

S.E.P.

S.N.E.S.T.

D.G.E.S.T.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“REMOCIÓN DE COLORANTE AZUL 1
DE SOLUCIONES ACUOSAS CON UNA ARCILLA
MODIFICADA CON CLORURO DE HIERRO”**

**OPCIÓN I
TESIS PROFESIONAL**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:
KARINA ABIGAIL HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ
NO. DE CONTROL 06280682**

**ASESORES:
DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA (ITT)
DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS (ININ)**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, NOVIEMBRE DE 2012



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
 DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
 INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

SECRETARÍA DE
 EDUCACIÓN PÚBLICA



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA
 D.I.Q.B.3400-1006/2012

Asunto: Dictamen de impresión

Octubre 30, 2012

ING. MARCO ANTONIO REYES GONZÁLEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
P R E S E N T E

Por medio de la presente, le comunico que la Comisión Revisora designada para analizar el Trabajo Profesional, **OPCIÓN (I) TESIS PROFESIONAL** denominado: **“REMOCIÓN DE COLORANTE AZUL 1 DE SOLUCIONES ACUOSAS CON UNA ARCILLA MODIFICADA CON CLORURO DE HIERRO”**, que presenta: **C. KARINA ABIGAIL HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ** con número de control: **06280682**, pasante de la carrera de Ingeniería Química; para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesarias para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE


DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA
 Asesor




DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS
 Revisor


DRA. HILDA MORENO SAAVEDRA
 Revisor

SECRETARÍA DE
 EDUCACIÓN PÚBLICA
 INSTITUTO TECNOLÓGICO
 DE TOLUCA
 DEPTO DE INGENIERÍA
 QUÍMICA Y BIOQUÍMICA


DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA
 Revisor



Av. Tecnológico s/n, Exrancho La Virgen, Metepec, México, C.P. 52140, Apartado postal 890
 Tels. Dirección (01-722) 2 08 72 05, Subd. Planeación 2 08 72 06, Subd. Académica 2 08 72 07,
 Subd. Administrativa 2 08 72 08, Conmutador 2 08 72 00
 e-mail: info@ittoluca.edu.mx
 www.ittoluca.edu.mx





SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Metepec, Méx., a 05 de noviembre de 2012.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES

ASUNTO: **Se Autoriza Impresión de Trabajo Profesional**

**C. KARINA ABIGAIL HERNANDEZ HERNANDEZ
PASANTE DE LA CARRERA DE
INGENIERÍA QUÍMICA.**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica, dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó, con respecto a su trabajo profesional en la **OPCIÓN I: TESIS PROFESIONAL**, con el tema denominado: **“REMOCIÓN DE COLORANTE AZUL 1 DE SOLUCIONES ACUOSAS CON UNA ARCILLA MODIFICADA CON CLORURO DE HIERRO ”** La División de Estudios Profesionales concede su autorización para que proceda la impresión del mismo.

ATENTAMENTE


ING. MARCO ANTONIO REYES GONZÁLEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
PROFESIONALES.



C.c.p. Expediente
MARG/mpjl*



Av. Tecnológico s/n, Estación La Virgen, Metepec, México, C.P. 52140. Apartado postal 890.
Tel.: Dirección 01 724 2 08 72 05, Subd. Planeación 2 08 72 06, Subd. Académica 2 08 72 07,
Subd. Administrativa 2 08 72 08, Conmutador 2 08 72 00
e-mail: info@ittoluca.edu.mx
www.ittoluca.edu.mx



AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de zeolitas y colorantes del Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (LIIA) del Instituto Tecnológico de Toluca, por su apoyo y facilidades brindadas en la realización de esta investigación dentro del Proyecto DGEST Clave 4388.11-P “Propiedades cinéticas y termodinámicas del proceso de adsorción en zeolitas e hidrogeles”.

Al departamento de química de la gerencia de ciencias básicas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), por las facilidades prestadas para la realización de esta investigación dentro del proyecto CB-207 “Procesos fisicoquímicos involucrados en las interacciones de especies nucleares químicas o microbiológicas contaminantes del ambiente con sorbentes” y el proyecto CONACYT “Comportamiento de intercambiadores iónicos y adsorbentes de origen natural frente a especies nucleares, químicas y microbiológicas consideradas contaminantes del agua” clave 131174Q.

Al personal del departamento de Química del ININ, al personal de los laboratorios de Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de bajo vacío por su apoyo para la realización de los análisis correspondientes y al Centro de Información, gracias por su amabilidad, por la información brindada y por su disponibilidad.

DEDICATORIAS

A DIOS

Gracias por las bendiciones, fortaleza y salud que me diste a lo largo del camino para alcanzar esta meta.

A MIS PADRES

Por su apoyo, amor y comprensión a lo largo de toda mi vida; por sus consejos, por sus sacrificio y por sus esfuerzos para ver realizado este proyecto que no es solo mio sino de ellos también.

A MIS DIRECTORES DE TESIS

A la Dra. María del Carmen Díaz Nava; por su tiempo y disponibilidad brindada, por sus aportaciones para que este trabajo se realizara exitosamente y por sus consejos.

Al Dr. Marcos José Solache Ríos; por su apoyo, paciencia, tiempo y aportaciones para que esta investigación culminara de la mejor manera.

RESUMEN

En la actualidad, se han propuesto varias tecnologías para remover colorantes del agua, entre los métodos más factibles está la adsorción, considerando adsorbentes como el carbón activado, zeolitas, arcillas e hidrogeles entre otros.

En este trabajo, se determinó el comportamiento de adsorción del colorante azul 1 utilizando una arcilla natural proveniente de un yacimiento ubicado en el centro-este de México y una modificada con cloruro de hierro. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) para analizar su estructura cristalina, microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS) para determinar la composición y morfología del material y también se les determinó el punto cero de carga para determinar la distribución de cargas en la superficie de la arcilla. El efecto del pH, tiempo de contacto, concentración del colorante y la temperatura fueron los parámetros considerados en este estudio. Los análisis mostraron que la arcilla no sufre cambios importantes en su estructura por los tratamientos químicos a los que fue sometida (modificación con cloruro férrico y contacto con soluciones de azul 1). El pH influye ligeramente en la adsorción del colorante con la arcilla natural, pero no se observa este efecto para la arcilla férrica entre pH 6 y 8.

El tiempo de equilibrio y la capacidad de adsorción para la arcilla natural fue de 48 horas y 6.16 mg/g, mientras que para la férrica fue de 24 horas y 14.22 mg/g. Los resultados de la cinética de adsorción se ajustaron mejor con los modelos matemáticos de pseudo primer y pseudo segundo orden. Las isothermas de adsorción se ajustaron mejor con el modelo de Langmuir, lo que indica que ambas arcillas se comportan como un adsorbente con superficie homogénea.

Los parámetros termodinámicos (E_a , ΔH , ΔS y ΔG) se calcularon para la arcilla natural a partir de los datos de las cinéticas de adsorción a temperaturas entre 20 y 50 °C, con lo que se determinó que el proceso de adsorción en esta arcilla es exotérmico. Para la arcilla férrica no fue posible calcular dichos parámetros termodinámicos debido a que no se presentó variación en la capacidad de adsorción del colorante en este intervalo de temperatura.

ABSTRACT

Currently, several technologies have been proposed to remove dyes from water, adsorption is one of the most feasible methods and adsorbents with different properties have been considered, such as activated carbons, zeolites, clays and hydrogels among others.

In this work, the sorption behaviors of blue 1 dye by a natural clay from a site located in the Center - East of Mexico and the modified one with iron chloride were determined. The materials were characterized by x-ray diffraction (XRD) to analyze its crystal structure, scanning electron microscopy (SEM) and elemental microanalysis X-ray spectrometry energy dispersive (EDS) to determine the composition and morphology of the material, and the zero point charges were also determined to determine the charge distribution on the surface of the clay. The effect of pH, contact time, dye concentration and temperature were the parameters considered in this study. The results showed that clay does not suffer any important changes in its structure after the chemical treatments (modification with ferric chloride solutions and contact Blue 1). The pH influences the adsorption of the dye with natural clay, but this effect is not observed for the iron modified clay between pH 6 and 8.

The equilibrium time and the adsorption capacity for natural clay were 48 hours and 6.16 mg/g, while for the iron modified clay were 24 hours and 14.22 mg/g. Adsorption kinetics results were best adjusted to the pseudo first and pseudo second order models. Adsorption isotherms were best adjusted to the Langmuir model, indicating that both clays have a homogeneous surface.

Thermodynamic parameters (E , ΔS and ΔG and ΔH) were calculated for the adsorption of the dye by the natural clay using data of the adsorption kinetics at temperatures between 20 and 50°C, indicating that the adsorption process is exothermic. For the case of the iron modified clay, it was not possible to calculate these thermodynamic parameters because the adsorption capacities were similar in the range of temperatures selected.

ÍNDICE

	Pág.
AGRADECIMIENTOS	iv
DEDICATORIAS	v
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABLAS	xiv
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	3
1.1 Contaminación del agua.....	3
1.2 Colorantes.....	5
1.3 Azul 1.....	9
1.4 Métodos para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes.....	11
1.5 Adsorción.....	13
1.5.1 Adsorción física.....	14
1.5.2 Adsorción química.....	15
1.5.3 Intercambio iónico.....	15
1.5.4 Aplicación y características de los adsorbentes.....	15
1.6 Cinética de adsorción.....	16
1.6.1 Modelo de pseudo primer orden (Lagergren).....	17
1.6.2 Modelo de segundo orden (Elovich).....	18
1.6.3 Modelo de pseudo segundo orden (Ho y McKay).....	19
1.7 Isoterma de adsorción.....	19
1.7.1 Modelo de Langmuir.....	20
1.7.2 Modelo de Freundlich.....	21

1.8	Arcillas.....	22
1.8.1	Clasificación de las arcillas.....	23
1.8.2	Arcilla tipo montmorillonita o bentonita.....	28
1.8.3	Arcillas modificadas para la remoción de colorantes.....	29
1.9	Parámetros termodinámicos.....	34
2.	MÉTODO.....	37
2.1	Materiales e instrumentos.....	39
2.1.1	Arcilla.....	39
2.1.2	Instrumental y reactivos.....	39
2.1.3	Colorante.....	40
2.2	Molienda y tamizado del material arcilloso.....	40
2.3	Modificación de la arcilla con cloruro de hierro.....	40
2.4	Ensayos de adsorción.....	41
2.4.1	Cinéticas de adsorción.....	41
2.4.2	Isotermas de adsorción.....	42
2.4.3	Efecto del pH.....	42
2.4.4	Determinación de los parámetros termodinámicos de la adsorción del azul 1.....	43
2.5	Caracterización del material arcilloso.....	43
2.5.1	Determinación del punto cero de carga.....	43
2.5.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS).....	43
2.5.3	Difracción de rayos X (DRX).....	44
2.5.4	Área específica.....	44

3.	RESULTADOS	45
3.1	Caracterización del material arcilloso.....	45
3.1.1	Determinación del punto cero de carga.....	45
3.1.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS).....	48
3.1.3	Difracción de rayos X (DRX).....	53
3.1.4	Área específica.....	56
3.2	Cuantificación de la concentración de azul 1 en solución.....	56
3.3	Cinéticas de adsorción.....	58
3.3.1	Cinética de adsorción de azul 1 por la arcilla natural a 30 °C.....	59
3.3.2	Cinética de adsorción de azul 1 por la arcilla férrica a 30 °C.....	63
3.3.3	Determinación de los parámetros termodinámicos de adsorción de azul 1 para la arcilla natural.....	67
3.3.4	Determinación de los parámetros termodinámicos de adsorción de azul 1 para la arcilla férrica.....	74
3.4	Isotermas de adsorción.....	76
3.4.1	Isoterma de adsorción para la arcilla natural.....	76
3.4.2	Isoterma de adsorción para la arcilla férrica.....	79
3.5	Efecto del pH.....	83
3.5.1	Efecto del pH en la adsorción para la arcilla natural.....	83
3.5.2	Efecto del pH en la adsorción para la arcilla férrica.....	84
	CONCLUSIONES	86
	FUENTES CONSULTADAS	88

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Estructura química del colorante azul 1.....	9
Figura 1.2 Proyección de capas tetraédricas y octaédricas en una arcilla...	22
Figura 1.3 Lamina 1:1.....	24
Figura 1.4 Lamina 2:1.....	24
Figura 1.5 Clasificación de los caolines.	25
Figura 1.6 Clasificación de las esmectitas.	26
Figura 1.7 Clasificación de las micas.	27
Figura 1.8 Estructura de un cristal de montmorillonita (estructura tipo 2:1).	28
Figura 2.1 Diagrama general de la metodología de la adsorción de azul 1..	37
Figura 2.2 Material arcilloso empleado.	39
Figura 3.1 ΔpH contra pH_0 para la arcilla natural.....	46
Figura 3.2 ΔpH contra pH_0 para la arcilla férrica.....	47
Figura 3.3 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la arcilla natural (a) 100 aumentos y (b) 1000 aumentos.....	48
Figura 3.4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la arcilla férrica (a) 100 aumentos y (b) 1000 aumentos.....	49
Figura 3.5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la arcilla natural después del contacto con soluciones de azul 1 (a) 100 aumentos y (b) 1000 aumentos.....	50
Figura 3.6 Imagen de microscopía electrónica de barrido de la arcilla férrica después del contacto con soluciones de azul 1 (a) 100 aumentos y (b) 1000 aumentos.....	51
Figura 3.7 Difractograma de la arcilla natural (AN).....	54
Figura 3.8 Difractograma de la arcilla férrica (AFé).....	54
Figura 3.9 Difractograma de la arcilla natural después del contacto con azul 1 (AN-Col).....	55
Figura 3.10 Difractograma de la arcilla férrica después del contacto con azul 1 (AFé-Col).....	55

Figura 3.11	Espectro de absorción UV/Vis del colorante azul 1.....	57
Figura 3.12	Curva de calibración para el azul 1 en solución acuosa.....	58
Figura 3.13	Cinética de adsorción del azul 1 por la arcilla natural.....	60
Figura 3.14	Modelo de primer orden (Lagergren) aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla natural.....	61
Figura 3.15	Modelo de Elovich aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla natural.....	62
Figura 3.16	Modelo de pseudo segundo orden (Ho) aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla natural.....	62
Figura 3.17	Cinética de adsorción del azul 1 por la arcilla férrica.....	64
Figura 3.18	Modelo de primer orden (Lagergren) aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla férrica.....	65
Figura 3.19	Modelo de Elovich aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla férrica.....	66
Figura 3.20	Modelo de pseudo segundo orden (Ho) aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla férrica.....	66
Figura 3.21	Comparación de las curvas de cinética de adsorción del azul 1 por la arcilla natural a diferentes temperaturas.....	68
Figura 3.22	Ecuación de Arrhenius linealizada para determinar la energía de activación de la arcilla natural.....	70
Figura 3.23	Ecuación de Eyring linealizada para el cálculo de ΔH y ΔS de adsorción para la arcilla natural.....	71
Figura 3.24	Ecuación de Van't Hoff linealizada para el cálculo de ΔH y ΔS de adsorción para la arcilla natural.....	72
Figura 3.25	Comparación de las curvas de cinética de adsorción de azul 1 para la arcilla férrica a diferentes temperaturas.....	75
Figura 3.26	Isoterma de adsorción a 30 °C para la arcilla natural.....	77
Figura 3.27	Modelo de Langmuir aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla natural.....	78

Figura 3.28	Modelo de Freundlich aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla natural.....	79
Figura 3.29	Isoterma de adsorción a 30 °C para la arcilla férrica.....	80
Figura 3.30	Modelo de Langmuir aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla férrica.....	81
Figura 3.31	Modelo de Freundlich aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla férrica.....	82
Figura 3.32	Efecto del pH en la remoción de azul 1 con la arcilla natural.....	84
Figura 3.33	Efecto del pH en la remoción de azul 1 por la arcilla férrica.....	85

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1 Grupos cromóforos de los colorantes.....	6
Tabla 1.2 Clasificación de colorantes de acuerdo a su estructura química.....	7
Tabla 1.3 Clasificación de colorantes de acuerdo al método de aplicación en las fibras y sus propiedades.....	8
Tabla 1.4 Propiedades del colorante azul 1.....	10
Tabla 1.5 Métodos decoloración de aguas residuales.....	12
Tabla 1.6 Remoción de colorantes de soluciones acuosas con arcillas.....	30
Tabla 3.1 Valores de pH inicial y en el equilibrio en la determinación del punto cero de carga para la arcilla natural y férrica.....	46
Tabla 3.2 Composición en porcentaje elemental de los minerales arcillosos (EDS).....	52
Tabla 3.3 Datos para construir la curva de calibración de azul 1.....	57
Tabla 3.4 Miligramos de azul 1 removidos por gramo de arcilla natural y pH final en los sobrenadantes.....	59
Tabla 3.5 Porcentajes de remoción de azul 1 por la arcilla natural a 30 °C a una concentración inicial de 10 mg/L.....	60
Tabla 3.6 Parámetros cinéticos de adsorción de la arcilla natural.....	61
Tabla 3.7 Miligramos de azul 1 removidos por gramo de arcilla férrica y pH final en los sobrenadantes.....	63
Tabla 3.8 Porcentajes de remoción de azul 1 por arcilla férrica a 30 °C a una concentración inicial de 10 mg/L.....	64
Tabla 3.9 Parámetros cinéticos de adsorción de la arcilla férrica.....	65
Tabla 3.10 Cinéticas de adsorción de azul 1 a 20, 30, 40, y 50 °C utilizando arcilla natural.....	67
Tabla 3.11 Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de pseudo segundo orden para la arcilla natural.....	69
Tabla 3.12 Ecuación de Arrhenius y k_2 a diferentes temperaturas para la arcilla natural.....	69

Tabla 3.13	Ecuación de Eyring y k_2 para determinar ΔH y ΔS de adsorción de azul 1 por la arcilla natural	70
Tabla 3.14	Ecuación de Van't Hoff linealizada, C_e y q_e a para determinar ΔH y ΔS de adsorción de azul 1 por la por la arcilla natural utilizando la ecuación de Van't Hoff.....	72
Tabla 3.15	Parámetros termodinámicos calculados para la arcilla natural...	73
Tabla 3.16	Miligramos de azul 1 removidos por gramo de arcilla férrica a 20, 30, 40 y 50 °C.....	75
Tabla 3.17	pH_o , pH_e , q_e , C_e y porcentajes de remoción de colorante después del contacto de la arcilla natural con soluciones acuosas de azul 1 a diferentes concentraciones iniciales.....	77
Tabla 3.18	Parámetros obtenidos de la isoterma de adsorción para la arcilla natural.....	78
Tabla 3.19	pH_o , pH_e , q_e , C_e y porcentajes de remoción de colorante después del contacto de la arcilla férrica con soluciones acuosas de azul 1 a diferentes concentraciones iniciales.....	80
Tabla 3.20	Parámetros obtenidos de la isoterma de adsorción para la arcilla férrica.....	81
Tabla 3.21	Efecto del pH en la remoción de azul 1 con la arcilla natural.....	83
Tabla 3.22	Efecto del pH en la remoción de azul 1 con la arcilla férrica.....	85

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos más abundantes en la naturaleza y esencial para todas las formas de vida, en los últimos años se ha incrementado su uso y a pesar de su importancia, ha sufrido alteraciones en su calidad como resultado de las actividades del hombre, ya sea por su uso doméstico, agrícola o industrial.

Anualmente se consumen altos volúmenes de agua para satisfacer las necesidades de la sociedad, sin embargo, no son tratados en su totalidad, de hecho la mayoría de los efluentes son descargados indiscriminadamente a los cuerpos de aguas, originando así graves problemas de contaminación directa a los cuerpos receptores y a los mantos subterráneos, alterando la diversidad de flora y fauna en los diferentes ecosistemas, sin dejar a un lado los efectos que puede provocar en el ser humano.

Los tratamientos de aguas residuales dependen de la calidad de la misma, del uso que se le dará así como de los recursos económicos disponibles; las etapas del tratamiento consisten principalmente en la remoción física de las partículas, remoción de sólidos suspendidos y reducción de la materia orgánica. Dependiendo de la calidad del agua que se requiera, en algunos casos se da un tratamiento terciario cuyo objetivo es eliminar la carga orgánica remanente, microorganismos patógenos, eliminar color y olor indeseables entre otros.

Los colorantes son compuestos químicos muy utilizados en el sector industrial, algunos de ellos son peligrosos para los organismos vivos debido a su posible toxicidad y posible causa de cáncer. Los colorantes presentan una alta persistencia en el ambiente, resistencia a la acción de agentes químicos y son poco degradables. Las industrias como la textil y alimenticia utilizan grandes volúmenes de agua en sus procesos, por lo tanto, se generan grandes cantidades de agua residual con colorantes. Existen más de 100 000 colorantes comerciales, de los cuales se producen alrededor de 700 000 toneladas anuales; se estima que el 2% de la

producción anual son descargados en los efluentes provenientes de operaciones de manufactura, mientras que el 10% de las descargas esta relacionado con la industria textil (Allen y Koumanova, 2005).

En la remoción de contaminantes tóxicos o impurezas orgánicas resistentes a los tratamientos primarios y secundarios se emplea la adsorción, la cual suele ser más económica, sencilla y eficaz en comparación con los métodos biológicos, la adsorción puede producir agua de una elevada calidad que puede reutilizarse en los procesos industriales, lo que ofrece ventajas económicas (Allen y Koumanova, 2005; Droste, 1997, citado en Quintana *et al.*, 2010). Para la remoción de colorantes del agua se han propuesto diferentes materiales adsorbentes, tales como: zeolitas, arcillas, carbón activado, hidrogeles, entre otros.

El objetivo de este trabajo fue determinar el comportamiento de la remoción del azul 1 de soluciones acuosas mediante una arcilla natural y una modificada con hierro. Esta memoria de tesis está integrada de la manera siguiente:

En el apartado 1 se presentan los fundamentos relacionados con la contaminación del agua, colorantes (clasificación y características), métodos para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, adsorción, arcillas (estructura, clasificación, propiedades, remoción de colorantes), así como los modelos matemáticos que describen los procesos de cinética e isoterma de adsorción.

En el apartado 2 se describe la metodología de la presente investigación, así como los equipos utilizados para el análisis y caracterización del material arcilloso.

En el apartado 3 se presentan los resultados y discusión de los mismos, se muestran los modelos matemáticos de cinética e isoterma de adsorción así como los gráficos que explican el comportamiento del adsorbente. Por último, se presentan las conclusiones generales del trabajo de acuerdo a los resultados obtenidos.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua

Las aguas residuales industriales y municipales contienen contaminantes físicos y químicos (tanto orgánicos como inorgánicos), además de biológicos (agentes y microorganismos patógenos) (Quintana *et al.*, 2010), por lo tanto deben recibir un tratamiento previo a su descarga al ambiente.

La mayoría de las industrias, de todo tipo, necesitan grandes cantidades de agua limpia en sus procesos de producción. El agua es un recurso renovable, sin embargo al estar tan contaminada por actividades antropogénicas, puede llegar a ser nociva tanto para el hombre como para la flora y fauna que están en contacto con ella (Salguero, 2009).

Se requiere que las industrias adopten diferentes estrategias para remover contaminantes refractarios, tales como plaguicidas, compuestos halogenados, compuestos fenólicos, colorantes sintéticos, bifenilos policlorinados (BPC`s), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), entre otros. Muchos de éstos compuestos son estables y difíciles de oxidar mediante sistemas biológicos, por lo tanto se requiere de tratamientos físicos o físico-químicos eficientes para disminuir la contaminación del agua (Drogui *et al.*, 2007, citado en Quintana *et al.*, 2010).

Entre los efectos más significativos provocados por la contaminación del agua por colorantes están la disminución del oxígeno disuelto, la eutroficación, la formación de compuestos recalcitrantes y tóxicos para las células, la obstaculización del paso de la luz a los cuerpos de agua y su deterioro estético (Arango, 2009).

Existen más de 100 000 colorantes sintéticos diferentes en el mercado, de los cuales se producen aproximadamente 700 000 toneladas anualmente alrededor del mundo. Los colorantes son usualmente utilizados en la industria textil, papelera, de

cosméticos, alimenticia y farmacéutica. Algunos de ellos son peligrosos para los organismos vivos debido a su posible toxicidad y posible causa de cáncer. Se estima que alrededor del 2% de la producción anual son descargados en los efluentes provenientes de operaciones de manufactura, mientras que el 10% de las descargas está relacionado con la industria textil (Allen y Koumanova, 2005; Pavko, 2011).

La industria textil utiliza grandes volúmenes de agua en sus procesos, por lo tanto, se generan grandes cantidades de agua residual con una alta carga de contaminantes. En el proceso de teñido y estampado de telas se presenta la mayor fuente de contaminación por el consumo de colorantes y agua; la concentración de colorantes en el agua residual de las empresas textiles puede variar de 100 a 500 mg/L (Sponza e Isik, 2004, citado en Gonzáles, 2007).

El uso de colorantes es muy común en la industria alimenticia. El color es fundamental, ya que se relaciona con un determinado sabor del alimento, así por ejemplo el rojo se asocia a menudo con fresa, el amarillo con plátano, el verde con manzana y el anaranjado con naranja. De acuerdo a lo anterior, los colorantes son compuestos orgánicos que sirven para dar color a diversos alimentos, sin embargo presentan una gran persistencia en el ambiente cuando son desechados, ya que la mayoría son muy solubles, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco degradables (Calvo, 1999).

En general, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son de estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Alrededor del 60 % de los colorantes en uso en la industria textil actual son colorantes reactivos, que se caracterizan por formar una unión éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido. Sus estructuras frecuentemente contienen grupos azo, antraquinona o ftalocianina (Garcés *et al.*, 2005).

Los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente, y los métodos de eliminación clásicos (por ejemplo la oxidación con hipoclorito de sodio) no son útiles debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos (Mansilla *et al.*, 2001).

1.2 Colorantes

Los colorantes son sustancias que imparten color a otra sustancia incolora, o bien, a un sustrato por medio de una absorción selectiva de luz. Los colorantes orgánicos contienen en su mayoría grupos aromáticos y heteroaromáticos. El color es el resultado de conjugaciones de cadenas o anillos que pueden absorber diferentes longitudes de onda del espectro visible (380 a 780 nm) (McMurry, 2004). Los colorantes orgánicos contienen dos grupos, uno cromóforo y otro auxócromo. El grupo cromóforo es responsable de las propiedades de coloración y el auxócromo de las propiedades de teñido (Le *et al.*, 2012).

Los grupos cromóforos están usualmente compuestos por cadenas dobles (C=C, N=N, C=N), anillos aromáticos y heteroaromáticos (que contienen oxígeno, nitrógeno o sulfuros) (Le *et al.*, 2012). Se denomina grupo auxócromo a aquellos grupos de átomos con carga positiva, que tienen la propiedad de intensificar la acción de un grupo cromóforo dentro de la misma molécula de una sustancia.

Algunos ejemplos de auxócromos son: grupos ácidos como el acetilo (-COOH), hidroxilo (-OH), sulfonilo (-HSO₃); grupos básicos como el amino (-NH₂), y amino mono sustituido (-NHR) (Red textil argentina, 2012).

En la Tabla 1.1 se presentan algunos ejemplos de las estructuras químicas de los grupos cromóforos más importantes.

Tabla 1.1 Grupos cromóforos de los colorantes (Red textil argentina, 2012).

Grupo cromóforo	Estructura química
Grupo azo [-N=N-]	
Grupo nitro [-NO ₂]	
Grupo azoxi [-N ₂ O-]	
Grupo nitroso [-NO]	
Grupo tiocarbonilo [-CS-]	

R, R': radicales alquílicos.

De acuerdo a su procedencia los colorantes se clasifican en naturales y sintéticos. Los colorantes naturales se subdividen en colorantes de origen animal (cochinilla y púrpura), vegetal (azul índigo y palo campeche) y mineral (cinabrio, plomo, cobalto); algunas características de éste tipo de colorantes son las siguientes:

- Tienen un poder de tinción menor que los colorantes sintéticos, esto hace que se necesite más dosis de aplicación y que por lo tanto aumente el costo.
- Son más inestables a diferentes condiciones de pH, temperatura, humedad y otras.
- No ofrecen uniformidad de color tan clara como los sintéticos.
- Se degradan más fácilmente en el producto y en el medio ambiente (Cubero *et al.*, 2002).

Los colorantes sintéticos son obtenidos por síntesis química, algunas de sus características son las siguientes:

- Cubren toda la gama de colores.
- Son de más alta pureza que los naturales, por lo que tienen más rendimiento con menos cantidad, lo que hace que sean más baratos.
- Son más estables a los cambios de condiciones del medio.
- Ofrecen un color más homogéneo al producto.
- Poseen un mercado más limitado a consecuencia de las diferencias de legislación de cada país (Cubero *et al.*, 2002).

De acuerdo a su estructura química, los colorantes se clasifican tal como lo indica la siguiente Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Clasificación de colorantes de acuerdo a su estructura química (Streitwieser y Heathcock, 1979).

Tipo de colorante	Características y aplicaciones
Azoicos	Constituyen la clase química más importante de material de teñido, consisten en una amina diazoada acoplada a una amina o a un fenol que tienen uno o más enlaces azo. Utilizados para teñir fibras tanto naturales (algodón, seda y lana) como sintéticas (poliéster, poliacrílico, rayón, entre otras).
De trifenilmetano	Derivados del catión trifenilmetilo, se trata de tinturas básicas para lana o seda, o bien para tratar algodones con mordentes adecuados.
De antraquinona	Son por lo general colorantes de tina (como la alizarina), se tienen ejemplos más complejos como los de pesos moleculares más altos, que se preparan oxidando derivados de antraquinona en condiciones básicas.
Indigoides	Son también tinturas de las llamadas de tina, representadas por el índigo propiamente dicho.
Acínicos	Son derivados de la fenoxacina, la fenotiacina o la fenacina. El azul de metileno es un derivado de tiacina que se emplea como colorante bacteriológico.
Ftalocianinas	Sirven como pigmentos más que como colorantes, un miembro importante de esta clase es la ftalocianina de cobre, un pigmento azul brillante que se prepara calentando ftalonitrilo con cobre.

Los colorantes azoicos son colorantes sintéticos que constituyen el grupo más extenso de colorantes orgánicos disponibles en el mercado y los más contaminantes para el ambiente. Se estima que durante su producción y uso son descargados al ambiente entre el 10 y 15% de estos, dichos colorantes se caracterizan por tener uno o varios grupos azo -N=N- que pueden estar unidos a otros grupos de fenilo o naftaleno, y contener iones como cloruro (Cl^-), nitro (NO_2^-), metilo (CH_3^+), amino (NH_2^-), hidroxilo (OH^-) y carboxilo (COOH^-). Con frecuencia, se encuentra el grupo sulfónico (SO_3H^-), caso en el cual los colorantes son llamados colorantes azo sulfonatados (Tan, 2001).

Los colorantes textiles se pueden clasificar de acuerdo al método de tinción de las fibras y sus propiedades tal como lo indica la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Clasificación de colorantes de acuerdo al método de tinción y sus propiedades (Hill y Kelley, 1994; Le *et al.*, 2012; Streitwieser y Heathcock, 1979).

Tipo de colorante	Características y aplicaciones
Colorantes ácidos	Son regularmente sales de sodio, dan coloración debido a su ion negativo. Tiñen seda y lana directamente, pero no tiñen algodón sin mordente.
Colorantes básicos	Son sales a menudo de cloro, dan coloración debido al ion positivo. Tienen alta intensidad de color y brillo, son muy visibles aun a muy bajas concentraciones.
Colorantes reactivos	Principalmente para teñir fibras celulósicas como algodón y rayón, también para lana, seda, nailon y piel. Forman enlaces covalentes con la fibra en que se aplican pasando a formar parte de ella.
Colorantes directos	Usualmente son colorantes azo, son colorantes directos para teñir algodón y muchos de ellos también para seda y lana (usualmente utilizando una solución acuosa caliente).
Colorantes dispersos	Son poco solubles en agua, por lo que son aplicados como una dispersión de polvo fino en el baño de tinte. Utilizados para teñir fibras como poliéster y otras sintéticas.
Colorantes complejos de metales	Muestran afinidad para teñir lana y fibras de poliamida. Generalmente son complejos de cromo y cobalto.

Continuación Tabla 1.3 Clasificación de colorantes de acuerdo al método de aplicación en las fibras y sus propiedades.

Tipo de colorante	Características y aplicaciones
Colorantes de tina	Insolubles en agua, tras la exposición al oxígeno del aire del compuesto reducido se convierte en el tinte. El índigo es un ejemplo típico de este tipo de colorantes y se trata de un compuesto azul muy insoluble.
Colorantes mordentes	Se emplean en combinación con un mordente (del latín, mordere, morder), que es casi siempre una sal metálica que forma un complejo insoluble o "laca" con el colorante.
Colorantes sulfurosos	Usualmente insolubles en agua, empleados para fibras celulósicas, son muy económicos pero de resultados pobres de matices.

1.3 Azul 1

El colorante azul 1 o también llamado azul brillante FCF, tiene una fórmula condensada $C_{37}H_{34}O_9N_2S_3Na_2$, químicamente se denomina como α -(4-(N-etil-3-sulfonatobencilamino)-fenil)- α -(4-N-etil-3-sulfonatobencilamino)-ciclohexa-2,5-dienilideno)-tolueno-2-sulfonato disódico (Flury y Flühler, 1994; Sigma Aldrich, 2012) y su estructura química es la mostrada en la Figura 1.1.

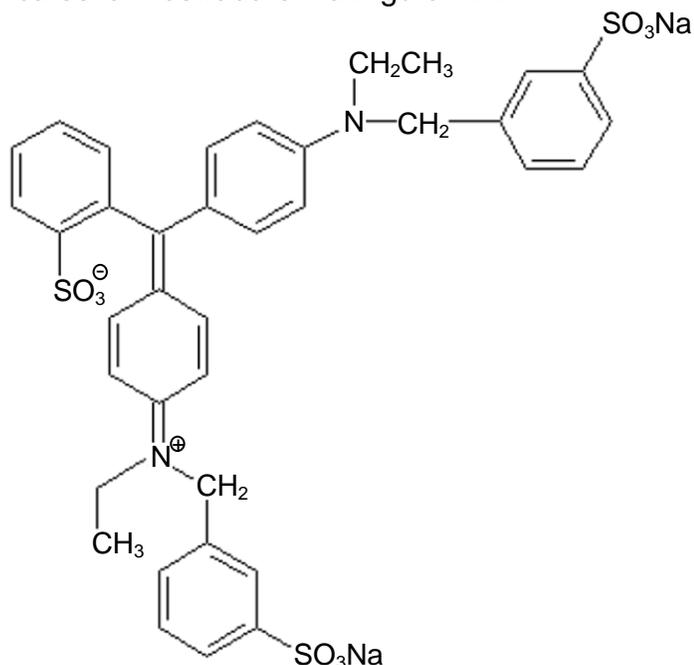


Figura 1.1 Estructura química del colorante azul 1.

En la Tabla 1.4 se muestran algunas propiedades del colorante azul 1 o azul brillante FCF.

Tabla 1.4 Propiedades del colorante azul 1

(Flury y Flühler, 1994; Sigma Aldrich, 2012; SINCO, 2012; SINOAPI, 2012).

Nombre común	Azul1; Azul brillante FCF; CI Food Blue 2; E133, FD&C BLUE 1; Acid Blue 9; Erioglaucine disodium salt.
Peso molecular	792.85
Clasificación química	Trifenilmetano
Color Index (C.I.)	42090
Número CAS	3844-45-9
Apariencia física	Polvo de color azul rojizo oscuro
Solubilidad acuosa	200 g/L
Absorción máxima	630 nm
pK_a	5.83, 6.58
Temperatura de descomposición	283 °C

El azul 1 es producido para dos fines en general, grado técnico y grado alimenticio; para fines alimenticios debe contener más del 85% de color activo. Entre los usos del colorante grado industrial se encuentran para tinción de productos cosméticos y de higiene personal (jabones, shampoo) para tinción de papel, colorante textil y en la industria del cuero, entre otros. El azul brillante grado alimenticio se utiliza como aditivo en la industria de productos lácteos, repostería y de confitería, bebidas gaseosas y medicamentos así como en la elaboración de envases de PET (polietilentereftalato); también es utilizado para producir el color verde en combinación con el amarillo 4 (Flury y Flühler, 1994; SINCO, 2012).

En cuanto a su toxicidad, la FDA (Food and Drug Administration) ha incluido al azul 1 como aditivo permitido para alimentos, medicamentos y cosméticos (excepto aquellos utilizados alrededor de los ojos); de igual forma, se estableció un consumo diario aceptable (ADI, acceptable daily intake) para los humanos de 12.5 mg/kg de peso corporal (Flury y Flühler, 1994).

1.4 Métodos para el tratamiento de aguas contaminadas por colorantes

La elección del tratamiento de aguas residuales está en función de la calidad de agua del efluente, su próximo uso y los costos o inversión disponibles. En general el tratamiento de aguas residuales incluye las siguientes etapas:

1. Pretratamiento: consiste en la remoción física de las partículas cuyas dimensiones puedan obstruir o dificultar los siguientes procesos, estos tratamientos consisten en mallas de barrera, desarenado y desengrasado.
2. Tratamiento primario: se busca la remoción de sólidos suspendidos floculentos, mediante sedimentación por gravedad o floculación.
3. Tratamiento secundario o biológico: su finalidad es la reducción de la materia orgánica presente en las aguas residuales por medio de la digestión biológica usando sistemas de lodos activados, filtros de goteo o sistemas de percolación, entre otros, que fomentan el crecimiento de microorganismos.
4. Tratamiento terciario: su objetivo es eliminar la carga orgánica remanente de un tratamiento secundario, microorganismos patógenos, eliminar color y olor indeseables, remover detergentes, fosfatos y nitratos residuales (por ejemplo por precipitación química o cloración) (Rossi, 2010).

Son muchos los tratamientos físicos, químicos y biológicos estudiados y desarrollados para la remoción de los colorantes de las aguas residuales, entre los más conocidos están los tratamientos biológicos aerobios y anaerobios, sorción sobre carbón activado, fotocátalisis, ozonización, reacciones con Fenton y ósmosis inversa (Arango, 2009). La degradación de colorantes sintéticos en agua residual puede hacerse con varias tecnologías que se subdividen en cuatro grupos principales presentados en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5 Métodos de decoloración de aguas residuales (Pavko, 2011).

Tipo de proceso	Ejemplos
Procesos físicos y químicos	<ul style="list-style-type: none"> ○ Sedimentación ○ Flotación ○ Coagulación-floculación ○ Adsorción ○ Membranas de filtración ○ Osmosis inversa ○ Radiación
Procesos de oxidación	<ul style="list-style-type: none"> ○ Oxidación con H₂O₂ ○ Oxidación Fenton ○ Ozonización
Procesos electroquímicos	<ul style="list-style-type: none"> ○ Electrocoagulación ○ Electroflotación ○ Electrooxidación
Procesos biológicos	<ul style="list-style-type: none"> ○ Aerobios y anaerobios ○ Hongos de podredumbre blanca

Dependiendo del tipo de microorganismos, la decoloración se puede llevar a cabo en procesos anaerobios o aerobios o mediante una combinación de los dos. En condiciones anaerobias, la decoloración se basa en la transferencia de electrones de un substrato (donador de electrones oxidado por los microorganismos), lo que promueve el rompimiento reductor del grupo cromóforo. Se ha observado en muchos casos, que el tratamiento aerobio resulta ser menos eficiente que el tratamiento anaerobio. Sin embargo, el color puede volver a reaparecer al contacto con oxígeno en tratamientos anaerobios (Forgacs *et al.*, 2004; Demir y Ozcan, 2007).

Muchos de los productos de biodegradación de los colorantes, en especial los tipo azo, pueden constituir una fuente de sustancias tóxicas a través de sus productos de degradación, tales como las aminas aromáticas; mientras que otros procesos pueden ser demasiado costosos o inadecuados. En consecuencia, el empleo de tecnologías avanzadas de pre- o post-tratamiento biológico pueden constituir una alternativa viable para la remoción de los colorantes disueltos en efluentes textiles y alimenticios (Mansilla *et al.*, 2001; Arango *et al.*, 2009).

1.5 Adsorción

Las técnicas de adsorción para el tratamiento de aguas residuales se han vuelto más populares en los años recientes debido a su elevada eficiencia y estabilidad en la remoción de contaminantes orgánicos, en comparación con los métodos biológicos. La adsorción puede producir agua de una elevada calidad que puede ser reutilizada en los procesos industriales, lo que ofrece ventajas económicas (Allen y Koumanova, 2005).

Para la remoción de contaminantes tóxicos o impurezas orgánicas resistentes a los tratamientos primarios y secundarios se emplea la adsorción, la cual suele ser más económica y sencilla (Droste, 1997, citado en Quintana *et al.*, 2010).

Las fuerzas moleculares en la superficie de un líquido se encuentran en un estado de instauración o sin balancear, lo cual también es válido para las situadas en la superficie de un sólido donde las moléculas o iones no tienen satisfechas todas sus fuerzas de unión con otras partículas, por lo cual atraen hacia sí y reteniéndolas en su superficie, a las de los gases u otras sustancias con que se ponen en contacto. Este fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o líquido se denomina adsorción; la sustancia atraída hacia la superficie se llama adsorbida o sorbato, mientras aquella a la que se adhiere se le conoce como adsorbente o sorbente.

La adsorción es distinta a la absorción y entre ambas debe establecerse una clara diferencia. En éste último proceso la sustancia no se retiene en la superficie, sino que pasa a través de ella, penetra y se distribuye por todo el cuerpo de un sólido o líquido. Cuando existe duda del proceso que tiene lugar, es común emplear el término sorción (Maron y Prutton, 2008).

El proceso de adsorción se clasifica generalmente en dos tipos: el primero es la fisisorción, que involucra fuerzas intermoleculares donde la unión entre sorbente y

sorbato es causada por fuerzas de van der Waals y puentes de hidrógeno. El segundo es la quimisorción, que implica fuerzas de valencia donde los electrones son covalentemente compartidos o intercambiados entre el sorbente y sorbato (Yuh-Shan *et al.*, 2001).

Otro fenómeno de interacción sólido-líquido es el intercambio iónico; el intercambio reversible de iones entre ciertos sólidos y una solución de electrolitos, que permite la separación y fraccionamiento de solutos electrolíticos. Por supuesto su naturaleza es química; pero además de abarcar la interacción de los iones con el sólido, también comprende la difusión de los iones dentro de la fase sólida (Treybal, 1988).

El proceso de adsorción global consta de una serie de pasos. Cuando el fluido pasa alrededor de la partícula en un lecho fijo, el soluto primero se difunde desde el volumen del fluido hacia toda la superficie exterior de la partícula. Luego, el soluto se difunde hacia el interior del poro hasta la superficie del mismo. Por último, el soluto se adsorbe sobre la superficie (Geankoplis, 1998).

1.5.1 Adsorción física

La adsorción física o también denominada adsorción de “van der Waals”, es un fenómeno caracterizado por calores bajos del orden de 10 000 calorías o menor por mol de adsorbato y por el hecho de que el equilibrio es reversible y se alcanza rápidamente (Maron y Prutton, 2008); es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida, la cual no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente sobre la superficie (Treybal, 1988).

1.5.2 Adsorción química

La adsorción química (quimisorción), es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La fuerza de la unión química puede variar considerablemente y puede suceder que no se formen compuestos químicos en el sentido usual; sin embargo, la fuerza de adhesión es generalmente mucho mayor que la observada en la sorción física. El calor liberado durante la quimisorción es comúnmente grande, parecido al calor de una reacción química (varía desde 20 000 hasta 100 000 calorías) y el proceso es frecuentemente irreversible; en la desorción, regularmente se descubre que la sustancia original ha sufrido un cambio químico (Treybal, 1988; Maron y Prutton, 2008).

Muchos casos de adsorción participan de ambas formas descritas arriba. También algunos sistemas muestran adsorción física a temperatura baja y quimisorción cuando se eleva la temperatura (Maron y Prutton, 2008).

1.5.3 Intercambio iónico

Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble con el cual se pone en contacto la solución. El mecanismo de éstas reacciones y las técnicas utilizadas para lograrlas son tan parecidas a los de adsorción que, el intercambio iónico puede considerarse simplemente como un caso especial de la adsorción (Treybal, 1988).

1.5.4 Aplicación y características de los adsorbentes

Los sólidos adsorbentes por lo general se utilizan en forma granular; varían de tamaño desde aproximadamente 12 mm de diámetro hasta granos tan pequeños de 50 μ . Los poros son generalmente muy pequeños, pero su gran número proporciona

una enorme superficie para la adsorción, que en algunos casos puede alcanzar valores tan elevados como 2000 m²/g (Treybal, 1988; Mc Cabe y Smith, 2002).

La adsorción a partir de una fase líquida se utiliza para separar componentes orgánicos de aguas residuales, impurezas coloreadas de disoluciones de azúcar y aceites vegetales, así como también agua de líquidos orgánicos. La adsorción se utiliza también para recuperar productos de reacción que no son fácilmente separables por destilación o cristalización. Algunos tipos de sólidos se utilizan indistintamente para adsorción en fase de vapor y en fase líquida, aunque se prefiere a los adsorbentes con mayor tamaño de poro para el caso de líquidos (Mc Cabe y Smith, 2002).

Algunas características que deben reunir los adsorbentes son las siguientes (Textos científicos. Los materiales adsorbentes, 2012):

- Alta capacidad de sorción.
- Propiedades físicas y tamaño de partícula adecuados para garantizar la necesaria resistencia mecánica y facilidad de manejo, produciendo la menor pérdida de carga posible tanto en lechos fijos como en los móviles o fluidizados.
- Bajo costo, tanto de la materia prima como del proceso de fabricación.
- Fácil regeneración; por desorción, especialmente en el caso de los procesos continuos.

1.6 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción, es la velocidad de adsorción de un contaminante sobre la superficie activa (sorbente), tiene la misma forma que cualquier proceso químico o cinética de reacción.

La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, es fundamental ya que contribuye a determinar, en la mayoría de los casos la

naturaleza del proceso; el tiempo de equilibrio es el tiempo en el que la velocidad de sorción es igual a la velocidad de desorción (Ho *et al.*,2002, citado en Salinas 2011).

En el proceso de sorción, el sorbato penetra en las cavidades y espacios libres entre cada partícula de material sorbente, por lo tanto la cantidad que es retenida puede variar de un material a otro hasta alcanzar el equilibrio cinético, esto dependerá de variables como la temperatura, concentración y tipo de interacciones existentes entre el material adsorbente y las moléculas de colorante adsorbidas (Weber, 1985, citado en Salinas, 2011).

En cualquier proceso de adsorción, es importante estimar la cantidad de sorbato que se remueve; en este caso de la remoción de colorantes de soluciones acuosas con el objetivo de diseñar futuros procesos de tratamiento de aguas a mayor escala.

La velocidad de adsorción de una molécula sobre una superficie obedece a distintos mecanismos, para conocerlos, es posible aplicar modelos matemáticos que prueben el ajuste de datos experimentales y de esta manera identificar los mecanismos que controlan la velocidad; además dichos modelos permiten obtener parámetros cinéticos que pueden ser útiles como base de diseño en desarrollos tecnológicos.

1.6.1 Modelo cinético de pseudo primer orden (Lagergren)

Este modelo es comúnmente utilizado para adsorbentes homogéneos y para procesos de adsorción física. En este caso la razón de adsorción es proporcional a la concentración del soluto. Si el comportamiento de la adsorción es de primer orden, los resultados experimentales podrán ajustarse a la siguiente ecuación (Ho *et al.*, 2004, citado en Pinedo *et al.*, 2011):

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

Donde:

q_e : cantidad de colorante removido en el equilibrio por cantidad de material adsorbente (mg/g)

q_t : cantidad de colorante removido en el tiempo t por cantidad de material adsorbente (mg/g)

K_L : constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de primer orden (h^{-1})

t : tiempo (h)

La ecuación (1) puede manipularse algebraicamente para linealizarla y así utilizarla en el análisis cinético de los resultados experimentales, quedando de la forma (Pinedo, 2010):

$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = K_L t \quad (2)$$

1.6.2 Modelo de segundo orden (Elovich)

Este modelo se ha utilizado generalmente para cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos; sin embargo, se ha aplicado un sistema de tipo líquido-sólido con materiales altamente heterogéneos (Cortes *et al.*, 2004) y se representa con la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{1}{b} (1 - abt) \quad (3)$$

Linealizando la ecuación (3) se obtiene:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (4)$$

Donde:

q_t : cantidad de colorante removido en el tiempo t por cantidad de material adsorbente (mg/g)

a : es la constante de sorción del colorante (mg/g)

b : es la constante de desorción del colorante (mg/g)

t : tiempo (h)

Las constantes se obtienen de la pendiente e intersección con la ordenada después de graficar q_t : versus el logaritmo natural de los valores del tiempo t (Solache *et al.*, 2010).

1.6.3 Modelo cinético de pseudo segundo orden (Ho y McKay)

El modelo de pseudo segundo orden, propuesto por Ho y McKay (citado en Gutiérrez *et al.*, 2009) se basa en el supuesto de que el paso limitante es la quimisorción, implicando fuerzas de valencia entre adsorbato y adsorbente. Este modelo se representa con la ecuación (5):

$$q_t = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t} \quad (5)$$

y en su forma lineal:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Donde:

k : constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de pseudo segundo orden ($g/mg \cdot h$)

q_e : cantidad de colorante removido en el equilibrio por cantidad de material adsorbente (mg/g)

q_t : cantidad de colorante removido en el tiempo t por cantidad de material adsorbente (mg/g) (Ho y McKay, 1998).

1.7 Isotermas de adsorción

Se denomina isoterma de adsorción a la relación de equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. Para el caso de gases la concentración viene generalmente dada como fracción molar o como presión parcial, mientras que para líquidos la concentración se expresa habitualmente en unidades de masa, tales como miligramos por litro. La concentración de adsorbato sobre el sólido viene dada como masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente original (Mc Cabe, 1991).

Para la adsorción de colorantes en arcillas, se han estudiado dos principales tipos de isothermas, la isoterma de Langmuir y la de Freundlich, que se describen a continuación.

1.7.1 Modelo de Langmuir

Este modelo considera que la máxima capacidad de adsorción corresponde a la monocapa saturada por las moléculas sorbato en la superficie del sorbente. También se considera que la energía de adsorción de cada molécula es la misma independientemente de la superficie o del material, la adsorción toma lugar sólo en algunos sitios y no hay interacciones entre las moléculas (Slejko, 1985, citado en Salinas, 2011).

La isoterma de Langmuir se representa por la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (7)$$

que, de manera linealizada se expresa como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o b} + \frac{1}{q_o} C_e \quad (8)$$

Donde:

C_e : concentración del colorante en la solución al equilibrio (mg/L)

q_e : cantidad de colorante adsorbido (mg/g)

b : constante relacionada con la energía o la entalpia de adsorción

q_o : cantidad máxima de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente necesaria para formar una monocapa en la superficie (mg/g)

1.7.2 Modelo de Freundlich

La ecuación de Freundlich es una expresión empírica que implica la heterogeneidad de la superficie y la distribución exponencial de los sitios de adsorción y sus energías (Faust y Aly, 1999, citados en Cortés, 2007).

Este modelo supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones con mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto, por lo que se lleva a cabo la formación de múltiples capas (Kuleyin, 2006, citado en Salinas, 2011).

También deben considerarse las siguientes hipótesis:

- No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material.
- No hay quimisorción.

La ecuación de la isoterma de Freundlich se expresa de la siguiente manera:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Acomodando algebraicamente, la Ecuación (9) queda de la siguiente manera (Torres, 2007, citado en Pinedo, 2010):

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F \quad (10)$$

Donde:

q_e : cantidad de adsorbato por unidad de peso del adsorbente (mg/g)

K_F : constante de equilibrio que proporcional a la capacidad de sorción

n : constante de sorción, el recíproco indica la intensidad de adsorción

C_e : concentración del adsorbato en solución al equilibrio (mg/L)

1.8 Arcillas

Souza Santos (citado en Sun *et al.*, 2004) define una arcilla, en forma general, como un material terroso, de baja granulometría y que presenta plasticidad cuando es mezclado con cierta cantidad de agua. Están constituidas por partículas cristalinas extremadamente pequeñas ($<2 \mu\text{m}$) denominadas “minerales de arcilla”, de naturaleza inorgánica, compuesta principalmente por Si^{4+} , Al^{3+} , H_2O y frecuentemente Fe^{3+} y metales alcalinos y alcalinotérreos en pocas cantidades, así como materia orgánica y otros compuestos amorfos.

La estructura cristalina de las arcillas está formada por dos grupos:

- Grupos tetraédricos: Si^{4+} y ocasionalmente Al^{3+} , Fe^{3+} y Fe^{2+} .
- Grupos octaédricos: principalmente Al^{3+} y ocasionalmente Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} con un cierto grado de sustitución isomórfica.

Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando planos o capas de tetraedros (hoja T) y octaedros (hoja O) (ver Figura 1.2) (Sun *et al.*, 2004).

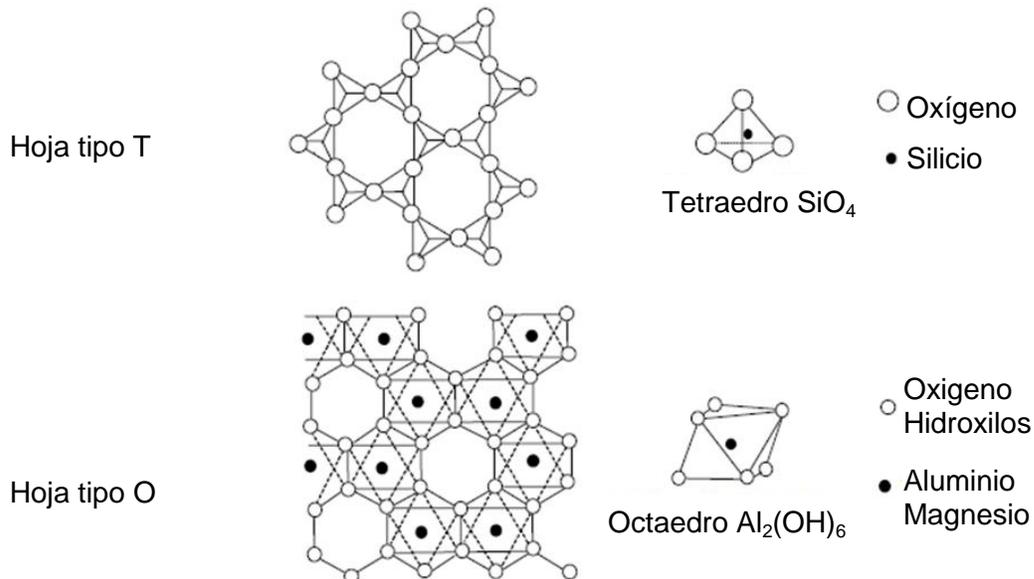


Figura 1.2 Proyección de capas tetraédricas y octaédricas en una arcilla (Sun *et al.*, 2004).

En general, el interés y aplicaciones industriales de éste grupo de minerales se debe principalmente a sus propiedades fisicoquímicas, tales como:

- Su pequeño tamaño de partícula (inferior a $4\mu\text{m}$).
- Su morfología laminar (filosilicatos).
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.
- Son capaces de variar su composición química interna.
- Pueden alojar moléculas en el interior de su espacio interlaminar.
- El carácter hidrófilo del material puede ser suprimido parcial o totalmente intercambiando los elementos químicos iniciales por otros compuestos y convertirlo en organofílico.
- Los cambios físicos, por ejemplo el hinchamiento, son reversibles (Sun *et al.*, 2004; Domínguez y Schifter, 1992).

1.8.1 Clasificación de las arcillas

La clasificación de los materiales arcillosos resulta difícil por las infinitas formas que toman. Sin embargo, se les puede clasificar por sus principales características: tamaño coloidal o semicoloidal y su composición química, ya que principalmente son silicatos de aluminio hidratados y en menor proporción mezclas de minerales arcillosos y material orgánico (Sun *et al.*, 2004).

Cuando un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de un plano tetraédrico (hoja T) y uno octaédrico (hoja O) se denomina de tipo 1:1, tal como lo muestra la Figura 1.3 (Sun *et al.*, 2004; Domínguez y Schifter, 1992).

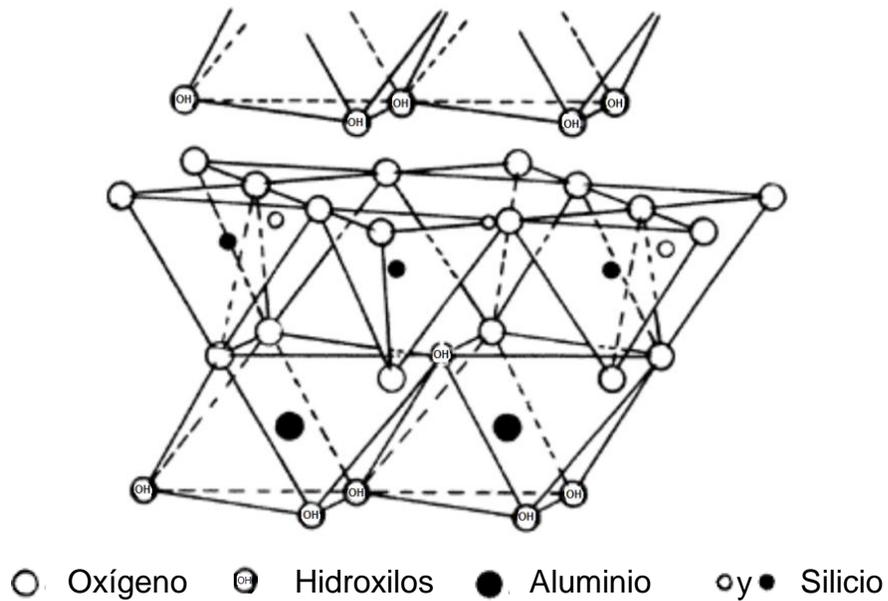


Figura 1.3 Lamina 1:1.

La unión de dos planos tetraédricos y un octaédrico se denomina de tipo 2:1, representada en la Figura 1.4 (Sun *et al.*, 2004; Domínguez y Schifter, 1992).

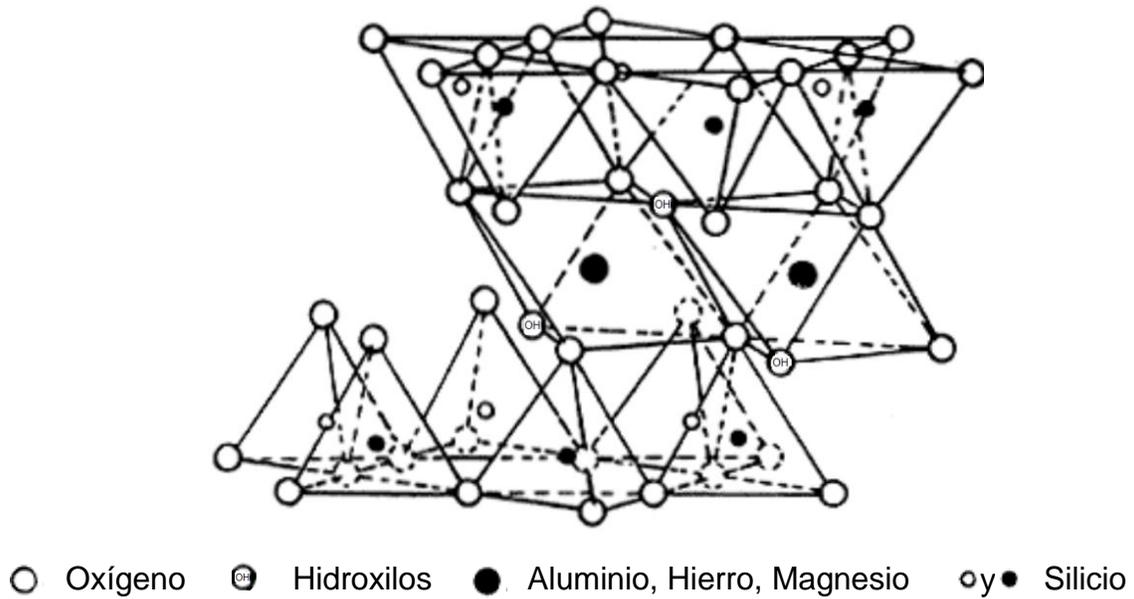


Figura 1.4 Lamina 2:1.

En seguida se presenta una clasificación de las arcillas de acuerdo a las estructuras formadas por las láminas de tetraedros y octaedros.

- GRUPO 1:1

Los caolines

La unidad fundamental de la estructura del caolín es la lámina 1:1, una hoja de tetraedros de silicio-oxígeno unida a otra hoja de octaedros de aluminio-oxígeno-OH. La sustitución del silicio por otro elemento, como el aluminio, o bien la sustitución del aluminio en la hoja tipo O por otro elemento de menor carga, por ejemplo el magnesio, causa un cambio químico en el material pero mantiene esencialmente la misma estructura. Estas sustituciones dan origen a la familia de los caolines (Figura 1.5) (Domínguez y Schifter, 1992).

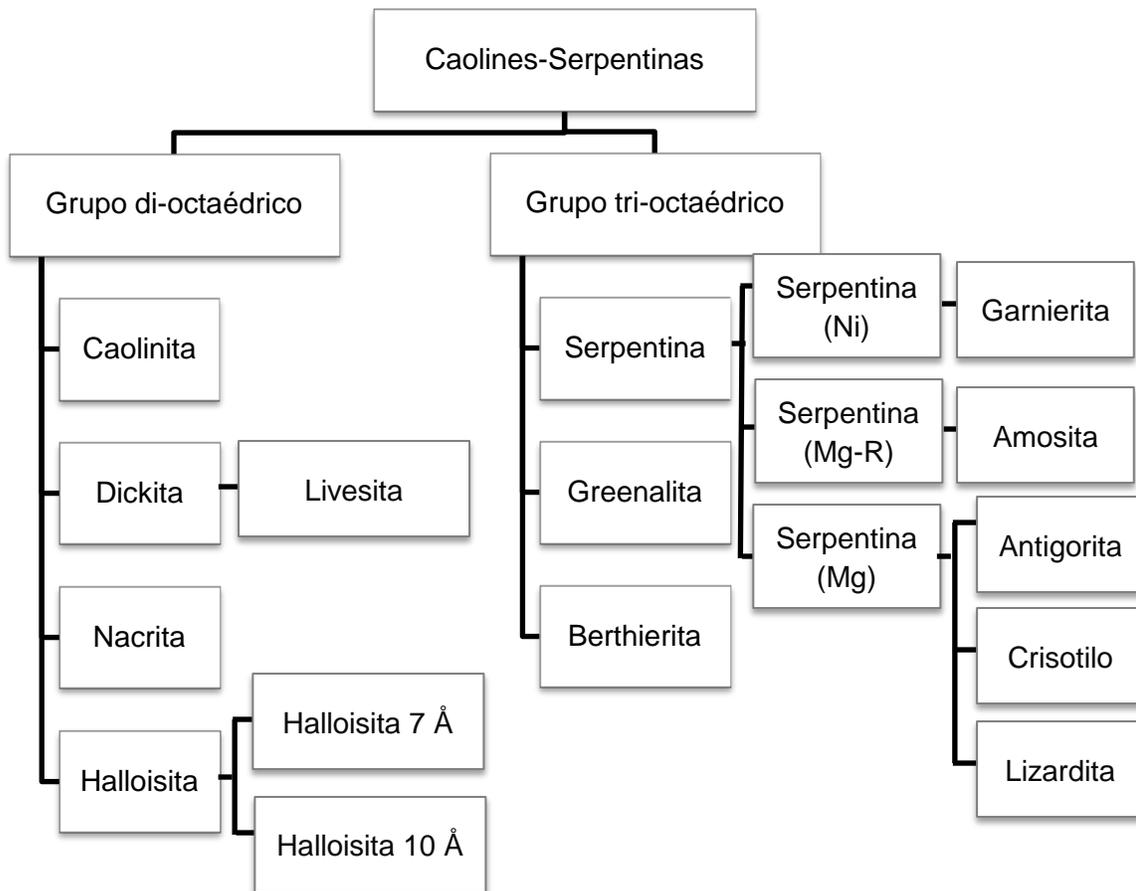


Figura 1.5 Clasificación de los caolines.

- GRUPO 2:1

1) Las esmectitas

Son todas aquellas arcillas que presentan una estructura de “sándwich” es decir, que está constituida por dos hojas de tetraedros y por otra intermedia de octaedros. Esta estructura es eléctricamente neutra debido a que todas las posiciones en la hoja T se encuentran ocupadas por átomos de silicio, mientras, que todas las posiciones de la capa O contienen aluminio. Como se muestra en la Figura 1.6, existen numerosas ramas en el árbol de las arcillas, las cuales presentan la misma estructura T-O-T, excepto que algunas veces el aluminio sustituye al silicio parcialmente en la capa T, o bien el magnesio o el hierro sustituyen al aluminio en la capa O, e inclusive el flúor (F) pudiera sustituir al oxígeno de la capa O. Por lo tanto, estas diferencias de composición química hacen que las propiedades de cada arcilla mineral sean distintas (Domínguez y Schifter, 1992).

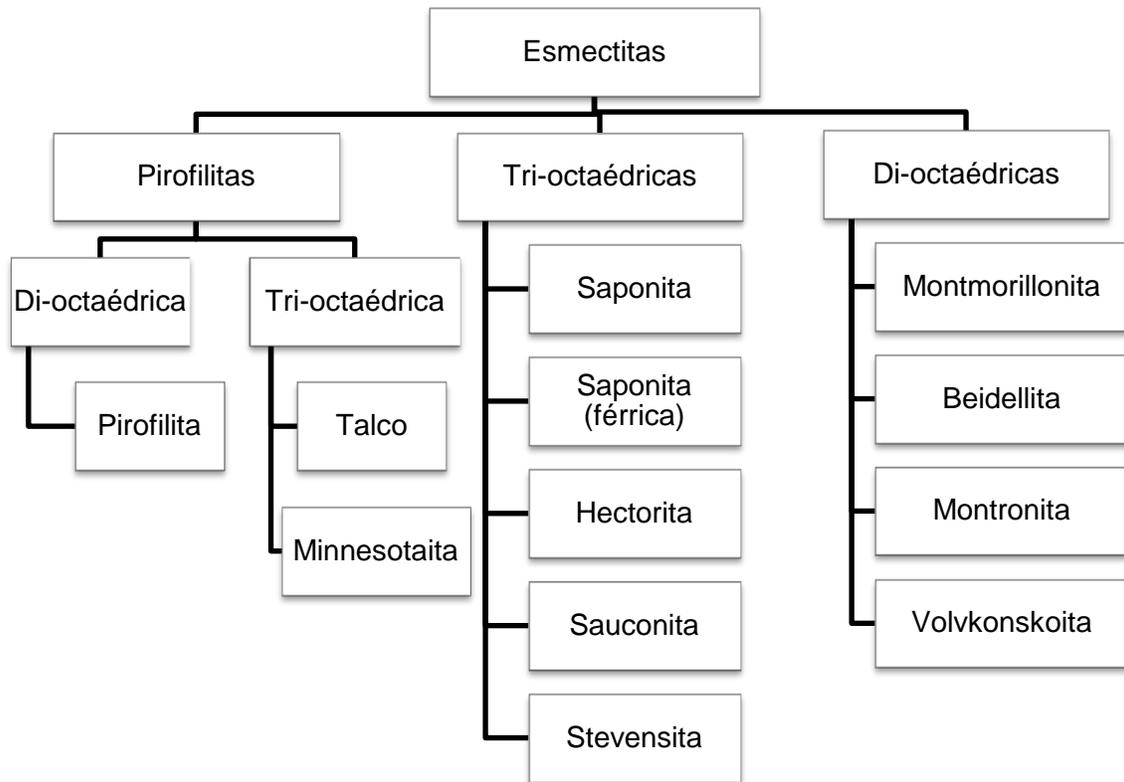


Figura 1.6 Clasificación de las esmectitas.

Entre todas las esmectitas, la rama de las arcillas di-octaédricas presenta propiedades muy interesantes, derivadas por supuesto de su estructura laminar, de su espacio interlaminar y de la carga residual, entre ellas destaca la montmorillonita. Debido a su afección por el agua y las moléculas orgánicas, las montmorillonitas encuentran aplicaciones muy variadas que van desde la extracción de esencias naturales hasta la fabricación de catalizadores para procesar los hidrocarburos derivados del petróleo (Domínguez y Schifter, 1992).

2) Las micas

Las micas son los minerales clasificados como arcillas que tienen la misma estructura que las esmectitas, excepto que el grado de sustitución y la naturaleza de los cationes que se alojan entre láminas, por ejemplo el potasio, hacen que la carga residual sea muy alta. En estas condiciones, las láminas se fijan unas a otras haciendo que su estructura no sea expansible, ni sus cationes interlaminares intercambiables. La familia de las micas se ilustra en la Figura 1.7 (Domínguez y Schifter, 1992).

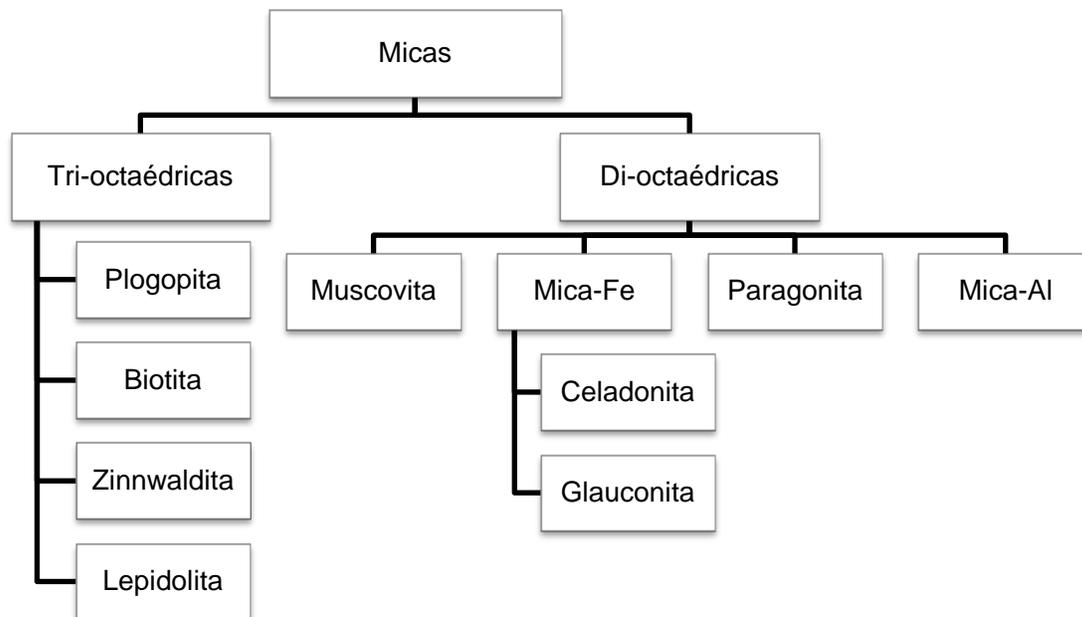


Figura 1.7. Clasificación de las micas.

1.8.2 Arcilla tipo bentonita

La bentonita ha sido muy estudiada en los últimos años por sus potenciales usos en adsorción y catálisis. Este material se ha formado como consecuencia de la descomposición de cenizas volcánicas depositadas principalmente en el fondo de los mares y en la corteza terrestre (Sun *et al.*, 2004).

La bentonita, es una roca compuesta fundamentalmente por arcillas y, en particular por montmorillonita, por lo que se le suele denominar indistintamente como montmorillonita o bentonita aunque esto no sería del todo correcto (Figura 1.8) (Sun *et al.*, 2004).

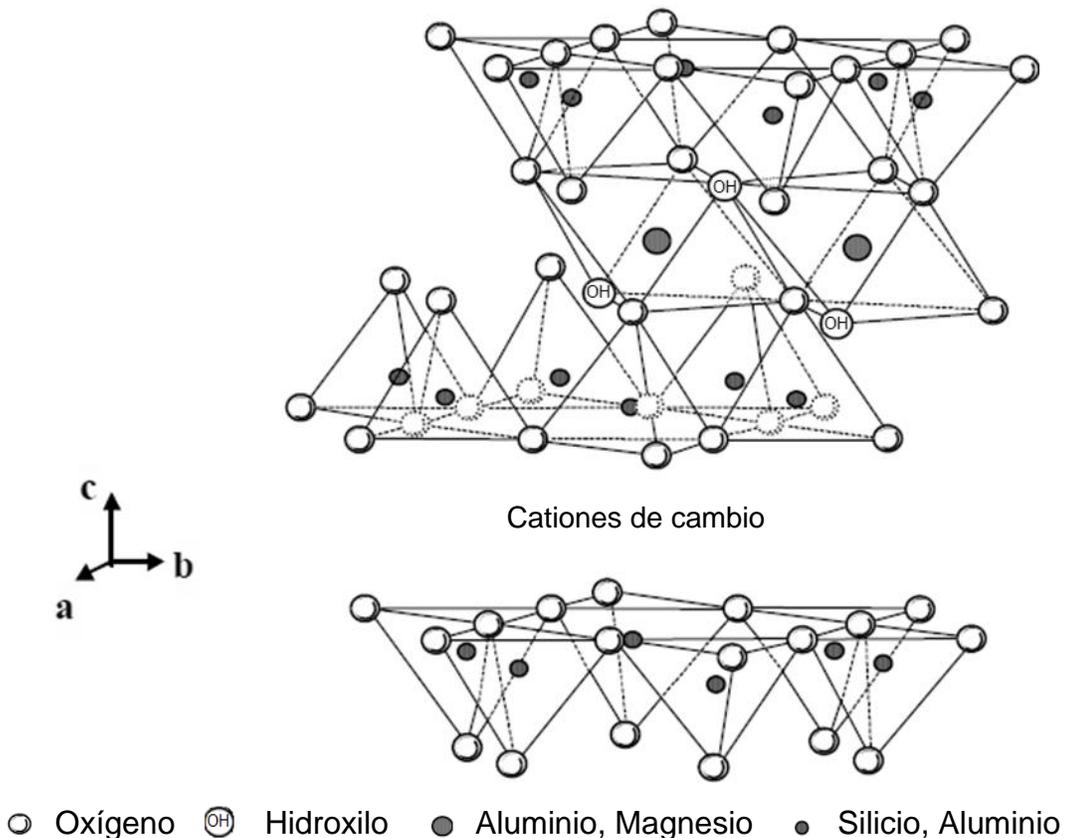


Figura 1.8 Estructura de un cristal de montmorillonita (estructura tipo 2:1).

La montmorillonita es una arcilla catiónica con la siguiente fórmula química: $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Salisbury, 1979).

1.8.3 Arcillas modificadas para la remoción de colorantes

Se han utilizado varios adsorbentes para reducir la concentración de colorantes en soluciones acuosas. Entre dichos adsorbentes, el carbón activado es el más usado para aplicaciones industriales debido a su alta capacidad de adsorción. Desafortunadamente éste material es demasiado caro y difícil de regenerar. Por lo tanto, las investigaciones se están enfocando en la búsqueda de adsorbentes alternativos de menor costo y abundantemente disponibles, así como con una alta capacidad de adsorción, se han utilizado varios adsorbentes de bajo costo como las zeolitas. Se ha evaluado la remoción de los colorantes azul 1 (Bello, 2009 y Pinedo, 2010), anaranjado remazol (Villalva, 2009), azul acuarela y azul de pastillas de teñido (Jardón, 2010), amarillo 5 tartrazina (Hernández, 2010), rojo 5 y amarillo 6 (Salinas, 2011) con minerales zeolíticos de Chihuahua, México modificados con cloruro de sodio, cloruro de hierro y agentes tensoactivos.

También se han evaluado materiales naturales, arcillas, biosorbentes, entre otros para la remoción de colorantes. De éstos adsorbentes, los más interesantes son las arcillas debido a su bajo costo económico, su alta superficie cargada y su estructura laminar, que las hacen ser sorbentes alternativos para la remoción de metales pesados, colorantes y compuestos orgánicos de aguas residuales (Monash y Pugazhenth, 2010).

Por sus características particulares, las arcillas del grupo de las esmectitas, pueden ser modificadas, formando una estructura porosa estable, lo que potencia sus propiedades adsorbentes. Entre estos materiales cabe mencionar a la bentonita (Sun *et al.*, 2004). En los últimos años diferentes tipos de arcillas se han estudiado para la remoción de diferentes colorantes de soluciones acuosas, en la Tabla 1.6 se muestran las investigaciones que se han publicado en esta área del conocimiento en los últimos 8 años.

Tabla 1.6 Remoción de colorantes de soluciones acuosas con arcillas.

Referencia	Arcilla	Modificación	Colorante	Condiciones experimentales	Sorción en cinética (q_e)	Sorción en isoterma (q_m)
Alkan <i>et al.</i> , 2004	Sepiolita	—	Rojo acido 57	T = 25 -55 °C pH= 3 y 6	—	10.32×10^{-6} - 4.30×10^{-6} mol/g
Özcan <i>et al.</i> , 2004	Bentonita	Activada con H ₂ SO ₄	Rojo ácido 57	T = 20 °C C _o = 100 mg/L t = 90 min	416.3 mg/g	—
			Azul acido 294		119.1 mg/g	
Baskaralingam <i>et al.</i> , 2006	Bentonita sódica	Cloruro de cetil dimetil bencil amonio	Rojo ácido 151	T = 30 °C C _o = 80 mg/L t = 60 min	54.47 mg/g	357.14 mg/g
	Bentonita sódica	Cloruro cetil piridinio			T = 30 °C C _o = 80 mg/L t = 90 min	76.34 mg/g
Eren y Afsin, 2007	Sepiolita	—	Cristal violeta	—	—	0.18 mmol/g
	Sepiolita	Sodio				0.41 mmol/g
	Sepiolita	Aluminio				0.05 mmol/g
Huang <i>et al.</i> , 2007	Atapulguita	Tensoactivo	Rojo reactivo MF-3B	T = 30 – 70 °C t = 30 min	—	91.74 – 94.34 mg/g
Roulia y Vassiliadis, 2008	Bentonita	—	Azul básico 41	T = 18 °C C _o = 1.6 mg/L	—	96.7 g/100g
	Montmorillonita	Sodio				104.8 g/100g
Jiang <i>et al.</i> , 2008	Bentonita sódica	—	Violeta básico 14	T = 25 °C t = 90 min	139.9 mg/g	147.49 mg/g
	Bentonita cálcica	—			77.82 mg/g	100 mg/g
Unuabonah <i>et al.</i> , 2008	Caolinita	Tetraborato de sodio	Azul ácido 22	C _o = 30 mg/L	1666.67 mg/kg	200 mg/kg

Continuación Tabla 1.6 Remoción de colorantes de soluciones acuosas con arcillas.

Referencia	Arcilla	Modificación	Colorante	Condiciones experimentales	Sorción en cinética (q_e)	Sorción en isoterma (q_m)
Almeida <i>et al.</i> , 2009	Montmorillonita	_____	Azul de metileno	T = 35 – 60 °C C _o = 200 mg/L t < 30 min	_____	289.12 – 300.30 mg/g
Banu y Güçlü, 2009	Arcilla de Turquía	_____	Azul Nilo	C _o = 500 mg/L t = 8 h	25 mg/g	_____
Bennani <i>et al.</i> , 2009	Arcilla Marroquí	_____	Rojo básico 46	C _o = 20 mg/L t = 20 min	42.55 mg/g	54 mg/g
Bouberka <i>et al.</i> , 2009	Bentonita sódica	Intercalada con cromo	Amarillo supranol 4	T = 20 °C Co = 500 mg/L t = 40 min	49.26 mg/g	142.85 mg/g
		Intercalada con aluminio		T = 20 °C Co = 500 mg/L t = 50 min	45.66 mg/g	128.20 mg/g
Chaari <i>et al.</i> , 2009	Esmectita rica en roca arcillosa	Activada con H ₂ SO ₄	Azul indantreno RS	T = 25 °C C _o = 50 mg/L t = 40 min	_____	17.85 mg/g
	Esmectita rica en roca arcillosa	_____				13.92 mg/g
Doğan <i>et al.</i> , 2009	Caolinita	_____	Amarillo maxilon	T = 30 °C C _o = 5x10 ⁴ mol/L t = 150 min	4.89x10 ⁵ mol/g	_____
			Rojo maxilon	T = 30 °C C _o = 2x10 ⁴ mol/L t = 150 min	1.96x10 ⁵ mol/g	

Continuación Tabla 1.6 Remoción de colorantes de soluciones acuosas con arcillas.

Referencia	Arcilla	Modificación	Colorante	Condiciones experimentales	Sorción en cinética (q_c)	Sorción en isoterma (q_m)
Eren, 2009	Bentonita	Óxido de manganeso	Cristal violeta	T = 22 °C C _o = 2 mmol/L t = 25 min	1.76 mmol/g	1.12 mmol/g
	Bentonita	Óxido de magnesio		T = 22 – 45 °C C _o = 410 mg/L t = 200 min	416 – 454 mg/g	496 mg/g
Lian <i>et al.</i> , 2009	Bentonita cálcica	_____	Rojo Congo	T = 20 °C C _o = 150 mg/L t = 480 min	88.26 mg/g	107.41 mg/g
Vimonses <i>et al.</i> , 2009	Bentonita sódica	_____	Rojo Congo	T = 30 °C C _o = 150 mg/L	7.51 mg/g	_____
	Caolinita blanca				6.27 mg/g	5.44 mg/g
Eren <i>et al.</i> , 2010	Sepiolita	Óxido de manganeso	Cristal violeta	T = 22 – 45 °C C _o = 410 mg/L t = 200 min	432 – 641 mg/g	77 mg/g
	Sepiolita	_____			_____	319 mg/g
Gok <i>et al.</i> , 2010	Bentonita	1,6-diamino hexano	Azul reactivo 19	T = 20 – 40 °C C _o = 2x10 ⁻⁴ mol/dm ³ t = 60 min	8.23x10 ⁻⁵ - 9.63x10 ⁻⁵ mg/g	2.15x10 ⁻⁴ mol/g
Dong <i>et al.</i> , 2010	Montmorillonita	Octadecil trimetil amonio	Rojo ácido G	T = 30 – 50 °C C _o = 100mg/dm ³ t = 60 min	49.7 – 49.7 mg/g	3.065 X10 ⁻⁴ - 3.371X10 ⁻⁴ mol/g
Errais <i>et al.</i> , 2011.	Arcilla Fouchana	_____	Rojo reactivo 120	T = 19 °C t = 80 – 100 min	_____	29.94 mg/g

Continuación Tabla 1.6 Remoción de colorantes de soluciones acuosas con arcillas.

Referencia	Arcilla	Modificación	Colorante	Condiciones experimentales	Sorción en cinética (q_e)	Sorción en isoterma (q_m)
Chen <i>et al.</i> , 2011	Montmorillonita	Bromuro de cetil trimetil amonio	Anaranjado de metilo	T = 30 °C C _o = 240 mg/L t = 60 min	93.46 mg/g	149.25 mg/g
		Estearato de sodio			88.5 mg/g	128.21 mg/g
Gil <i>et al.</i> , 2011	Arcilla	Pilareada con aluminio	Naranja 2	C _o = 30 mg/dm ³ t = 300 min	—	4.1 mg/g
			Azul de metileno			21 mg/g
	Arcilla	Pilareada con zirconio	Naranja 2			4.3 mg/g
			Azul de metileno			27 mg/g
Kan <i>et al.</i> , 2011	Bentonita	Glycol bis-N-cetil nicotin dibromuro	Anaranjado de metilo	T = 30 °C C _o = 100 mg/L	Tasa de decoloración: 99.02 %	—
	Bentonita	Bromuro de etil trimetil amonio			Tasa de decoloración 80.12 %	
Guoxiu <i>et al.</i> , 2012	Arcilla	Intercalada con almidón	Azul brillante X-BR	T = 20 °C C _o = 135.1 mg/g t = 40 min	—	122 mg/g

Donde:

T: temperatura

C_o: concentración inicial

t: tiempo

q_m : capacidad de sorción determinadas por medio de las isotermas de sorción

q_e : capacidad de sorción en el equilibrio determinadas por medio de cinéticas de sorción

Como se muestra en la Tabla 1.6, en los últimos años se han utilizado como adsorbentes para colorantes, arcillas del tipo bentonita, sepiolita y caolinita en su mayoría; algunas de éstas arcillas se utilizaron de forma natural, otras de ellas modificadas con surfactantes o con óxidos de algunos metales (manganeso y magnesio), otras activadas con H₂SO₄ y algunas de ellas pilareadas con circonio o aluminio. Aunque todos los experimentos reportados se hicieron en batch, no es posible hacer una comparación de las capacidades de adsorción de las arcillas puesto que las condiciones experimentales son diferentes en cada caso.

Cabe mencionar que entre los colorantes que se han estudiado para su remoción en solución acuosa con arcillas no se encuentra el azul 1 y tampoco se han hecho estudios de adsorción utilizando arcillas modificadas con hierro.

1.9 Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos tales como la energía de activación (E_a), entalpía o calor de adsorción (ΔH), entropía (ΔS) y energía libre de Gibbs (ΔG), son importantes para conocer de mejor manera el efecto de la temperatura en los procesos de adsorción (Seki y Yurdakoc, 2006, citados en Almeida *et al.*, 2009).

La energía de activación (E_a) se define como la mínima cantidad de energía que se requiere para iniciar una reacción química, para determinar el valor de E_a de un proceso de adsorción, se utiliza la Ecuación (11), conocida como ecuación de Arrhenius (Al-Ghouti *et al.*, 2005).

$$\ln k_2 = \ln k_o - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (11)$$

Donde:

k_2 : constante de pseudo segundo orden (g/mg*min)

k_o : constante de adsorción (g/mg*min)

E_a : energía de activación de sorción en la superficie externa de un adsorbente (kJ/mol)

R : constante universal de los gases (8.314 kJ/mol*K)

T : temperatura (K)

La importancia de la energía de activación reside en que indica el tipo de adsorción (física o química). Valores de la energía de activación bajos (5-40 kJ/mol) indican procesos de fisisorción, mientras que valores mayores (40-800 kJ/mol) refieren a procesos de quimisorción, como es de esperarse (Wu citado en Eren, 2009). Además, los valores bajos de la energía de activación (<42 kJ / mol) indican que los procesos de adsorción están controlados por la difusión y los valores de activación de energía más altos (>42 kJ/mol) indican que los procesos están controlados por las reacciones químicas del soluto con el adsorbente (Eren *et al.*, 2010).

La entalpía ΔH , entropía ΔS y energía libre de Gibbs ΔG , representan un papel importante en la predicción del comportamiento de adsorción debido a su dependencia de la temperatura.

Valores negativos de ΔH indican que se trata de un proceso exotérmico y valores negativos de ΔG muestran que se trata de una adsorción espontánea. De acuerdo a los valores de la entalpía se puede diferenciar entre 2 tipos de adsorción; valores menores a 84 kJ/mol corresponden a la fisisorción, mientras que valores entre 84 y 420 kJ/mol corresponden a la quimisorción (Faust y Aly, 1987, citados en Errais *et al.*, 2011).

Los cambios de entropía ocurren como resultado de dos procesos; un cambio positivo de entropía indica un incremento en el desorden, por ejemplo en la deshidratación del adsorbente y del colorante, y el otro, un cambio negativa de entropía, como la formación de enlaces colorante-adsorbente después de la deshidratación del colorante (Roulia y Vassiliadis, 2008).

Para calcular ΔH y ΔS se utiliza la ecuación de Eyring (Ec. 12) (Al-Ghouti *et al.*, 2005).

$$\ln \left(\frac{k_2}{T} \right) = \left[\ln \left(\frac{k_B}{h_p} \right) + \frac{\Delta S}{R} \right] - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

Donde:

k_2 : constante de pseudo segundo orden (g/mg*min)

k_B : constante de Boltzman (1.3807×10^{-23} J/K)

h_p : constante de Planck (6.6261×10^{-34} J*s)

ΔS : entropía de adsorción (J/mol*K)

ΔH : entalpía de adsorción (kJ/mol*K)

También se puede utilizar la ecuación de Van't Hoff (Ec. 13) para determinar los valores de los mismos parámetros antes mencionados (Roulia y Vassiliadis, 2008):

$$\ln \left(\frac{q_e}{c_e} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (13)$$

Donde:

q_e : capacidad de adsorción del material adsorbente (mg/g)

c_e : concentración del colorante en solución al equilibrio (mg/L)

ΔS : entropía de adsorción (J/mol*K)

ΔH : entalpía de adsorción (kJ/mol*K)

Para el cálculo de la energía libre de Gibbs se utiliza la Ecuación (14) (Chang, 2007):

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (14)$$

Donde:

ΔG : energía libre de Gibbs (kJ/mol*K)

ΔH : entalpía de adsorción (kJ/mol*K)

ΔS : entropía de adsorción (J/mol*K)

T : temperatura (K)

2. MÉTODO

La experimentación se llevó a cabo en cuatro etapas, mismas que pueden apreciarse en el diagrama de la Figura 2.1.

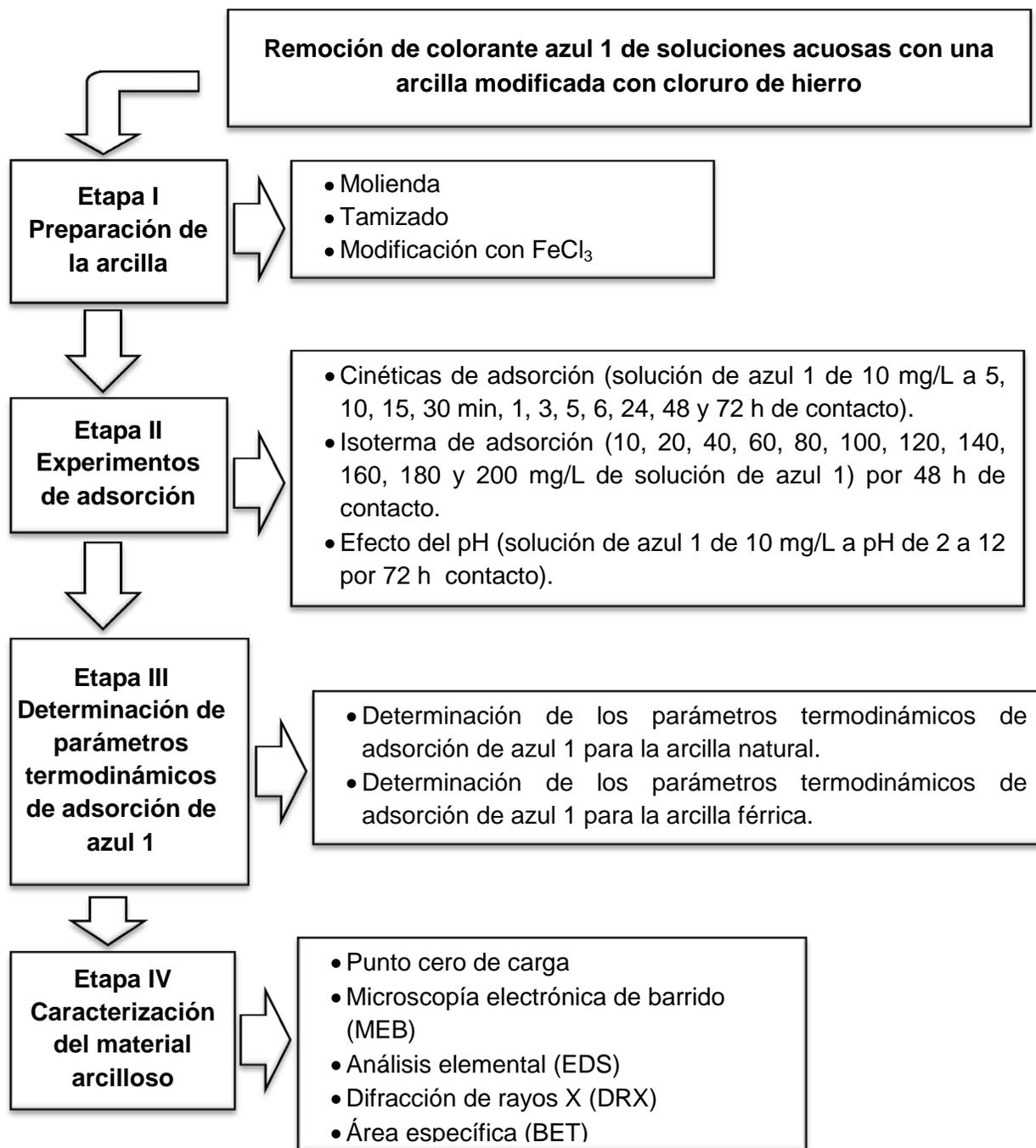


Figura 2.1 Diagrama general de la metodología de la adsorción de azul 1.

La primera etapa fue la preparación de la arcilla, en esta etapa se molió la arcilla en un mortero de ágata y se tamizó, por último se modificó con una solución de cloruro de hierro (FeCl_3).

La segunda etapa consistió en los experimentos de adsorción para determinar la cinética e isoterma de adsorción de colorante azul 1 por la arcilla, así mismo se determinó el efecto del pH en la adsorción del colorante. Cabe mencionar que todos los experimentos de adsorción se realizaron a la par tanto para la arcilla natural (AN) como para la arcilla modificada con FeCl_3 , que en adelante se denominará como arcilla férrica (AFé). Los experimentos se llevaron a cabo mediante agitación (120 rpm) y a 30 °C a diferentes tiempos de contacto.

La tercera etapa fue la determinación de los parámetros termodinámicos, llevando a cabo curvas de cinética de sorción mediante agitación (120 rpm) y a diferentes temperaturas (20, 30, 40 y 50 °C).

La cuarta etapa consistió en la caracterización del material arcilloso: arcilla natural (AN), arcilla férrica (AFé), así como de la arcilla natural después del contacto con soluciones del colorante azul 1 (AN-Col) y arcilla férrica después del contacto con soluciones del colorante azul 1 (AFé-Col), mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis elemental (EDS), difracción de rayos X (DRX) y determinación del área específica (BET). También se determinó el punto cero de carga tanto de la arcilla natural como de la arcilla férrica.

2.1 Materiales e instrumentos

En este apartado se describen los materiales e instrumentos utilizados para el desarrollo de cada una de las etapas antes mencionadas de la experimentación.

2.1.1 Arcilla

Se utilizó una arcilla donada por la empresa SUD CHEMIE DE MÉXICO, S.A. de C.V. De acuerdo al informe CB-006-2002 “Caracterización de material arcilloso”, se trata de una arcilla tipo bentonita sódica con 70 % en montmorillonita (Figura 2.2).



Figura 2.2 Material arcilloso empleado.

2.1.2 Instrumental y reactivos

El material utilizado para el desarrollo de la parte experimental consistió en: vasos de precipitado, pipetas y matraces volumétricos para preparación de soluciones requeridas; probetas, viales de vidrio, frascos de plástico, mortero de ágata, tamices y agua destilada.

Los reactivos necesarios fueron cloruro de hierro (FeCl_3), hidróxido de sodio (NaOH), ácido clorhídrico (HCl) y nitrato de sodio (NaNO_3) todos de grado analítico.

Los equipos utilizados fueron microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, espectrofotómetro UV/Vis e infrarrojo, difractómetro de rayos X, balanza analítica, baño de agitación y potenciómetro.

2.1.3 Colorante

El colorante que se empleó en este estudio fue el colorante sintético azul brillante FCF comercialmente conocido como azul 1, grado analítico marca Sigma Aldrich, la concentración de este colorante se cuantificó con el espectrofotómetro UV/Vis Perkin- Elmer Lambda 10. La longitud de onda a la cual se determinó la concentración del colorante fue de 629.5 nm, la cual se obtuvo al realizar el barrido entre longitudes de onda de 200 a 900 nm, como se muestra en el apartado 3.2 de los resultados.

2.2 Molienda y tamizado del material arcilloso

La molienda de la arcilla se realizó en un mortero de ágata, posteriormente se tamizó a diferentes tamaños de malla, seleccionando trabajar con la de diámetro de 0.100 mm (malla No. 100), para posteriormente llevar a cabo los experimentos de adsorción.

2.3 Modificación de la arcilla con cloruro de hierro

Una vez que se realizó el tamizado de la arcilla natural, se modificaron 2 lotes de arcilla de 50 g cada uno. El procedimiento fue el siguiente: se pusieron en contacto 50 g de arcilla natural con 500 mL de una solución de FeCl_3 0.1M, dicho proceso se efectuó en condiciones de reflujo durante 3 horas, al término de este periodo se separaron las fases y se agregaron otros 500 mL de FeCl_3 a la arcilla, repitiendo el procedimiento durante 3 horas más.

Al finalizar el tiempo total de reflujo, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se decantó y se almacenó la solución de reflujo. La arcilla obtenida se lavó con agua destilada para lograr la eliminación de cloruros, para lo cual se sometió a varios lavados; después de cada lavado se tomó una muestra del sobrenadante al que se adicionaron unas gotas de solución de nitrato de plata (AgNO_3 0.1M). Este

procedimiento se repitió hasta que no se presentó el precipitado blanco característico del AgCl; después de este proceso, se filtró a gravedad y se dejó secar a temperatura ambiente, una vez seca la arcilla, se molieron nuevamente en un mortero de ágata; finalmente se dejaron secando el lote de arcilla natural y el lote de arcilla férrica en una estufa a 60 °C por 4 horas. El material se identificó como arcilla natural (AN) y arcilla férrica (AFé), y se pesaron nuevamente.

2.4 Ensayos de adsorción

Esta parte del trabajo consta de tres actividades que se realizaron por separado, en la primera se evaluó la cinética de adsorción (que permite determinar la velocidad sorción), mientras que en la segunda se obtuvo la isoterma de adsorción (lo que permite determinar la capacidad de adsorción). La tercera etapa consistió en determinar el efecto del pH en la adsorción del azul 1.

Los experimentos mencionados previamente se realizaron por duplicado bajo agitación continua (120 rpm) a una temperatura de 30 °C.

2.4.1 Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de remoción de azul 1 por AN y AFé se realizaron de la siguiente forma:

Se pusieron en contacto muestras de 100 mg de AN y AFé en contacto con una alícuota de 10 mL de solución de colorante azul 1 con concentración de 10 mg/L (a la cual se le midió el pH inicial), se colocaron en viales de vidrio y se agitaron a diferentes tiempos de contacto (5, 15 y 30 minutos, 1, 3, 5, 6, 24, 48 y 72 horas), a 120 rpm en un baño de agitación a 30 °C, los experimentos se realizaron por duplicado. Una vez transcurrido el tiempo de contacto se separaron las fases, al sobrenadante se le midió el pH final y posteriormente se determinaron las concentraciones del colorante en solución (usando un espectrofotómetro UV/Vis

Perkin-Elmer Lambda 10 y $\lambda=629.5$ nm) por medio de espectrometría UV/Vis y la arcilla se secó a 60 °C por 2 h.

2.4.2. Isotermas de adsorción

Para obtener las isotermas de adsorción se prepararon soluciones de azul 1 cuyas concentraciones fueron de 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 y 200 mg/L, empleando alícuotas de 10 mL de solución, que se pusieron en contacto con 100 mg de arcilla (un lote para AN y otro para AFe), a 120 rpm y 30 °C. El tiempo de contacto fue de 48 horas, tiempo obtenido de los datos de la cinética de adsorción. Posteriormente se separaron las fases y en las fases líquidas se cuantificó la concentración del colorante de cada solución mediante espectrometría UV/Vis. Se midió el pH de cada una de las soluciones de colorante azul 1 antes y después del periodo de contacto con la arcilla natural y modificada con FeCl₃.

2.4.3 Efecto del pH

Con el fin de encontrar el valor de pH en el cual se tiene una mayor remoción del colorante, se realizó el experimento poniendo en contacto 100 mg de AN y en otros frascos AFe con una alícuota de 10mL de 10 mg/L de solución de azul 1. Los valores de pH inicial de las soluciones fueron de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10. Dichos valores se ajustaron añadiendo pequeñas cantidades de soluciones de hidróxido de sodio (NaOH 0.1M) o de ácido clorhídrico (HCl 1%), según el caso.

El pH de cada solución se ajustó diariamente, las condiciones experimentales fueron 30 °C, 120 rpm y tiempo total de contacto 72 h. El experimento se realizó por duplicado. Se separaron las fases y se determinó la concentración del colorante en solución, por medio de espectrofotometría UV/Vis.

2.4.4 Determinación de los parámetros termodinámicos de la adsorción del azul 1

Se realizaron 3 experimentos de cinética adicionales a la de 30 °C, bajo las mismas condiciones excepto la temperatura, que fueron de 20, 40 y 50 °C, éstos experimentos se realizaron para la determinación de los parámetros termodinámicos de adsorción del azul 1 por la arcilla natural y la modificada con hierro tales como la energía de activación (E_a), entalpía (ΔH), energía libre de Gibbs (ΔG) y entropía (ΔS).

2.5 Caracterización del material arcilloso

La caracterización se realizó al material arcilloso natural (AN), al material acondicionado con cloruro férrico (AFé) y al material arcilloso natural y férrico después del contacto con soluciones del colorante azul 1 (AN-Col y AFé-Col respectivamente). Para esto, se realizaron diferentes análisis que a continuación se describen.

2.5.1 Determinación del punto cero de carga

Se pusieron en contacto muestras de 100 mg de AN y AFé con una alícuota de 10 mL de solución de nitrato de sodio (NaNO_3) de concentración 0.1M, se ajustó el pH inicial de las soluciones de NaNO_3 desde 1 hasta 11 agregando pequeñas cantidades NaOH 0.1M y o HCl al 1%. Las condiciones experimentales fueron 30 °C, 120 rpm y el tiempo total de contacto fue de 72 h.

2.5.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS)

Para determinar la composición química, así como los cambios microestructurales del material arcilloso se analizaron muestras de la arcilla natural (AN), arcilla férrica (AFé) y la arcilla después de haber estado en contacto con las soluciones de

colorante azul 1 (AN-Col y AFe-Col). Las muestras se observaron en un microscopio electrónico Phillips XL 30. El análisis semicuantitativo fue hecho por la técnica EDS (Energy X ray Dispersive Spectroscopy).

2.5.3 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de las muestras AN, AFe, AN-Col y AFe-Col se obtuvieron y se compararon con el patrón de difracción de rayos X de la montmorillonita (tarjeta 00-003-0015 y 00-003-0010), para determinar la composición mineralógica, así como información sobre su estructura cristalina.

Los análisis se realizaron en un difractómetro de rayos X SIEMENS D5000, con un ángulo $2\theta_i=5$ y un ángulo $2\theta_f = 75$, con un tamaño de paso de 0.030 con un tiempo de paso de 1.25 segundos.

2.5.4 Área específica

El área específica de los materiales fue determinada por el método de BET. Se utilizó un equipo Micromeritics Gemini 2360; las muestras fueron calentadas a 200 °C durante 2 horas antes de las determinaciones.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización del material arcilloso

Se determinó el punto cero de carga de la arcilla natural (AN) y de la arcilla férrica (AFé). La arcilla se caracterizó antes y después de su modificación con FeCl_3 , así como después de haber estado en contacto con las soluciones de azul 1 a través de las siguientes técnicas; microscopía electrónica de barrido de bajo vacío (MEB), microanálisis elemental por espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDS) y difracción de rayos X (DRX).

3.1.1 Determinación del punto cero de carga

El punto cero de carga es el valor de pH en el que la carga total de las partículas de la superficie de un adsorbente es igual a cero, es importante determinarlo debido a que es un parámetro que indica la carga de los materiales a diferentes valores de pH, por ejemplo, los aluminosilicatos en medio acuoso tienen una carga superficial positiva cuando los valores de pH son menores al punto cero de carga y negativa cuando están por arriba de este punto (Legoux *et al.*, 1992, citado en García Sosa y Solache Ríos, 1996). Conocer la carga de un adsorbente es importante para determinar la interacción del adsorbente con el adsorbato y de esta manera entender mejor el proceso de adsorción que se lleva a cabo.

La Tabla 3.1 muestra los resultados experimentales con soluciones de nitrato de sodio (NaNO_3) 0.1 M ajustadas a diferentes valores de pH_0 (pH inicial); los valores del pH en el equilibrio corresponden a los medidos después de estar en contacto las soluciones de colorante con la arcilla AN ($\text{pH}_{e\text{AN}}$) y la arcilla AFé ($\text{pH}_{e\text{AFé}}$).

Tabla 3.1 Valores de pH inicial y en el equilibrio en la determinación del punto cero de carga para la arcilla natural y férrica.

pH_o	pH_{eAN}	pH_{eAFe}
1.01	2.19	1.93
2.07	2.27	2.04
3.03	7.18	2.66
4.07	8.09	2.73
4.99	8.18	2.82
5.96	8.17	2.74
7.02	8.02	2.81
8.02	8.01	2.73
9.06	8.12	2.82
9.93	8.27	3.10
11.02	8.70	4.29
12.08	9.56	8.42

El cálculo del punto de carga cero de la arcilla natural y de la férrica, se realizó graficando el ΔpH ($pH_e - pH_o$), contra pH_o . La intersección de las curvas con el eje de las abscisas igual a 0 (donde $pH_e = pH_o$) proporciona el valor de pH correspondiente al punto de carga cero, que para la arcilla natural fue de 8 (Figura 3.1) y de 2 para la arcilla férrica (Figura 3.2).

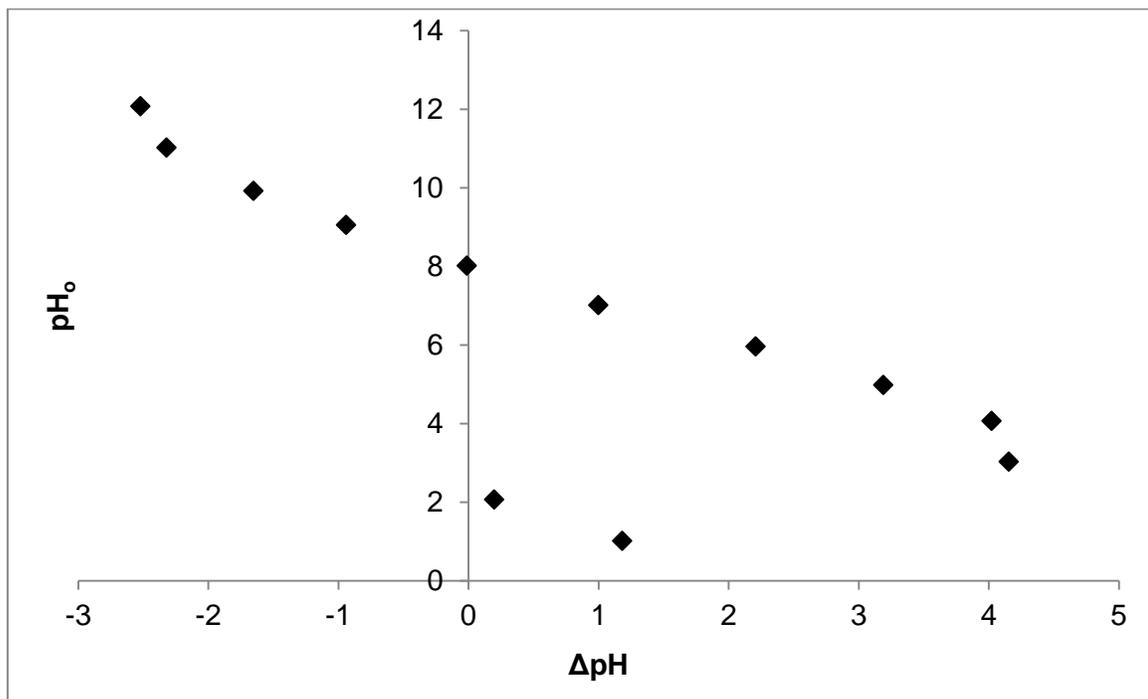


Figura 3.1 ΔpH contra pH_o para la arcilla natural.

De acuerdo con Legoux *et al.*, (1992) (citado en García Sosa y Solache Ríos, 1996), la carga superficial de la arcilla natural es positiva cuando está en contacto con soluciones acuosas de pH menores a 8 y es negativa cuando el pH es mayor a este valor (Figura 3.1). Para el caso de la arcilla férrica, la carga superficial es positiva a valores de pH menores a 2 y negativa cuando el pH es mayor (Figura 3.2).

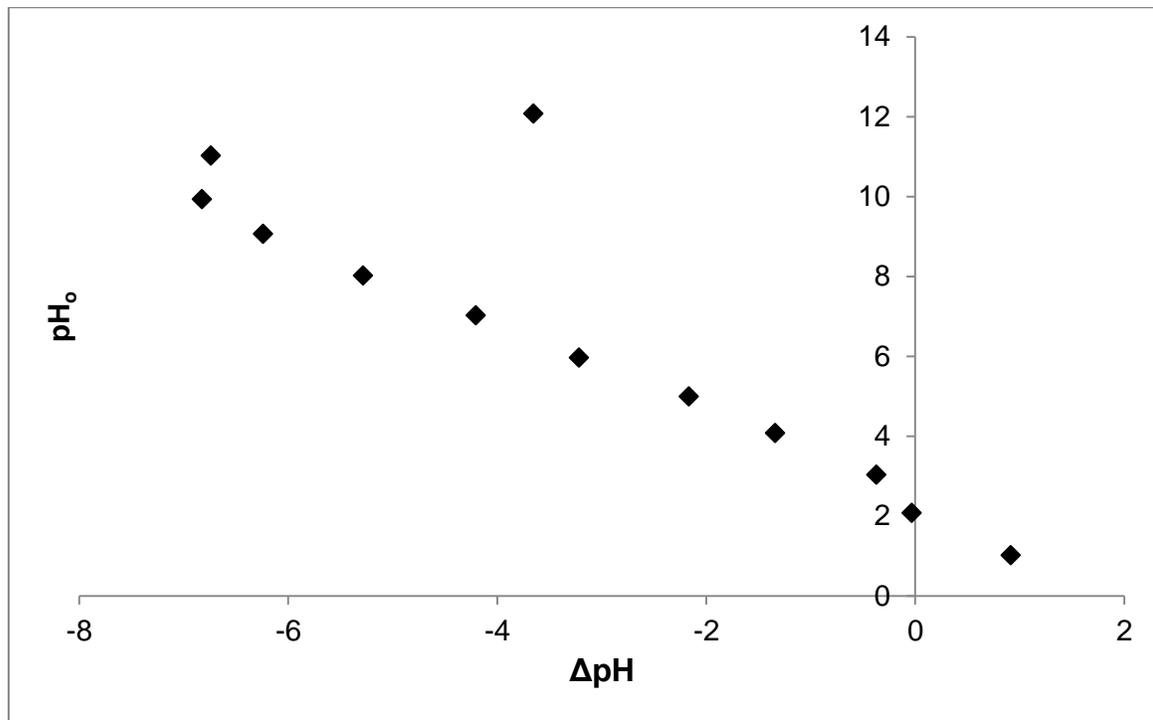


Figura 3.2 ΔpH contra pH_0 para la arcilla férrica.

Como puede observarse en la Figura 3.1, los puntos correspondientes al pH_0 1 y 2 no siguen la tendencia de los demás puntos experimentales, dicho efecto puede atribuirse a que en condiciones muy ácidas la estructura cristalina de la arcilla natural se altera o se colapsa dando como resultado un comportamiento diferente. De la misma manera se podría explicar el comportamiento de la arcilla férrica a $\text{pH}_0= 12$ (Figura 3.2).

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis elemental por espectrometría de rayos X de energía dispersa (EDS).

Las características morfológicas y de superficie de las muestras de arcilla se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), las muestras se observaron a 20 kV en un microscopio electrónico Phillips XL 30. Las Figuras 3.3 y 3.4 presentan imágenes de la arcilla natural (AN) y la arcilla férrica (AFé) respectivamente, a 100 y 1000 aumentos; en estas imágenes se puede observar la morfología heterogénea de gránulos de diferentes tamaños y formas.

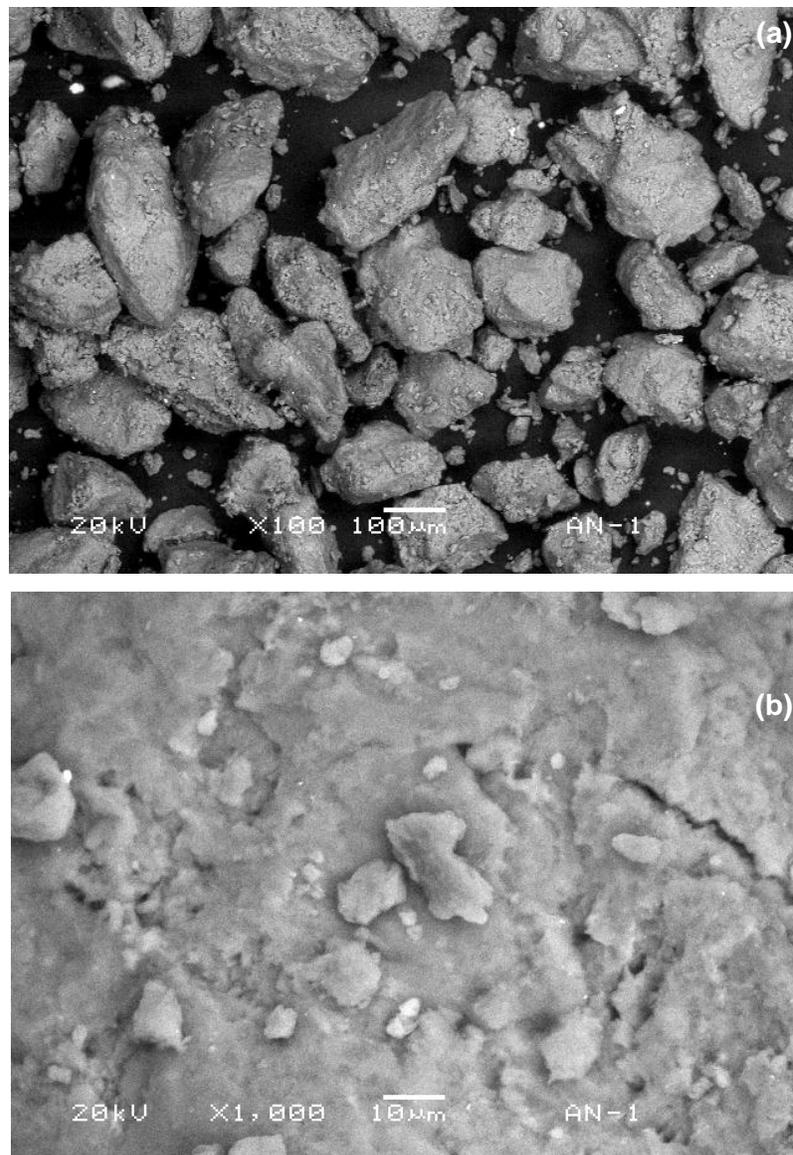


Figura 3.3 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la arcilla natural
(a) 100 aumentos y (b) 1000 aumentos.

En las imágenes a 1000 aumentos se observa que la arcilla férrica (Figura 3.4 b) presenta una superficie más irregular que la de la arcilla natural (Figura 3.3 b), lo cual indica una mayor porosidad en la superficie del material modificado con hierro.

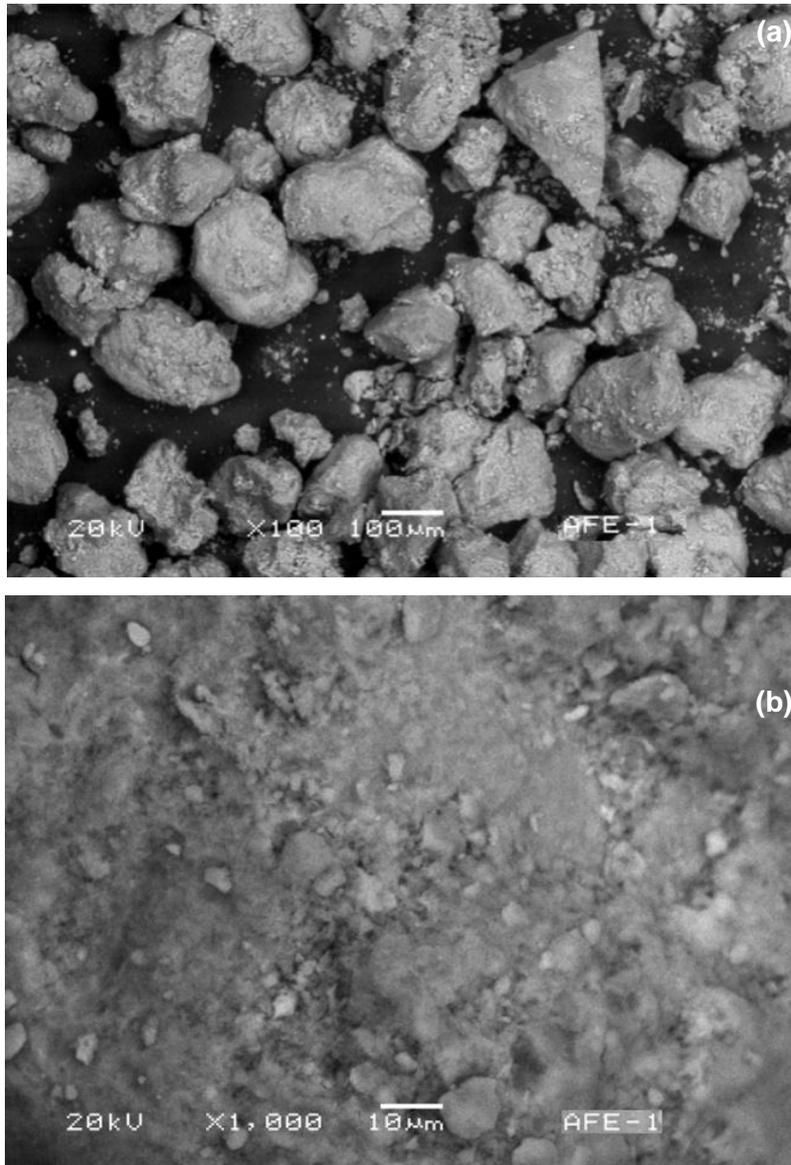


Figura 3.4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la arcilla férrica
(a) 100 aumentos y (b) 1000 aumentos.

Las figuras 3.5 y 3.6 muestran imágenes de la arcilla natural y la arcilla férrica después del contacto con soluciones del colorante azul 1 (AN-Col y AFe-Col), como puede apreciarse en figuras anteriores, las muestras sin contacto con azul 1 (Figura 3.4 y 3.5) presentan una superficie mas irregular que las muestras en contacto con el colorante (Figura 3.5 y 3.6) todas comparadas a 1000 aumentos.

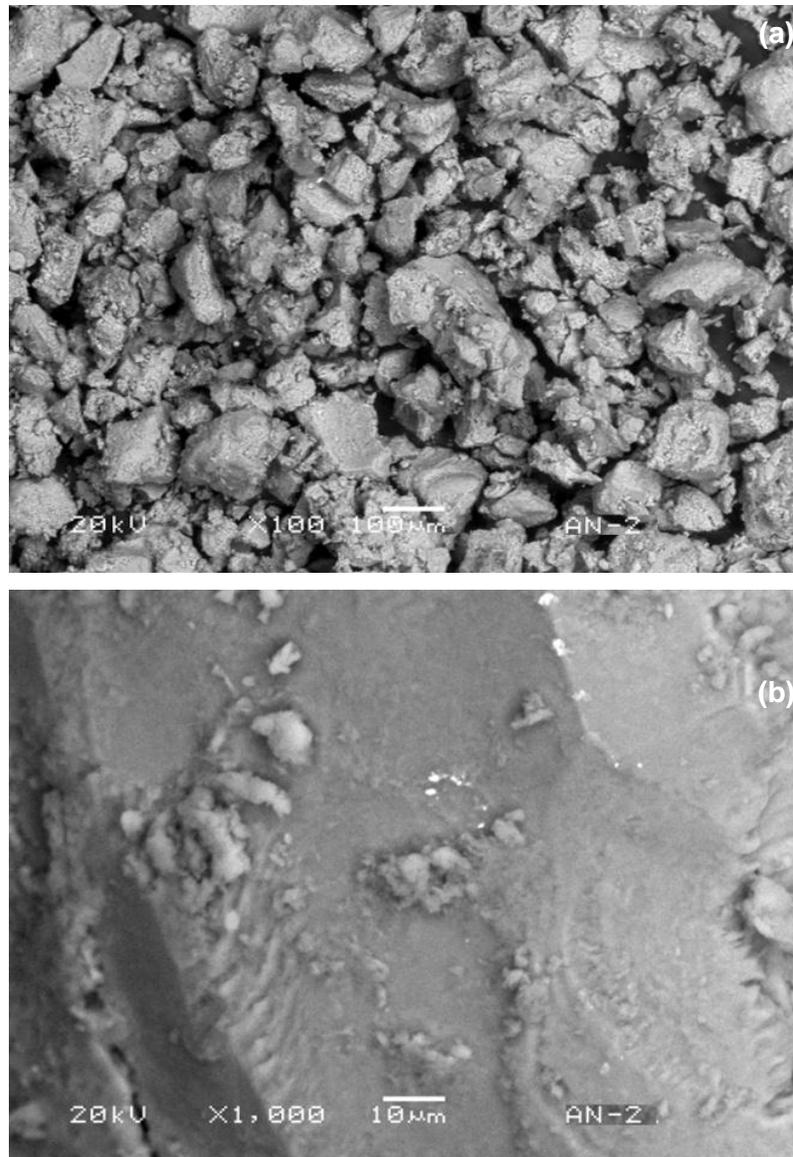


Figura 3.5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la arcilla natural después del contacto con soluciones de azul 1 (a) 100 aumentos y (b) 1000 aumentos.

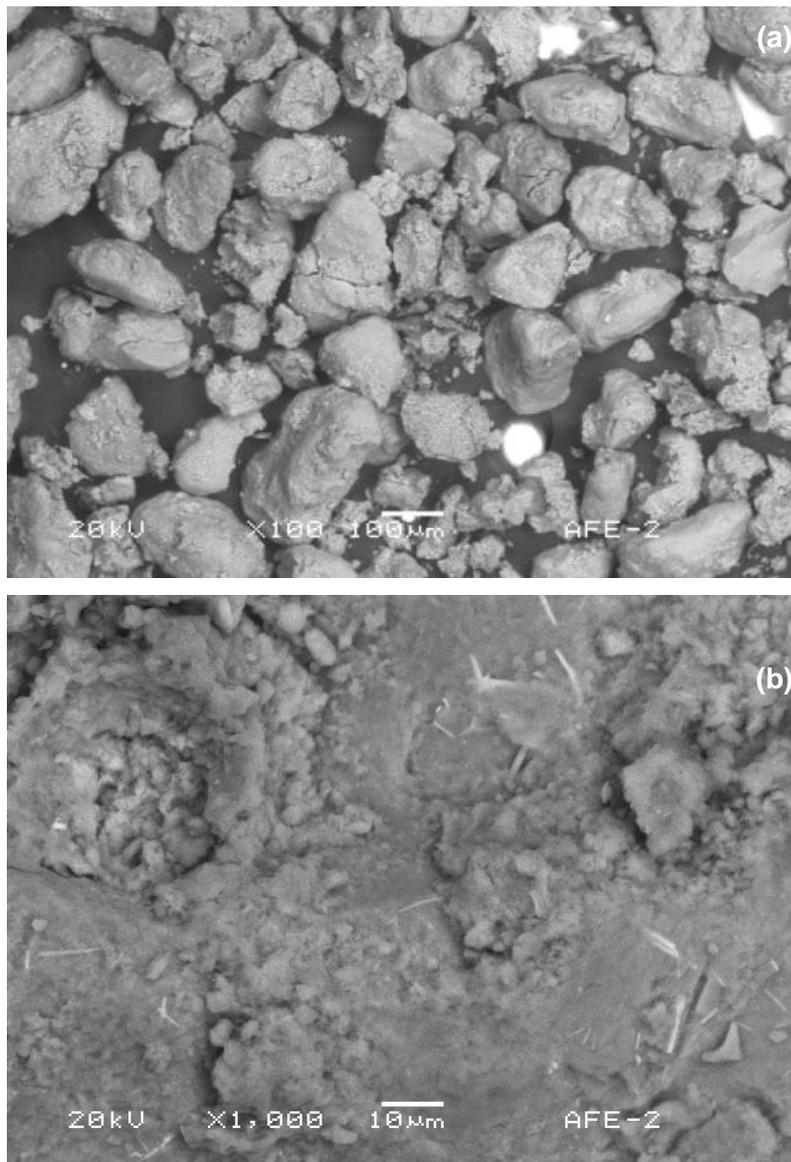


Figura 3.6 Imagen de microscopia electrónica de barrido de la arcilla férrica después del contacto con soluciones de azul 1 (a) 100 aumentos y (b) 1000 aumentos.

La Tabla 3.2 muestra el análisis elemental por EDS (Energy X-ray Dispersive Spectroscopy), en la cual se observa que los elementos mayoritarios que contienen en las muestras analizadas, son: el silicio, aluminio y oxígeno, principales elementos que integran la estructura de las arcillas (Sun *et al.*, 2004), también se encuentran presentes el carbono, magnesio, potasio, calcio, cloro y hierro. Las cantidades se presentan en porcentaje elemental contenido en dichas muestras.

Tabla 3.2 Composición en porcentaje elemental de los minerales arcillosos (EDS).

Elemento	Arcilla natural (AN)	Arcilla férrica (AFé)	Arcilla natural en contacto con azul 1 (AN-Col)	Arcilla férrica en contacto con azul 1 (AFé-Col)
	% elemental			
C	16.06 ± 2.33	16.31 ± 2.09	21.86 ± 11.99	16.86 ± 0.76
O	48.81 ± 1.63	45.16 ± 1.83	44.81 ± 3.34	44.65 ± 2.07
Mg	2.21 ± 0.80	1.12 ± 0.06	1.64 ± 0.8229	1.06 ± 0.10
Al	4.74 ± 0.54	4.47 ± 0.26	5.37 ± 1.45	4.53 ± 0.37
Si	27.10 ± 1.17	23.01 ± 1.29	22.94 ± 7.79	23.70 ± 0.73
K	ND	ND	0.74 ± 0.66	ND
Cl	ND	0.6160 ± 0.10	ND	0.51 ± 0.06
Ca	0.28 ± 0.05	0.06 ± 0.06	1.18 ± 0.91	ND
Fe	0.75 ± 0.13	9.30 ± 1.64	1.08 ± 0.74	8.6854 ± 1.28

ND: no detectado

De acuerdo a Díaz *et al.* (2002), la arcilla con la que se trabajó en esta tesis es una arcilla sódica y se reportó por el análisis de espectrometría de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP) que contiene 1.6 ± 0.05 en porcentaje en peso de sodio, mientras que por EDS no se detectó dicho elemento. En la Tabla 3.2 no se reporta la presencia del sodio; éstos resultados pueden deberse a que la técnica de análisis utilizada es semicuantitativa ya que se trata de una técnica puntual.

De acuerdo a la Tabla 3.2, se nota un aumento de hierro al 92 % después del acondicionamiento de la arcilla natural con FeCl_3 ; asociado a éste aumento se encuentra la disminución de elementos como el magnesio, aluminio y silicio (42.9, 5.7 y 15.1 % respectivamente), lo cual indica que los iones mencionados fueron

intercambiados por el hierro en el acondicionamiento. La presencia de cloro en la arcilla férrica es mínima y se puede atribuir al acondicionamiento con FeCl_3 .

Respecto a la comparación entre la arcilla natural y la arcilla natural después del contacto con el azul 1, podemos notar un aumento del 26.5 % de carbono y del 8.2 % de oxígeno, esto puede deberse a la presencia del colorante azul 1 adsorbido en la arcilla.

La presencia de carbono y de oxígeno en la AFe y AFe-Col no difiere en cantidades significativas como sucedió con la arcilla natural antes y después del contacto con el azul 1, la disminución de magnesio, cloro y hierro fue de 5.5 %, 16.6 % y 6.6 % respectivamente.

3.1.3 Difracción de rayos X (DRX)

La arcilla utilizada en este trabajo no es una sustancia pura; está constituida por aluminosilicatos cristalinos o amorfos, definidos como minerales propios de las arcillas, así como minerales no arcillosos (cuarzo, cristobalita, algunos feldespatos, mica y ocasionalmente minerales ferromagnesianos) u otros (incluyendo silicatos, óxidos de hierro, de aluminio y de titanio) (Besoain, 1985).

En el análisis de difracción de rayos X, se encontró que el componente principal del material arcilloso es la montmorillonita como se muestran en la Figura 3.7. Para fines de comparación se utilizaron las tarjetas (JCPDS) 00-003-0015 y 00-003-0010, ambas correspondientes a la montmorillonita. En éste material se encontraron también cuarzo, cristobalita, calcita, dióxido de silicio, magnetita, albita y algunos silicatos de aluminio, sodio y potasio en algunos casos (Figuras 3.7 a la 3.10).

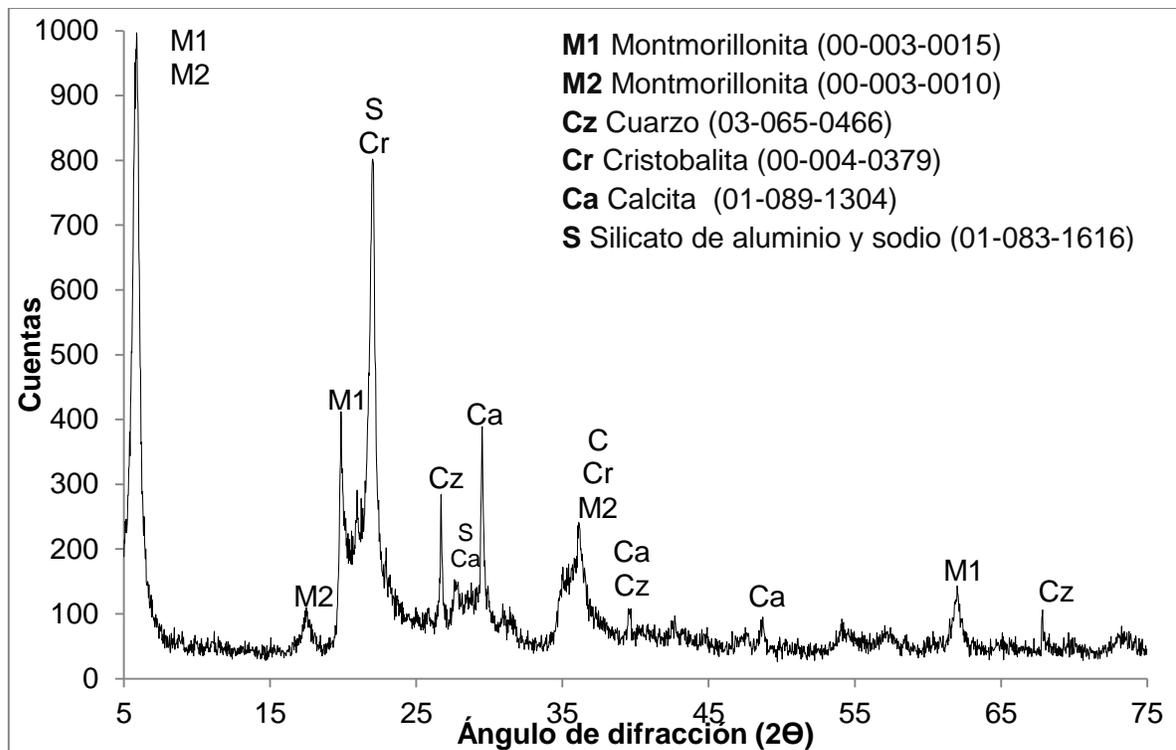


Figura 3.7 Difractograma de la arcilla natural (AN).

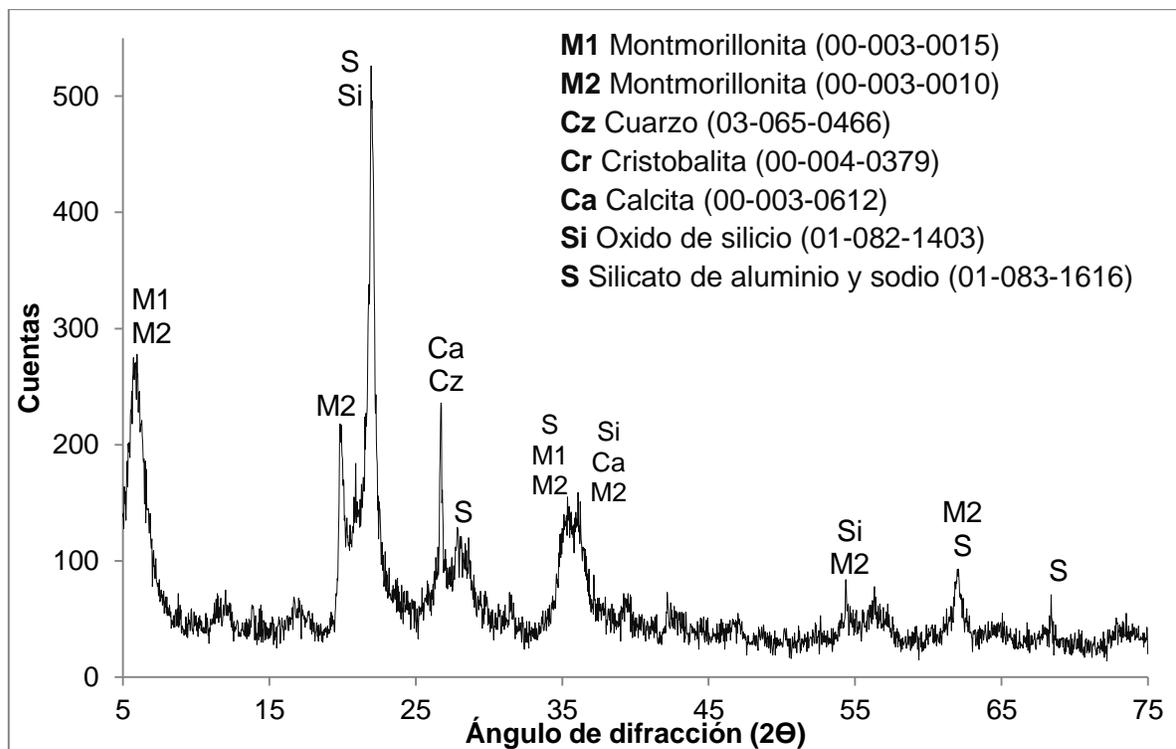


Figura 3.8 Difractograma de la arcilla férrica (AFé).

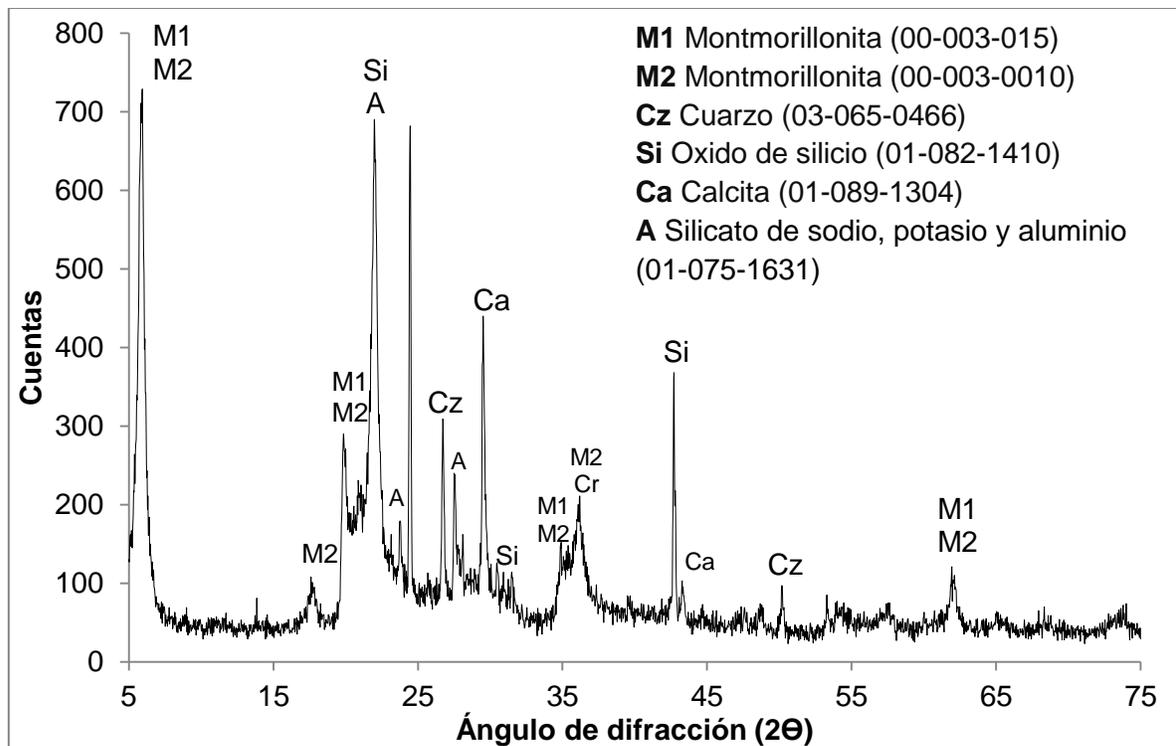


Figura 3.9 Difractograma de la arcilla natural después del contacto con azul 1 (AN-Col).

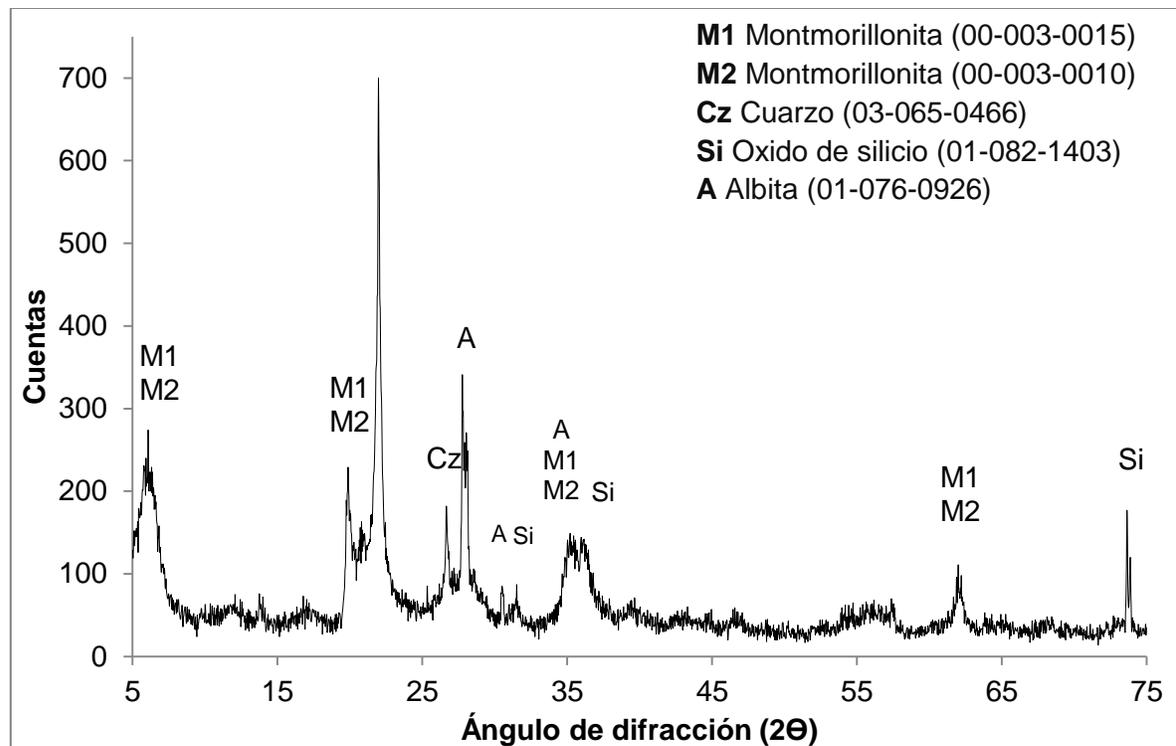


Figura 3.10 Difractograma de la arcilla férrica después del contacto con azul 1 (AFé-Col).

El material arcilloso analizado por DRX no mostró diferencias importantes ante su modificación con FeCl_3 y después del contacto con azul 1, sólo presentó ligeros cambios en las intensidades de los picos, sin que éstos se desplacen, atribuidos a los diferentes procesos a los que fue sometida la arcilla (Figuras 3.9 y 3.10); de lo anterior se concluye que la arcilla mantuvo su estructura cristalina.

3.1.4 Área específica.

Los valores de las áreas específicas determinados para las arcillas AN, AFe, AN-Col y AFe-Col fueron 75.5, 99.6, 69.6 y 88.7 m^2/g respectivamente y los valores del volumen total de poro fueron 0.23, 0.27, 0.23 y 0.25 cm^3/g respectivamente. Como puede observarse el área específica de la arcilla aumentó durante la modificación del material con hierro, esto puede atribuirse al intercambio iónico del calcio por el hierro, ya que el Ca^{2+} tiene un radio iónico mayor que el Fe^{3+} . El área específica disminuyó en los materiales puestos en contacto con azul 1, lo cual era de esperarse debido a que las moléculas del colorante ocupan los poros de la arcilla.

3.2 Cuantificación de la concentración de azul 1 en solución

Para la cuantificación del colorante azul 1 en solución acuosa, se determinó el espectro de absorción de una solución de 10 mg/L del colorante en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10 con celdas de cuarzo a longitudes de onda (λ) comprendidas entre 200 y 900 nm, y así se estableció la longitud de onda adecuada para analizar las muestras de colorante.

Se observó que la longitud de onda máxima experimental de absorción para el azul 1 fue 629.5 nm (absorción máxima a 630 nm, Flury y Flühler, 1994) tal como se muestra en la Figura 3.11, este valor fue seleccionado para realizar las mediciones de concentración del colorante.

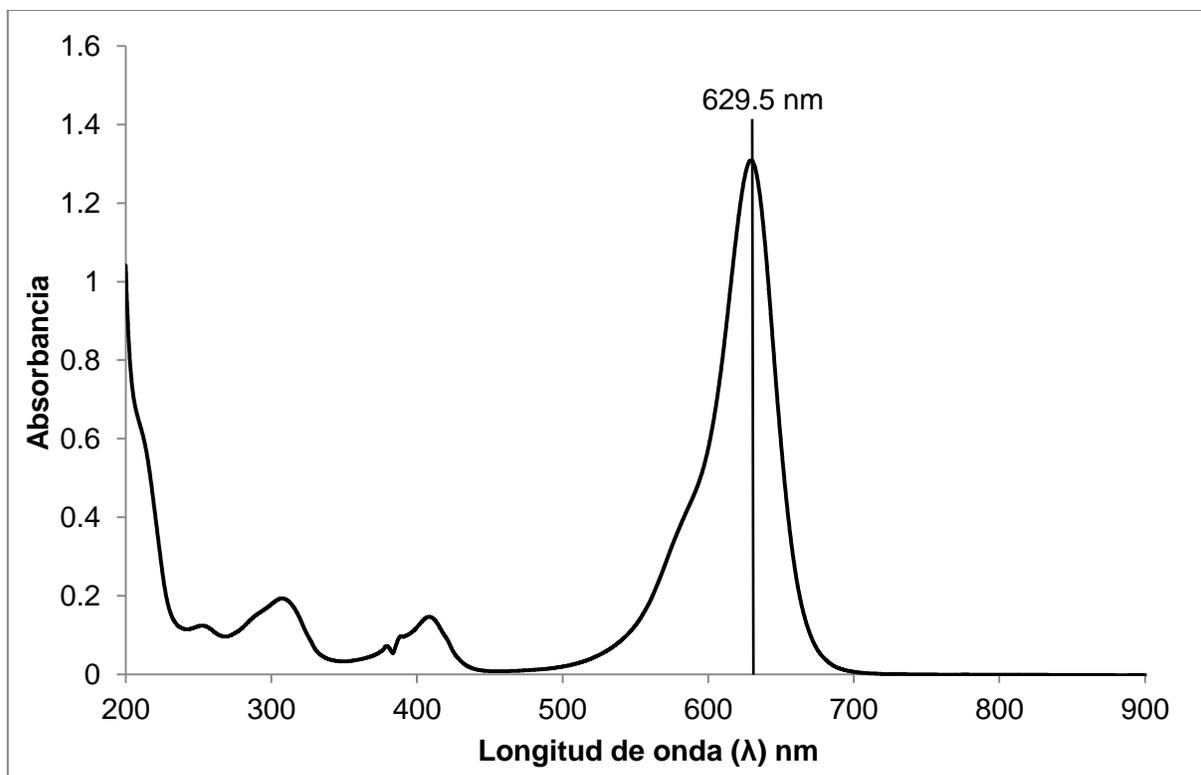


Figura 3.11 Espectro de absorción UV/Vis del colorante azul 1.

Después de haber establecido la longitud de onda, se realizó una curva de calibración a partir de los puntos señalados en la Tabla 3.3, en la cual se muestran los valores de absorbancia y concentración de las soluciones de colorante azul 1 empleadas para elaborar la curva de calibración, así como la gráfica generada por éstos datos (Figura 3.12).

Tabla 3.3 Datos para construir la curva de calibración de azul 1.

Concentración (mg _{azul 1} /L)	Absorbancia
1	0.13
2	0.27
5	0.66
7	0.92
10	1.32
15	1.94

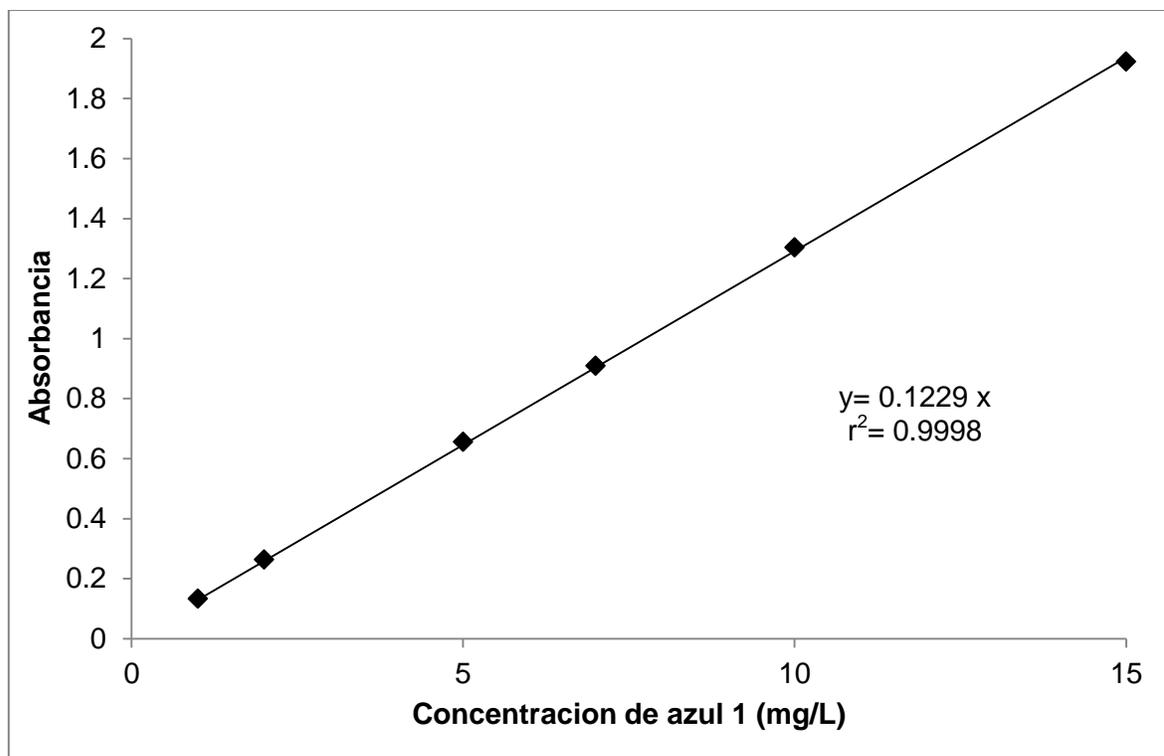


Figura 3.12 Curva de calibración para el azul 1 en solución acuosa.

Se realizó un análisis estadístico de mínimos cuadrados para los datos de la curva de calibración, donde se obtuvo la ecuación de la recta $y = 0.1229 x$, con un coeficiente de determinación (r^2) de 0.9998.

3.3 Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción consistió en determinar la cantidad de sorbato adsorbido en el material arcilloso en función del tiempo. La velocidad a la cual alcanza el equilibrio el proceso de adsorción adsorbato/adsorbente, es un parámetro importante cuando se parte de un sistema en lote, por lo que es necesario establecer los parámetros cinéticos que describen estos sistemas (Ho, 2006, citado en Pinedo, 2010). Los resultados obtenidos fueron ajustados a diferentes modelos en su forma lineal utilizando el programa Excel®.

3.3.1 Cinética de adsorción de azul 1 por la arcilla natural a 30 °C

La Tabla 3.4 se presentan las cantidades de colorante azul 1 removidas durante el experimento de la cinética con el material arcilloso natural (AN) a 30 °C de 0.083 hasta 72 h, a partir de una solución de concentración inicial de 10 mg/L, también se presentan los valores de pH obtenidos en los sobrenadantes después del contacto de las soluciones de colorante con la AN.

Tabla 3.4 Miligramos de azul 1 removidos por gramo de arcilla natural y pH final en los sobrenadantes.

t (h)	q_t (mg_{azul 1}/g_{AN})	pH final
0.083	0.09 ± 0.01	10.68
0.25	0.11 ± 0.01	10.72
0.5	0.12 ± 0.01	10.68
1	0.14 ± 0.01	11.07
3	0.19 ± 0.05	8.07
5	0.23 ± 0.01	8.22
6	0.32 ± 0.03	8.66
24	0.57 ± 0.04	8.64
48	0.68 ± 0.02	8.21
72	0.72 ± 0.02	8.38

La Figura 3.13 presenta la curva de remoción del colorante de soluciones acuosas por AN; se observa que a las 6 h se alcanza una $q_t = 0.32$ mg/g y en el siguiente punto, hasta las 24 h se observa una $q_t = 0.57$ mg/g, a pesar del intervalo tan amplio de tiempo entre las 6 y 24 h se pudo observar una tendencia de incremento en los valores de q_t ya que a las 48 h se alcanzó una $q_t = 0.68$ mg/g, tiempo en el que se considera que el sistema alcanza el equilibrio, después no hay cambios significativos en la concentración del colorante.

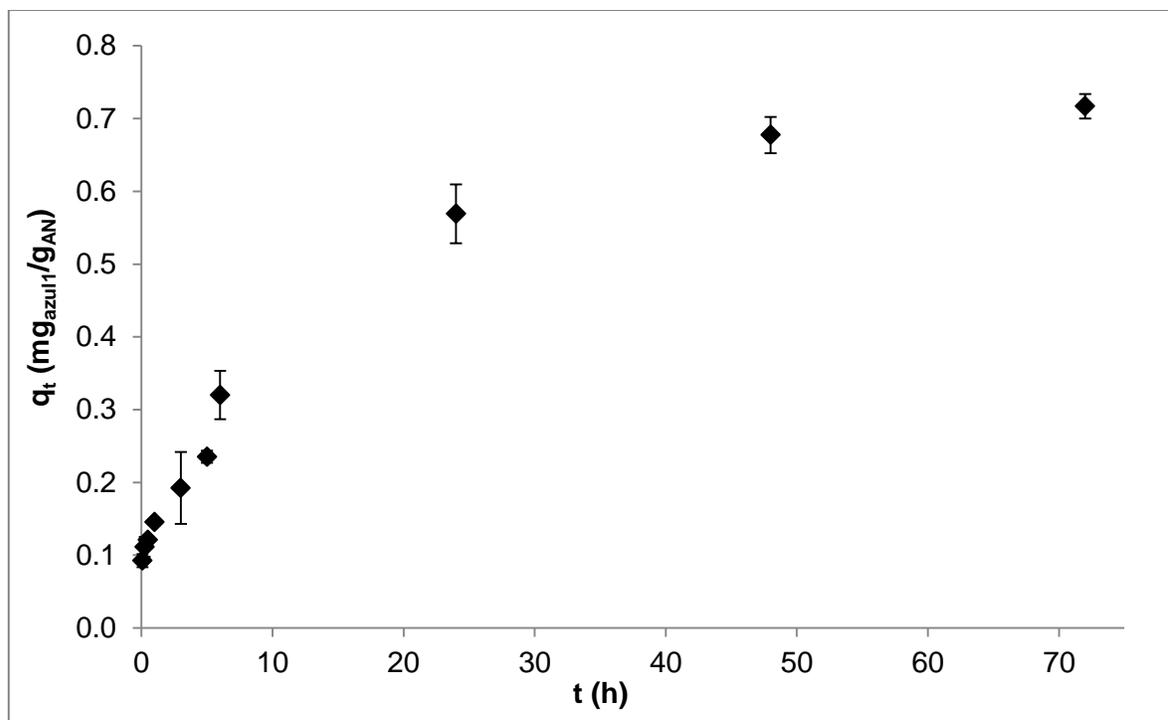


Figura 3.13 Cinética de adsorción del azul 1 por la arcilla natural.

En la Tabla 3.5 se observa que desde el tiempo inicial hasta la primera hora de contacto, se alcanza un porcentaje de remoción aproximado entre 10 y 15%, mientras que la remoción máxima fue de aproximadamente el 70 % de la concentración inicial (10 mg/L) de colorante a las 72 h.

Tabla 3.5 Porcentajes de remoción de azul 1 por la arcilla natural a 30 °C a una concentración inicial de 10 mg/L.

t (h)	Concentración de colorante en los sobrenadantes (mg _{Azul 1} /L)	(%) de remoción del colorante
0.083	9.24 ± 0.09	9.11
0.25	9.05 ± 0.13	10.97
0.5	8.95 ± 0.01	11.91
1	8.71 ± 0.04	14.32
3	8.24 ± 0.49	18.93
5	7.81 ± 0.08	23.15
6	6.96 ± 0.33	31.49
24	4.47 ± 0.40	55.98
48	3.39 ± 0.25	66.65
72	2.99 ± 0.17	70.54

En la Tabla 3.6 se muestran las ecuaciones y los parámetros determinados con los modelos cinéticos utilizados, mientras que las Figuras 3.14, 3.15 y 3.16 muestran las gráficas correspondientes a los ajustes realizados, donde los puntos representan los datos experimentales, y la línea corresponde a la ecuación lineal del modelo utilizado.

Tabla 3.6 Parámetros cinéticos de adsorción de la arcilla natural.

Modelo cinético	Ecuación	Parámetros	r ²
Pseudo primer orden (Lagergren)	$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = K_L t$	$K_L = 0.08h^{-1}$	0.9374
Segundo orden (Elovich)	$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t)$	$a = 0.79$ $b = 10.04$	0.8863
Pseudo segundo orden (Ho)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$q_e = 0.75 \text{ mg/g}$ $k_2 = 0.24 \text{ g/mg}^2 \cdot \text{h}$	0.9812

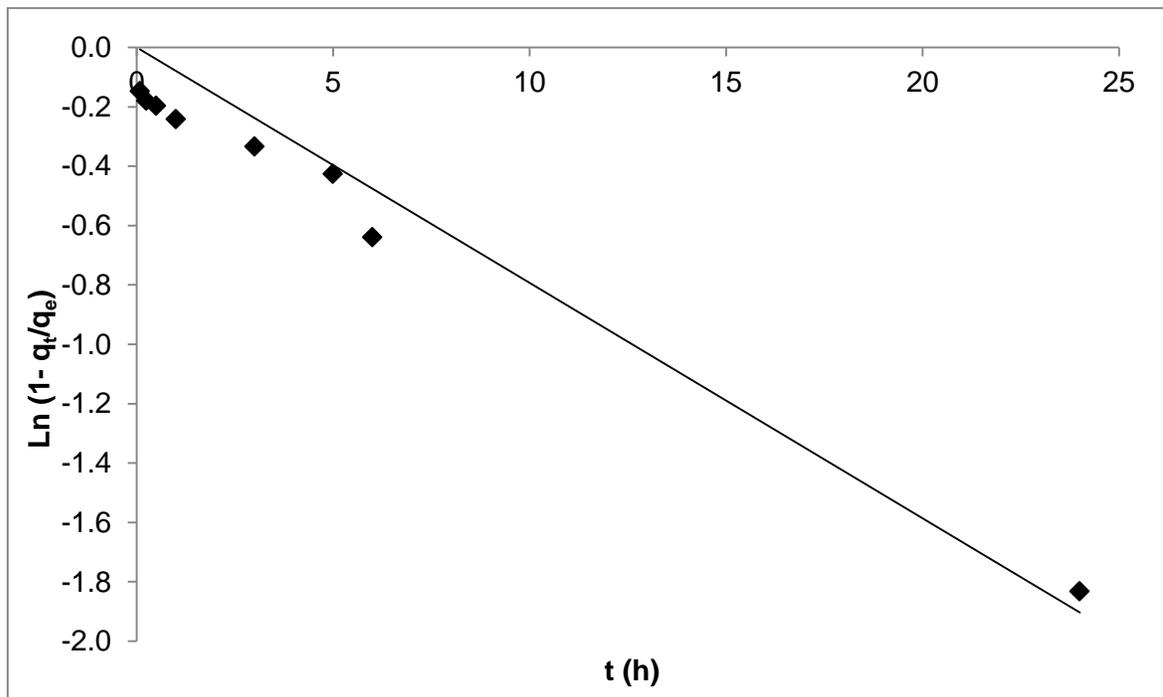


Figura 3.14 Modelo de primer orden (Lagergren) aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla natural.

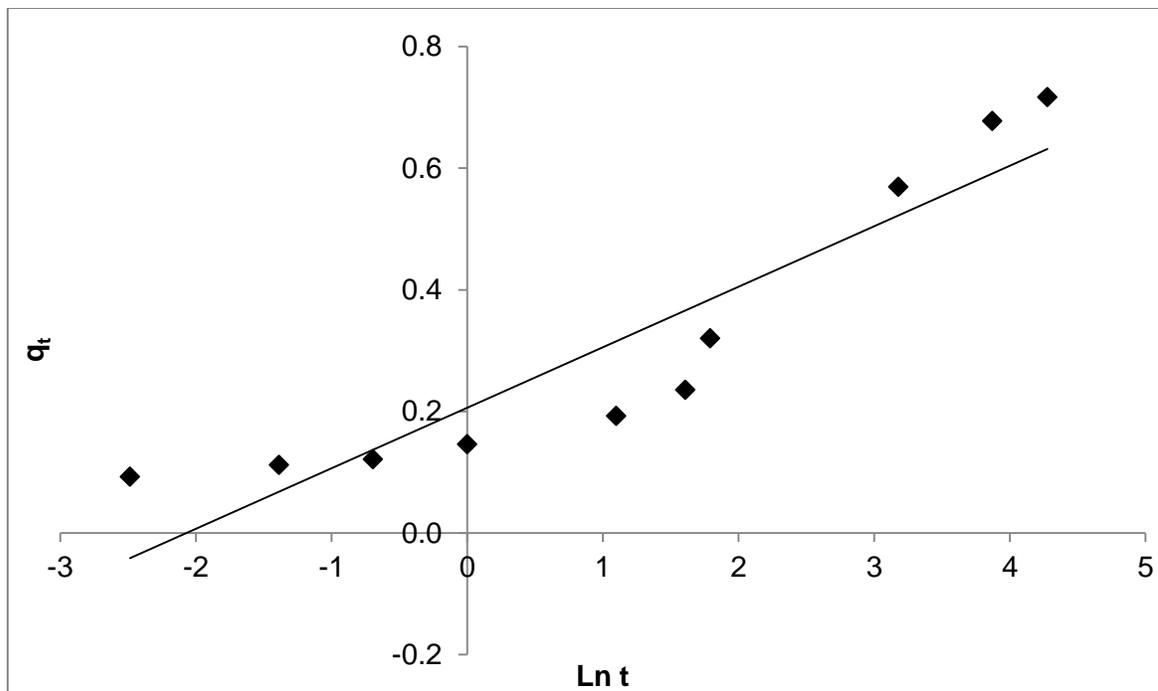


Figura 3.15 Modelo de Elovich aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla natural.

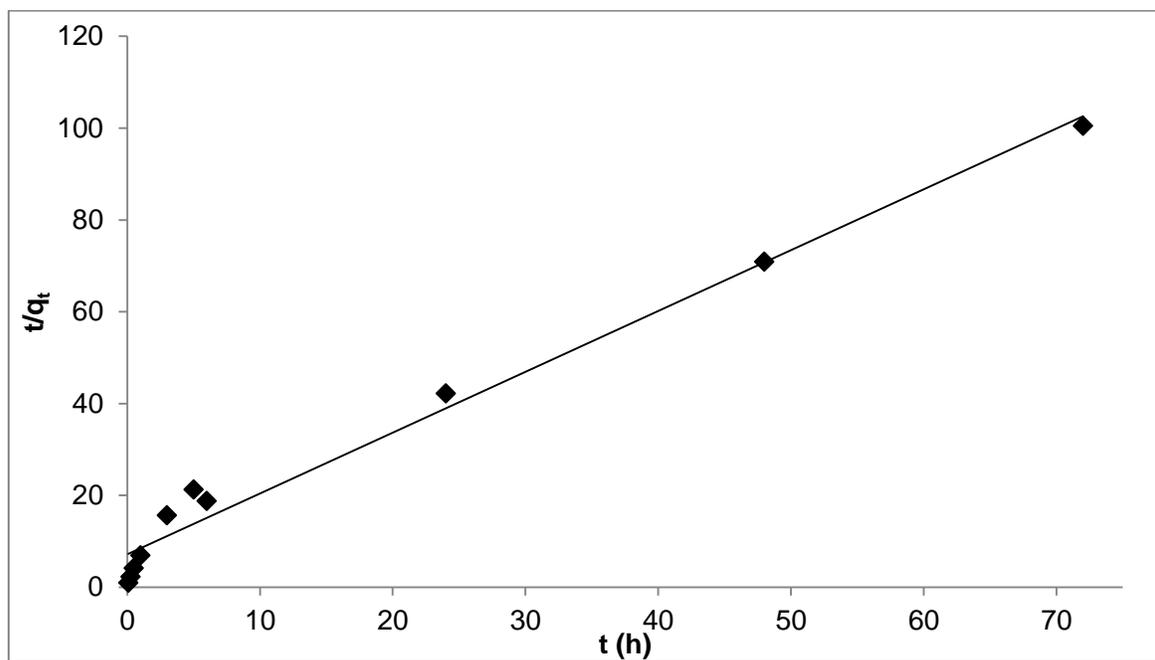


Figura 3.16 Modelo de pseudo segundo orden (H_0) aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla natural.

De acuerdo a los datos de la Tabla 3.6 y las gráficas 3.14 a 3.16, el mejor ajuste fue con el modelo de pseudo segundo orden (Ec. 6) con un coeficiente de determinación $r^2= 0.9812$, obteniendo una constante de velocidad de adsorción en el equilibrio de $0.24 \text{ g/mg}\cdot\text{h}$ y una capacidad de adsorción de azul 1 al equilibrio de 0.75 mg/g de arcilla natural.

3.3.2 Cinética de adsorción de azul 1 por la arcilla férrica a $30 \text{ }^\circ\text{C}$

En la Tabla 3.7 se muestran los resultados experimentales de la cinética de adsorción con la arcilla férrica (AFe) a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ de 0.083 hasta 72 h, a partir de una solución de concentración inicial de 10 mg/L .

Tabla 3.7 Miligramos de azul 1 removidos por gramo de arcilla férrica y pH final en los sobrenadantes.

t (h)	q_t ($\text{mg}_{\text{azul 1}}/\text{g}_{\text{AFe}}$)	pH_{final AFe}
0.083	0.45 ± 0.01	6.52
0.25	0.45 ± 0.04	6.58
0.5	0.50 ± 0.02	6.49
1	0.46 ± 0.03	6.51
3	0.59 ± 0.01	3.80
5	0.79 ± 0.04	3.30
6	0.85 ± 0.06	3.80
24	1.00 ± 0.01	3.60
48	1.00 ± 0.01	3.68
72	1.00 ± 0.01	3.55

De acuerdo las Tablas 3.4 y 3.7, la arcilla férrica tiene una mayor velocidad de adsorción de azul 1 que la arcilla natural al alcanzar un valor de $q_t= 0.79 \text{ mg/g}$ a las primeras 5 h mientras que la natural alcanza un valor similar (0.72 mg/g) hasta las 72 h.

La Figura 3.17 presenta la curva de remoción del colorante de soluciones acuosas por AFe, en la cual se observa que el equilibrio se alcanza alrededor de las 24 h, después de éste tiempo no se observaron cambios significativos en la concentración del colorante.

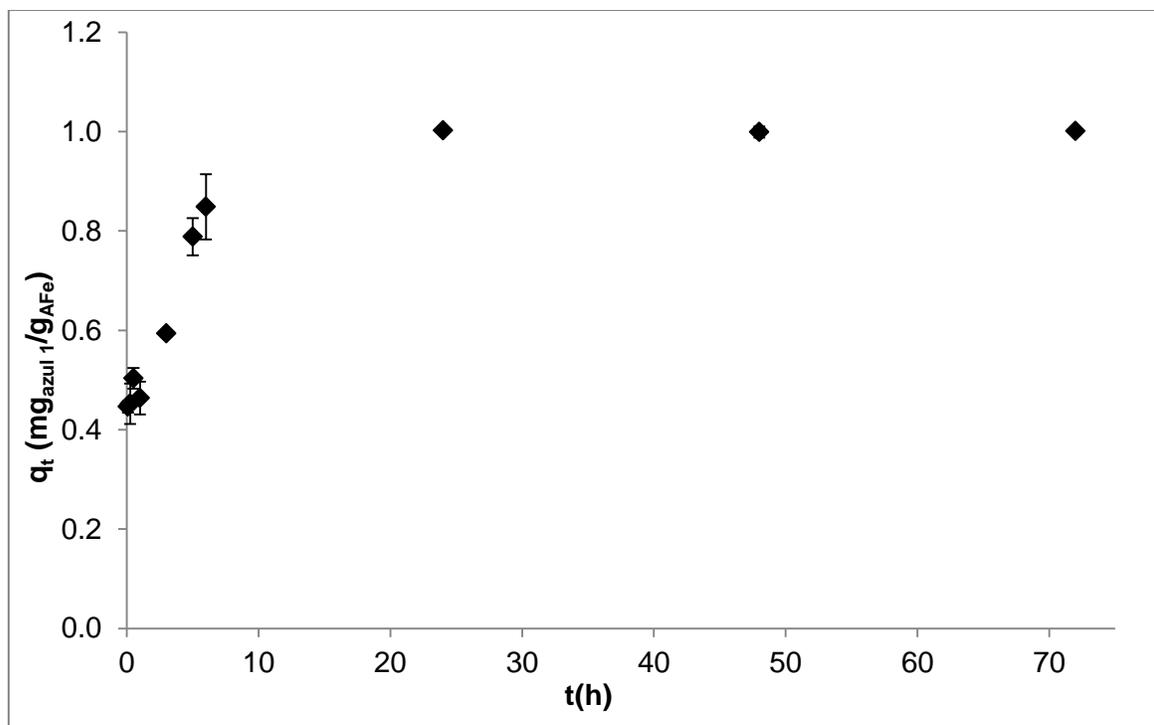


Figura 3.17 Cinética de adsorción del azul 1 por la arcilla férrica.

En la Tabla 3.8 se observa que desde el tiempo inicial hasta las tres horas de contacto, se alcanza un porcentaje de remoción aproximado entre 40 y 60 %, mientras que la remoción máxima fue del 99 % aproximadamente a las 72 h.

Tabla 3.8 Porcentajes de remoción de azul 1 por arcilla férrica a 30 °C a una concentración inicial de 10 mg/L.

t (h)	Concentración de colorante en los sobrenadantes (mg _{Azul 1} /L)	(%) de remoción del colorante
0.083	5.70 ± 0.12	42.99
0.25	5.64 ± 0.41	43.59
0.5	5.13 ± 0.21	48.72
1	5.52 ± 0.33	44.74
3	4.22 ± 0.06	57.75
5	2.28 ± 0.37	77.22
6	1.67 ± 0.65	83.25
24	0.14 ± 0.02	98.60
48	0.12 ± 0.03	98.78
72	0.12 ± 0.03	98.75

La Tabla 3.9 muestra las ecuaciones y parámetros determinados con los modelos cinéticos para la arcilla férrica. Las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20 muestran las gráficas correspondientes a los ajustes realizados, donde los puntos representan los datos experimentales, y la línea corresponde a la ecuación lineal del modelo utilizado.

Tabla 3.9 Parámetros cinéticos de adsorción de la arcilla férrica.

Modelo cinético	Ecuación	Parámetros	r^2
Pseudo primer orden (Lagergren)	$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = K_L t$	$K_L = 0.27 \text{ h}^{-1}$	0.9561
Segundo orden (Elovich)	$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t)$	$a = 35.11$ $b = 9.80$	0.8970
Pseudo segundo orden (Ho)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$q_e = 1.01 \text{ mg/g}$ $k = 1.09 \text{ g/mg}^2\text{h}$	0.9994

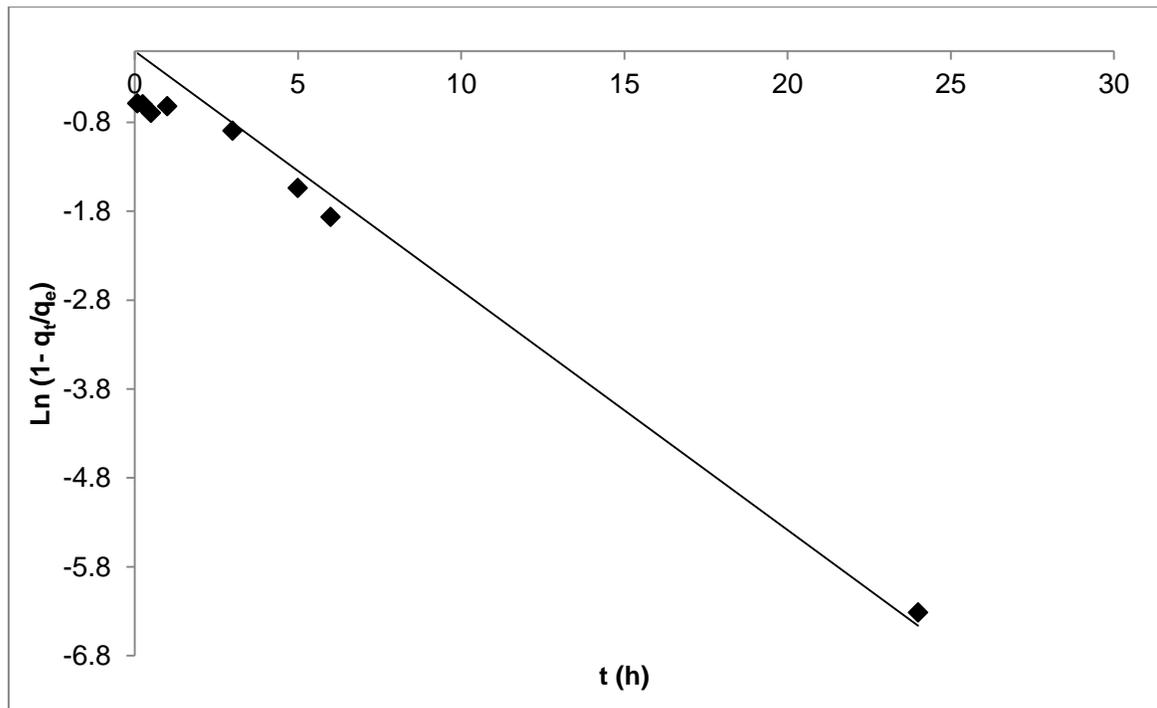


Figura 3.18 Modelo de primer orden (Lagergren) aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla férrica.

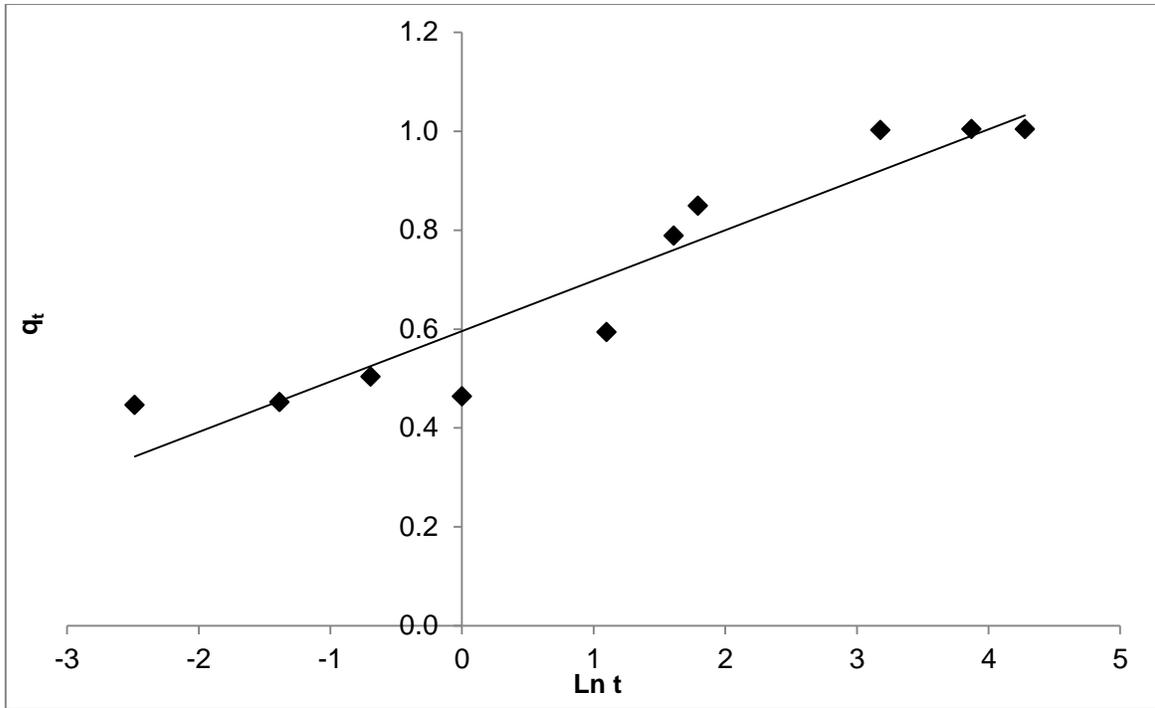


Figura 3.19 Modelo de Elovich aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla férrica.

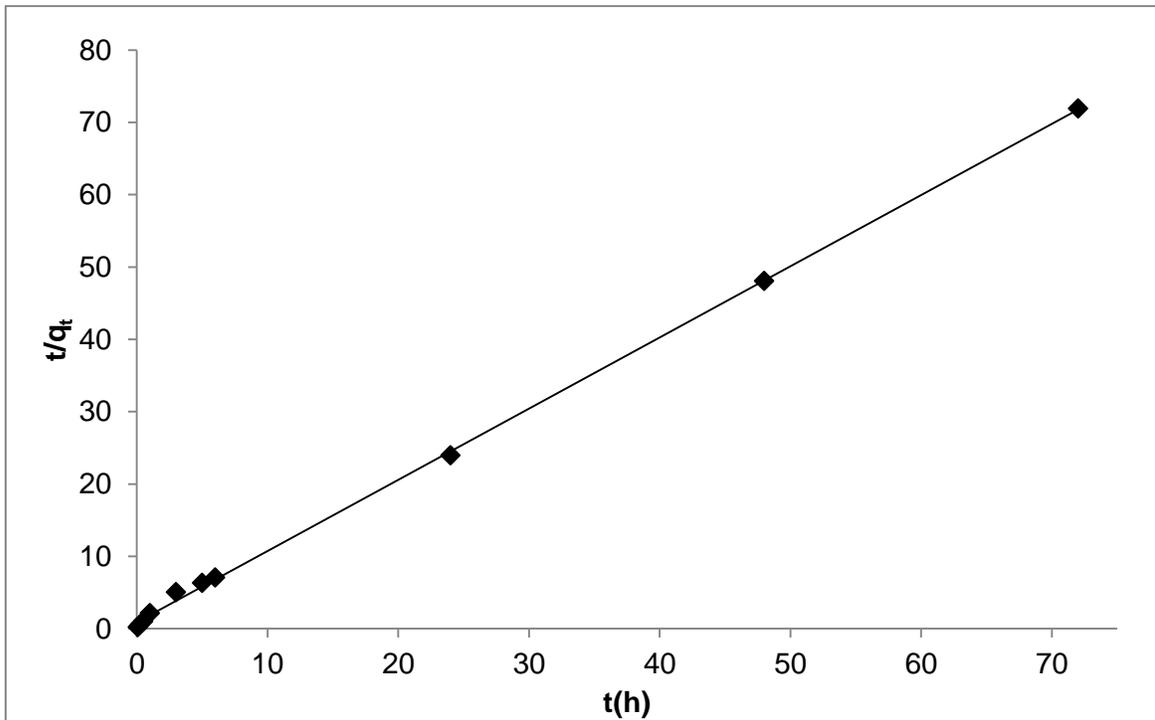


Figura 3.20 Modelo de pseudo segundo orden (Ho) aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla férrica.

De acuerdo a los datos de la Tabla 3.9 y las graficas mostradas (Figuras 3.18 a 3.20), el mejor ajuste fue con el modelo de pseudo segundo orden con un coeficiente de determinación $r^2= 0.9994$, obteniendo una constante de velocidad de adsorción en el equilibrio de 1.09 g/mg*h (4.5 veces mayor que para la AN) y una capacidad de adsorción de azul 1 en el equilibrio de 1.01 mg/g para la arcilla férrica (1.3 veces mayor que para la AN).

3.3.3 Determinación de los parámetros termodinámicos de adsorción de azul 1 para la arcilla natural

En este apartado se presentan de manera general los resultados obtenidos sobre los comportamientos de cinética de adsorción del colorante azul 1 a diferentes temperaturas. La Tabla 3.10 muestra los resultados de las curvas de cinética de adsorción a 20, 30, 40 y 50 °C con la arcilla natural de 0.083 hasta 72 h, a partir de una solución de concentración inicial de 10 mg/L. Donde q_t es la cantidad de colorante removido al tiempo t por unidad de masa del adsorbente.

Tabla 3.10 Cinéticas de sorción de azul 1 a 20, 30, 40, y 50 °C utilizando arcilla natural.

t (h)	q_t (mg _{azul 1} /g _{AN})			
	20°C	30°C	40°C	50°C
0.083	0.07± 0.01	0.09 ± 0.01	0.06± 0.01	0.01± 0.01
0.25	0.07± 0.01	0.11 ± 0.01	0.07± 0.01	0.01± 0.01
0.5	0.09± 0.01	0.12 ± 0.01	0.08± 0.01	0.02± 0.01
1	0.11± 0.01	0.14 ± 0.01	0.12± 0.01	0.15± 0.01
3	0.27± 0.01	0.19 ± 0.05	0.15± 0.03	0.13± 0.03
5	0.28± 0.03	0.23 ± 0.01	0.16± 0.01	0.21± 0.01
6	0.32± 0.02	0.32 ± 0.03	0.28± 0.02	0.22± 0.06
24	0.66± 0.02	0.57 ± 0.04	0.29± 0.02	0.40± 0.02
48	0.79± 0.01	0.68 ± 0.02	0.59± 0.01	0.54± 0.01
72	0.79± 0.04	0.72 ± 0.02	0.68± 0.03	0.62± 0.02

La Figura 3.21 muestra la comparación de las curvas de cinética a las diferentes temperaturas, donde se observa que la capacidad de adsorción de la arcilla AN con respecto a los valores máximos de q_t observados (a las 72 h) disminuyó en aproximadamente un 25 % de una temperatura de 20 a la de 50 °C.

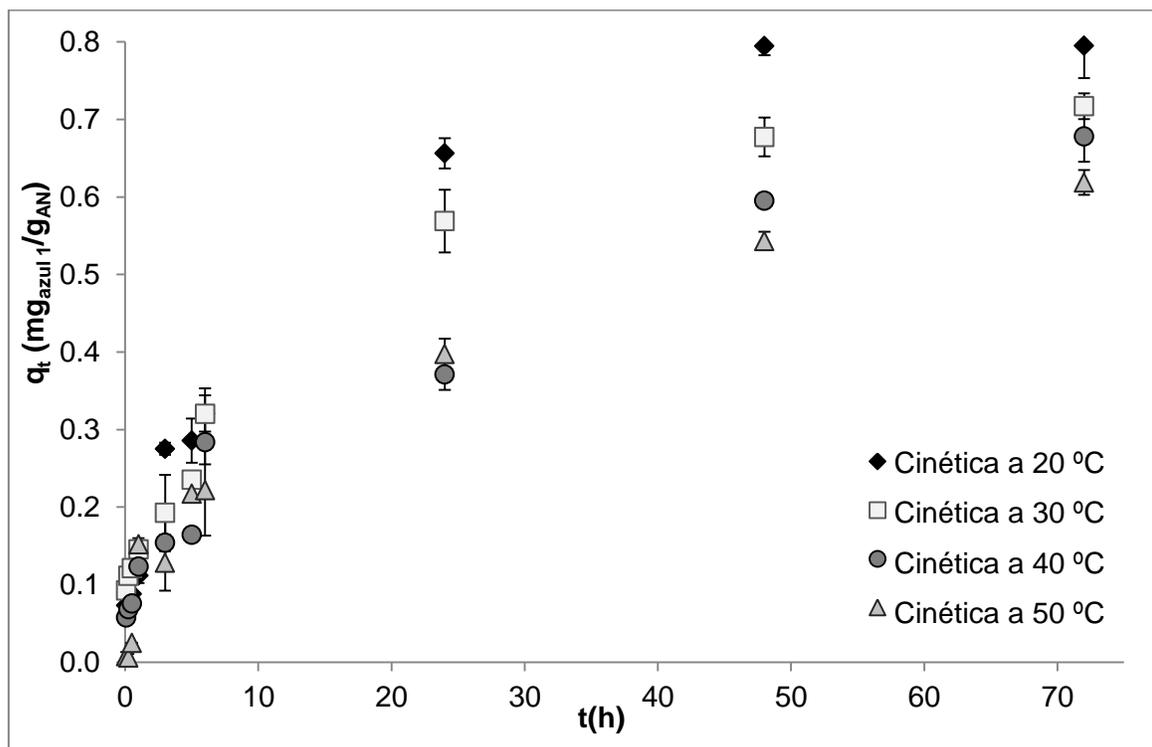


Figura 3.21 Comparación de las curvas de cinética de adsorción del azul 1 por la arcilla natural a diferentes temperaturas.

De acuerdo a la literatura (Al-Ghouti *et al.*, 2005), para el cálculo de los parámetros termodinámicos a partir de datos cinéticos, se utilizan los valores de k_2 , calculados con la ecuación de pseudo segundo orden (Eq. 3) que a su vez fue el modelo que presentó el mejor ajuste con los datos experimentales de las curvas de cinética de adsorción a las temperaturas señaladas. La Tabla 3.11 muestra los parámetros obtenidos con el ajuste lineal del modelo de pseudo segundo orden (Gutiérrez *et al.*, 2009) calculados a las temperaturas indicadas.

Tabla 3.11 Parámetros cinéticos obtenidos con el modelo de pseudo segundo orden para la arcilla natural.

Modelo cinético	T (°C)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg*h)	r^2
Pseudo segundo orden (Ho) $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	20	0.86	0.19	0.9861
	30	0.75	0.24	0.9812
	40	0.70	0.18	0.9643
	50	0.72	0.09	0.9312

La energía de activación (E_a) se determinó utilizando los datos y la ecuación de Arrhenius, que se muestran en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12 Ecuación de Arrhenius y k_2 a diferentes temperaturas para la arcilla natural.

Ecuación	T (K)	k_2 (g/mg*h)
Ecuación de Arrhenius $\ln k_2 = \ln k_o - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$	293.15	0.19
	303.16	0.24
	313.16	0.18
	323.16	0.09

La Figura 3.22 muestra el ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación de adsorción de la arcilla natural, donde se grafica $1/T$ contra $\ln k_2$ y de la pendiente se obtiene la energía de activación, la cual se muestra en la Tabla 3.15. Para éste ajuste se descartaron los datos de la cinética a 20 °C ya que estos se salen del ajuste lineal.

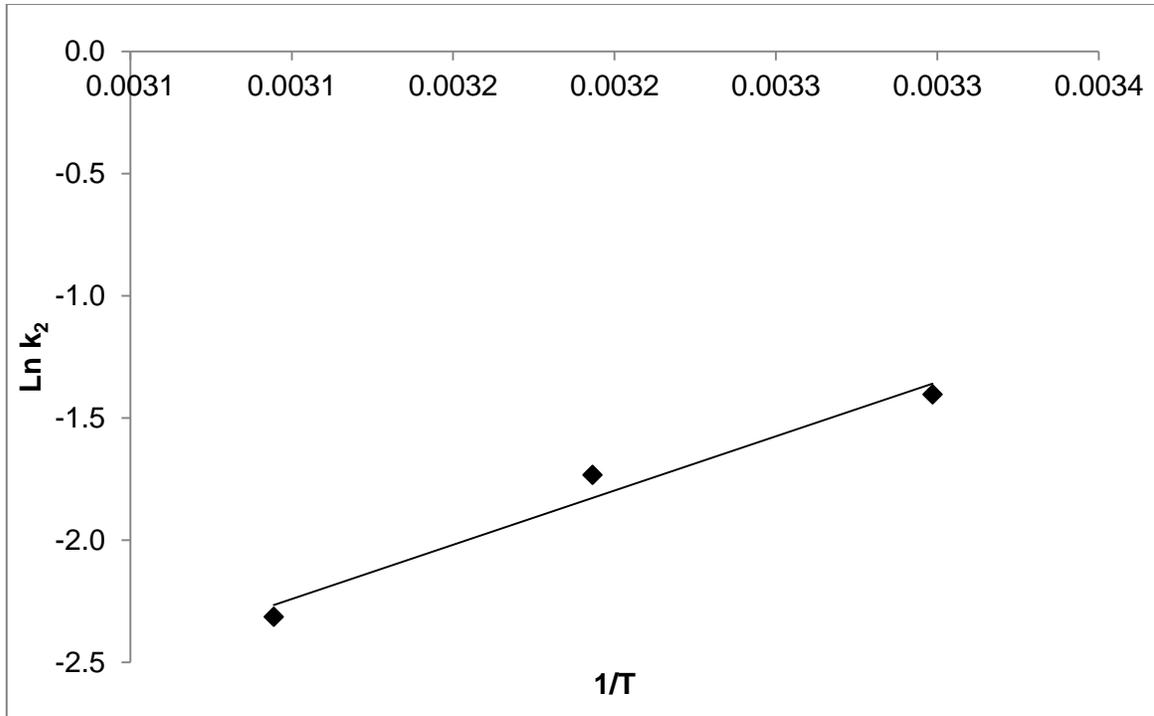


Figura 3.22 Ecuación de Arrhenius linealizada para determinar la energía de activación de la arcilla natural.

Los valores de ΔH y ΔS se calcularon de dos maneras, la primera fue mediante la ecuación de Eyring (Ec. 12), donde se utilizaron los valores de k_2 (calculados con la ecuación de pseudo segundo orden) y se introdujeron las constantes k_B (constante de Boltzman 1.3807×10^{-23} J/K) y h_p (constante de Planck 6.6261×10^{-34} J*s); en la Tabla 3.13 se resumen los datos utilizados para este caso.

Tabla 3.13 Ecuación de Eyring y k_2 para determinar ΔH y ΔS de adsorción de azul 1 por la arcilla natural.

Ecuación de Eyring	T (K)	k_2 (g/mg*h)
$\ln \left(\frac{k_2}{T} \right) = \left[\ln \left(\frac{k_B}{h_p} \right) + \frac{\Delta S}{R} \right] - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$	293.15	0.19
	303.16	0.24
	313.16	0.18
	323.16	0.09

La Figura 3.23 muestra el ajuste lineal de la ecuación de Eyring para el cálculo ΔH y ΔS de adsorción para la arcilla natural, donde se graficó $1/T$ contra $\ln(k_2/T)$ y de la pendiente se calculó ΔH , mientras que de la ordenada al origen se calculó ΔS , cuyos valores se muestra en la Tabla 3.15. Para éste ajuste se descartaron los datos de la cinética a 20 °C, porque como ya se mencionó anteriormente estos se salen del ajuste lineal.

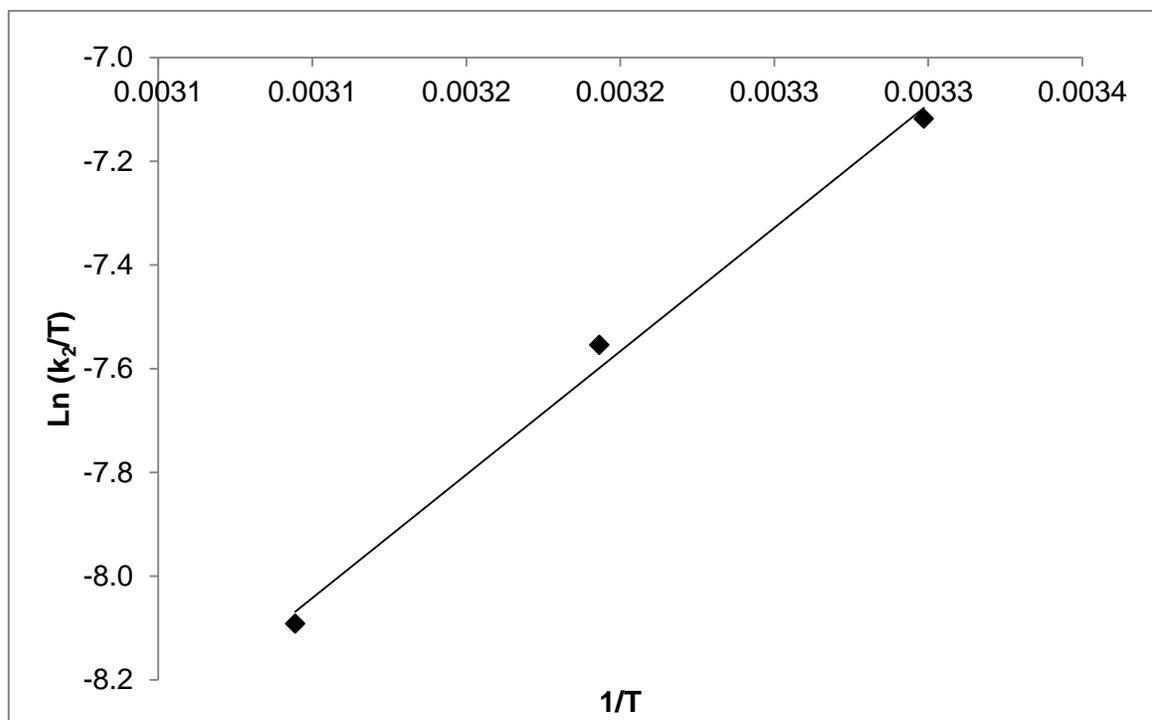


Figura 3.23 Ecuación de Eyring linealizada para el cálculo de ΔH y ΔS de adsorción para la arcilla natural.

El segundo método para calcular ΔH y ΔS fue utilizando la ecuación de Van't Hoff (Ec. 13), en la Tabla 3.14 se muestran los valores de C_e (concentración de azul 1 al equilibrio en el sobrenadante) y q_e (miligramos de azul 1 removidos por cada gramo de arcilla natural) sustituidos en dicha ecuación. Se tomaron los valores de q_t de la última fila de la Tabla 3.10 y se nombran como q_e ya que a las 72 h se alcanzó el equilibrio; el factor de correlación fue de 0.9726.

Tabla 3.14 Ecuación de Van't Hoff linealizada, C_e y q_e para determinar ΔH y ΔS de adsorción de azul 1 por la por la arcilla natural utilizando la ecuación de Van't Hoff.

Ecuación de Van't Hoff	T(K)	c_e (mg/L)	q_e (mg/g)
$\ln\left(\frac{q_e}{c_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$	293.16	2.17	0.79
	303.16	2.99	0.72
	313.6	3.33	0.68
	323.16	3.96	0.62

La Figura 3.24 muestra el ajuste lineal de la Ecuación de Van't Hoff para determinar ΔH y ΔS de adsorción para la AN, donde se grafica $1/T$ contra $\ln(q_e/c_e)$. Los valores de los parámetros termodinámicos determinados se muestran en la Tabla 3.15.

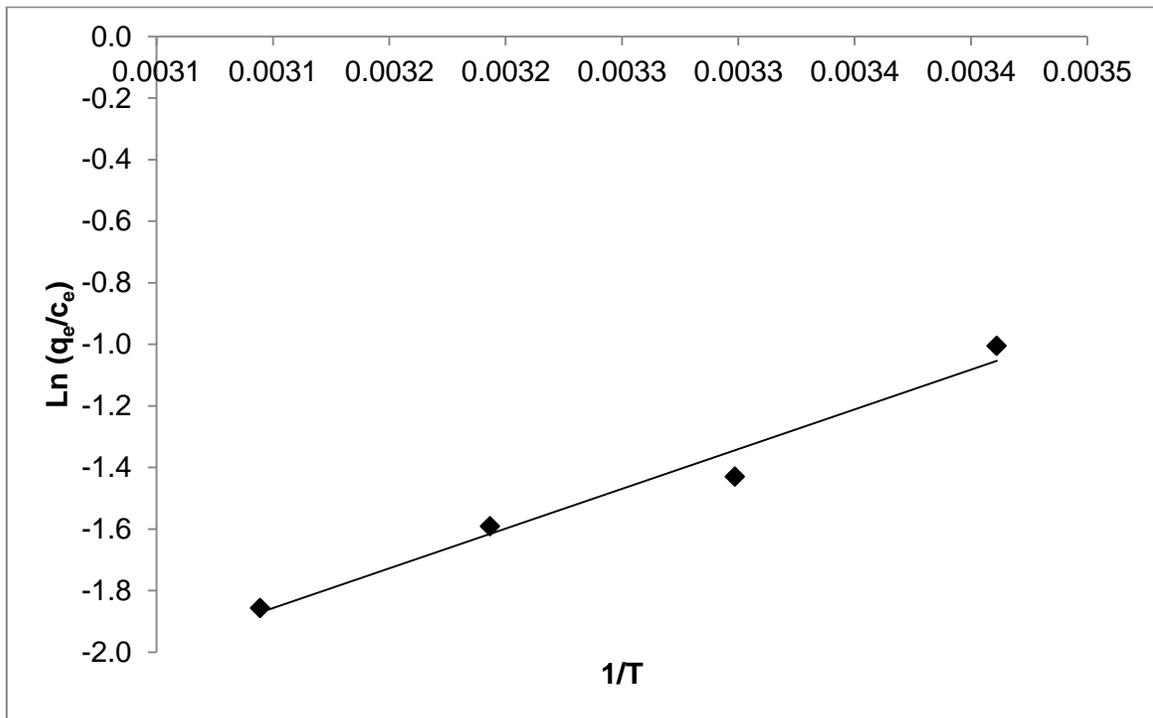


Figura 3.24 Ecuación de Van't Hoff linealizada para el cálculo de ΔH y ΔS de adsorción para la arcilla natural.

Una vez calculados los valores de ΔH y ΔS , se determinó el valor de la energía libre de Gibbs a 20, 30, 40, y 50 °C con la Ecuación (14) $\Delta G = \Delta H - T * \Delta S$. En la Tabla 3.15 se muestran los valores de los parámetros termodinámicos determinados.

Tabla 3.15 Parámetros termodinámicos calculados para la arcilla natural.

Ecuación	Parámetro	Valor obtenido
Ecuación de Arrhenius $\ln k_2 = \ln k_o - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$	E_a	-36.92 kJ/mol
Ecuación de Eyring $\ln \left(\frac{k_2}{T} \right) = \left[\ln \left(\frac{k_B}{h_p} \right) + \frac{\Delta S}{R} \right] - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$	ΔH	-21.73 kJ/mol
	ΔS	-330.63 J/mol*K
Ecuación de Van't Hoff $\ln \left(\frac{q_e}{c_e} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$	ΔH	-21.47 kJ/mol
	ΔS	-81.98 J/mol*K
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	ΔG (calculado con ΔS obtenido de Ec. Eyring)	a 293.16K: 75.19 kJ/mol
		a 303.16K: 78.50kJ/mol
		a 313.16K: 81.81kJ/mol
		a 323.16K: 85.12kJ/mol

El valor obtenido de la energía de activación (E_a) para la arcilla natural (-36.92 KJ/mol) indica que se trata de un proceso de fisorción de acuerdo con Wu (citado en Eren, 2009).

El valor de ΔH obtenido (-21 kJ/mol) indica que el proceso de adsorción de azul 1 por la arcilla AN es un proceso exotérmico. Por otro lado, cuando ΔH tiene valores menores a 84 kJ/mol, se trata de un proceso de fisorción, esto puede explicarse debido a las fuerzas débiles de atracción entre el sorbato y sorbente (Errais *et al.*, 2011 y Bekçi *et al.*, 2006).

Los valores positivos de ΔG (ver Tabla 3.15) obtenidos a las diferentes temperaturas indican la no espontaneidad del proceso de adsorción de azul 1.

Es importante hacer notar que los valores obtenidos y calculados por diferentes métodos (ecuación de Eyring y ecuación de Van't Hoff) para ΔH son muy similares y los de ΔS son del mismo orden de magnitud, lo cual confirma que estos valores son consistentes.

En estudios de adsorción de colorantes por arcillas reportados por Errais *et al.* (2011) y Chen *et al.* (2011), encontraron que los datos experimentales de la cinética de adsorción se ajustaron mejor al modelo de pseudo segundo orden y con coeficientes de determinación más bajos al modelo de pseudo primer orden, lo que podría indicar quimisorción; sin embargo, al determinar los parámetros termodinámicos los resultados indican fisisorción. Estos resultados son similares a los obtenidos en éste trabajo de tesis, por lo que se debe tener cuidado en la elección de los modelos para cada sistema ya que no solo debe considerar el mejor coeficiente de determinación sino también las características del sistema y otros parámetros que confirmen el comportamiento de adsorción. De acuerdo a los resultados de cinética de adsorción y los parámetros termodinámicos se puede concluir que el proceso de adsorción del colorante azul 1 por la arcilla natural es fisisorción, ya que los parámetros termodinámicos confirman que el ajuste que se debería tomar es el modelo de pseudo primer orden.

3.3.4 Determinación de los parámetros termodinámicos de adsorción de azul 1 para la arcilla férrica

La Tabla 3.16 muestra los resultados de las curvas de cinética a 20, 30, 40 y 50 °C con la arcilla férrica de 0.083 hasta 72 h, a partir de una solución de concentración inicial de 10 mg/L.

La Figura 3.25 muestra la comparación de las curvas de cinética a las diferentes temperaturas experimentales para la arcilla férrica, donde se observa que no hay diferencia significativa en la capacidad de adsorción de dicha arcilla después de las 24 horas en el intervalo de temperaturas considerado, debido a esto no se pudieron calcular los parámetros termodinámicos (E , ΔH , ΔS y ΔG) ya que los datos entre las

curvas de cinética son muy cercanos, de hecho como se observa en la Figura 3.25, los puntos a un determinado tiempo llegan a encimarse dentro del rango de la desviación estándar de alguno de ellos.

Tabla 3.16 Miligramos de azul 1 removidos por gramo de arcilla férrica a 20, 30, 40 y 50 °C

t (h)	q_t (mg _{azul 1} /g _{AFe})			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
0.083	0.50 ± 0.08	0.45 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.18 ± 0.01
0.25	0.28 ± 0.01	0.45 ± 0.04	0.49 ± 0.02	0.26 ± 0.01
0.5	0.29 ± 0.03	0.50 ± 0.02	0.58 ± 0.05	0.34 ± 0.01
1	0.37 ± 0.01	0.46 ± 0.03	0.61 ± 0.01	0.72 ± 0.01
3	0.55 ± 0.02	0.59 ± 0.01	0.65 ± 0.03	0.83 ± 0.01
5	0.71 ± 0.03	0.79 ± 0.04	0.92 ± 0.05	0.93 ± 0.03
6	0.79 ± 0.04	0.85 ± 0.07	0.97 ± 0.01	0.95 ± 0.02
24	1.00 ± 0.01	1.00 ± 0.01	0.98 ± 0.01	0.99 ± 0.03
48	1.01 ± 0.00	1.00 ± 0.01	0.99 ± 0.01	1.01 ± 0.01
72	1.00 ± 0.00	1.00 ± 0.01	1.00 ± 0.00	0.99 ± 0.01

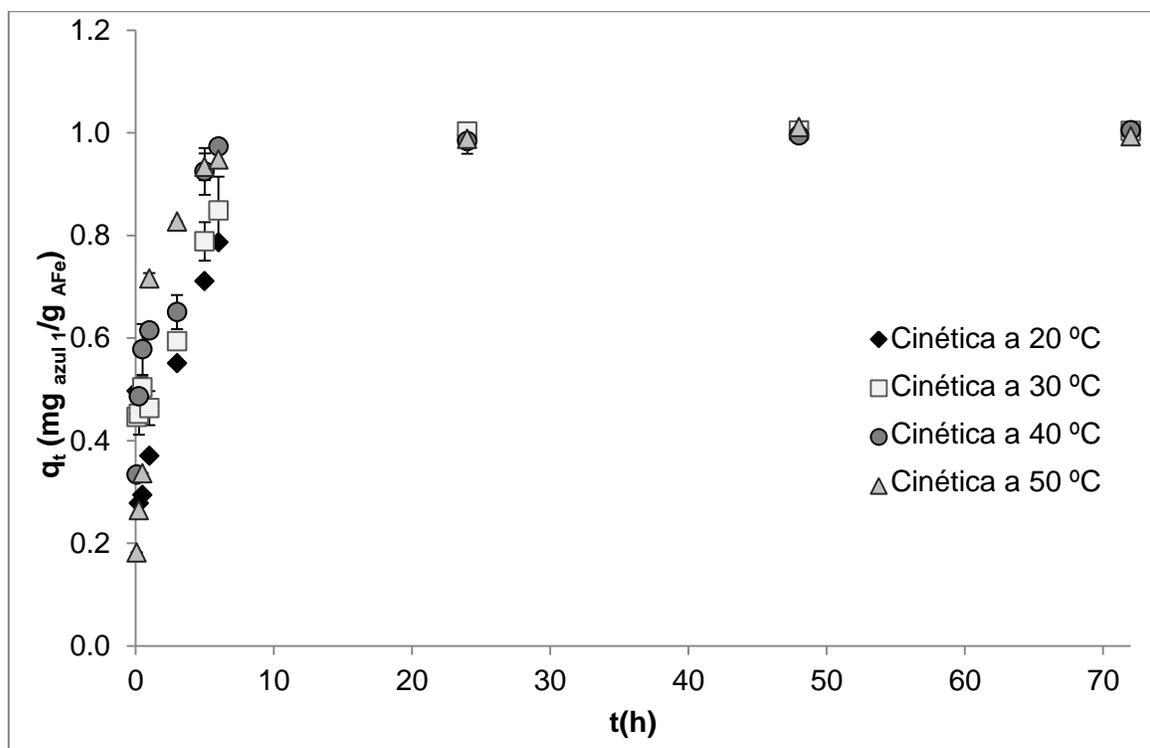


Figura 3.25 Comparación de las curvas de cinética de adsorción de azul 1 para la arcilla férrica a diferentes temperaturas.

El acondicionamiento con cloruro férrico le da mas estabilidad a la arcilla frente a diferentes condiciones de temperatura, al igual que hace que dicho material presente una mayor velocidad de adsorción al alcanzar la máxima capacidad de adsorción a las 6 horas (aproximadamente $1 \text{ mg}_{\text{azul 1}}/\text{g}_{\text{AFe}}$) mientras que para la arcilla natural la misma situación se da hasta las 24 horas y obteniendo un menor rendimiento (aproximadamente $0.70 \text{ mg}_{\text{azul 1}}/\text{g}_{\text{AN}}$).

3.4 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción, al igual que las cinéticas, se llevaron a cabo para la arcilla natural y para la arcilla férrica. De las isotermas se puede apreciar que nuevamente la arcilla férrica es la que mayor cantidad de azul 1 adsorbe.

3.4.1 Isotherma de adsorción para la arcilla natural

La Tabla 3.17 muestra los resultados de la isoterma de adsorción de AN a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, con concentraciones iniciales (C_o) de 10 a 200 mg/L; se muestra el pH inicial (pH_o) y de equilibrio (pH_e) de las soluciones, la cantidad de azul 1 adsorbido por la arcilla natural (q_e) y la concentración de colorante en el sobrenadante al equilibrio (C_e). También se muestran los porcentajes de remoción del colorante a las diferentes concentraciones iniciales del mismo; en las primeras concentraciones se obtiene hasta el 66 % de remoción, descendiendo hasta 26 % para las soluciones de mayor concentración. En cuanto a los valores de pH_o , se mantuvieron en 5.47 ± 0.2 valor que cambió notablemente respecto al pH_e (9.05 ± 0.3) haciéndose más básico.

En la Figura 3.26 se puede observar la curva de la isoterma de adsorción, donde se gráfica la concentración de colorante en el sobrenadante al equilibrio (C_e) contra la cantidad de azul 1 adsorbido por la arcilla natural (q_e).

Tabla 3.17 pH_o , pH_e , q_e , C_e y porcentajes de remoción de colorante después del contacto de la arcilla natural con soluciones acuosas de azul 1 a diferentes concentraciones iniciales.

C_o (mgAzul 1/L)	pH_o	q_e (mg _{azul 1} /g _{AN})	C_e (mg/L)	pH_e	% remoción del colorante
9.94	5.46	0.61 ± 0.01	3.88 ± 0.14	8.94	60.98
20.23	5.11	1.34 ± 0.05	6.80 ± 0.50	9.04	66.41
40.92	5.15	2.49 ± 0.07	16.06 ± 0.68	9.19	60.75
59.98	5.26	2.90 ± 0.24	30.96 ± 2.44	9.20	48.37
78.84	5.56	3.63 ± 0.10	42.52 ± 1.01	9.24	46.06
100.82	5.48	4.01 ± 0.14	60.70 ± 1.42	9.25	39.79
120.66	5.50	4.22 ± 0.03	78.41 ± 0.32	8.96	35.01
140.82	5.62	4.36 ± 0.21	96.15 ± 2.13	9.39	31.72
158.13	5.63	4.35 ± 0.15	114.82 ± 1.33	8.50	27.39
182.70	5.64	5.15 ± 0.16	131.22 ± 1.56	8.46	28.18
206.31	5.75	5.46 ± 0.02	151.74 ± 0.25	9.37	26.45

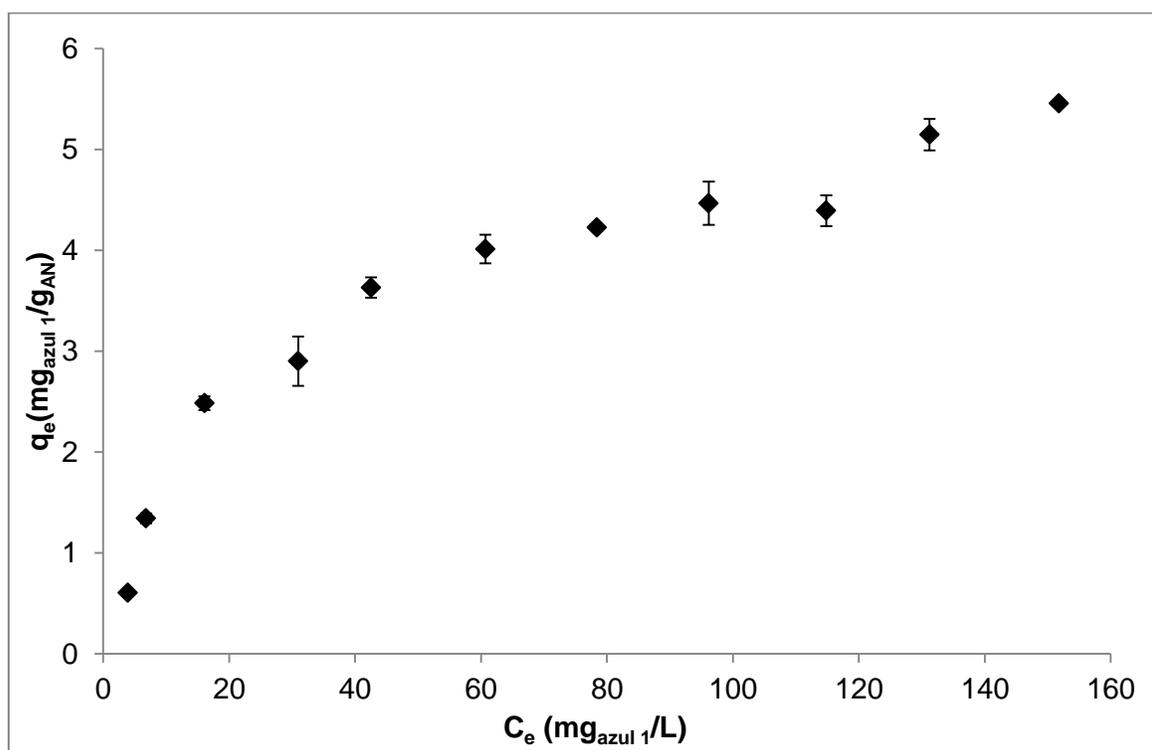


Figura 3.26 Isotherma de adsorción a 30 °C para la arcilla natural.

La Tabla 3.18 muestra las ecuaciones y los parámetros obtenidos con los modelos de Langmuir y Freundlich. Las graficas de los ajustes de las isothermas de adsorción para el colorante azul 1 por AN se presentan en las Figuras 3.27 y 3.28.

Tabla 3.18 Parámetros obtenidos de la isoterma de adsorción para la arcilla natural.

Modelo	Ecuación	Parámetros	r ²
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o b} + \frac{1}{q_o} C_e$	$q_o = 6.16 \text{ mg/g}$ $b = 0.03$	0.9789
Freundlich	$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F$	$K_F = 0.44$ $n = 1.92$	0.9251

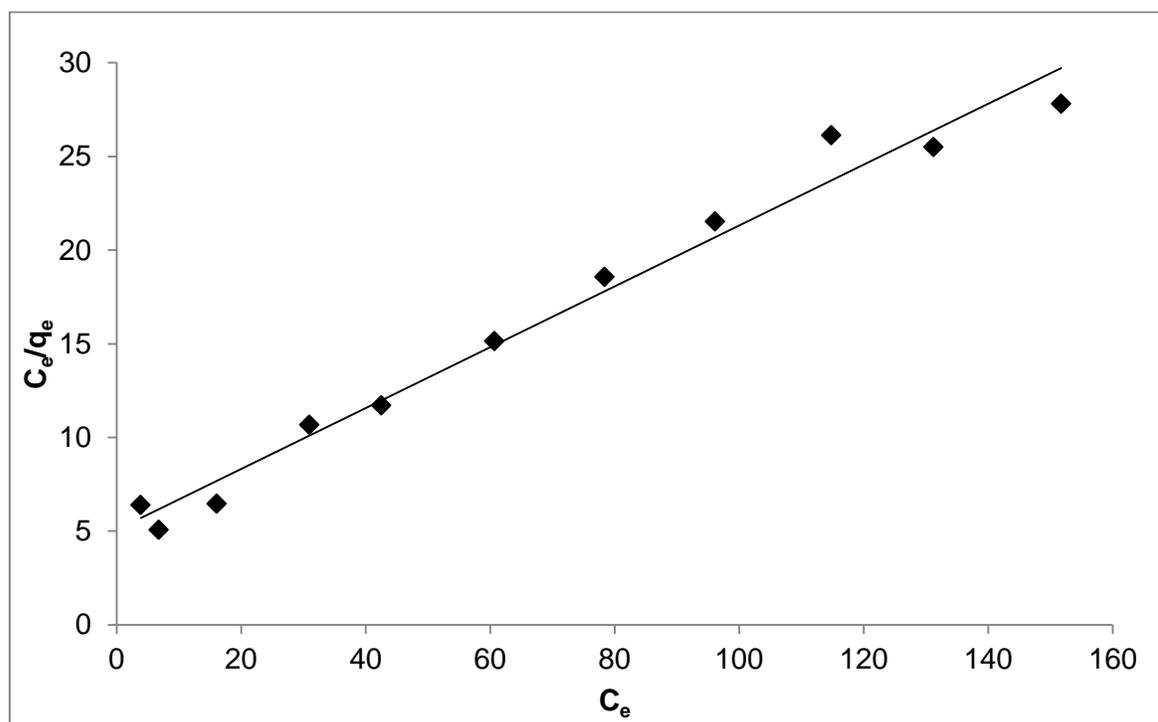


Figura 3.27 Modelo de Langmuir aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla natural.

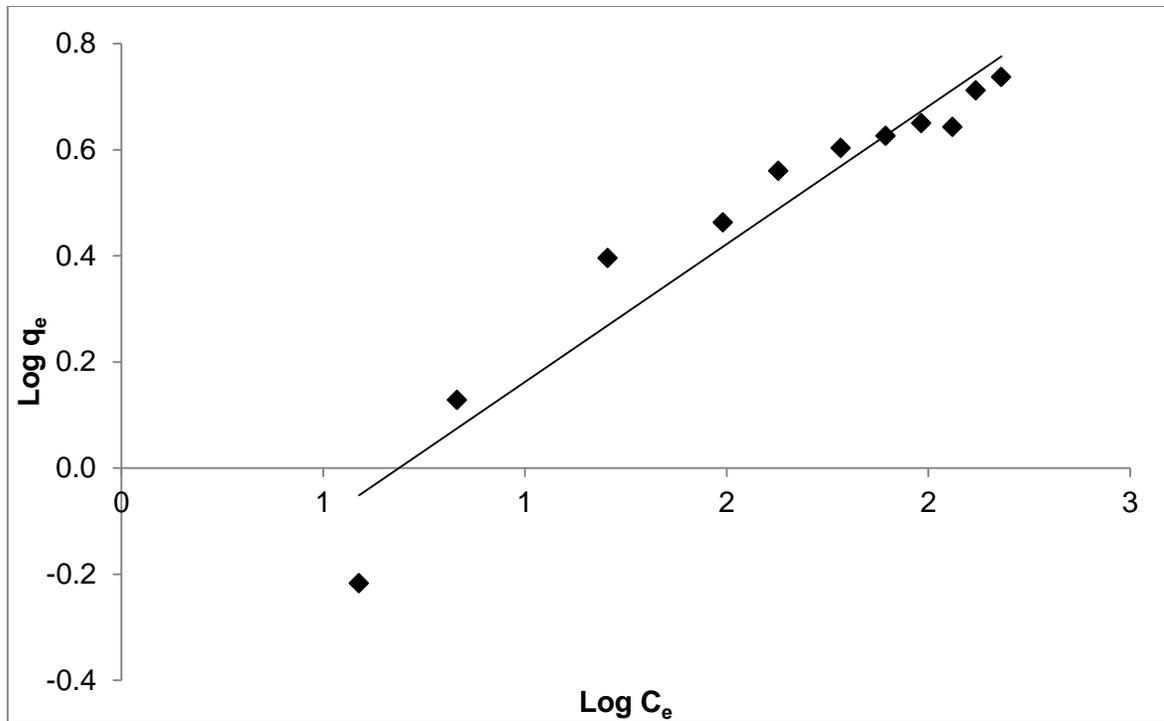


Figura 3.28 Modelo de Freundlich aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla natural.

De los ajustes que se hicieron, el modelo que mejor ajuste lineal presentó fue el de Langmuir (Figura 3.27) el cual se aplica a materiales homogéneos, en los cuáles la energía de adsorción es igual en toda la superficie del material (Pinedo, 2010), la capacidad máxima de adsorción de la arcilla natural para el colorante azul 1 fue de 6.16 mg/g, $r^2=0.9789$ y la constante “b” relacionada con la energía o la entalpia de adsorción de 0.03 L/mg.

3.4.2 Isotherma de adsorción para la arcilla férrica

La Tabla 3.19 muestra los resultados de la isoterma de adsorción para AFe a 30 °C (de 10 a 200 mg/L); también se muestran los porcentajes de remoción de azul 1 a las diferentes concentraciones del colorante, desde las más bajas concentraciones hasta los 100 mg/L se obtuvo del 90 al 99 % de remoción, dicho porcentaje disminuyó hasta 70 % para las más altas concentraciones.

En la Figura 3.29 se observa la gráfica de C_e contra q_e para la arcilla férrica. El pH de las soluciones al inicio y al equilibrio fueron del mismo orden, al inicio fueron de 5.47 ± 0.2 mientras que al equilibrio fueron de 4.48 ± 0.1 .

Tabla 3.19 pH_o , pH_e , q_e , C_e y porcentajes de remoción de colorante después del contacto de la arcilla férrica con soluciones acuosas de azul 1 a diferentes concentraciones iniciales (C_o).

C_o (mg _{Azul 1} /L)	pH_o	q_e (mg _{azul 1} /g _{AFe})	C_e (mg/L)	pH_e	% remoción del colorante
9.94	5.46	0.98 ± 0.01	0.09 ± 0.03	4.57	99.02
20.23	5.11	2.01 ± 0.01	0.15 ± 0.06	4.42	99.27
40.92	5.15	4.06 ± 0.01	0.32 ± 0.11	4.68	97.20
59.98	5.26	5.91 ± 0.03	0.85 ± 0.34	4.40	98.58
78.84	5.56	7.72 ± 0.08	1.60 ± 0.78	4.51	97.97
100.82	5.48	9.40 ± 0.27	5.16 ± 1.18	4.51	94.88
120.66	5.50	10.51 ± 0.15	15.53 ± 1.45	4.38	87.13
140.82	5.62	11.72 ± 0.56	23.60 ± 5.64	4.42	83.24
158.13	5.63	12.73 ± 0.52	33.40 ± 2.54	4.65	78.88
182.70	5.64	13.57 ± 0.37	47.01 ± 3.73	4.47	74.27
206.31	5.75	14.46 ± 0.53	61.69 ± 5.27	4.33	70.10

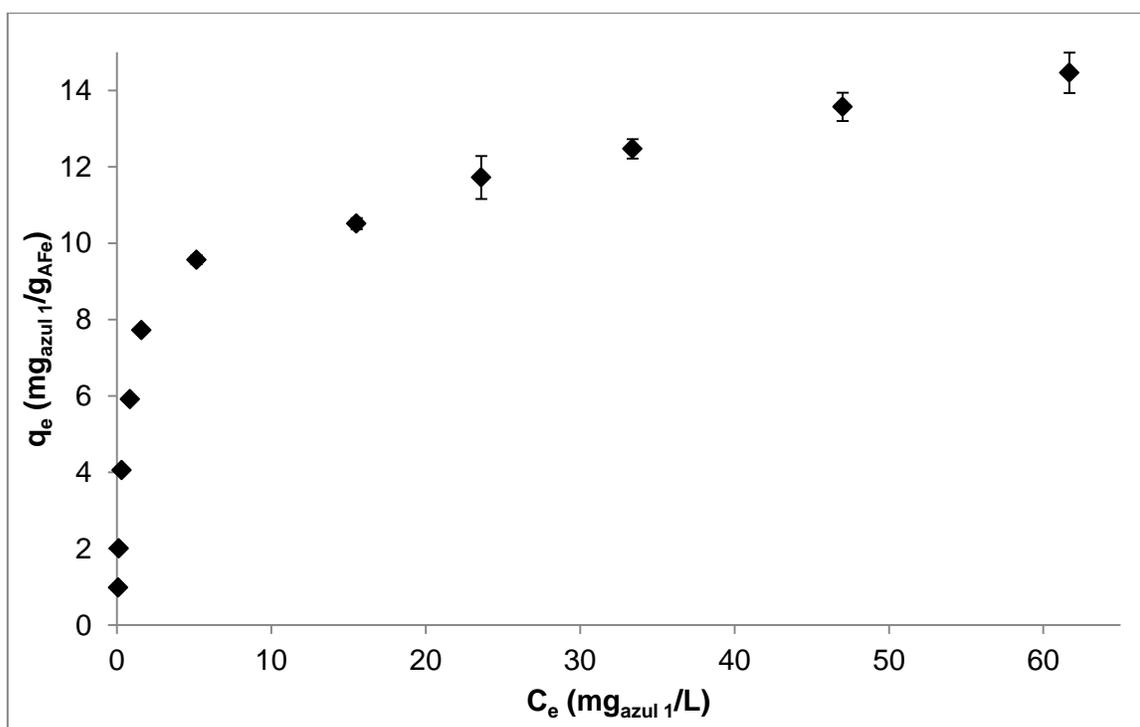


Figura 3.29 Isotherma de adsorción a 30 °C para la arcilla férrica.

En la Tabla 3.20 se muestran las ecuaciones y parámetros obtenidos con los modelos de Langmuir y Freundlich. Las gráficas de los ajustes de las isothermas de adsorción de azul 1 por AFe se presentan en las Figuras 3.30 y 3.31.

Tabla 3.20 Parámetros obtenidos de la isoterma de adsorción para la arcilla férrica.

Modelo	Ecuación	Parámetros	r ²
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o b} + \frac{1}{q_o} C_e$	$q_o = 14.22 \text{ mg/g}$ $b = 0.45$	0.9912
Freundlich	$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F$	$K_F = 4.31$ $n = 2.97$	0.8610

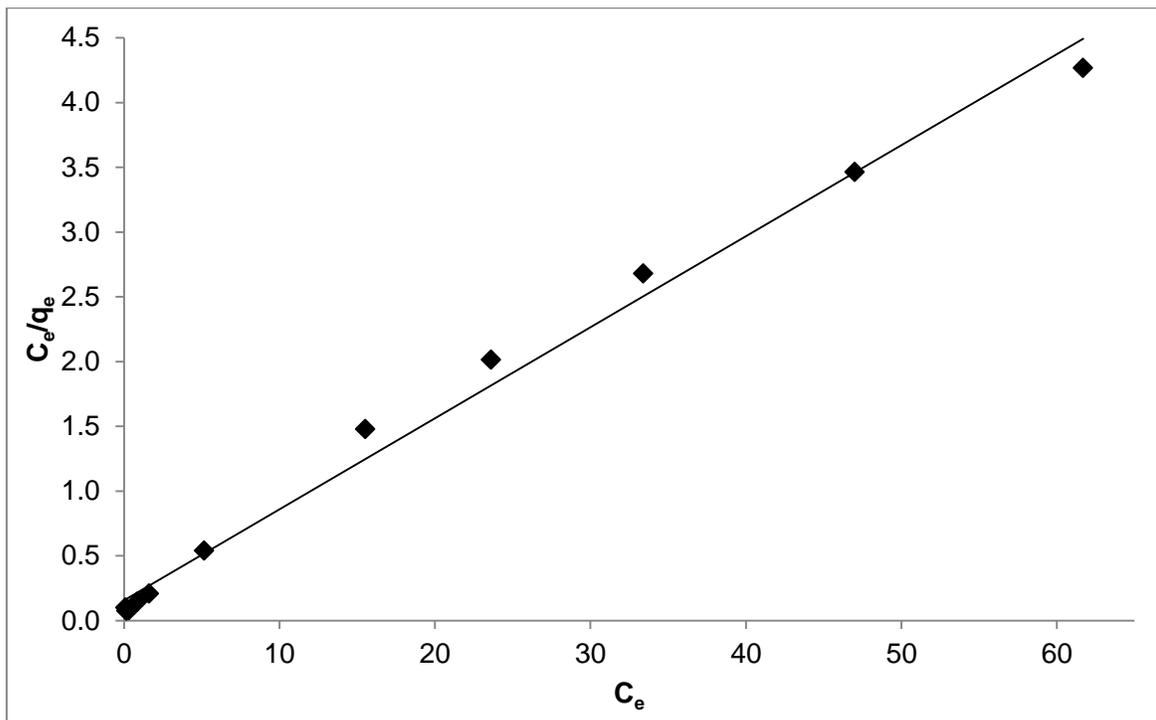


Figura 3.30 Modelo de Langmuir aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla férrica.

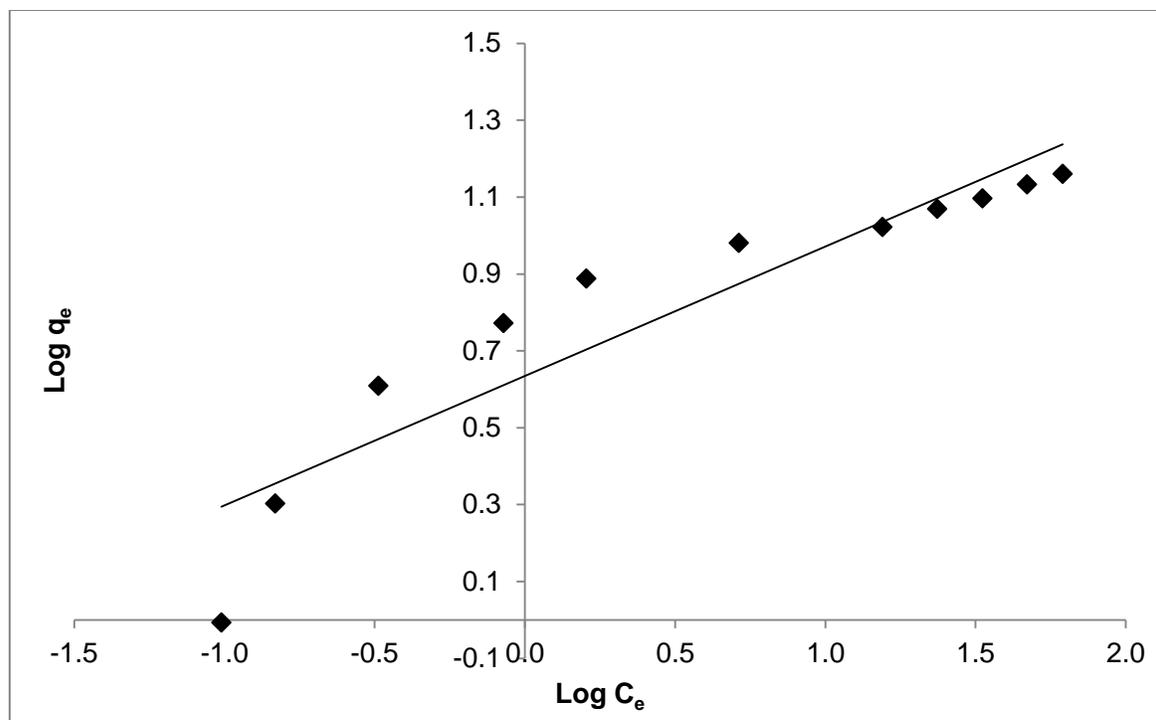


Figura 3.31 Modelo de Freundlich aplicado al proceso de adsorción de azul 1 con la arcilla férrica.

De los ajustes lineales con los modelos, el que mejor coeficiente de determinación presentó fue el de Langmuir ($r^2=0.9912$), Figura 3.30, la capacidad máxima de adsorción de la arcilla férrica para el colorante azul 1 fue de 14.22 mg/g y la constante “b” de 0.45 L/mg relacionada con la energía o la entalpia de adsorción. Es difícil comparar las capacidades de adsorción obtenidas en este trabajo con los valores reportados en la literatura (Tabla 1.6) ya que se trata de diferentes adsorbentes, colorantes y condiciones experimentales. Sin embargo se puede decir que la arcilla modificada con hierro ofrece una alternativa viable para la remoción de azul 1 de soluciones acuosas.

3.5 Efecto del pH

3.5.1 Efecto del pH en la adsorción para la arcilla natural

En la Tabla 3.21 se muestran los resultados obtenidos del efecto de la variación de pH de en la adsorción de azul 1. Los valores de pH de las soluciones fueron: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10. Los datos indican que la mejor adsorción de colorante se llevó a cabo a un pH de equilibrio (pH_e) de aproximadamente 4, que inicialmente tenía $pH_o=5$, con capacidad máxima de adsorción del colorante de 0.8526 ± 0.0050 .

Tabla 3.21 Efecto del pH en la remoción de azul 1 con la arcilla natural.

pH_o	q_e ($mg_{\text{azul 1}}/g_{\text{AN}}$)	pH_e
2.01	0.82 ± 0.002	2.07
3.24	0.86 ± 0.018	2.72
4.23	0.85 ± 0.005	2.96
5.02	0.88 ± 0.004	3.73
6.00	0.84 ± 0.002	4.50
7.00	0.82 ± 0.013	4.52
8.28	0.77 ± 0.009	5.36
8.83	0.66 ± 0.030	5.75
10.10	0.38 ± 0.017	6.52

El pH es uno de los parámetros más importantes que afectan al proceso de adsorción de iones del colorante. Debido a que la carga superficial de un adsorbente puede ser modificada cambiando el pH de la solución (Pinedo, 2010). La Figura 3.32 muestra la adsorción del colorante en la AN a diferentes valores de pH_e (pH de equilibrio). Es notable que la mayor adsorción se llevó a cabo a valores de pH_e entre 2 y 4.5 ($0.85 \pm 0.01 mg_{\text{azul 1}}/g_{\text{AN}}$).

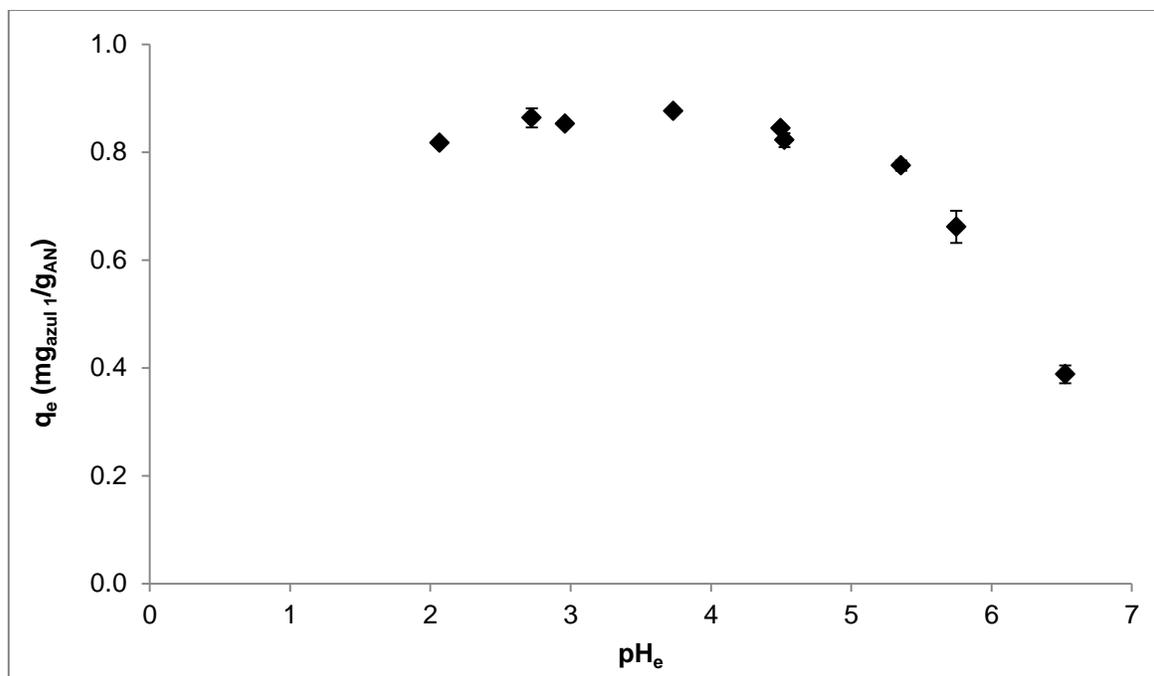


Figura 3.32 Efecto del pH en la remoción de azul 1 con la arcilla natural.

El azul 1 presenta dos valores de pK_a , 5.83, 6.58 (Flury y Flühler, 1994); de acuerdo a estos datos y a la gráfica de la Figura 3.32 se observa que las especies neutras son las que se adsorben en la arcilla natural, a medida que se aumenta el pH también aumenta la disociación de las moléculas del colorante y la adsorción disminuye como se observa en dicha figura. De acuerdo con el punto cero de carga, la superficie de la arcilla natural está cargada positivamente hasta pH 8 y el valor máximo de pH al equilibrio fue de 6.5 (figura 3.32), lo cual indica que en estas condiciones, la disociación de la molécula del colorante es determinante en la adsorción del mismo por la arcilla y la carga superficial de la arcilla no afecta la adsorción del colorante a estos valores de pH.

3.5.2 Efecto del pH en la adsorción para la arcilla férrica

En la Tabla 3.22 se muestran los resultados del efecto de la variación de pH de en la adsorción de azul 1. De acuerdo a los datos indican no se presenta variación significativa de adsorción de colorante a los diferentes valores de pH, este comportamiento también puede observarse en la Figura 3.33. Es importante hacer

notar que las soluciones a pH mayores de 10 o calentadas por 72 horas (a temperaturas mayores de 40 °C), sufrieron cambio de color y en muchos caso no fue posible medir la concentración de azul 1.

Tabla 3.22 Efecto del pH en la remoción de azul 1 con la arcilla férrica.

pH_o	$q_e(mg_{azul\ 1}/g_{AN})$	pH_e
2.01	0.93 ± 0.003	2.15
3.24	0.99 ± 0.001	6.26
4.23	0.98 ± 0.001	6.49
5.02	1.02 ± 0.003	6.92
6.00	0.99 ± 0.001	7.27
7.00	0.99 ± 0.001	7.46
8.28	0.99 ± 0.000	8.00
8.83	0.96 ± 0.006	9.00
10.10	0.80 ± 0.069	9.15

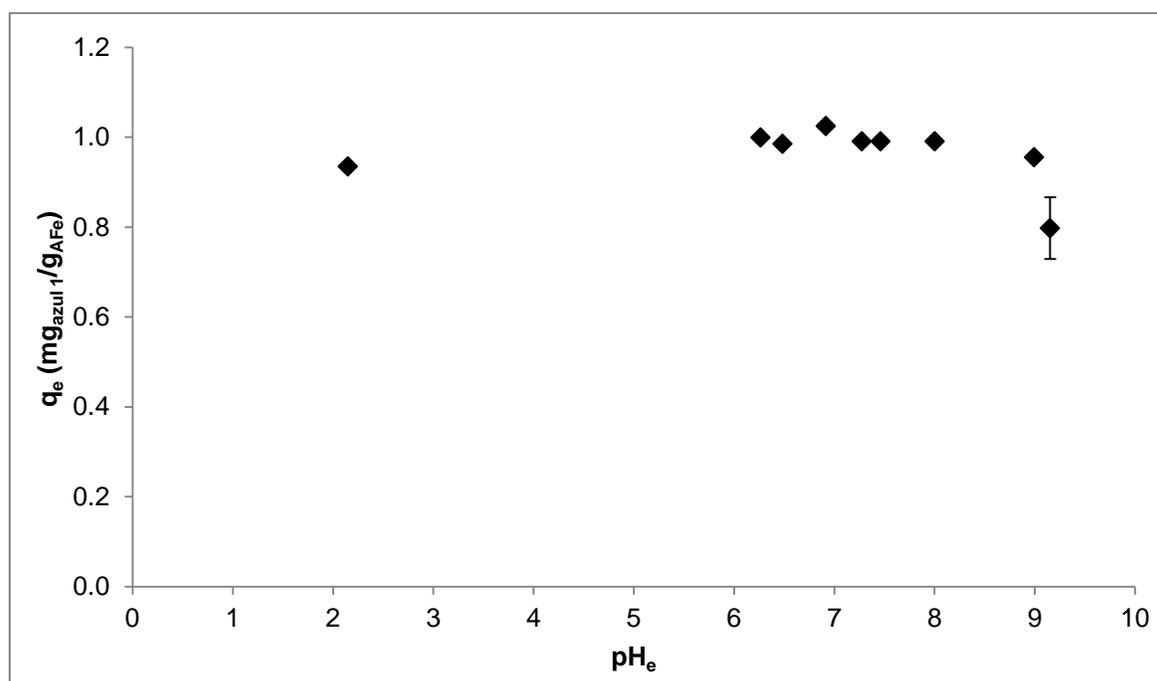


Figura 3.33 Efecto del pH en la remoción de azul 1 por la arcilla férrica.

Como se muestra en la Figura 3.33, la variación del pH al equilibrio, la disociación del colorante y la carga superficial negativa de la arcilla no afectan el proceso de adsorción de azul 1 por la arcilla férrica, ya que la capacidad de adsorción q_e fue de 1.71 ± 0.07 a los diferentes valores de pH_e . Esta es una de las ventajas al modificar la arcilla con hierro, ya que la adsorción no disminuye en un intervalo amplio de pH.

CONCLUSIONES

La estructura de la arcilla natural no sufre cambios significativos por el tratamiento con cloruro de hierro y azul 1, el único cambio notable es en su composición elemental, donde se puede observar que por la modificación con FeCl_3 se enriquece en hierro.

El punto de carga cero es mayor para la arcilla natural que para la arcilla férrica.

El tiempo en el que se alcanza el equilibrio de adsorción para la AN fue de 48 horas y para la AFe de 24 horas; es decir, la arcilla férrica presenta una velocidad mayor de adsorción de azul 1 que la arcilla natural.

La cinética del proceso de adsorción del colorante azul 1 para la arcilla natural se describe mejor mediante el modelo de pseudo primer orden y para la arcilla férrica mediante el modelo de pseudo segundo orden; mientras que las isotermas se describen mejor con el modelo de Langmuir para ambas arcillas.

El valor obtenido de la energía de activación para la adsorción de azul 1 por la AN indica que el proceso de adsorción es físico. El valor de ΔH negativo, indica que se trata de un proceso exotérmico, por otro lado el valor bajo de este mismo parámetro confirma que se trata de una fisisorción. El valor de la ΔG indica que la adsorción del colorante azul 1 es un proceso no espontáneo.

De acuerdo a las cinéticas de adsorción del azul 1 por la arcilla férrica a diferentes temperaturas, el proceso de adsorción no se ve afectado por la variación de temperatura entre 20 y 50 °C.

El pH de equilibrio es un factor importante en la adsorción de azul 1 por la arcilla natural, la adsorción es similar entre pH_e 2 y 4.5 ($0.85 \pm 0.01 \text{ mg}_{\text{azul 1}}/\text{g}_{\text{AN}}$) y a valores

de pH_e más altos disminuye la adsorción. Para el caso de la arcilla férrica la adsorción es similar entre valores de pH_e 2 a 9 ($0.98 \pm 0.01 \text{ mg}_{\text{azul 1}}/\text{g}_{\text{AFe}}$).

La arcilla férrica es un material que tiene gran potencial para ser empleado como adsorbente en la remoción del colorante azul 1.

FUENTES CONSULTADAS

Al-Ghouthi M., Khraisheh M.A.M., Ahmad A.N.M. y Allen S. 2005. "Thermodynamic behavior and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study". *Journal of Colloid and Interface Science* 287, Pp. 6-13.

Alkan Mahir, Demirbaş Özkan, Çelikçapa Sermet, Doğan Mehmet. 2004. "Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite". *Journal of Hazardous Materials* B116, Pp. 135–145.

Allen S. J. y Koumanova B. 2005. "Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review)". *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40, 3, Pp. 175-192.

Almeida C.A.P., Debacher N.A., Downsc A.J., Cotteta L. y Mello C.A.D. 2009. "Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay". *Journal of Colloid and Interface Science* 332, Pp. 46–53.

Arango Ruíz Álvaro y Garcés Giraldo Luis Fernando. 2009. "Remoción del colorante azoico amaranto de soluciones acuosas mediante electrocoagulación". *Revista Lasallista de Investigación*, Vol. 6 No. 2, Pp. 31-38.

Banu İyim Tülin y Güçlü Gamze. 2009. "Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay". *Desalination* 249, Pp. 1377–1379.

Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D., Ramamurthi V. y Sivanesan S. 2006. "Adsorption of acid dye onto organobentonite". *Journal of Hazardous Materials* B128, Pp. 138–144.

Bekçi Zehra, Seki Yoldaş, Yurdakoç M. Kadir. 2006. "Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF". *Journal of Hazardous Materials* B133, Pp. 233–242.

Bello Contreras Marina Elizabeth. 2009. Evaluación de la remoción de azul 1 de agua tratada de un efluente de la industria alimenticia con una zeolita modificada. Tesis para obtener el título de ingeniero químico. Instituto Tecnológico de Toluca.

Bennani Karim A., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M. y Yaacoubi A. 2009. "Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay". *Journal of Hazardous Materials* 168, Pp. 304–309.

Besoain Eduardo. 1985. Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto interamericano de Cooperación para la Agricultura. Pp. 152-153.

Bouberka Z., Khenifi A., Ait Mahamed H., Haddou B., Belkaid N., Bettahar N. y Z. Derriche Z. 2009. "Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite". *Journal of Hazardous Materials* 162, Pp. 378–385.

Chaari Islem, Feki Mongi, Medhioub Mounir, Bouzid Jalel, Fakhfakh Emna y Jamoussi. Fakher. 2009. "Adsorption of a textile dye "Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)" from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock". *Journal of Hazardous Materials* 172, Pp. 1623–1628.

Calvo C. 1999. Uso de los colorantes en el campo de la alimentación. *Revista Alimentación, equipos y tecnología*. Vol. 3, Pp. 79-88.

Chang Raymond. 2007. Química. McGraw Hill Interamericana S.A. de C.V., 9ª edición.

Chen Daimei, Chen Jian, Luan Xinlong, Ji Haipeng y Xia Zhiguo. 2011. "Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange". *Chemical Engineering Journal* 171, Pp. 1150–1158.

Cortés Martínez Raúl. 2007. Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis para obtener el grado de

doctor en Ingeniería con énfasis en Ciencias del Agua. Universidad Autónoma del Estado de México.

Cubero Nuria, Monferrer Albert y Villalta Jordi. 2002. Aditivos Alimentarios. Ediciones Mundi-Prensa, España. Pp. 21-23.

Demir G. y Ozcan H.K. 2007. Decolourization of remazol yellow RR Gran by White rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Journal of Environmental Biology* 28(4), Pp. 813-817.

Díaz Nava C., Olgúin M. T., Solache Ríos M., Alarcón Herrera T. y Aguilar Elguezábal A. 2002. Caracterización de material arcilloso. Informe CB-006-2002.

Doğan Mehmet, Karaoğlu M. Hamdi y Alkan Mahir. 2009. "Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite". *Journal of Hazardous Materials* 165, Pp. 1142–1151.

Domínguez José Manuel y Schifter Issac. 1992. Las arcillas, el barro noble. Fondo de Cultura Económica, S. A. de CV. 1ª edición.

Dong Shen Tong, Chun Hui (Clayton) Zhou, Yan Lu, Hongyan Yu, Guo Fei Zhang, Wei Hua Yu. 2010. "Adsorption of Acid Red G dye on octadecyl trimethylammonium montmorillonite". *Applied Clay Science* 50, Pp. 427–431.

Eren Erdal. 2009. "Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite". *Journal of Hazardous Materials* 166, Pp 88–93.

Eren Erdal. 2009. "Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey". *Journal of Hazardous Materials* 162, Pp. 1355–1363.

Eren E. y Afsin B. 2007. "Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces". *Dyes and Pigments* 73, Pp. 162-167.

Eren E., Cubuk O., Ciftci H., Eren B., y Caglar B. 2010. "Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study". *Desalination* 252, Pp. 88–96.

Errais Emna, Duplay Joelle, Darragi Fadila, M'Rabet Inès, Aubert Amélie, Huber Fabienne y Morvan Gilles. 2011. "Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters". *Desalination* 275, Pp. 74–81.

Flury Markus y Flüher Hannes. 1994. "Brilliant Blue FCF as a DyeTracer for Solute Transport Studies-A Toxicological Overview". *Journal of Environmental Quality*, Vol. 23 No. 5. Pp. 1108-1112.

Forgacs Esther, Cserhádi Tibor y Oros Gyula. 2004. "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". *Environment International* 30, Pp. 953– 971.

Garcés Giraldo Luis Fernando, Hernández Ángel Marta Lucia, Peñuela Mesa Gustavo Antonio, Rodríguez Restrepo Alejandra y Salazar Palacio Julián Andrés. 2005. "Degradación de Aguas Residuales de la Industria Textil por medio de Fotocatálisis". *Revista Lasallista de Investigación*, Vol. 2, No. 1, Pp. 15-18.

García Sosa I. y Solache Ríos M. 1997. "Sorption of cobalt and cadmium by Mexican erionite". *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 218, No. 1, Pp. 77-80.

Geankoplis, C.J. 1998. *Procesos de transporte y Operaciones Unitarias*. 2ª Ed. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. México. Pp. 773,774.

Gil A., Assis F.C.C., Albeniz S., Korili S.A. 2011. "Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays". *Chemical Engineering Journal* 168, Pp.1032–1040.

González Gutiérrez Linda Victoria. 2007. "Agua Limpia; Efecto del Carbón Activado en la Biodegradación Anaerobia de Colorantes Azoicos Textiles". *Comisión Estatal del Agua de Guanajuato*. Pp. 22.

Gök Özer, Özcan A. Safa y Özcan Adnan. 2010. "Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite". *Applied Surface Science* 256, Pp. 5439–5443.

Guoxiu Xing, Shili Liu, Qiang xu, Quanwen Liu. 2012. "Preparation and adsorption behavior for brilliant blue X-BR of the cost-effective cationic starch intercalated clay composite matrix". *Carbohydrate Polymers* 87, Pp. 1447– 1452.

Gutiérrez Segura E., Solache Ríos M. y Colin Cruz A. 2009. "Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge". *Journal of Hazardous Materials* 170, Pp. 1227–1235.

Hernández Velázquez Elena. 2010. Sorción de cadmio en soluciones acuosas con una zeolita saturada con tartrazina. Tesis para obtener el título de ingeniero químico. Instituto Tecnológico de Toluca.

Hill G. Albert y Kelley Louise. 1994. *Organic Chemistry*. The Blakiston Company, 1ªedición, Pp. 719- 721.

Ho Y. S. and McKay G. 1998. "A Comparison Of Chemisorption Kinetic Models Applied To Pollutant Removal On Various Sorbents". *Trans I. Chem*, Vol. 76. Part B. Pp. 332-339.

Huang Jianhua, Liu Yuanfa, Jin Qingzhe, Wang Xingguo, YangJun. 2007. "Adsorption studies of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay". *Journal of Hazardous Materials* 143, Pp. 541–548.

Jardón Sánchez Claudia Celina. 2010. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de colorante azul por zeolitas modificadas. Tesis para obtener el título de ingeniero químico. Instituto Tecnológico de Toluca.

Jiang Yue-Xiu, Xu Hui-Juan, Liang Da-Wen, Tong Zhang-Fa. 2008. "Adsorption of Basic Violet 14 from aqueous solution on bentonite". *C. R. Chimie* 11, Pp. 125-29.

Kan Taotao, Jiang Xiaohui, Zhou Limei, Yang Mei, Duan Ming, Liu Pingli y Jiang Xiaomin. 2011. "Removal of methyl orange from aqueous solutions using a bentonite modified with a new gemini surfactant". Applied Clay Science 54, Pp. 184–187.

Le Marechal Alenka Majcen, Križanec Boštjan, Vajnhandl Simona y Volmajer Valh Julija. 2012. "Textile Finishing Industry as an Important Source of Organic Pollutants". Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update. Editores: Puzyn Tomasz y Mostrag-Szlichtyng Aleksandra. ISBN: 978-953-307-917-2, Pp. 29-54. Disponible en línea: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/textile-finishing-industry-as-an-important-source-of-organic-pollutants>

Lian Lili, Guo Liping y Guo Chunjing. 2009. "Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite". Journal of Hazardous Materials 161, Pp. 126–131.

Mansilla Héctor D., Lizama Cristian, Gutarra Abel y Rodríguez Juan. 2001. "Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil". Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. La Plata: Red CYTED VII-G. Pp. 289-290. Versión electrónica <http://www.cnea.gov.or/xxi/ambiental/cyted/20cap13.pdf>, consultada el 17 de febrero de 2012.

Maron Samuel H. y Prutton Carl F. 2008. Fundamentos de Fisicoquímica. Editorial Limusa S.A. de C. V. Pp. 822-825.

Mc Cabe, W. L. y J. C. Smith. 2002. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química Edición, Editorial Mc Graw Hill, México. Pp. 797, 798.

McMurry John. 2004. Química orgánica. THOMSON 6ª edición. Pp. 403

Monash P. y Pugazhenth G. 2010. "Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution Using Calcined and Uncalcined Mixed Clay Adsorbents". Separation Science and Technology, 45, Pp. 94–104.sa

Özcan A. Safa y Özcan Adnan. 2004. "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite". Journal of Colloid and Interface Science 276, Pp. 39–46.

Pavko Aleksander. 2011. "Fungal Decolourization and Degradation of Synthetic Dyes Some Chemical Engineering Aspects". Waste Water - Treatment and Reutilization, Editor: García Einschlag Fernando Sebastián, ISBN: 978-953-307-249-4, Pp. 64-88. Disponible en línea: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/fungal-decolourization-and-degradation-of-synthetic-dyes-some-chemical-engineering-aspects>

Pinedo Hernández Samantha Yadira. 2010. Remoción del colorante Azul 1 de soluciones acuosas utilizando zeolita férrica. Tesis para obtener el título de ingeniero químico. Instituto Tecnológico de Toluca.

Pinedo Hernández S., Díaz Nava y Solache Ríos M. 2011. "Sorption Behavior of Brilliant Blue FCF by a Fe-Zeolitic Tuff". Water Air Soil Pollut (2012) 223, Pp. 467–475.

Quintana Loya David, Gortáres Moroyoqui Pablo, Drogué Patrick, Estrada Alvarado María Isabel y Villa Ibarra Martín. 2010. "Tecnologías electroquímicas como alternativas en el tratamiento de aguas contaminadas: sorción por carbón activado". Ide@s CONCYTEG 5(60), Pp. 570-581.

Red textil argentina. Colorantes textiles. Pagina web: http://www.redtextilargentina.com.ar/index.php?option=com_content&view=article&id=185&Itemid=1, consultada el 08 de marzo de 2012.

Rossi Luna Maria Grazia. 2010. "Oportunidades de mejoras ambientales por el tratamiento de aguas residuales en el Perú". FONAM (Fondo Nacional del Ambiente-Perú). Pp. 3-9.

Roulia Maria, Vassiliadis Alexandros A. 2008. "Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite". *Microporous and Mesoporous Materials* 116, Pp. 732–740.

Salguero Salguero Claudia Elizabeth. 2009. "Evaluación de la fotocatalisis solar en el tratamiento de aguas contaminadas con dos herbicidas utilizados en Guatemala".

Salisbury Dana Edward. 1979. *Tratado de Mineralogía*. Compañía editorial continental, S.S. Mex. D.F. 7ª impresión. Pp. 743-744.

Salinas Hernández Claudia. 2011. Evaluación de la sorción de los colorantes rojo 5 y amarillo 6 con un material zeolítico acondicionado con cloruro de hierro. Tesis para obtener el título de ingeniero químico. Instituto Tecnológico de Toluca.

Sigma Aldrich Specification Sheet. 2012.

SINCO. FD&C AZUL No.1. Pagina web: <http://bioinf.ibun.unal.edu.co/SINCO/ficha.php?formIDColorante=33>, consultada el 08 de marzo de 2012.

SINOAPI. Clasificación FD&C de la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) de los Estados Unidos. Pagina web: <http://www.sinoapi.com/product-view.asp?cas=3844-45-9#none>, consultada el 15 de marzo de 2012.

Solache Ríos Marcos José, Villalva Coyote Rafael y Díaz Nava María del Carmen. 2010. "Sorption and Desorption of Remazol Yellow by a Fe-Zeolitic Tuff". *Journal of the Mexican Chemical Society*, 54, Pp. 59-68.

Streitwieser Jr. A. y Heathcock Ch. 1979. *Química Orgánica*. Nueva Editorial Interamericana, 1ª edición en español 1976, Pp. 1146-1150.

Sun Kou M.R., Volzone C. y Sapag K. 2004. Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Capítulo 10: Las arcillas y sus diferentes aplicaciones en sorción. *Red Iberoamericana de Adsorbentes para la Protección Ambiental*. Pp. 167-169.

Tan, N.C.G., 2001. Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes. Tesis doctoral Wageningen University. Wageningen, The Netherlands.

Textos científicos. Los materiales adsorbentes. Pagina web: <http://www.textoscientificos.com/quimica/carbon-activo/materiales-adsorbentes>, consultada el 15 de mayo de 2012.

Treybal Robert E. 1988. Operaciones de Transferencia de masa. 2ª ed. Ed. Mc Graw Hill. Pp. 626-629, 707.

Unuabonah Emmanuel I., Adebowale Kayode O., Dawodu Folasegun A. 2008. "Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent". Journal of Hazardous Materials 157, Pp. 397–409.

Villalva Coyote Rafael. 2009. Sorción y desorción de colorante anaranjado remazol de una zeolita modificada con hierro. Tesis para obtener el título de ingeniero químico. Instituto Tecnológico de Toluca.

Vimonses Vipasiri, Lei Shaomin, Jin Bo, Chow ChrisW.K. y Saint Chris. 2009. "Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials". Chemical Engineering Journal 148, Pp. 354–364.

Yuh-Shan Ho, Chun-Chiao Chiang y Yung-Chien Hsu. 2001. "Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay". Separation Science and Technology, 36(11), Pp. 2473–2488.