a 20° C.

Una de las posibles razones por la cual hay un incremento de la cantidad de colorante adsorbida es que al incrementar la dosis del adsorbente inicial en una concentración fija de colorante proporciona más sitios de adsorción disponibles, lo que hace que la eliminación del colorante sea mayor.

En la Figura 3.15 se muestra la cinética de pseudo-primer orden a las diferentes dosis de adsorbente inicial.

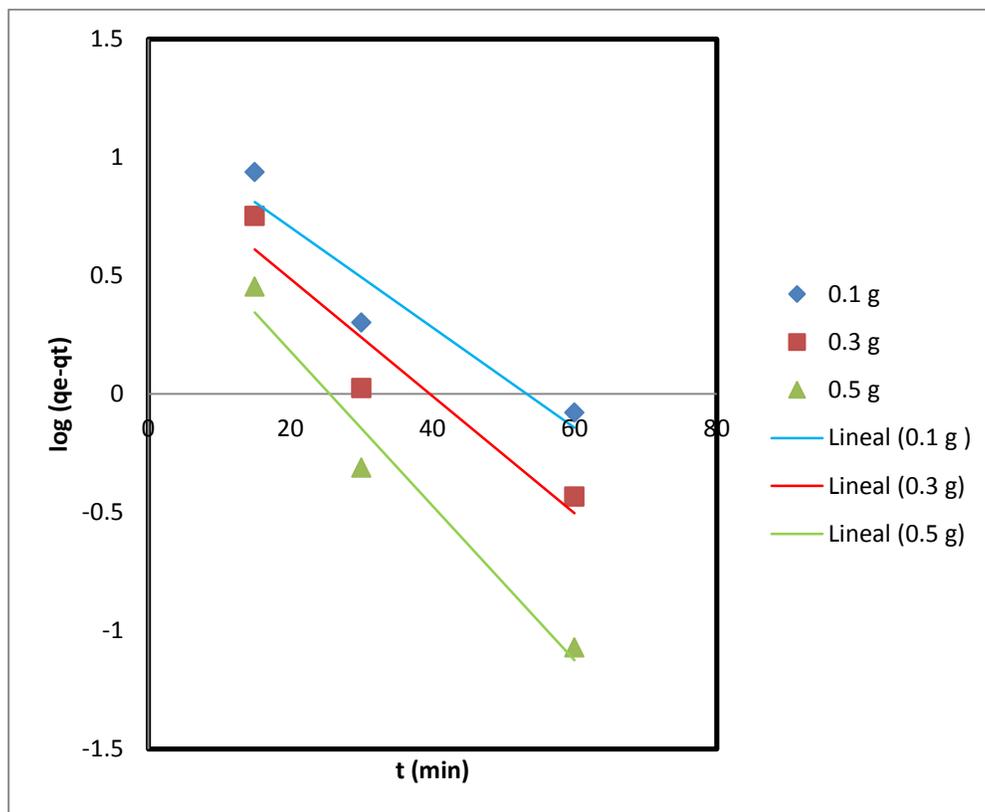


Figura 3.15. Cinética de pseudo-primer orden para diferentes dosis de adsorbente inicial a 20 °C.

La constante de velocidad k_1 y el coeficiente de regresión R_1^2 se pueden calcular a partir de la gráfica que se muestra en la Figura 3.15.

Tabla 3.8. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden por el efecto de la masa de adsorbente inicial.

Masa del adsorbente inicial (g)	Modelo pseudo-primer orden		
	q_{e1}	R_1^2	k_1
0.1	25.29324894	0.8932	0.0488
0.3	26.90506329	0.9013	0.0571
0.5	28.14135021	0.9635	0.0751

En la Tabla 3.8 se muestra el coeficiente de correlación R_1^2 , la cantidad de colorante adsorbidas en la arcilla (mg/g) en el equilibrio q_e , y la constante de velocidad (min^{-1}) k_1 para el modelo pseudo-primer orden. El coeficiente de correlación para este modelo es bajo; es decir entre 0.8932 y 0.9635. Por lo tanto, se puede decir que el modelo de primer orden no se adecua a los datos experimentales.

En la Figura 3.16 se muestra la cinética de pseudo-segundo orden a la diferente masa de adsorbente inicial.

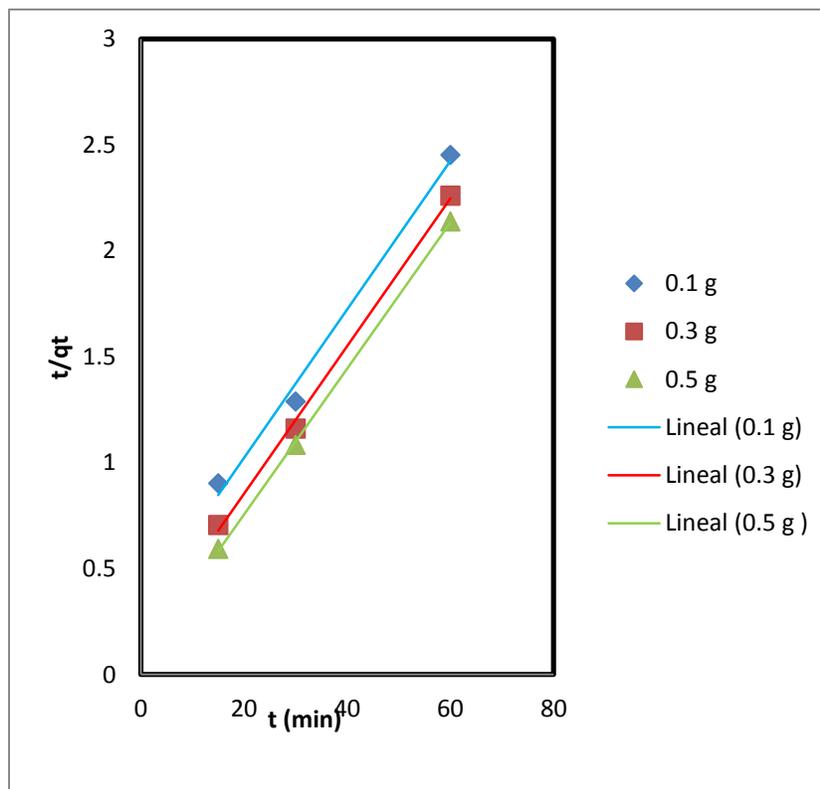


Figura 3.16. Cinética de pseudo-segundo orden para diferente masa de adsorbente inicial a 20 °C.

La constante de velocidad k_2 , el coeficiente de regresión R_2^2 y la velocidad inicial h se pueden calcular a partir de la gráfica que se muestra en la Figura 3.16.

Tabla 3.9. Constantes cinéticas de pseudo-segundo orden por el efecto de la masa del adsorbente inicial.

Masa del adsorbente inicial (g)	Modelo pseudo-segundo orden		
	h	k_2	R_2^2
0.1	3.1143	0.0038	0.9915
0.3	6.4020	0.0078	0.998
0.5	15.1057	0.0180	0.9997

En la Tabla 3.9 se muestra el coeficiente de correlación R_2^2 , la velocidad inicial de adsorción h , y la constante de velocidad (min^{-1}) k_2 para el modelo pseudo-segundo orden. El coeficiente de correlación es más alto que el modelo de pseudo-primer orden, ya que se encuentra entre 0.9915 y 0.9997. Por lo tanto, se puede decir que este modelo muestra menor correlación con los datos experimentales. También se observa que, tanto la velocidad inicial de adsorción como la constante de velocidad aumentan con el incremento de la dosis de adsorbente.

3.6. EFECTO DEL pH

El efecto del pH siguió el procedimiento que se describe en el punto 2.4.4. En la Figura 3.17 se muestra el efecto que tiene el pH en la capacidad de adsorción. Se sabe que la adsorción de colorante es altamente dependiente del pH, ya que el pH puede afectar significativamente la carga superficial del adsorbente y la estructura del colorante.

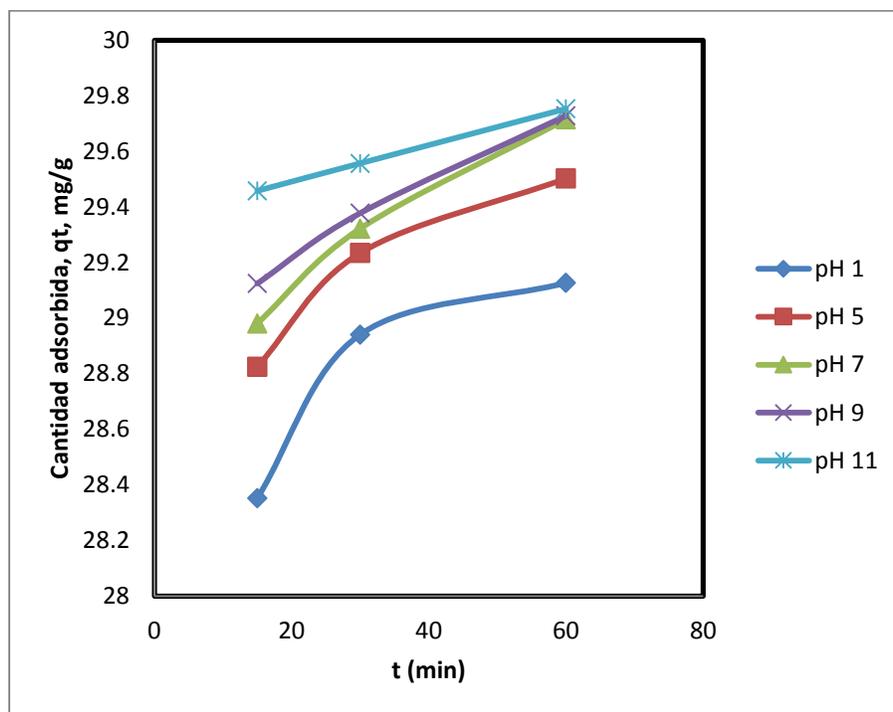
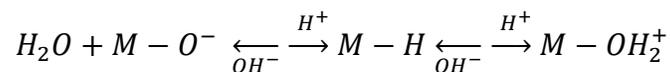


Figura 3.17. Efecto del pH a 20 °C.

De acuerdo a la literatura, la adsorción del colorante aumenta en un medio alcalino, debido a que en este medio, hay más cargas negativas presentes en la superficie de la arcilla, la carga desarrollada en el medio ácido no favorece la asociación de las especies de adsorbatos catiónicos.

En solución acuosa y sobre la superficie de la arcilla, en los sitios hidroxilo (M-OH), tales como la alúmina ocurre el proceso de protonación/desprotonación. Un ambiente alcalino da lugar a cargas más negativas sobre los grupos hidroxilo de la arcilla.



La densidad de carga positiva se encuentra más en las moléculas de colorante a pH bajo y esto explica la superior absorción de colorante sobre la superficie cargada

negativamente. Por lo tanto, parece probable que a pH ácidos la densidad de carga negativa en la superficie aumentará y será asociada con iones H^+ o Na^+ de acuerdo con el pH de la solución [32].

En la Figura 3.18 se muestra la cinética de pseudo-primer orden a diferentes valores de pH.

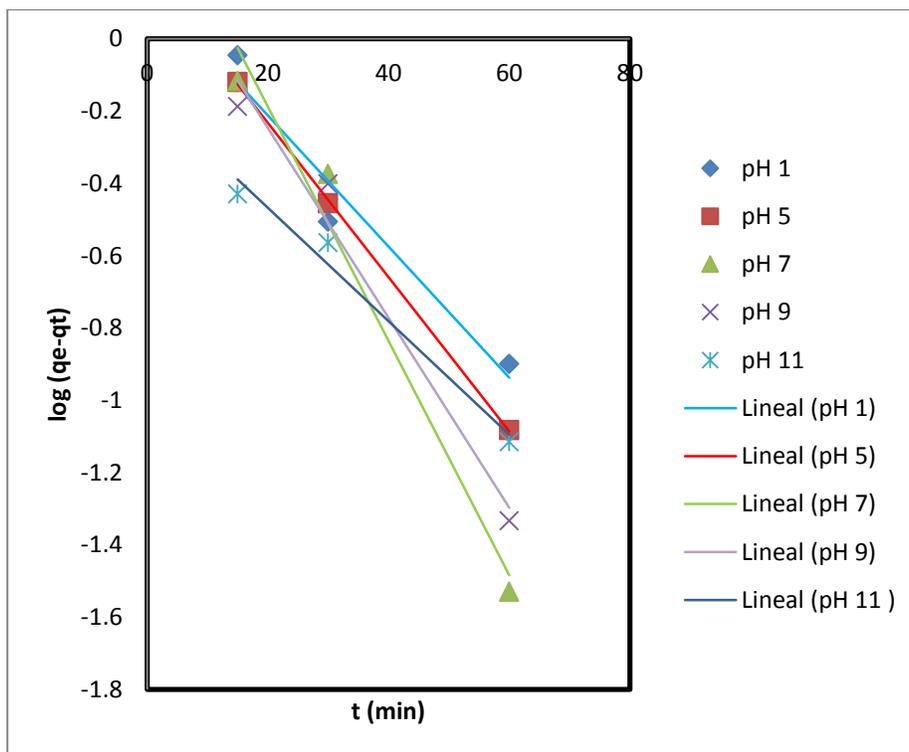


Figura 3.18. Cinética de pseudo-primer orden para diferentes valores de pH A 20°C.

La constante de velocidad k_1 y el coeficiente de regresión R_1^2 se pueden calcular a partir de la gráfica que se muestra en la Figura 3.18.

Tabla 3.10. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden por efecto del pH.

pH	Modelo pseudo-primer orden		
	q_{e1}	R_1^2	k_1
1	29.2527	0.9454	0.4168
5	29.5848	0.9997	0.0490
7	29.7447	0.9740	0.0756
9	29.7742	0.9757	0.0605
11	29.8299	0.9785	0.0361

En la Tabla 3.10 se muestra el coeficiente de correlación R_1^2 , la cantidad de colorante adsorbidas en la arcilla (mg/g) en el equilibrio q_e , y la constante de velocidad (min^{-1}) k_1 para el modelo pseudo-primer orden. El coeficiente de correlación para este modelo es bajo, es decir entre 0.9454 y 0.9997. Por lo tanto, se puede decir que el modelo de primer orden no es adecuado con los datos experimentales.

En la Figura 3.19 se muestra la cinética de pseudo-segundo orden a diferentes valores de pH.

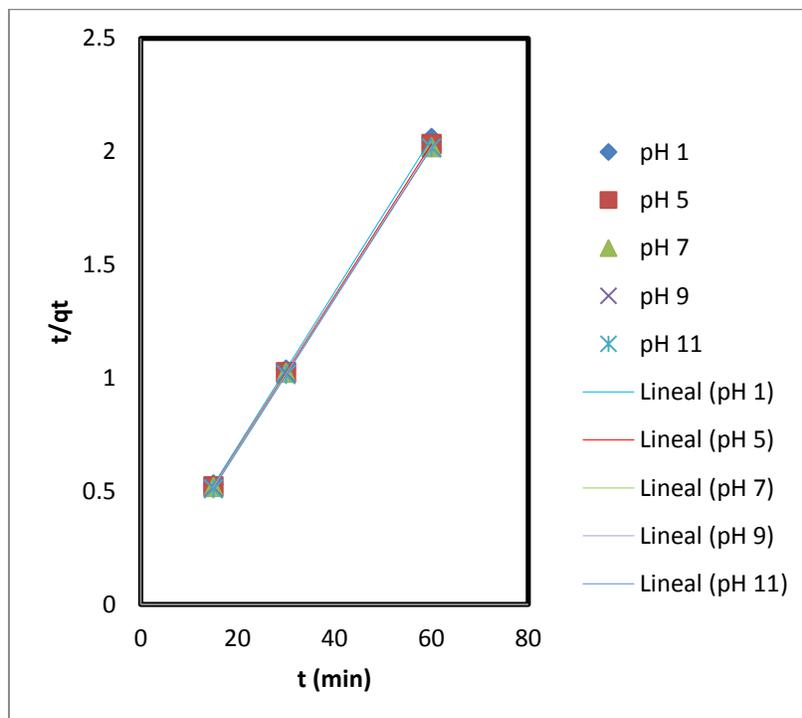


Figura 3.19. Cinética de pseudo-segundo orden para diferentes valores de pH a 20 °C

La constante de velocidad k_2 , el coeficiente de regresión R_2^2 y la velocidad inicial h se pueden calcular a partir de la gráfica que se muestra en la Figura 3.19.

Tabla 3.11. Constantes cinéticas de pseudo-segundo orden por efecto del pH.

pH	Modelo pseudo-segundo orden		
	h	k_2	r_2^2
1	57.471	0.0664	1
5	60.241	0.0680	1
7	51.020	0.0566	1
9	60.606	0.0676	1
11	119.047	0.1336	1

En la Tabla 3.11 se muestra el coeficiente de correlación R_2^2 , la velocidad inicial de adsorción h , y la constante de velocidad (min^{-1}) k_2 para el modelo pseudo-segundo orden. El coeficiente de correlación es más alto comparado con el modelo de pseudo-primer orden ya que es de 1, por lo tanto, se puede decir que este modelo muestra una vez más una buena correlación con los datos experimentales.

También se observa que la velocidad inicial de adsorción y la constante de velocidad no presentan una tendencia. Sin embargo la que se encuentra a un pH 11 tiene un valor mayor en la velocidad inicial de adsorción y la constante de velocidad, siendo estos respectivamente 119.047 y 0.1336, lo que indicaría conveniente trabajar con este valor de pH.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De los resultados que se obtuvieron en la presente investigación sobre la adsorción del colorante amarillo básico 13 se concluye que:

- Se determinó por análisis físicoquímicos que la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de la montmorillonita es muy alta, ya que tiene 178 meq/g.
- Se determinaron las isotermas de adsorción del colorante amarillo básico 13, las cuales muestran un comportamiento no lineal. Los resultados se ajustan a la ecuación de Langmuir, por lo cual y de acuerdo a este modelo, se asume que cada sitio de adsorción acepta solamente una molécula, o sea que sólo se forma una monocapa y que la adsorción es reversible.
- Los estudios cinéticos de adsorción muestran que la remoción del colorante amarillo básico 13 es un proceso rápido, el cual obedece el modelo pseudo-segundo orden.
- Se realizó un estudio experimental para conocer la influencia de las variables de operación que intervienen en el proceso de adsorción. Entre ellos, el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción es un parámetro importante, ya que como se observó experimentalmente, a temperaturas bajas, aumenta la capacidad de adsorción, lo cual nos lleva a un ahorro de energía en la remoción de colorantes.
- La dosis de adsorbente inicial de igual manera es un variable importante, experimentalmente la capacidad de adsorción aumenta al aumentar la dosis de adsorbente, entonces hay que utilizar esta variable de manera correcta para utilizar la cantidad de adsorbente necesaria y no en exceso.
- El efecto del pH sobre la adsorción del colorante también es una variable importante en la adsorción, ésta aumenta en un medio alcalino, por lo tanto es de suma importancia el uso de un pH adecuado para llevar a cabo la adsorción del colorante.
- Los difractogramas de Rayos-X muestran un corrimiento de la distancia interlamilar, característico de esta arcilla después del proceso de adsorción del colorante, lo que nos indica la efectiva intercalación del colorante dentro del espacio interlamilar de la arcilla.

- El espectro IR nos muestra bandas características del colorante en la arcilla una vez que se llevó a cabo el proceso de adsorción, lo que confirma la efectiva incorporación del colorante dentro de la estructura de la arcilla.
- En cuanto al área específica, los materiales analizados después de la adsorción presentan áreas específicas mayores con respecto a la arcilla original. Por otra parte, el volumen y el diámetro disminuyen una vez que se llevó a cabo la adsorción del colorante.

Finalmente se concluye que la montmorillonita resultó una buena alternativa para aplicarla como un adsorbente bueno, ya que lo podemos encontrar de manera natural en diferentes regiones de nuestro país y fue capaz de remover el colorante amarillo básico 13 de una solución acuosa similar a las que se obtienen en la industria química.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Ralph J. Fessenden, Joan S. Fessenden, "Química Orgánica", Grupo Editorial Iberoamericano, Montana. (1983)
2. Ivor Lionel Finar "Química orgánica: Principios fundamentales", Tercera Edición, Editorial Alhambra, (1975).
3. Klaus Hunger, "Industrial Dyes. Chemistry, properties, applications", Editorial WILEY-VCH, Germany (2003)
4. E. Eren, B. Afsin "Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surface", Dyes and pigments 73 (2007) 162-167.
5. Tim Robinson, Geof McMullan, Roger Marchant, Poonam Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", Bioresource Technology 77 (2001) 247-255.
6. Garzón Jimenez Rossana Catherine "Cinética de Degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de Agave tequilana Webber var azul", Tesis de grado, Bogotá (2009).
7. Pant, D., Adholeya, "Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review". Bioresource Technology. 98 (2007) 2321-2334.
8. American Society for Testing Materials, "Manual de Aguas para usos industriales", Limusa, México (1991).
9. Treybal Robert E., "Operaciones de Transferencia de Masa", McGrawHill, Universidad de Rhode Island (1988)
10. John C. Crittenden, R. Rhodes Trussell, David W. Hand, Kerry J. Howe, George Tchobanoglous, "Water Treatment: Principles and design", Wiley, Second Edition (2005) 1246-1248, 1266-1279.

11. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad2Adsorcion_21280.pdf
12. C.J. Geankopolis, "Procesos de Transporte y operaciones unitarias", CECSA, Tercera Edición, University of Minnesota (2005).
13. A. Gil, F.C.C. Assis, S. Albeniz, S.A. Korili "Removal of dyes from wastewater by adsorption on pillared clays", *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 1032-1040.
14. A. Gurses, C. Dogar, M. Yalcin, M. Acikyildiz, R. Bayrak, S. Karaca, "The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay", *Journal of Hazardous Material B131* (2006) 217-228.
15. Besoain Eduardo, "Mineralogía de arcillas de suelos", Orton IICA / CATIE, San José, Costa Rica (1985)
16. J. M. Domínguez, I. Schifter, "Las arcillas: El barro noble", Fondo de Cultura Económica, Vol. 109, México (1992).
17. Manfred Baerns, "Basic Principles in Applied Catalysis", Springer, Heidelberg (2004).
18. Domínguez Eduardo A., Cravero Fernanda, Mas R. Graciela, "Two Thousand and One, a Clay Odyssey", Elsevier, Argentina (2003).
19. Churchman GJ, Fitzpatrick RW, Eggleton RA, "Clays: Controlling the environment", Csiro Publishing, Australia (1995).
20. Hartwell J. M., "The diverse uses of montmorillonite", *Clay Minerals* 6 (1965), 111-118.
21. Quan Chen, Wai Tat Kerk, Andrew M. Soutar, Xian Ting Zen, "Application of dye intercalated bentonite for developing latent fingerprints", *Applied Clay Science* 44 (2009) 156-160.
22. Cheng-Cai Wang, Lain-Chuen Juang, Ting-Chu Hsu, Chung-Kung Lee, Jiunn-Fwu Lee and Fu-Chuang Huang "Adsorption of basic dye onto montmorillonite", *Journal of Colloid and Interface Science* 273 (2004) 80-86.

23. Colour Index.
24. L.G. Wade, "Química Orgánica", Pearson, Volumen II, Séptima Edición, México (2012).
25. Paula Yurkanis Bruice "Química Orgánica", Pearson, Quinta Edición, University of California, Santa Barbara (2008).
26. Douglas A. Skoog, F. Jones Holler, Stanley R. Crouch "Principios de Análisis Instrumental", CENCAGE Learning, Sexta Edición, USA (2008).
27. Cornelis Klein, Cornelius S. Hurlbut, Jr., "Manual de Mineralogía", Reverté, Cuarta Edición, (1996).
28. Breen, C., Madejová, J., Komadel, "Characterization of moderately acid-treated, size-fractionated montmorillonites using IR and MAS NMR spectroscopy and thermal analysis", Journal of Materials Chemistry, 5 (1995) 469-474.
29. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp "Handbook of Heterogeneous Catalysis" Volume 2 Weinheim: VCH 429-432 1997
30. María de Jesús Martínez Ortiz, "Síntesis, caracterización y evaluación de arcillas pilareadas como soportes de catalizadores para hidrosulfuración", Tesis de maestría, México, (1999).
31. James B. Condon "Surface area and porosity determinations by physisorption: Measurement and Theory", Elsevier, Primera Edición (2006).
32. Q.H.Hu, S. Z. Qiao, F. Haghseresht, M.A. Wilson, G.Q. Lu "Adsorption study for removal of basic red dye using bentonite". Industrial & Engineering Chemistry Research, Volume 45 (2006) 733-738

ANEXOS

ANEXOS

ÍNDICE DE FIGURAS	Página
1.1. Estructura química de colorantes básicos.	4
1.2. Estructura química de colorantes ácidos.	5
1.3. Unidad básica de los silicatos.	17
1.4. Estructura de los silicatos.	17
1.5. Lámina tetraédrica (T).	18
1.6. Lámina octaédrica (O).	18
1.7. Lámina T-O.	18
1.8. Lámina T-O-T.	18
2.1. Representación del punto isoeléctrico	24
2.2. Estructura química del colorante amarillo básico 13	26
2.3. Espectro UV-VIS del colorante amarillo básico 13.	28
2.4. Curva de calibración del colorante amarillo básico 13.	29
2.5. Tipos de isothermas	36
2.6. Tipos de histéresis	37
3.1. Difractograma de la montmorillonita y del colorante adsorbido en la arcilla	40
3.2. Difractogramas del colorante adsorbido en la montmorillonita	
a) Diferentes dosis de adsorbente con 30 ppm de solución colorante, Temperatura 20 °C	
b) Diferentes dosis de adsorbente con 200 ppm de solución de colorante, Temperatura 20 °C	41
3.3. Espectro infrarrojo de a) Montmorillonita, b) Amarillo básico 13 y c) Arcilla adsorbida de amarillo básico 13.	43
3.4. Espectros de IR del colorante adsorbido en la montmorillonita:	
a) Diferentes dosis de adsorbente con 30 ppm de solución colorante, Temperatura 20 °C	
b) Diferentes dosis de adsorbente con 200 ppm de solución de colorante. Temperatura 20 °C	44
3.5. Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno a 77 K de la Montmorillonita.	45
3.6. Isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno: a) MO.1-A30, b) MO.3-A30 y c) MO.5-A30.	46
3.7. Isotherma de adsorción del colorante amarillo básico 13 a 20°C.	48

3.8.	Forma lineal de Freundlich para la adsorción del colorante amarillo básico 13 sobre la arcilla tipo montmorillonita a 20°C.	49
3.9.	Forma lineal de Langmuir para la adsorción del colorante amarillo básico 13 sobre la arcilla tipo montmorillonita a 20°C.	50
3.10.	Efecto de la concentración inicial a 20 °C.	51
3.11.	Efecto de la temperatura.	52
3.12.	Cinética de pseudo-primer orden para diferentes temperaturas.	53
3.13.	Cinética de pseudo-segundo orden para diferentes temperaturas.	54
3.14.	Efecto de la masa de adsorbente inicial a 20 °C.	55
3.15.	Cinética de pseudo-primer orden para diferente masa de adsorbente inicial a 20 °C.	56
3.16.	Cinética de pseudo-segundo orden para diferente masa de adsorbente inicial a 20 °C.	57
3.17.	Efecto del pH a 20 °C.	59
3.18.	Cinética de pseudo-primer orden para diferente pH a 20 °C.	60
3.19.	Cinética de pseudo-segundo orden para diferente pH a 20 °C.	61

ÍNDICE DE TABLAS

Página

1.1.	Clasificación de colorantes y estructura química.	3
1.2.	Principales métodos químicos para la remoción de colorante.	7
1.3.	Principales métodos físicos para la remoción de colorante.	8
1.4.	Características generales de la Fisorción y Quimisorción.	10
1.5.	Aplicaciones más importantes en la industria de la montmorillonita.	20
1.6.	Aplicaciones de la montmorillonita como adsorbente de colorante.	21
2.1.	Propiedades físicas y químicas de la arcilla tipo montmorillonita.	22
2.2.	Propiedades del colorante amarillo básico 13.	26
2.3.	Nomenclatura de las muestras a diferentes concentraciones	30
2.4.	Nomenclatura de las muestras a diferentes temperaturas	30
2.5.	Nomenclatura de las muestras a diferente masa de adsorbente inicial	31
2.6.	Nomenclatura de las muestras a diferente pH	31
2.7.	Nomenclatura de las muestras a diferentes concentraciones iniciales para la isoterma de adsorción	32
2.8.	Material característico de acuerdo al tipo de isoterma	37
2.9.	Material característico de acuerdo al tipo de histéresis	38
3.1.	Distancia interlaminar de las muestras.	42
3.2.	Asignación de bandas características de los materiales de las diferentes muestras	44

3.3.	Propiedades texturales de antes y después de la adsorción del Colorante	47
3.4.	Parámetros de ajuste de la Isoterma de Freundlich.	50
3.5.	Parámetros de ajuste de la Isotrema de Langmuir.	50
3.6.	Constantes cinéticas de pseudo-primer orden en el efecto de la temperatura.	54
3.7.	Constantes cinéticas de pseudo-segundo orden en el efecto de la temperatura.	55
3.8.	Constantes cinéticas de pseudo-primer orden en el efecto de la masa de adsorbente inicial a 20 °C.	57
3.9.	Constantes cinéticas de pseudo-segundo orden en el efecto de la masa de adsorbente inicial a 20 °C.	58
3.10.	Constantes cinéticas de pseudo-primer orden en el efecto del pH a 20 °C.	60
3.11.	Constantes cinéticas de pseudo-segundo orden en el efecto del pH a 20 °C.	62

ÍNDICE DE ECUACIONES

Página

1.1.	Ecuación de la Isoterma de Henry.	12
1.2.	Ecuación de la Isoterma de Freundlich.	12
1.3.	Forma lineal de la ecuación de Freundlich.	12
1.4.	Ecuación de la Isoterma de Langmuir.	13
1.5.	Forma lineal de la ecuación de Langmuir.	13
1.6.	Modelo de reacción de primer orden de Lagergren.	15
1.7.	Modelo de reacción de primer orden de Lagergren integrado y aplicado a condiciones frontera.	15
1.8.	Modelo de reacción de pseudo-segundo orden.	15
1.9.	Modelo de reacción de pseudo-segundo orden integrado y aplicado a condiciones frontera.	15
1.10.	Velocidad inicial de adsorción.	15
1.11.	Sustitución de condiciones en la ecuación 1.9.	15
2.1.	Capacidad de Intercambio Catiónico	23
2.2.	Balance de masa del colorante	32
2.3.	Balance de masa del colorante utilizando un adsorbente limpio.	32
2.4.	Reescritura de la Ec. 2.2 para dar una relación lineal.	33
2.5.	Balance en el punto de equilibrio.	33

2.6.	Ecuación de Bragg.	34
2.7.	Transformada lineal para el área específica.	38
2.8.	Determinación del área específica.	38