

Universidad Católica de Santa María

Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas

Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica



EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL COLORANTE REACTIVO SYNOZOL RED K-3BS UTILIZANDO COMO ADSORBENTE UNA ARCILLA MODIFICADA TÉRMICAMENTE

Tesis presentada por los Bachilleres:

Ita Balta, Yuma Aracely

López Mendéz, Diego Alberto

Para optar por el Título Profesional de
Ingeniero Biotecnólogo

Asesor: Mgter Medina Perez, Jeaneth

Arequipa - Perú

2020

UNIVERSIDAD CATOLICA SANTA MARIA
Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas
y Biotecnológicas
Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica

Expediente N°. 2017000027978

N° Trámite en Fac. 349-2017

Fecha Recep. Fac. 23-06-2017

FORMATO UNICO PARA TRAMITACIÓN DE TÍTULO PROFESIONAL

DE: **ITA BALTA, Yuma Aracely**
LOPEZ MENDEZ, Diego Alberto

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO BIOTECNOLOGO

“EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE ADSORCION DE COLORANTES TEXTILES
UTILIZANDO COMO ADSORBENTE UNA ARCILLA MODIFICADA TERMICAMENTE”

DICTAMINADORES: 1) *Ing. Eugenia Zeballos Delgado* 2) *Ing. Cinthia Córdova Barrios*

DICTAMEN DE PLAN: Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, en atención a su designación, el Jurado Dictaminador del Plan de Tesis presentado por los recurrentes, cumplimos con informar que se ha revisado, formulado las observaciones y corregido, debiendo cambiar el título a: “EVALUACION DE LA ADSORCION DEL COLORANTE REACTIVO SYNOZOL RED K3BS UTILIZANDO COMO ADSORBENTE UNA ARCILLA MODIFICADA TERMICAMENTE”, luego de lo cual consideramos que se encuentra APTO para continuar con el trámite de acuerdo al Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad.
Atentamente

FIRMAS: *Eugenia Zeballos Delgado* (Devolver antes de 8 días hábiles) FECHA *23/06/17*

ASESOR: *Mgter. Jeaneth Medina Pérez*

DICTAMEN ASESORÍA: Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, en atención a su designación como asesora del trabajo de investigación presentado por la recurrente, tengo a bien informar que se ha verificado el cumplimiento de los objetivos y redacción del informe con los resultados, discusión y conclusiones correspondientes por lo cual considero que se encuentra APTO para continuar con los trámites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad
Atentamente

FIRMA

FECHA *13/12/19*

DICTAMINADORES BORRADOR DE TESIS:

- 1) *Ing. Cinthia Córdova Barrios* 3) *Dr. Fredy Molina Rodríguez*
2) *Ing. Eugenia Zeballos Delgado*

DICTAMEN FINAL:

Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, atendiendo a su designación como Dictaminadores del presente Borrador de Tesis y luego de hechas las observaciones y correcciones pertinentes, cumpliendo con las exigencias mínimas establecidas para un trabajo de investigación de Tesis profesional, es que consideramos APTO para continuar con los trámites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad.
Atentamente

FIRMA *Eugenia Zeballos Delgado* (Devolver antes de 15 días hábiles) FECHA *15/01/20*

JURADOS: PRESIDENTE *ING. CINTHIA CORDOVA BARRIOS*
VOCAL *ING. EUGENIA ZEBALLOS DELGADO*
SECRETARIO *DR. FREDY MOLINA RODRIGUEZ*

FECHA *24/02/2020* HORA *16.00* LOCAL *C-402*

FIRMA DEL DECANO

FECHA

DEDICATORIA

A Dios.

Por forjar diariamente nuestro camino y permitirnos llegar hasta aquí. Nada de lo que tenemos es por nuestro esfuerzo, todo es gracias a Él, gracias por amarnos aun con nuestros errores.

A nuestras familias.

Jamás se rindieron con nosotros, nos acompañaron y nos aman. También los amamos, siempre juntos.

A Jacobo y Victoria.

Por sus abrazos llenos de amor y ser nuestra constante motivación para lograrlo todo. Ambos tienen la capacidad de cambiar el mundo, los amamos pequeños.



*“Y sabemos que a los que aman a Dios,
todas las cosas les ayudan a bien, esto es,
a los que conforme a su propósito son llamados”*

Romanos 8:28

AGRADECIMIENTOS

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

A mis educadores PhD. Julio Cesar Bernabé; PhD Jaime Cárdenas García e Ing. Cinthia Córdova por guiarnos y ayudarnos en este camino.

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

Sin dudarlo a mis compañeros, aquellas personas que entre risas fueron símbolos de amistad y apoyo.

RESUMEN

La ciudad de Arequipa posee diversos recursos minerales propios de la región, los cuales pueden ser considerados una alternativa para la protección y aún más importante la recuperación del medio ambiente. Entre estos recursos es necesario mencionar a las arcillas, estos minerales son rocas sedimentarias constituidas por silicatos de aluminio, los cuales ya son conocidos por su capacidad de adsorción. Las arcillas pueden ser encontradas naturalmente a lo largo de todo el país, algunos yacimientos arcillosos son encontrados en Puno y Arequipa. Las arcillas pueden ser modificadas térmicamente para incrementar su capacidad de remoción de contaminantes entre ellos los colorantes reactivos utilizados ampliamente en la industria textil.

El objetivo de este trabajo fue determinar la capacidad de adsorción de colorantes reactivos mediante el uso de arcillas modificadas térmicamente evaluando el efecto de la remoción bajo los factores como temperatura, tiempo de exposición y concentración de adsorbente.

La arcilla utilizada es de ocurrencia natural en nuestro país, esta se modificó térmicamente utilizando una fuente de aluminio para lograr aumentar su relación silicio/aluminio, esta modificación se realizó en un medio básico y a una temperatura constante. Los estudios de cinética de adsorción se llevaron a cabo en ensayos por triplicado y su análisis nos brindó una ecuación $y = 0.0169x + 0.0139$ la cual posee un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.9996$, adicionalmente se evaluó la influencia de la temperatura mediante el uso de isothermas, las temperaturas evaluadas (15°C , 20°C y 25°C) se ajustaron al modelo de Langmuir, todas las soluciones se evaluaron a pH 3 ajustadas con HCl. Se alcanzaron los más altos resultados de adsorción a más bajas temperaturas debido a que se trata de un proceso exotérmico. El mayor porcentaje de adsorción fue de $96.32\% \pm 0.48$ en una temperatura de 15°C con un tiempo de sorción de 60 minutos.

Palabras clave: Arcilla, adsorción y cinética de adsorción.

ABSTRACT

The city of Arequipa has diverse mineral resources typical of the region, which can be considered an alternative for protection and even more important the recovery of the environment. Among these resources it is necessary to mention the clays, these minerals are sedimentary rocks constituted by aluminum silicates which are known for their adsorption capacity. Clays can be found naturally throughout the country, some clay deposits are found in Puno and Arequipa. Clays can be thermally modified to increase their ability to remove contaminants including reactive dyes, widely used in the textile industry.

The objective of this work was to determine the capacity of adsorption of reactive dyes by the use of thermally modified clays evaluating the effect of the removal under the factors such as: temperature (15 ° C and 30 ° C), exposure time (30 and 60) minutes) and concentration of the adsorbent (5 and 10 g / L).

The adsorption kinetics studies were carried out in triplicate tests and their analysis gave us an equation $y = 0.0169x + 0.0139$ which has a correlation coefficient of $R^2 = 0.9996$, in addition the influence of temperature was evaluated by using isotherms, the temperatures evaluated (15 ° C, 20 ° C y 25 ° C) were adjusted to the Langmuir model, all solutions were evaluated at pH 3 adjusted with HCl. The highest adsorption results were achieved at lower temperatures because it is an exothermic process. The highest percentage of adsorption was $96.32\% \pm 0.48$ at a temperature of 15 ° C with a sorption time of 60 minutes.

Keywords: Clay, adsorption and adsorption kinetics

INDICE

INTRODUCCIÓN	xiv
CAPÍTULO I.....	1
HIPÓTESIS.....	1
OBJETIVOS	2
1. MARCO TEÓRICO.....	3
1.1. AGUA.....	3
1.2. FUNDAMENTOS DE LA ADSORCION.....	5
1.2.1. ADSORCIÓN FÍSICA.....	6
1.2.2. ADSORCIÓN QUÍMICA.....	7
1.3. COLORANTES.....	9
1.3.1. Clasificación de colorantes	10
1.3.2. Efectos de toxicidad de los tintes	12
1.3.3. Métodos de tratamiento actuales para la eliminación de tintes.....	13
1.3.4. Factores que afectan la adsorción del colorante.....	13
1.4. ARCILLA.....	17
1.4.1. Bentonita	17
1.4.2. Características estructurales de arcillas y minerales de arcilla como sorbentes de metales pesados	22
1.4.3. Técnicas de modificación de superficies de arcillas y minerales de arcilla para mejorar la absorción de metales pesados	26
1.5. CARACTERIZACION DE ARCILLAS	29
1.5.1. Microscopía Electrónica (SEM).....	29
1.5.2. Fisisorción de Nitrógeno (BET).....	32
1.5.3. Tamaño de partícula (Zetasizer).....	34
CAPITULO II	36
2. MATERIALES Y METODOS	36

2.1.	CAMPO DE APLICACIÓN	36
2.1.1.	Área del conocimiento	36
2.1.2.	Campo de Verificación	36
2.2.	MATERIALES.....	37
2.3.	METODOLOGÍA.....	38
2.3.1	Estandarización del método para la determinación espectrofotométrica del colorante SYNOZOL RED K-3BS	38
2.3.2.	Síntesis de Hidróxido de Aluminio previo a la modificación térmica ...	40
2.3.3.	Modificación térmica de la arcilla en medio básico.....	41
2.3.4.	Caracterización de la arcilla modificada térmicamente mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), Tamaño de partícula (Zetasizer) y Fisisorción de nitrógeno (BET).....	41
2.3.5.	Determinación del tiempo de contacto y prueba piloto de remoción de colorante SYNOZOL RED K-3BS	42
2.3.6.	Evaluación de la capacidad de adsorción del colorante mediante la arcilla modificada térmicamente	43
2.3.7	Determinación de la cinética e isothermas de sorción	45
CAPITULO III		47
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
3.1.	Estandarización del método para la determinación espectrofotométrica del colorante SYNOZOL RED K-3BS	47
3.2.	Ensayo preliminar de remoción de colorante SYNOZOL RED K-3BS	50
3.3.	Determinación del tiempo de contacto para maximizar la remoción	52
3.4.	Caracterización de la arcilla modificada térmicamente.....	54
3.4.1.	Microscopio Electrónico de Barrido	54
3.4.2.	Tamaño de partícula “Zetasizer”.....	55
3.4.3.	Área total de superficie (BET)	56

3.5. Estudio de adsorción del colorante SYNOZOL RED K-3BS y determinación de factores óptimos	57
3.6. Determinación de la cinética e isothermas de adsorción	61
CONCLUSIONES	66
RECOMENDACIONES	67
BIBLIOGRAFIA.....	68



INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Principales diferencias entre adsorción física y química	7
Tabla 2 Clasificación de los colorantes basados en su naturaleza química.....	11
Tabla 3 Capacidad de adsorción de los tipos de arcillas	21
Tabla 4 Pruebas piloto para la evaluación de la capacidad de remoción	43
Tabla 5 Factores experimentales del diseño.....	44
Tabla 6 Diseño experimental 2^3	45
Tabla 7 Evaluación estadística de Linealidad	48
Tabla 8 Determinación de la precisión.....	49
Tabla 9 Prueba t de Student para la determinación de la precisión.....	50
Tabla 10 Prueba piloto de remoción de colorante.....	50
Tabla 11 Comparación de la capacidad de remoción en medio ácido y básico	51
Tabla 12 Datos experimentales para el tiempo de contacto	53
Tabla 13 Determinación del tamaño de partícula de la arcilla modificada	56
Tabla 14 Diseño de cribado completo.....	58
Tabla 15 Análisis de Varianza para la adsorción de SYNOZOL RED K3B	59
Tabla 16 Optimización de la respuesta de adsorción	61
Tabla 17 Evaluación de la cinética de adsorción de colorante reactivo SYNOZOL RED K-3BS.....	62
Tabla 18 Parámetros de las isothermas para la adsorción del colorante SYNOZOL RED K-3BS.....	65

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Clasificación de las isothermas según la IUPAC	8
Figura 2 Clasificación de los colorantes de acuerdo a su estructura química	12
Figura 3 Efecto del pH inicial sobre la adsorción de Azul de metileno en hojas de pino	14
Figura 4 Efecto de concentración inicial Azul de metileno en la adsorción con pino. 15	
Figura 5 Efecto de la dosis de adsorbente sobre el porcentaje de remoción de colorantes ácidos y básicos con residuos de té.....	16
Figura 6 Estructura de las arcillas	18
Figura 7 Microfotografía de partículas de arcilla por SEM.....	22
Figura 8 Dos puntos que muestran los límites de detección.....	29
Figura 9 (a) Nanofibras por microscopio óptico. (b) Imagen a 4000x de las mismas nanofibras por SEM	30
Figura 10 Esquema del SEM	30
Figura 11 Esquema de la interacción del haz de electrones.....	31
Figura 12 Partícula con superficie detectada mediante adsorción, monocapa definida mediante línea de puntos	32
Figura 13 Curva de Calibración del colorante reactivo SYNOZOL RED K-3BS.....	48
Figura 14 Representación gráfica de la prueba de remoción en medio básico y ácido	52
Figura 15 Evaluación de la capacidad de remoción en el tiempo	53
Figura 16 Microfotografía de la arcilla modificada térmicamente	54
Figura 17 Microfotografía de la arcilla modificada térmicamente posterior al proceso de adsorción	55
Figura 18 Distribución de la población de partículas de arcilla 0.1 mg.L ⁻¹	55
Figura 19 Isotherma de adsorción-desorción para la arcilla modificada	56

Figura 20 Diagrama de Pareto estandarizado para la adsorción	60
Figura 21 Grafica de efectos principales para la remoción de colorante SYNOZOL RED K-3BS.....	61
Figura 22 Capacidad de adsorción de colorante SYNOZOL RED K-3BS en el tiempo	63
Figura 23 Modelo cinético de pseudo-primer orden.....	63
Figura 24 Modelo Cinético de Pseudo Segundo orden.....	64



INTRODUCCIÓN

Hoy en día se ve un incremento en la demanda de la sociedad por la remediación de aguas contaminadas de diversos orígenes y cada vez más se busca que las regulaciones sean más estrictas. En los últimos años se ha visto el desarrollo de nuevas tecnologías de depuración para todo tipo de desechos como también de efluentes de distintos orígenes, pero el problema no solo radica en la deficiencia de leyes sino también en la tecnología para remoción de colorantes reactivos, mucha de esta tecnología es demasiado cara para ser implementada en industria además que su eficiencia no es lo suficientemente alta para poder ser considerada.

Los efluentes que contienen colorantes de industrias textiles y de cuero han sido la causa de varios impactos ambientales, esto por su alta toxicidad y capacidad carcinogénica¹. Intentos de remover contaminantes orgánicos como colorantes de aguas residuales están basadas en oxidación química, fisicoquímica y procesos biológicos. Algunos de estos procesos incluyen coagulación-floculación² filtración³, adsorción^{4,5}, procesos de oxidación avanzados^{6,7}, intercambio iónico⁸, tratamiento biológico⁹ y separación magnética¹⁰. Entre estos, la adsorción es considerada una de las alternativas más prometedoras para remover colorantes orgánicos en aguas de desecho por su simplicidad, fácil operatividad, alta eficiencia en remoción y capacidad de regeneración¹¹.

Se puede ver que actualmente en nuestro país y a nivel mundial se adolece de nuevas formas de adsorción que puedan implementarse a nivel industrial, al mismo tiempo es posible observar la incapacidad que tienen las industrias de poder dirigir de manera correcta el desecho y reubicación de efluentes siendo estos muchas veces echados a la alcantarilla como parte de un desecho doméstico habitual causando así contaminación de aguas que en muchos casos es irremediable pues no puede llegar a procesarse y además en otros casos puede ser promotor de diversas enfermedades^{12,13}.

Una de las opciones que se ha estado tomando en cuenta es la producción de arcillas, y que si bien se conoce hace años es en esta última década que ha tomado relevancia ya que culturalmente nos encontramos en una época de conciencia ambiental donde buscamos reutilizar, reciclar y reusar toda materia que tenga la capacidad de ser útil al medio ambiente. Una de las grandes ventajas que sobresale de las arcillas es la facilidad

de que estas se puedan encontrar en gran cantidad de manera natural y por lo tanto su disponibilidad a la industria para que previamente pueda ser tratada y luego utilizada a favor del medio ambiente.

El objetivo principal del presente trabajo de investigación es el uso de arcilla modificada como una alternativa mucho más económica en adsorción de colorantes y asimismo se espera que su capacidad de adsorción sea alta en comparación a alternativas actuales.



CAPÍTULO I

HIPÓTESIS

Dado que las arcillas tienen una capacidad natural de adsorción para distintos tipos de contaminantes, es probable que se pueda maximizar la capacidad de remoción de colorante reactivo SYNOZOL RED K-3BS mediante la modificación térmica de esta.

OBJETIVOS

General

Evaluar la capacidad de adsorción del colorante reactivo SYNOZOL RED K-3BS utilizando como adsorbente bentonita modificada térmicamente.

Específicos

1. Estandarizar el método espectrofotométrico para la determinación de SYNOZOL RED K-3BS.
2. Modificar la arcilla mediante un tratamiento térmico alcalino.
3. Caracterizar el material adsorbente por microscopía electrónica de barrido (SEM), Fisisorción de nitrógeno (BET) y tamaño de partícula.
4. Determinar los parámetros óptimos de adsorción mediante un diseño cribado y optimizarlos.
5. Analizar el comportamiento cinético e isotérmico de la adsorción.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. AGUA

El agua es esencial para la supervivencia de todas las formas conocidas de vida, sabemos que sin agua no hay vida. El hecho de que el agua constituya alrededor del 60% del peso corporal en los hombres y cerca del 50% en las mujeres y en ancianos prueba ampliamente su importancia para la vida humana principalmente. Por la importancia del agua en la vida de todos los seres vivos y debido al aumento de las necesidades de ella por el continuo desarrollo de la humanidad, el hombre está en la obligación de proteger este recurso y evitar toda influencia nociva sobre las fuentes del preciado líquido aumentando su cultura y transmitiéndola a todos para el bien común¹.

El agua es un recurso de propiedad común, está considerado libre, no tiene propietario y cualquiera puede usarlo de manera gratuita o bien pagando un precio muy bajo por el mismo, independientemente de que exista una disposición a pagar por él o no. Las razones por las que se considera que el agua no tiene precio se encuentran relacionadas con motivos históricos, socioculturales, así como con el contexto institucional en el que el recurso se gestiona y administra por parte de distintas comunidades².

El uso del agua en principio no tiene en cuenta que puede ser susceptible de otros usos alternativos como son otras actividades productivas, el recreo o el ejercicio de las funciones ecológicas que ejercen los ríos imprescindibles para garantizar la supervivencia de los ecosistemas y de la vida alrededor de este. Esto manifiesta una nueva dimensión para este recurso natural que lo convierte en un bien escaso en muchas ocasiones³.

Cada vez la disponibilidad de agua para consumo humano es menor, debido al crecimiento poblacional, incrementos en consumo per cápita, la contaminación de fuentes de agua y en general, al manejo inadecuado de las cuencas hidrográficas⁴. También hay que tener en cuenta que, aunque la cantidad de agua es constante, la calidad de la misma va disminuyendo rápidamente como consecuencia de la contaminación de las fuentes de agua, lo cual generaría estrés hídrico a nivel general en la mayoría de los

países centroamericanos, siendo más notorio en las ciudades capitales⁵. La magnitud del problema de la contaminación es tal, que en muchos países es ya imposible solucionar el problema mediante dilución (por efecto del aumento de caudal) y que a largo plazo se prevé un descenso de los recursos alimentarios sostenibles⁶. Con el aumento de la población va implícito la cantidad de desechos generados, en el que los vertederos de basura son focos posibles de contaminación, al arrastrar la lluvia en forma superficial o filtrándose a través del suelo, ciertos elementos solubles que se incorporan a los recursos de agua existentes y aun en mayor grado si entran directamente en contacto con aguas superficiales, subterráneas o corrientes independientes como ríos que pasan por ciudades. Las implicaciones de consumir agua contaminada son variadas; en el contexto de salud pública, la OMS⁷ calcula que aproximadamente un 80% de todas las enfermedades y más de una tercera parte de las defunciones en los países en desarrollo tienen por causa el agua contaminada, ya que alrededor del 70% del agua consumida directamente por humanos en zonas rurales está altamente contaminada por heces fecales, agua que consideramos potable no cumple muchas veces con límites que garanticen su calidad para consumo.

El agua en el Perú

Nuestro país se rige por la Ley General de Aguas (MINAG,1969) la cual faculta al Ministerio de Agricultura como el ente y principal encargado de la conservación e incremento de los recursos hídricos y al Ministerio de Salud en lo que respecta a la preservación de los mismos.

Es así que se puede encontrar en el artículo 22 de la Ley de las aguas (MINAG, 1969) que "...está prohibido verter o emitir cualquier residuo, solido, líquido y gaseoso que pueda contaminar las aguas, causando daños o poniendo en peligro la salud humana o el normal desarrollo de la flora o fauna o comprometiendo su empleo en otros usos, siempre y cuando sean sometidos a tratamientos previos..."⁸.

Estado del agua a nivel mundial

Ciertamente nos encontramos en una situación preocupante a nivel mundial, ya que se observa que el tratamiento del agua alcanza solamente el 10%, es así que la mayoría del líquido se vierte a los cauces hídricos, esta carga de agua está directamente relacionada con los procesos industriales donde encontramos el uso de metales pesados, colorantes,

reactivos, etc.; los cuales no son aprovechados al máximo y al ser vertidos provocan altas pérdidas al medio ambiente como también al hombre⁹.

1.2.FUNDAMENTOS DE LA ADSORCION

El término adsorción se refiere a la acumulación de una sustancia en la interfase entre dos fases (interfaz líquido-sólido o interfaz gas-sólido). La sustancia que se acumula en la interfase se llama adsorbato y el sólido en el que se produce la adsorción es adsorbente¹⁰. La adsorción se puede clasificar en dos tipos: sorción química y sorción física. La adsorción química o quimisorción se ilustra por la formación de asociaciones químicas fuertes entre moléculas o iones de adsorbato a la superficie adsorbente, que es generalmente debido al intercambio de electrones¹¹ y por lo tanto sorción química es generalmente irreversible. Adsorción física o fisisorción se caracteriza por los débiles enlaces de van der Waals entre adsorbente y adsorbente y, por lo tanto, reversible en la mayoría de los casos¹¹. La adsorción en la mayor parte del adsorbente incluyendo subproductos agrícolas está controlada por fuerzas físicas con alguna excepción de quimisorción. Las fuerzas físicas principales que controlan la adsorción son fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno, polaridad, interacción dipolo-dipolo, etc.¹². Este proceso proporciona una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas contaminadas, especialmente si el sorbente es barato y no requiere una etapa de pretratamiento adicional antes de su aplicación¹⁰. En cuanto a la finalidad de la remediación ambiental, las técnicas de adsorción se utilizan ampliamente para eliminar ciertas clases de contaminantes químicos de las aguas, especialmente aquellas que prácticamente no son afectadas por los tratamientos biológicos convencionales de aguas residuales^{10,11}. Se ha descubierto que la adsorción es superior a otras técnicas en términos de flexibilidad y simplicidad de diseño, coste inicial, insensibilidad a contaminantes tóxicos y facilidad de operación. La adsorción también no produce sustancias nocivas¹³. Los factores que influyen en la eficiencia de adsorción incluyen la interacción adsorbato-adsorbente, el área superficial adsorbente, la relación adsorbente a adsorbato, el tamaño de partícula adsorbente, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto^{11,13}etc.

Un proceso de adsorción involucra la separación de una sustancia en una fase fluida y su acumulación en la superficie del adsorbente sólido. Se trata por tanto de un fenómeno entre un fluido y un sólido. Los sólidos adsorbentes necesitan áreas superficiales muy elevadas y una estructura porosa para que las moléculas de adsorbato puedan acceder a los sitios activos. Atendiendo a las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbente y adsorbato, se distinguen dos tipos fundamentales de adsorción. En la adsorción física o fisisorción, los enlaces entre moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente son débiles (fuerzas de van der Waals o puentes de hidrógeno); en cambio, cuando tiene lugar la formación de un enlace químico estamos ante el fenómeno de adsorción química o quimisorción. Ambos procesos son exotérmicos, aunque los valores de entalpía de adsorción son mayores para el caso de la quimisorción (por encima de -40 kJ/mol)^{11,12}.

1.2.1. ADSORCIÓN FÍSICA

La adsorción física o fisisorción de moléculas involucra fuerzas intermoleculares relativamente débiles. De manera general, estas fuerzas son del tipo dispersivas, dipolar o interacciones de van der Waals entre la superficie del adsorbente y las moléculas de CO_2 (adsorbato). Tales interacciones son de largo alcance, liberando una energía del orden de magnitud de la entalpía de condensación. La fisisorción no proporciona una redistribución importante en las densidades electrónicas ni del adsorbente ni del adsorbato. La entalpía de los procesos de fisisorción es del orden de 20 kJ/mol ¹⁴. En términos cinéticos, las velocidades de adsorción son relativamente mayores al no tener que superar grandes barreras de energía de activación.

La fisisorción es caracterizada por: los enlaces débiles (fuerzas de Van der Waals y dipolares), los bajos calores de adsorción, la reversibilidad en el proceso. Además, las moléculas de adsorbato no son restringidas a sitios específicos y son libres para cubrir la superficie total del adsorbente y se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas. Recibe también el nombre de “adsorción de Van der Waals” y puede considerarse como la condensación del gas en la superficie del sólido, semejante a la condensación de un vapor^{15,16}.

1.2.2. ADSORCIÓN QUÍMICA

La adsorción química implica la formación de un enlace químico entre la molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente, si bien, esta definición conceptualmente permite diferenciarla con respecto a la adsorción física, existen multitud de casos intermedios en los que no siempre es posible decidir cuál es el tipo de adsorción de manera inequívoca. En la Tabla 1 se exponen las principales diferencias entre ambos tipos de adsorción:

Tabla 1 Principales diferencias entre adsorción física y química

Adsorción física	Adsorción química
. Bajo calor de adsorción	. Alto calor de adsorción
. No específica	. Altamente específica
. Sin disociación de las moléculas adsorbidas	. Puede existir disociación de especies adsorbidas
. Importante únicamente a bajas temperaturas	. Posible en un amplio intervalo de temperaturas
. Rápida, no activada, reversible	. Activada, puede ser lenta e irreversible
. No hay transferencia de electrones, aunque puede tener lugar una polarización del adsorbato	. Hay transferencia de electrones, formando enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del adsorbente

En general, el proceso de adsorción física es el más frecuente y puede invertirse con facilidad; por el contrario, la quimisorción es difícil de revertir y generalmente tiene lugar con mayor lentitud que en el caso anterior. El calor de adsorción proporciona una medida directa de la fortaleza del enlace entre el adsorbente (superficie) y el adsorbato, La adsorción física es invariablemente exotérmica, como se deduce de los argumentos termodinámicos. Así, para que tenga lugar la adsorción física en una cantidad significativa, la variación de energía libre (ΔG) del proceso de adsorción también debe ser negativa:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ecuación 1}$$

Entre los principales materiales adsorbentes estudiados para su aplicación en adsorción se encuentran las zeolitas, los carbones activados, los óxidos metálicos y aminas inmovilizadas en soportes sólidos, que en secciones posteriores serán mencionados¹⁷.

En la quimisorción los enlaces entre el adsorbato/adsorbente son fuertes (iónicos o covalentes) debido a una interacción de tipo químico, en la que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación, de modo semejante a una reacción química, además presenta altos calores de adsorción, irreversibilidad en el proceso, la adsorción solo se es posible en monocapas, entre otras^{15,16}.

Para distinguir entre fisisorción y quimisorción se aplican distintos criterios experimentales, se usa la magnitud del calor de adsorción, la cual permite discriminar entre los dos tipos. Se reconoce como fisisorción aquella cuyo calor de adsorción es inferior a 30 kJ/mol. La quimisorción libera alrededor de los 40 kJ/mol. En la zona intermedia la identificación es incierta¹⁶.

Equilibrio de Adsorción

Una de las formas más habituales de representar el equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, para una temperatura determinada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente. Las isotermas de adsorción pueden ser clasificadas en seis formas tal como se presenta en la Figura 1. Esta clasificación fue propuesta por Brunauer^{18,19} y sus colaboradores en el año 1938 y en la actualidad es la recomendada por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Dependiendo de la forma de la curva se puede inferir acerca de la distribución de poros del material y/o de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, clasificándose de la siguiente manera^{18,19}.

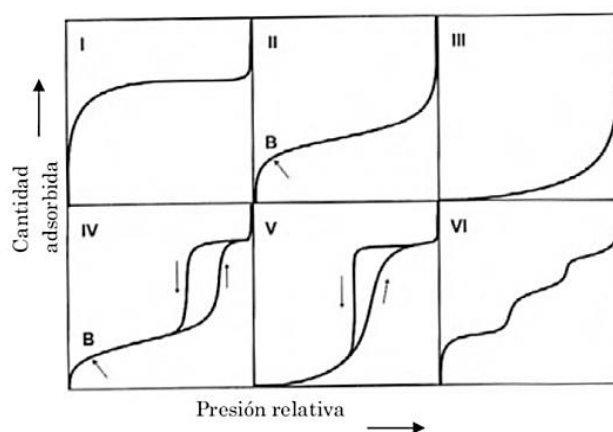


Figura 1 Clasificación de las isotermas según la IUPAC^{5,6}

Tipo I: Materiales microporosos. Representa una adsorción en monocapa para la fisisorción o quimisorción.

Tipo II: Materiales no porosos o macroporosos. Representa una adsorción en monocapa o multicapa sin restricciones. El punto B indica el valor de la presión relativa donde la adsorción por monocapa ha culminado e inicia la adsorción en multicapa.

Tipo III: Este tipo de isoterma se presenta en materiales no porosos o macroporosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, a presiones relativas bajas el efecto del campo de fuerzas no se observa (una pendiente baja) debido a las interacciones débiles entre la pareja adsortiva.

Tipo IV: La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

Tipo V: Se presenta en materiales mesoporosos debido a la presencia de histéresis en el proceso. Existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Esta isoterma es muy poco frecuente.

Tipo VI: Esta isoterma representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida. Suele presentarse, por ejemplo, en la adsorción de Argón a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) sobre negro de humo gratificado^{18,19}.

1.3.COLORANTES

Los tintes son básicamente compuestos químicos que pueden unirse a superficies o tejidos para impartir color. La mayoría de los colorantes son moléculas orgánicas complejas y se requiere que sean resistentes a muchas cosas tales como la acción de

detergentes. Los tintes sintéticos son ampliamente utilizados en muchos campos de tecnología avanzada, por ejemplo, en diversos tipos de textiles^{20,21}, papel, curtido de cuero²², procesamiento de alimentos, plásticos, cosméticos, caucho²³⁻²⁵. Los colorantes sintéticos también se emplean en el rastreo del agua subterránea²⁶, para la determinación de la superficie específica de lodos activados²⁷, las aguas residuales²⁸ y el tratamiento de aguas residuales²⁹, etc. Sus descargas en la hidrosfera poseen una importante fuente de contaminación por su carácter recalcitrante, esto dará color indeseable al agua lo cual reducirá la penetración de la luz del sol y resistencia a los ataques fotoquímicos y biológicos a la vida acuática³⁰. En datos actualizados, se conocen más de 100.000 colorantes comerciales con una producción anual de más de 7×10^5 toneladas / año³¹. El uso total de colorantes en la industria textil en todo el mundo es superior a 10.000 toneladas anuales y aproximadamente 100 toneladas anuales de colorantes se descargan en corrientes de agua³².

Básicamente se desconocen los datos exactos sobre la cantidad de colorantes descargados de diversos procesos en el medio ambiente. Sin embargo, la liberación de cantidades importantes de tintes sintéticos al medio ambiente ha planteado desafíos a los científicos ambientales. Varios métodos como la adsorción, coagulación, oxidación avanzada, y la separación de membrana se utilizan en la eliminación de colorantes de aguas residuales³³. La adsorción es uno de los procesos más eficaces de tratamiento avanzado de aguas residuales que las industrias emplean para reducir los contaminantes inorgánicos / orgánicos peligrosos presentes en el efluente³⁴. Muchas industrias textiles usan carbón activado comercial para el tratamiento de desechos de tintes. Muchos investigadores han informado de la viabilidad de utilizar varios adsorbentes de bajo costo derivados de materiales naturales, residuos sólidos industriales, subproductos agrícolas y biosorbentes como precursores³⁵. Diferentes tratamientos físicos o químicos fueron aplicados a la biomasa cruda adsorbentes para mejorar su capacidad de adsorción que también fueron informados por los investigadores³⁵.

1.3.1. Clasificación de colorantes

Existen varias vías para la clasificación de colorantes comerciales. Se puede clasificar en términos de estructura, color y métodos de aplicación³⁶. Sin embargo, debido a las complejidades de la nomenclatura del sistema de estructura química, la clasificación

basada en la aplicación es a menudo favorable³³. La clasificación basada en la estructura química de la clase común de los colorantes se presenta en la Figura 2.

La Tabla 2 representa las diferentes aplicaciones de los colorantes en base a su clase.

Tabla 2 Clasificación de los colorantes basados en su naturaleza química

Clase	Sustrato	Método de aplicación	Especies químicas
Acido	Nylon, papel, cuero.	Generalmente de neutro a ácido.	Xantano, azo, nitro, y trifenilmetano.
Básico	Tintas, papel, poliéster.	Aplicado a colorantes ácidos	Azo, cianina, difenilmetano, xantano, triarilmetano, acridina.
Directo	Nylon, papel, algodón y cuero.	Aplicado de neutro a ligeramente alcalino con electrolitos adicionales.	Azo, oxazina, estilbeno.
Disperso	Poliamida, poliéster acrílico, acetato y plásticos	Dispersiones acuosas finas usualmente aplicadas a altas temperaturas	Azo, antraquinona, nitro.
Reactivo	Lana, algodón, nylon y seda	Reacción con el grupo funcional sobre la fibra para unir el colorante covalentemente bajo la influencia del calor y del pH.	Antraquinona, azo, oxazina y básicos.
Sulfuro	Seda artificial y algodón.	Sustrato aromático cubierto con sulfuro sódico y reoxidado a productos insolubles que contienen azufre.	Estructuras indeterminadas
Vat	Lana y algodón	Los colorantes insolubles en agua se solubilizan por adición gota a gota de sulfuro de hidrógeno sódico, y después se agotan en la fibra.	Antraquinona

Además de los anteriores, los colorantes también se clasifican generalmente sobre la base de su carga de partículas por disolución en medio de aplicación acuosa^{37,38}, tales como tintes catiónicos (todos básicos), aniónicos (directos, ácidos y reactivos) y no iónicos (colorantes dispersos).

Varias industrias tales como colorantes, textiles, papel, impresión, alfombras, plástico, alimentos y cosméticos utilizan tintes para proporcionar color a sus productos. Estos colorantes se dejan siempre en los residuos industriales y, por consiguiente, se descarga a la masa de agua³⁹⁻⁴².

Class	Chromospheres	Example
Azo dyes	—N=N—	<p>Reactive Black 5</p> <p>Reactive Blue 4</p>
Antraquinone dyes		<p>Acid Blue 71</p>
Indigoid dyes		<p>Acid green 1</p>
Nitroso dyes	—N=O	<p>Acid Yellow 24</p>
Nitro dyes		<p>Basic Red 9</p>
Triarylmethane dyes		

Figura 2 Clasificación de los colorantes de acuerdo a su estructura química¹⁸

1.3.2. Efectos de toxicidad de los tintes

Colorantes básicos tienen alta intensidad de colores y son muy visibles incluso en muy poca concentración⁴³⁻⁴⁹. Los tintes complejos son generalmente basados en cromo, que es carcinogénico^{36,37,44,50}. Los colorantes pueden afectar la actividad fotosintética en la vida acuática debido a la disminución de la penetración de la luz y también pueden ser tóxicos para algunas especies acuáticas debido a la presencia de metales, aromáticos^{36,37,50,51}. Además, los colorantes son también carcinógenos, mutagénicos o teratogénicos en diversas especies microbiológicas de peces. Además, también puede causar graves daños a los seres humanos como la disfunción del riñón, el sistema reproductivo, el hígado, el cerebro y el sistema nervioso central⁵². Los colorantes azoicos son tóxicos debido a la presencia de aminas tóxicas en el efluente⁵³. De forma similar, los colorantes basados en antraquinona son más resistentes a la degradación y permanecen gran tiempo en los efluentes⁵³. Los colorantes reactivos son solubles en agua y el 5-10% de los colorantes entran en el baño de colorante dando efluentes altamente coloreados causando serios problemas en el medio ambiente⁵⁴. Además, es probable que los colorantes reactivos que sean químicamente estables y que tengan poca

biodegradabilidad pasen a través de plantas de tratamiento convencionales no tratadas, por lo que su eliminación es de gran importancia. Debido a sus efectos tóxicos, los tintes han generado mucha preocupación con respecto a su uso. Se ha informado que causa mutagénesis, fracturas cromosómicas, carcinogénesis y toxicidad respiratoria. Por lo tanto, se enfoca en métodos y tecnologías específicos para eliminar tintes de diferentes tipos de corrientes de aguas residuales.

1.3.3. Métodos de tratamiento actuales para la eliminación de tintes

Existen numerosos métodos para tratar los efluentes de los tintes. A pesar de la disponibilidad de muchas técnicas para eliminar contaminantes de colorantes de aguas residuales, tales como coagulación, oxidación química, proceso de separación de membrana, degradación microbiana electroquímica y aerobia y anaerobia, cada uno de estos métodos tiene limitaciones inherentes. Las tecnologías pueden dividirse en tres categorías: física, química y biológica⁵⁵. Todos estos métodos tienen sus propias ventajas y desventajas.

1.3.4. Factores que afectan la adsorción del colorante

Hay muchos factores que afectan la adsorción del colorante, tales como el pH de la solución, la temperatura y la concentración inicial del colorante. Por lo tanto, los efectos de estos parámetros deben tenerse en cuenta. La optimización de tales condiciones ayudará en gran medida en el desarrollo del proceso de tratamiento de eliminación de colorantes a escala industrial. En la siguiente sección, se discuten algunos de los factores que afectan la adsorción de colorantes.

Efecto del pH de la solución

Uno de los factores más importantes que afectan la capacidad del adsorbente en el tratamiento de aguas residuales es el pH de la solución. La eficiencia de la adsorción depende del pH de la solución, ya que la variación en el pH conduce a la variación en el grado de ionización de la molécula adsorbente y las propiedades superficiales del adsorbente⁵⁶. Chowdhury et al⁵⁷ estudiaron el efecto del pH de la solución sobre la

adsorción del colorante Green 4 por el polvo de hoja de Ananas comosus y notaron que a un rango de pH de 2 a 10, la proporción de eliminación del colorante era máxima a pH 10. Dawood y Sen⁵⁸ Estudiaron el efecto del pH de la solución sobre la adsorción del rojo Congo por el cono de pino y notaron que la adsorción era máxima a pH 3,5. Ibrahim et al.⁵⁹ estudiaron la adsorción del colorante RB4 mediante paja de cebada modificada y encontraron que RB4 da una eliminación completa del 100% a pH 3 y un valor disminuido por debajo del 50% a medida que aumentaba el pH. Yagub et al.³² informó de que la adsorción de tinte catiónico azul de metileno sobre biomasa de hojas de pino crudo se incrementó con el aumento del pH de la solución como se puede ver en la figura 3.

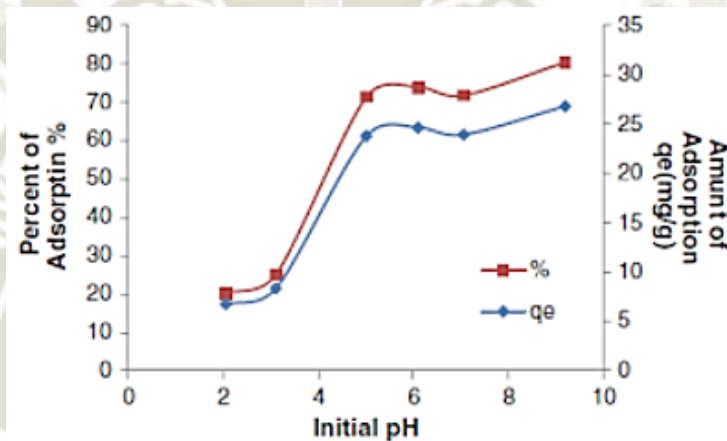


Figura 3 Efecto del pH inicial sobre la adsorción de Azul de metileno en hojas de pino

La capacidad de adsorción de la superficie y el tipo de centros de superficie activa se indican por el factor significativo que es el punto de carga cero (pHpzc)⁶⁰. El pH al cual la carga superficial es cero se llama punto de carga cero (pzc) y se usa típicamente para cuantificar o definir las propiedades electrocinéticas de una superficie. El valor del pH se utiliza para describir pzc sólo para los sistemas en los que H^+/OH^- son los iones determinantes del potencial.

Efecto de la concentración inicial de colorante

La cantidad de adsorción para la eliminación del colorante depende en gran medida de la concentración inicial del colorante. El efecto de la concentración inicial del colorante depende de la relación inmediata entre la concentración del colorante y los sitios disponibles en una superficie adsorbente. En general, el porcentaje de eliminación del

colorante disminuye con un aumento en la concentración inicial del colorante, que puede ser debido a la saturación de los sitios de adsorción en la superficie del adsorbente. Por otra parte, el aumento de la concentración inicial de colorante causará un aumento de la capacidad del adsorbente y esto puede deberse a la elevada fuerza motriz para la transferencia de masa a una concentración inicial de colorante alta⁶¹. Zhang et al.⁶² estudiaron la adsorción de Metil Naranja por Quitosano/Alumina y encontraron que cuando la concentración de Metil Naranja aumentó de 20 mg.L⁻¹ a 400 mg.L⁻¹, el porcentaje de eliminación de tintes disminuyó del 99,53% al 83,55% con la misma concentración de MB. Yagub et al.³² estudiaron el efecto de la concentración inicial de colorante sobre la adsorción de azul de metileno (MB) por las hojas de pino y notaron que a medida que la concentración inicial de colorante aumentaba de 10 a 90 mg.L⁻¹, el porcentaje de eliminación de tintes disminuyó de 96.5 a 40.9% Al aumentar la concentración inicial del colorante de 10 a 90 mg.L⁻¹ después de 240 min. En la figura 4 se muestra que la cantidad de adsorción de colorante aumentó con el aumento de la concentración inicial de colorante.

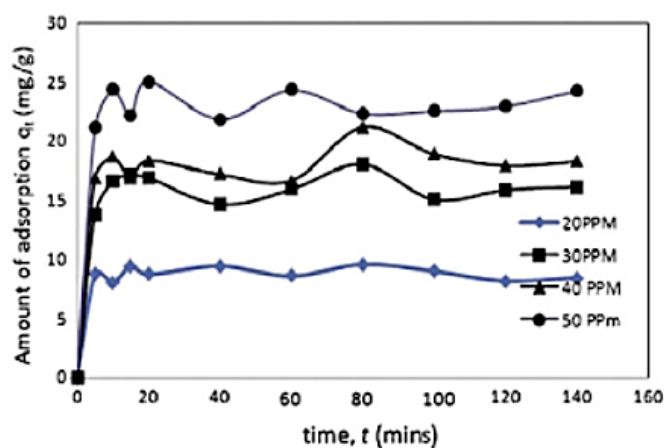


Figura 4 Efecto de concentración inicial Azul de metileno en la adsorción con pino

Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura es otro importante parámetro del proceso fisicoquímico porque la temperatura cambiará la capacidad de adsorción del adsorbente⁶³. Si la cantidad de adsorción aumenta con el aumento de la temperatura, entonces la adsorción es un proceso endotérmico. Esto puede ser debido a la creciente movilidad de las

moléculas de colorante y un aumento en el número de sitios activos para la adsorción con el aumento de la temperatura. Mientras que la disminución de la capacidad de adsorción con el aumento de la temperatura indica que la adsorción es un proceso exotérmico. Esto puede ser debido al aumento de la temperatura disminuyendo las fuerzas de adsorción entre las especies de colorantes y los sitios activos en la superficie adsorbente como resultado de la disminución de la cantidad de adsorción⁶⁴.

Efecto de la cantidad de adsorbente

La dosificación de adsorbente es un parámetro de proceso importante para determinar la capacidad de un adsorbente para una cantidad dada del adsorbente en las condiciones operativas. Generalmente, el porcentaje de eliminación de colorantes aumenta con el aumento de la dosificación de adsorbente, donde la cantidad de sitios de sorción en la superficie del adsorbente aumentará aumentando la cantidad del adsorbente. El efecto de la dosificación adsorbente da una idea de la capacidad de adsorción de un colorante para adsorberse con la menor cantidad de adsorbente, de manera que se reconozca la capacidad de un tinte desde un punto de vista económico⁶⁴. En la Figura 5 se presenta el efecto de las dosis sobre la eliminación de colorantes ácidos y básicos por residuos de té⁶⁵.

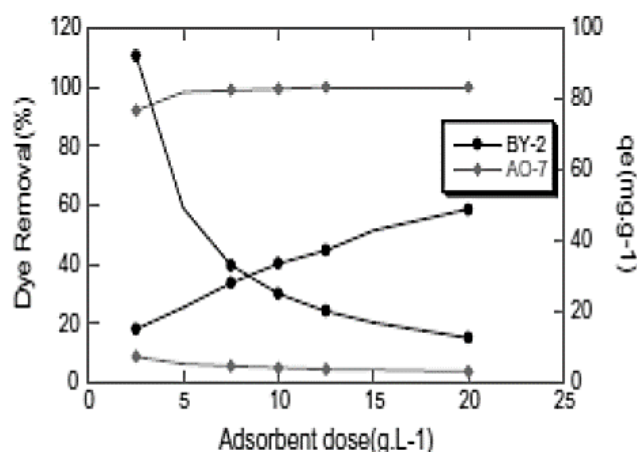


Figura 5 Efecto de la dosis de adsorbente sobre el porcentaje de remoción de colorantes ácidos y básicos con residuos de té

1.4.ARCILLA

Las arcillas son aluminosilicatos hidratados ampliamente definidos como los minerales que forman la fracción coloidal de los suelos, sedimentos, rocas y agua y pueden estar compuestos de mezclas de minerales de arcilla de grano fino y cristales de otros minerales como cuarzo, carbonato y óxidos metálicos⁶⁶. Los materiales de arcilla poseen estructuras que están organizadas en capas y están categorizadas por las diferentes estructuras de capas^{67,68}. Los materiales de arcilla caen bajo diversos tipos como pirofilita - talco, esmécticas - montmorillonita, caolinita, serpentina, vermiculita y sepiolita⁶⁹. La Figura 6 muestra la estructura de una arcilla típica.

1.4.1. Bentonita

La montmorillonita, el principal componente de la bentonita, es un mineral de arcilla con una sustitución isomórfica sustancial. Si^{4+} está sustituido por Al^{3+} en la capa tetraédrica, y Al^{3+} está sustituido por Mg^{2+} en la capa octaédrica. La carga neta negativa resultante se equilibra con cationes intercambiables (Sodio, Calcio, Potasio y Magnesio) adsorbidos entre las capas unitarias y alrededor de sus bordes⁸⁸. La montmorillonita se ha probado ampliamente como adsorbente para la eliminación de metales pesados de soluciones acuosas, y se han publicado numerosos estudios^{89,90}.

Existen diferentes tipos de bentonita las cuales son denominadas en base a sus cationes dominantes los cuales pueden ser calcio, potasio y sodio. La bentonita sódica y la bentonita cálcica son las mayormente usadas en aplicaciones industriales. La bentonita cálcica es usada como adsorbente de iones en procesos que impliquen aceites y grasas mientras que la bentonita sódica es utilizada ampliamente por su capacidad coloidal en investigación ambiental y geotécnica para petróleo y gas^{93,94}. La bentonita modificada con sodio (Na) se ha utilizado eficazmente para la remediación de suelos contaminados con cobre, como desecante en productos farmacéuticos y para la eliminación de colorantes catiónicos en la industria textil⁹⁵.

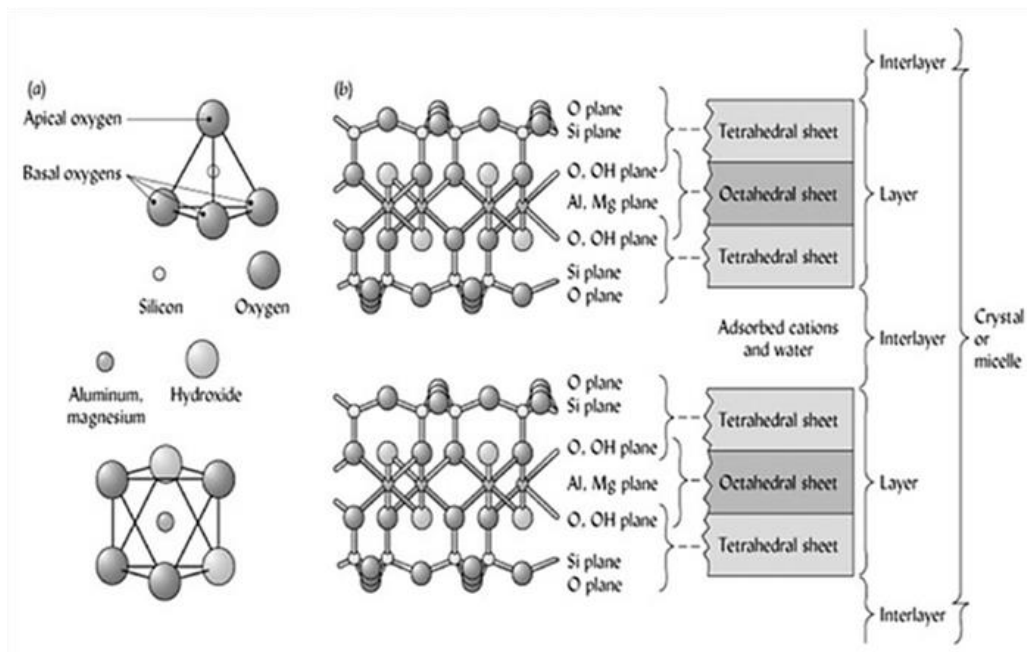


Figura 6 Estructura de las arcillas

Propiedad de adsorción: características fisicoquímicas que favorecen la adsorción

La química que se produce en las superficies de arcilla les da una alta flexibilidad en los procesos de adsorción. La química superficial involucra la estructura, la capacidad de intercambio iónico, el área superficial específica, la estabilidad mecano-química, la capacidad de retención de agua y la reactividad de la superficie que influye en las propiedades físicas y químicas de los minerales arcillosos⁷⁰. Por lo general, estos materiales de arcilla se utilizan tan naturales como son sin ser químicamente modificados. Sin embargo, la modificación química puede mejorar la capacidad de adsorción de la arcilla, lo que conduce a su uso generalizado en nuevas tecnologías⁷¹.

Las capacidades de adsorción de arcilla dependen generalmente de la carga neta negativa encontrada en los minerales de arcilla⁷². La carga negativa contribuye a la capacidad de la arcilla de adsorber los iones cargados positivamente. Además, las características de adsorción de las arcillas se derivan de su gran tamaño de poro y área de superficie⁷³. En general, las arcillas tienen iones intercambiables en su superficie⁷⁰. Esta característica conduce a que las arcillas jueguen un papel crucial en el medio ambiente al ser depuradores de contaminantes naturales por medio de cationes y aniones que absorben por adsorción e intercambio iónico. Los iones que habitualmente se

encuentran en las superficies de la arcilla incluyen H, K, Na, Ca²⁺, Mg²⁺, NH⁴⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃.

El intercambio de cationes se produce fácilmente sin afectar la estructura del mineral de arcilla. Los minerales de arcilla muestran una fuerte atracción por colorantes catiónicos y aniónicos⁷³⁻⁷⁷. Sin embargo, la capacidad de adsorción para colorantes básicos es comparable mayor que la de los colorantes ácidos como se muestra en la Tabla 3. En la Tabla 3, se puede observar que las capacidades de adsorción registradas en colorante básico como Azul de Metileno y Verde Malaquita eran aproximadamente tres veces más altas que las que registró para tintes ácidos como Rojo Congo y Naranja de metilo. La razón principal detrás de las diferencias en las capacidades de adsorción es las cargas sobre los tintes y las características superficiales de los materiales de arcilla. Como se ha indicado anteriormente, los minerales de arcilla tienen una carga negativa neta, por lo que atraerá fuertemente los colorantes básicos cargados positivamente.

Sin embargo, las capacidades de adsorción pueden variar, aunque los colorantes tengan la misma carga⁷⁷ estudios refieren que el efecto de la estructura molecular sobre la adsorción de colorantes básicos, donde se estudió el comportamiento de adsorción del azul de metileno (MB) y el violeta de cristal (CV) sobre la vermiculita natural. Los resultados de la modelación isotérmica indicaron que la capacidad de adsorción de equilibrio de MB a 25°C disminuyó de 0.076 a 0.053 mmol.g⁻¹ con un aumento en la concentración inicial de colorante de 0.3 a 0.5 mmol.L⁻¹. La disminución de la adsorción de MB a altas concentraciones iniciales podría deberse a su capacidad molecular estructura. La estructura lineal de MB pudo haber tenido un efecto estérico sobre el adsorbato y el adsorbato medio más que el de CV, causando una disminución de la densidad de adsorción en equilibrio⁷⁷.

También es importante señalar que, no siempre es el caso de que las arcillas tienen una mayor capacidad de adsorción hacia los colorantes básicos que los colorantes ácidos. Esta generalización se hace únicamente dependiendo de las cargas negativas netas de las arcillas, pero hay casos en los que los suelos de arcillas exhiben una capacidad de adsorción mucho más alta hacia los colorantes ácidos en comparación con los colorantes básicos. Estudios hablan sobre la eliminación de un colorante básico y ácido sobre la arcilla sepiolita y sus resultados mostraron que la cantidad de colorante adsorbido era

mayor para el colorante ácido que la del día básico. Los autores explicaron estos resultados en términos de otras variables que pueden afectar la adsorción de colorantes como la temperatura y el pH⁷⁵.

Para estimar los rangos donde la carga superficial de arcilla es positiva o negativa, usualmente el pH de carga cero se determina usando electrolitos de diferentes concentraciones. Cuando se obtiene un punto de intersección común para las curvas resultantes de diferentes concentraciones de electrólito, el punto de intersección no depende de la concentración iónica y puede designarse como punto cero de carga.

Sin embargo, los resultados para la sepiolita mostraron tres puntos de intersección distintos que se denominan PZNPC en lugar de una intersección para PZC. Esta observación se debe a la naturaleza dual de la carga superficial en los minerales, donde están presentes dos cargas superficiales diferentes: una carga negativa permanente (resultante de las sustituciones estructurales isomorfas) y una carga dependiente del pH (relacionada principalmente con la disociación de los grupos hidroxilo)⁷⁸.

Se han realizado muchos estudios utilizando varios tipos de arcillas para la eliminación de colorantes como los colorantes catiónicos, aniónicos y azoicos. Las arcillas exhibieron diferentes capacidades de adsorción que varían desde los 7 mg.g⁻¹ hasta aproximadamente 200 mg.g⁻¹. Algunos de los tintes eliminados por diversos tipos de arcillas incluyen: Verde Brillante por arcilla roja^{79,80}; Azul de metileno y naranja de metilo por bentonita⁸¹; Congo rojo por una mezcla de arcilla de caolín y bentonita⁸² y rojo reactivo 120 por arcilla cruda⁸³. La Tabla 3 muestra diversas capacidades de adsorción obtenidas por diferentes arcillas para el tratamiento de diversos colorantes.

Tabla 3 Capacidad de adsorción de los tipos de arcillas

Tipo de Arcilla	Colorante Removido	Capacidad de Adsorción
Arcilla Sepiolita	Direct Blue	106
Palygorskite	Azul de Metileno	132.72
Barro rojo	Naranja Acido 7	32.36
Caolinita activada con ácido	Rojo Congo	12.36
Bisoxidita modificada con bisimidazolío	Telon dye	108
Montmorillonita	Azul de Metileno	74
Granos de arcilla modificados con ácido	Azul de Metileno	223.19
Arcillas decantadas Safi	Verde Malaquita	88.7
Montmorillonita modificada	Metil Naranja	24

La relación entre el área superficial de arcilla, tamaño / malla y capacidad de adsorción

La principal razón de la alta capacidad de adsorción de los materiales de arcilla son sus altas superficies. Si una arcilla particular tiene un área superficial más alta, significa que también tendrá una capacidad de adsorción más alta en comparación con arcillas con áreas superficiales más bajas⁸⁴. Sin embargo, esta noción puede no siempre ser el caso de algunas arcillas, pero varios estudios han demostrado que la superficie de una arcilla es directamente proporcional a la capacidad de adsorción de la arcilla^{72,75,76,85}.

El papel de la morfología arcillosa en el proceso de adsorción

Es bien sabido que la capacidad de adsorción de arcillas depende de su composición química y estructura⁸⁶.

La estructura de la arcilla incluye la mecánica de crecimiento de la unidad cristalina, el entrelazamiento de cristales y la interpenetración, los hábitos de cristal incluyendo el crecimiento helicoidal, el hermanamiento y la tapotaxis⁸⁷. El microscopio electrónico de barrido (SEM) es especialmente adecuado para estudiar la estructura de las arcillas, ya que amplía la vista tridimensional de las superficies de arcilla con una gran profundidad de enfoque. Destaca la configuración, textura y tejido de las muestras de

arcilla. En la Figura 7 se muestra cómo el SEM puede resolver el problema de determinar la morfología de los polvos de arcilla.

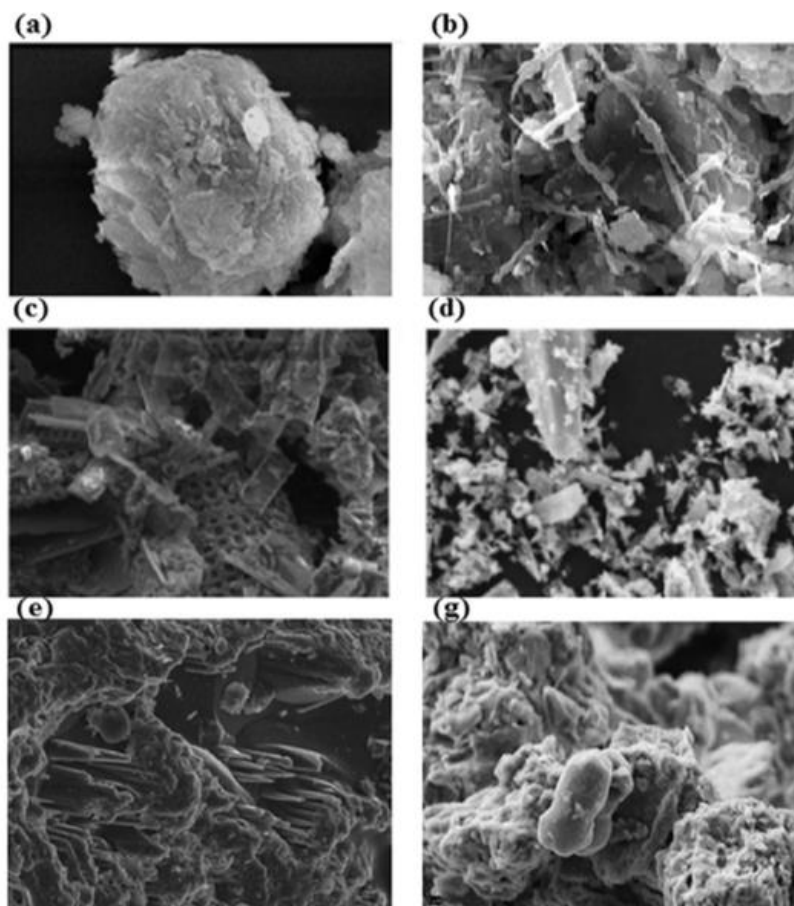


Figura 7 Microfotografía de partículas de arcilla por SEM

1.4.2. Características estructurales de arcillas y minerales de arcilla como sorbentes de metales pesados

Las arcillas son químicamente un material de aluminosilicatos hidratados de tipo capa que consiste en de una mezcla de minerales de arcilla de tamaño micrométrico y otros cristales microscópicos de cuarzo, feldespatos, carbonatos y óxidos metálicos⁹⁶. A menudo se les refiere como material terroso que se convierte en plástico cuando se mezcla con limitadas cantidades de agua y se endurecerá al secarse o cocerse. Hasta la fecha, las arcillas tienen aplicaciones en varias áreas industriales tales como fluido de perforación, fundición, extensores en pinturas de base acuosa, rellenos naturales en la fabricación de papel, agentes decolorantes en las industrias petroleras, agentes filtrantes

y desodorantes en las refinerías de petróleo, material de construcción, catalizadores y adsorbentes^{97,98,99}.

El origen de las arcillas puede ser la degradación gradual de la superficie y procesos sedimentarios de una variedad de minerales, típicamente silicato-alúmina o alteraciones hidrotermales a baja temperatura durante largos periodos de tiempo¹⁰⁰. Las propiedades de diferentes arcillas, incluida la gravedad específica, la dureza, elasticidad, plasticidad, capacidad de hinchamiento, cristalinidad, etc., varían considerablemente dependiendo del lugar de origen y de las condiciones meteorológicas.

En general, los minerales de arcilla se pueden clasificar como 1: 1 o 2: 1, según la estructura de la capa. El mineral de arcilla 1: 1 consiste en una lámina tetraédrica de sílice y una lámina octaédrica de alúmina y perteneciente a este tipo son serpentinas, halloysita y caolinita. Este tipo de arcilla mineral también se puede clasificar como arcilla no expansible porque la unión en H mantiene las láminas muy juntas

El tipo alternativo, conocido como un mineral de arcilla 2: 1, tiene dos láminas tetraédricas intercalando una lámina octaédrica. Algunos ejemplos de minerales de arcilla 2: 1 son: talco, vermiculita, esmectita, clorita.

Electrónicamente, los minerales de arcilla poseen una carga de capa negativa neta debido a la sustitución isomorfa entre el Al^{3+} y Si^{4+} en la coordinación tetraédrica y entre Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} o Ca^{+2} y Al^{+3} ¹⁰¹. La carga de la capa negativa imparte reactividad superficial hacia el entorno circundante, por ejemplo, la superficie mineral de arcilla puede formar una doble capa eléctrica cuando se expone a un ambiente acuoso (es decir, aguas naturales)¹⁰². Por lo tanto, las moléculas de agua pueden ser intercaladas entre dos capas adyacentes para formar una solución iónica entre capas y eso contribuye al fenómeno de la hinchazón relacionado con las propiedades de doble capa eléctrica^{103,104}. La carga de la capa negativa de la sustitución isomorfa es permanente e independiente del pH, que se compensa con cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos intercambiables, como Na^{+1} , K^{+1} o Ca^{+2} , dentro del marco mineral. Además, la ubicación de si la carga de la capa se deriva de las sustituciones de cationes isomorfas en la hoja tetraédrica u octaédrica también es un factor influyente de la hidratación y la especiación catiónica en el espaciado entre capas. Las aguas adsorbidas, junto con los cationes intercambiables de la capa hidratada, dan lugar al carácter hidrófilo de la superficie de la arcilla/arcilla y la capacidad de hinchamiento.

De acuerdo con la teoría de los ácidos y bases duros y blandos (HSAB) introducida por Pearson¹⁰⁵, las capas de silicato 2:1 y los cationes de la capa hidratada en la estructura de los minerales arcillosos pueden considerarse una base de Lewis (donador de electrones o grupo nucleófilo) y un Ácido de Lewis (donador de electrones o grupo electrófilo), respectivamente. Dado esto, los minerales de arcilla se pueden clasificar como una base blanda o dura, dependiendo de cómo se derive la ubicación de la carga de la capa. Los minerales de arcilla de base blanda son aquellos cuya carga de capa deriva de sustituciones de lámina octaédrica (por ejemplo, Mg^{+2} o $Fe^{+2} - Al^{+3}$), mientras que para los minerales de arcilla de base dura, la carga de capa se origina a partir de sustituciones de lámina tetraédrica (por ejemplo, $Al^{+3} - Si^{+4}$)¹⁰⁶.

Los enlaces Si-O-Si de los tetraedros de sílice forman una superficie reactiva llamada siloxano, mientras que los enlaces O-Al-OH de los octaedros de alúmina forman una superficie oxihidroxi. La superficie de siloxano, típica de los minerales de arcilla de silicato 2: 1, se puede clasificar como una esfera interna o externa en términos de complejos de adsorción de cationes¹⁰². En el complejo de la superficie de la esfera interna, las moléculas de agua son cavidades de siloxano dúctiles.

La reactividad de la superficie del siloxano hacia las especies catiónicas (por ejemplo, iones de metales pesados) puede provenir de parches cargados negativamente que surgen de la sustitución isomorfa de un átomo de aluminio en lugar de un átomo de silicio. En este sentido, la interacción molecular entre el catión metálico y el complejo superficial de la esfera interna puede ser monodentada (el ión está unido a un átomo de oxígeno), bidentada (el ión está unido a dos átomos de oxígeno), mononuclear o multinuclear¹⁰⁷.

La superficie de oxihidroxi se caracteriza por un plano de sitios hidroxilo expuestos que subyacen a los átomos de Mg, Al o Fe en el centro de los octaedros. Las arcillas con una estructura de tipo capa 1: 1, como la caolinita y la rectorita, generalmente consisten en una superficie de siloxano en un plano basal y una superficie de oxihidroxi en otro plano basal. Los grupos hidroxilo basales expuestos están sujetos a disociación, por lo que son reactivos hacia los iones cargados positivamente.

Teniendo en cuenta esas propiedades, puede implicarse que la absorción de especies catiónicas en las superficies de siloxano y oxihidroxi tiene lugar a través de fenómenos de complejación de la superficie.

La capacidad de intercambio catiónico (CEC), expresada en miliequivalentes por 100 g de arcillas / minerales arcillosos, o centimoles de carga por kilogramo, se define como la capacidad máxima de retención a la cual un mineral arcilla / arcilla puede adsorber e intercambiar cationes de las suspensiones de arcilla a un pH específico, por lo tanto, determina directamente la efectividad de los sorbentes de arcilla / arcilla mineral en la eliminación de cationes metálicos. Cada arcilla / mineral de arcilla tiene un rango específico de capacidades de intercambio, debido a las diferencias estructurales y la variación de las composiciones químicas. Cuanto mayor sea este número, mayor será la carga negativa y más cationes podrán contener las arcillas y los minerales arcillosos a través de la atracción eléctrica. En términos generales, las capacidades de intercambio de arcillas y minerales arcillosos se pueden mejorar agregando materia orgánica o aumentando el pH de la suspensión¹⁰⁸.

Este último es preferido y adoptado en la mayoría de los estudios de sorción para la eliminación efectiva de iones de metales pesados de soluciones acuosas. El aumento del pH proporcionaría sitios de superficie cargados negativamente para la unión de iones de metales pesados, resultantes de la desprotonación de grupos hidroxilo estructurales, principalmente silanol y grupos de aluminol. Por lo tanto, se puede inferir que el mecanismo de captación activo, en relación con la capacidad de intercambio de cationes, es una reacción de intercambio reversible entre cationes mantenidos cerca de una superficie mineral por cargas eléctricas desequilibradas y cationes en una solución en contacto con el mineral. La estructura de la capa tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (TOT) de minerales de arcilla de silicato 2: 1 también es más ventajosa para la absorción de iones de metales pesados en comparación con la arcilla tetraédrica-octaédrica (TO), asociada con un mayor volumen interno y un mayor número de los grupos hidroxilo del borde expuestos en la superficie¹⁰⁹, proporcionan más espacios vacíos para acomodar mayores cantidades de cationes metálicos. Otras características beneficiosas de las arcillas y los minerales arcillosos como los sorbentes de metales pesados son la alta área de superficie específica que surge del tamaño pequeño de las partículas (en la nanoescala) y la buena interconectividad de las estructuras de poros que consisten en mesoporos y microporos, y macroporos a una menor cantidad.

1.4.3. Técnicas de modificación de superficies de arcillas y minerales de arcilla para mejorar la absorción de metales pesados

La mejora del rendimiento y la compatibilidad de la superficie de las arcillas y los minerales arcillosos como absorbentes de metales pesados se ha convertido en el tema de mayor interés en la investigación de ingeniería ambiental en los últimos años. Las modificaciones de la superficie de las arcillas / minerales de arcilla se realizan para: (1) mejorar la capacidad de carga de metal y (2) alterar la mineralogía, las propiedades de adsorción y electrocinética de los minerales para que sean ampliamente aplicables. En su estado nativo, las arcillas y los minerales arcillosos son sorbentes potenciales para eliminar especies catiónicas (por ejemplo, iones de metales pesados) porque se absorben fácilmente en superficies coloidales inalteradas a través de mecanismos de intercambio iónico o de complejación. Se han realizado muchos esfuerzos para investigar el rendimiento de las arcillas naturales y los minerales de arcilla para absorber varios iones de metales pesados.

A pesar de estos resultados, no todas las arcillas naturales y los minerales arcillosos muestran una capacidad apreciable de absorción de metales, lo que se atribuye a la baja área específica, los canales de poros internos inaccesibles responsables de la adsorción / intercambio, las características no expansibles de los minerales y la pobre capacidad de intercambio catiónico. Por lo tanto, se han empleado diversas técnicas de modificación para mejorar la estructura de la capa y la química de la superficie de las arcillas y los minerales arcillosos, al tiempo que conserva sus redes cristalinas para un proceso mejorado de remoción de metales.

Activación Térmica

La modificación de la superficie y la resistencia a los minerales durante la desactivación se realiza principalmente al someter los materiales a un tratamiento a alta temperatura, hasta 1000 ° C. Los propósitos generales de los procesos de activación térmica son eliminar cualquier impureza (por ejemplo, materia orgánica) y la humedad adherida a las partículas de arcilla. El material resultante, denominado arcilla calcinada o sinterizada, posee un grado menor de cristalinidad, que tiene forma de racimo o amorfo con poros de forma gruesa, poca capacidad de dispersión en soluciones acuosas (por

ejemplo, agua) y una capacidad de sorción generalmente menor en combinación con una superficie específica reducida.

Durante el proceso de calcinación, se producen dos tipos de reacciones, a saber, la deshidratación y la deshidroxilación, que son responsables de los cambios en la eliminación estructural, textural (por ejemplo, la distribución del tamaño de los poros) y adsorbente de los materiales arcillosos calcinados. Una reacción de deshidratación provoca la liberación de hidratos de agua hidratados e intercalados desde el marco de la obra, dando como resultado una estructura de empaque más densa. Mientras tanto, las reacciones de deshidroxilación (es decir, la evolución del agua a partir de los hidroxilos pertenecientes al esqueleto de arcilla) tienen lugar a temperaturas más altas que las reacciones de deshidratación, que suelen oscilar entre 500 y 600 ° C. Esta reacción puede estar acompañada por el movimiento de cationes octaédricos dentro de las láminas octaédricas, lo que provoca la transformación de fase de arcillas / arcillas minerales en una meta-fase y la recristalización adicional de la meta-fase en una fase cristalina. una temperatura extrema provoca la distorsión de la estructura cristalina, lo que resulta en una disminución notable de la capacidad de adsorción. Por lo tanto, debe tenerse en cuenta que el calor suficiente debe aplicarse para eliminar las impurezas y las aguas adsorbidas en la superficie externa y la matriz de arcilla, así como para que las capas octaédricas permanezcan intactas durante el proceso de tratamiento. Por otro lado, el tratamiento a muy alta temperatura deteriorará la estructura interior del mineral, lo que llevará a la amorfización¹¹⁰.

La pérdida de constituyentes químicos y cualquier reacción térmica que ocurra durante la calcinación se puede monitorear mediante la aplicación simultánea del análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), que registra la cantidad y la tasa de cambio en la masa de la muestra en función de la temperatura o tiempo en un ambiente controlado. Estas técnicas termoanalíticas pueden diferenciar entre los picos asociados con la pérdida de masa y los asociados con la transformación de fase en muchos sólidos. Las características distintivas de las temperaturas pico endotérmicas y / o exotérmicas que aparecen a una cierta región de temperatura representan cualquier reacción térmica o transición de fase en la fase sólida y el porcentaje correspondiente de pérdida de masa¹¹¹.

Activación Química

La modificación superficial de arcillas y minerales arcillosos mediante activación química se realiza impregnando o sumergiendo los sólidos en soluciones de ácido inorgánico, como ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃) o sulfato de aluminio [Al₂(SO₄)₃], soluciones de base tales como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos [por ejemplo, NaOH, KOH, Ca(OH)₂ o Al(OH)₃] o sales aniónicas tales como dihidrógeno fosfato de potasio (KH₂PO₄), ortofosfato, tripolisulfato y tetraoxosulfato de sodio. El tratamiento químico con ácidos inorgánicos se ha utilizado ampliamente para mejorar las propiedades catalíticas y de la superficie de las arcillas fibrosas con respecto al aumento de la superficie, la porosidad y el número de sitios ácidos en comparación con las arcillas parentales. La lixiviación ácida de arcillas y minerales arcillosos causa la desagregación de las partículas de arcilla, la eliminación de impurezas y la disolución de las capas externas¹¹². En este contexto, las características de solubilidad de las arcillas y minerales arcillosos en ácidos revelan ciertos atributos del mineral en sí y son fundamentales. Importancia para determinar la utilidad de varios minerales de arcilla como fuentes de aluminio y para producir materiales porosos y de alta área de superficie para soportes de catalizador o adsorbentes. En general, las arcillas modificadas con ácido consisten en una mezcla de capas de arcilla no atacada y una fase de sílice hidratada, amorfa y parcialmente protonada¹¹².

De varios de los estudios se puede concluir que se encontró que la naturaleza final monoiónica de las arcillas aumenta su capacidad de intercambio efectivo y su rendimiento en aplicaciones de intercambio iónico, incluida la sorción de metales pesados. Recientemente, los procesos de modificación de la superficie de las arcillas y los minerales arcillosos se han cambiado a técnicas de pilar, injerto o intercalación porque son más simples y ofrecen ahorros de energía y costos.

1.5. CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS

1.5.1. Microscopía Electrónica (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) escanea un haz de electrones enfocado sobre una superficie para crear una imagen. Los electrones en el haz interactúan con la muestra, produciendo varias señales que pueden usarse para obtener información sobre la topografía de la superficie y la composición.

¿Por qué usar electrones en lugar de luz en un microscopio?

Con suficiente luz, el ojo humano puede distinguir dos puntos separados por 0.2 mm, sin la ayuda de lentes adicionales. Esta distancia se denomina poder de resolución o resolución del ojo. Se puede utilizar una lente o un conjunto de lentes (un microscopio) para ampliar esta distancia y permitir que el ojo vea puntos aún más cercanos que 0.2 mm¹¹³.

Un microscopio de luz moderno tiene un aumento máximo de aproximadamente 1000x. El poder de resolución del microscopio no solo estaba limitado por el número y la calidad de las lentes, sino también por la longitud de onda de la luz utilizada para la iluminación. La luz blanca tiene longitudes de onda de 400 a 700 nanómetros (nm). La longitud de onda promedio es de 550 nm, lo que da como resultado un límite teórico de resolución (no visibilidad) del microscopio de luz en luz blanca de aproximadamente 200 - 250 nm. La figura 8 muestra dos puntos en los límites de detección y aún se pueden distinguir los dos puntos individuales. La imagen de la derecha muestra los dos puntos tan juntos que los puntos centrales se superponen.

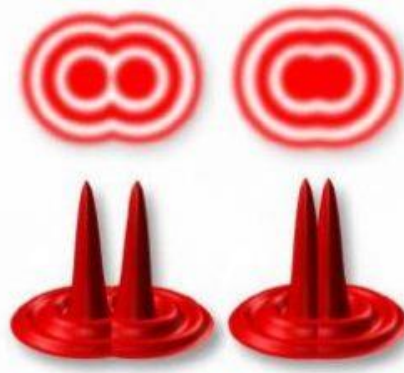


Figura 8 Dos puntos que muestran los límites de detección

Comparación entre un microscopio óptico vs un microscopio electrónico de barrido

Como las dimensiones se están reduciendo para los materiales y dispositivos, muchas estructuras ya no pueden caracterizarse por microscopía de luz. Por ejemplo, para determinar la integridad de una capa de nanofibras para la filtración, como se muestra en la figura 9, se requiere la microscopía electrónica para caracterizar la muestra¹¹⁴.

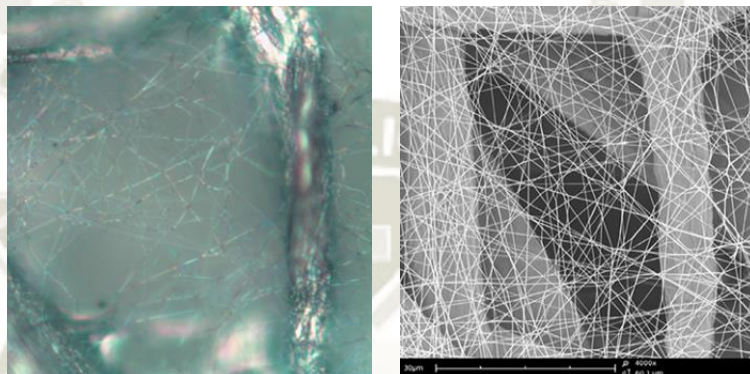


Figura 9 (a) Nanofibras por microscopio óptico, (b) Imagen a 4000x de las mismas nanofibras por SEM

Cómo funciona un microscopio electrónico de barrido

Los componentes principales de SEM incluyen: Fuente de electrones, columna por la que viajan los electrones con lentes electromagnéticas, detector de electrones, cámara de muestras, ordenador y pantalla para ver las imágenes. (Figura 10)

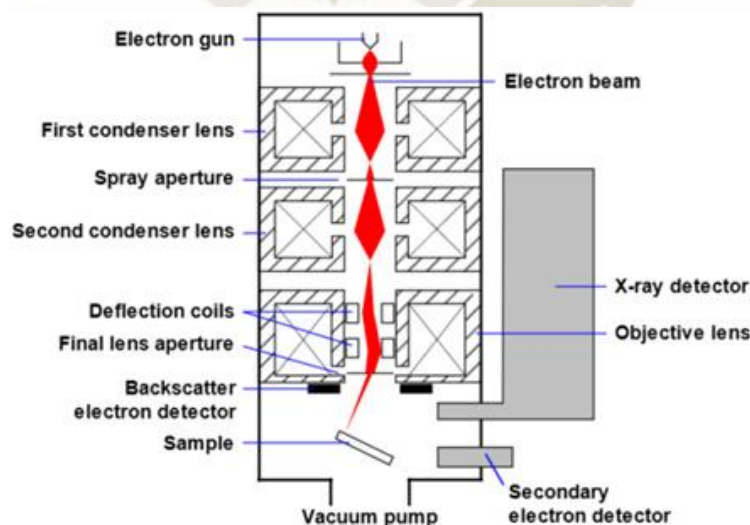


Figura 10 Esquema del SEM

Los electrones se producen en la parte superior de la columna, se aceleran hacia abajo y se pasan a través de una combinación de lentes y aberturas para producir un haz de electrones enfocado que llega a la superficie de la muestra. La muestra se monta en un escenario en el área de la cámara y, a menos que el microscopio esté diseñado para funcionar a bajos vacíos, tanto la columna como la cámara se evacúan mediante una combinación de bombas. El nivel de vacío dependerá del diseño del microscopio.

La posición del haz de electrones en la muestra se controla mediante bobinas de exploración situadas por encima de la lente del objetivo. Estas bobinas permiten escanear el haz sobre la superficie de la muestra. Este escaneo de haz, como sugiere el nombre del microscopio, permite recopilar información sobre un área definida en la muestra. Como resultado de la interacción electrón-muestra, se producen varias señales. Estas señales son detectadas por los detectores apropiados¹¹⁵.

Interacción muestra-electrón

El microscopio electrónico de barrido (SEM) produce imágenes al escanear la muestra con un haz de electrones de alta energía. A medida que los electrones interactúan con la muestra, producen electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos. Estas señales son recolectadas por uno o más detectores para formar imágenes que luego se muestran en la pantalla de la computadora. Cuando el haz de electrones llega a la superficie de la muestra, penetra en la muestra hasta una profundidad de unos pocos micrones, dependiendo del voltaje de aceleración y la densidad de la muestra. Muchas señales, como los electrones secundarios y los rayos X, se producen como resultado de esta interacción dentro de la muestra.

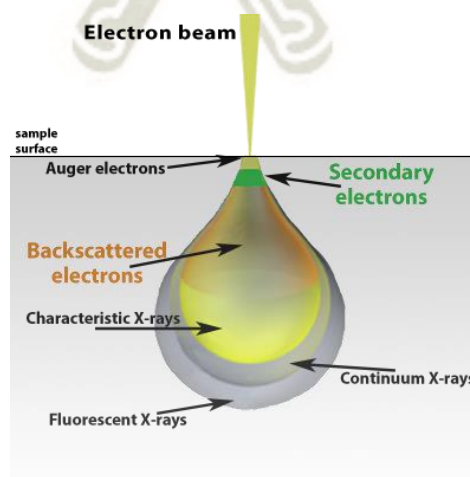


Figura 11 Esquema de la interacción del haz de electrones

La resolución máxima obtenida en un SEM depende de múltiples factores, como el tamaño del punto de electrones y el volumen de interacción del haz de electrones con la muestra. Si bien no puede proporcionar una resolución atómica, algunos SEM pueden alcanzar una resolución inferior a 1 nm. Por lo general, los SEM modernos de tamaño completo proporcionan una resolución de entre 1 y 20 nm, mientras que los sistemas de escritorio pueden proporcionar una resolución de 20 nm o más^{113,115}.

1.5.2. Fisisorción de Nitrógeno (BET)

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas adsorbtivo necesario para cubrir las superficies de poros internas accesibles y las externas con una monocapa completa de adsorbato. Los poros inaccesibles no se detectan. (Figura 12)

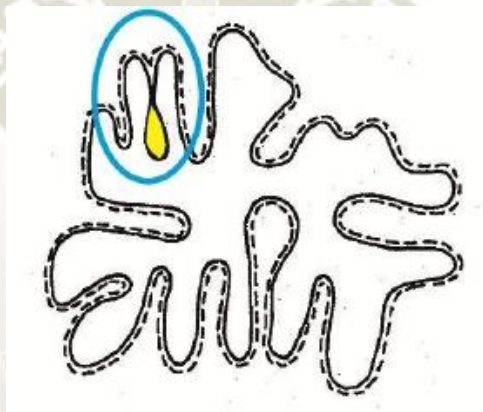


Figura 12 Partícula con superficie detectada mediante adsorción, monocapa definida mediante línea de puntos

Esta capacidad de monocapa se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción utilizando cualquier gas siempre y cuando adsorba físicamente mediante fuerzas débiles de van der Waals en la superficie del sólido y se pueda desorber mediante un descenso de la presión.

La teoría BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1916 por Langmuir en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo, la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial (adsorción en multicapas), motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Adoptando el mecanismo de Langmuir pero introduciendo una serie de premisas que lo simplifican, Brunauer, Emmett y Teller (1938) fueron capaces de llegar a experimentar y terminar en la conocida ecuación BET, que admitiendo la posibilidad de

formación de multicapas, permite el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas¹¹⁶.

La principal condición del modelo BET es que las fuerzas participantes en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multimolecular. Esta condición se traduce en tres premisas:

- Cuando $P = P^0$ el gas adsorbato se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, es decir, el número de capas se hace infinito (P^0 : presión de saturación del vapor).
- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera. En todas las capas excepto en la primera las condiciones de evaporación y condensación son idénticas.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la cual la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET¹¹⁷.

$$\frac{P/p_0}{n_a(1 - P/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot P/p_0 \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde:

P/P^0 : es la presión relativa de equilibrio

n_a : es el número de moles de gas absorbidos en 1 gramo de adsorbente (mol/g)

n_m : es la capacidad específica de monocapa de adsorbato: cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie de una monocapa completa de moléculas (mol/g)

C : es un parámetro que en la práctica se considera como $C = e^{(q_t - q_l)/RT}$

- Dónde:
- q_t : es el calor de adsorción de la primera capa
 - q_L : es el calor de licuefacción del adsorbente
 - $q_t - q_L$: es el calor neto de adsorción
 - R: es la constante de los gases = 8,314 Jmol.K
 - T: es la temperatura en K

Críticas al modelo BET

Aunque el modelo BET es sin lugar a dudas el más aceptado a nivel mundial para la determinación de la superficie específica de las partículas, presenta numerosas simplificaciones y limitaciones que alejan el modelo de la realidad y de las que conviene ser consciente cuando se trabaja con fisiorción de nitrógeno. Las limitaciones más importantes son:

- El modelo asume que todos los sitios de adsorción de la superficie son energéticamente idénticos, pero en la realidad este tipo de superficies homogéneas son la excepción mientras la norma general son las superficies energéticamente heterogéneas. De hecho, Brunauer, Emmett y Teller adujeron que esta no-uniformidad era la razón por la que su ecuación no reproducía bien los datos experimentales en la región de baja presión.
- El modelo se limita a considerar las fuerzas entre adsorbente y las moléculas de adsorbato (interacciones verticales) no considerando las fuerzas entre una molécula de adsorbato y sus vecinas en la misma capa (interacciones horizontales). Desde el punto de vista de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares, es un hecho que las interacciones adsorbato-adsorbato no deben ser nada despreciables cuando una capa está cerca de completarse, y la separación media entre moléculas es por lo tanto pequeña en relación a su tamaño.
- También es cuestionable hasta qué punto las moléculas de todas las capas exteriores a la primera pueden ser tratadas como completamente equivalentes^{116,117}.

1.5.3. Tamaño de partícula (Zetasizer)

El Zetasizer es un sistema para el análisis de volúmenes bajos de nanopartículas en varios dispersantes para las mediciones de tamaño y de potencial zeta. Las diversas celdas son fáciles de utilizar e incluyen todas las aplicaciones. El auto titulador también es muy eficiente para la producción de resultados de pH, isoeléctricos y de valoración.

¿Cómo funciona?

Dispersión de luz dinámica (DLS): La dispersión de luz dinámica es una técnica bien establecida para la medición del tamaño y de la distribución del tamaño, generalmente en el rango submicrónico, de las moléculas y partículas que están dispersas o disueltas en líquido. El movimiento Browniano de estas partículas causa la fluctuación rápida de la intensidad de la luz que se dispersa. Del análisis de estas fluctuaciones de intensidad de corto plazo se obtiene la velocidad del movimiento Browniano, y por lo tanto, el tamaño de la partícula mediante la ecuación de Stokes-Einstein. La técnica de DLS es un método de dimensionamiento altamente flexible que es rápido, preciso y repetible. Requiere solo volúmenes pequeños de muestra para el análisis y no es destructivo. La técnica de DLS no depende del material y, por lo tanto, se puede aplicar en diversos ámbitos.

Dispersión de luz electroforética (ELS): La dispersión de luz electroforética mide la movilidad electroforética de las partículas en dispersión o las moléculas en una solución. Esta movilidad a menudo se convierte a potencial zeta para permitir la comparación de materiales en diferentes condiciones experimentales. La técnica de ELS combina la dispersión de luz con la electroforesis. Se introduce una dispersión en una celda que contiene dos electrodos. Se aplica un campo eléctrico en los electrodos, y cualquier partícula o molécula cargada migrará hacia su electrodo opuestamente cargado con una velocidad que depende de su carga. La movilidad electroforética medida se convierte normalmente a potencial zeta con el uso de las teorías establecidas. El uso de la técnica de ELS comúnmente se relaciona con las aplicaciones de estabilidad y formulación. Las partículas o moléculas sin carga neta se pueden unir, lo que puede ser un desafío en sistemas como las formulaciones de proteínas que son propensas a la agregación. Las partículas o moléculas que tienen una carga neta positiva o negativa mantendrán de mejor forma una distancia entre sí, lo que crea un sistema estable. La formulación que contiene esas partículas o moléculas es muy influyente en su estado de carga, y los cambios en los atributos de formulación como el pH, la concentración de aditivos y la resistencia iónica pueden afectar la estabilidad y la vida útil del producto¹¹⁸.

CAPITULO II

2. MATERIALES Y METODOS

2.1.CAMPO DE APLICACIÓN

2.1.1. Área del conocimiento

- **Área general:** Ciencias Ambientales
- **Área específica:** Descontaminación
- **Especialidad:** Biotecnología
- **Línea:** Remoción de colorantes reactivos (SYNOZOL RED K-3BS)

2.1.2. Campo de Verificación

2.1.2.1 Ubicación espacial:

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

2.1.2.2.Ubicación temporal:

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

2.1.3. Unidades de estudio:

Las unidades de estudio son las arcillas modificadas térmicamente obtenidas partir de arcillas naturales propias de nuestra región de Arequipa, estas fueron modificadas térmicamente en un medio alcalino para evaluar su capacidad de adsorción de colorantes reactivos (SYNOZOL RED K-3BS).

2.2. MATERIALES

Materiales

1. Equipos

- ✓ Equipo de jarras de 4 estaciones
- ✓ Equipo para Reflujo
- ✓ “Hot Plate” Thermo Scientific
- ✓ Balanza Analítica OHAUS
- ✓ Estufa Universal Memmert
- ✓ Purificador de agua EASYpure°II de Barnstead
- ✓ Espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis
- ✓ Mufla Thermolyne, F48000

2. Materiales

- ✓ Placas Petri
- ✓ Probeta 25, 50, 100 mL
- ✓ Fiola 5, 10, 100, 1000 mL
- ✓ Beakers
- ✓ Tubos Falcon 15, 50 mL

3. Reactivos Químicos

- ✓ Hidróxido de Sodio ®Merck
- ✓ Carbonato de sodio ®Merck
- ✓ Sulfato de Aluminio ®Merck
- ✓ Hidróxido de Amonio ®Merck
- ✓ SYNOZOL RED K-3BS
- ✓ Bentonita sódica

2.3. METODOLOGÍA

2.3.1 Estandarización del método para la determinación espectrofotométrica del colorante SYNOZOL RED K-3BS

Para lograr la estandarización del método y determinar las concentraciones del colorante primero se realizó la determinación de la longitud de onda a la cual se presenta mayor absorbancia, se preparó una solución stock de 50 mg.L^{-1} la cual fue leída por triplicado.

Una vez determinada la longitud de onda de trabajo se procedió a analizar el siguiente parámetro:

Linealidad

Este parámetro fue determinado mediante la lectura consecutiva de tres curvas de calibración

Precisión

Este parámetro se determinó a través de la preparación y posterior lectura de 5 patrones de colorante reactivo a una misma concentración

2.3.1.1. Linealidad

La linealidad es una prueba analítica que permite determinar la proporcionalidad entre la concentración del colorante y su absorbancia en el espectrofotómetro. Para realizar este método se preparó una curva de calibración en fioles de 5 mL, esta curva fue preparada por triplicado y comprendía concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 mg.L⁻¹. Cada solución fue preparada en fioles de 5 mL a partir de una solución stock de 1000 mg.L⁻¹. Con los resultados se realizó la evaluación estadística y la representación gráfica de las tres curvas para la determinación de la ecuación de la recta:

$$y = a + bx \quad \text{Ecu.3}$$

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

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} \quad \text{Ecu.4}$$

$$b = \frac{\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} \quad \text{Ecu.5}$$

2.3.1.2. Precisión

Este parámetro permite identificar el grado de igualdad entre los resultados obtenidos cuando una misma muestra es leída repetidas veces a una concentración determinada.

Para la evaluación de este parámetro en la determinación del colorante SYNOZOL RED K-3BS se preparó durante 5 días, una solución de colorante de 100 mg.L⁻¹ a partir de una solución stock de 1000 mg.L⁻¹. Cada día se determinó la concentración de cada preparación.

La evaluación estadística brindó la desviación estándar (s) y de igual manera un valor calculable para el coeficiente de variación (CV), ambos factores fueron determinados mediante:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \text{Ecu.6}$$

En la ecuación, **n** es el número de determinaciones de la concentración de color, **i** es el valor de la concentración de color por ensayo y \bar{X} es determinado por:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{Ecu.7}$$

Adicionalmente con los datos obtenidos se calculó el coeficiente de variación (CV) el cual es determinado por:

$$CV = \frac{S \times 100}{\bar{X}} \quad \text{Ecu. 8}$$

2.3.2. Síntesis de Hidróxido de Aluminio previo a la modificación térmica

La síntesis se realizó en un vaso de precipitado de 50 mL en el cual se depositaron 10 gramos de Sulfato de aluminio previamente pesado en una

balanza analítica los cuales fueron disueltos en 25 mL de agua ultrapura, posteriormente la mezcla fue sometida a agitación magnética a 60°C, una vez alcanzada la temperatura se fue añadiendo Hidróxido de amonio grado UP con un gotero hasta que la mezcla alcanzo un estado gel, se continuo en agitación magnética a 600 rpm por 15 minutos manteniendo la temperatura. El gel de Hidróxido de aluminio resultante se lavó al vacío con agua ultrapura 3 veces hasta eliminar los reactantes sobrantes y dos veces con etanol absoluto comercial. Se dejó secar por 24 horas en una estufa a temperatura constante de 80° C.

2.3.3. Modificación térmica de la arcilla en medio básico

Se utilizó como materia prima la arcilla bentonita sódica, se pesaron 10 g de arcilla sódica, la cual fue puesta en una cápsula para mufla, adicionalmente se le agrego 10.6 g de Carbonato de sodio y 5 g de Hidróxido de aluminio previamente sintetizado, todos los reactivos fueron mezclados y se llevaron a la modificación térmica en una mufla a 900°C por 3 horas. Posteriormente la arcilla modificada se dejó enfriar hasta que alcance la temperatura ambiente. El proceso de activación en reflujo con agitación magnética se llevó a cabo en un balón de 250 mL bajo las condiciones de 500 rpm a 100°C por 12 horas, colocando todo el contenido de la cápsula previamente enfriado en un balón para reflujo con 125 mL de agua ultrapura, transcurrido el tiempo se realizó el lavado en un filtro al vacío varias veces con agua ultrapura hasta alcanzar un pH cercano a la neutralidad. La arcilla modificada se dejó secar en una estufa a una temperatura de 80°C por 48 horas.

2.3.4. Caracterización de la arcilla modificada térmicamente mediante microscopio electrónico de barrido (SEM), Tamaño de partícula (Zetasizer) y Fisorción de nitrógeno (BET)

La caracterización de la arcilla modificada térmicamente se determinó por la técnica del microscopio electrónico de barrido (SEM) el cual permitió

determinar la morfología del material antes y posterior al proceso de adsorción, el equipo utilizado fue el modelo Philips S-505 para estudios de superficies de muestras orgánicas o inorgánicas con un detector de electrones secundarios, esta prueba fue realizada en LABORATORIO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima.

Para lograr la determinación del área de superficie de la arcilla modificada se decidió utilizar la técnica de Fisisorción de Nitrógeno (Técnica BET) con el equipo MICROMERITICS GEMINI VII la cual permitió evaluar el área total de superficie de adsorción y realizar un análisis textural de microporosidad, mesoporosidad, volumen y diámetro de poro y estudio completo de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 en el rango de 0.001 a 0.99 P/P₀, para la realización de esta prueba se utilizó 100 mg de la bentonita modificada y las condiciones de desgasificación fueron a 200 °C durante 2 horas. Esta prueba fue realizada en el Laboratorio de Físicoquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima.

Para determinar el tamaño de partícula y si la población de la síntesis era uniforme se realizó la evaluación en el equipo “Zetasizer”, para esta determinación se prepararon tres diluciones en fiola de 10 mL, las concentraciones evaluadas fueron 0.1, 0.5 y 1 mg.L⁻¹, adicionalmente cada lectura en el equipo se realizó por triplicado.

2.3.5. Determinación del tiempo de contacto y prueba piloto de remoción de colorante SYNOZOL RED K-3BS

El desarrollo de las pruebas piloto de remoción fue realizado en un equipo de jarras por agitación, en esta prueba fueron consideradas la temperatura de 25°C, una concentración de arcilla de 5 g.L⁻¹ y trabajar tanto en medio básico como ácido, los factores evaluados fueron descritos en la Tabla 4. El tiempo de ensayo fue de 60 minutos posterior a eso se procedieron a tomar alícuotas de 10 mL previamente filtradas para la determinación de la concentración restante de colorante por espectrofotometría. Todos los ensayos fueron realizados por triplicado.

El porcentaje de remoción fue calculado para cada ensayo de la siguiente manera:

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Ecu.9}$$

Tabla 4 Pruebas piloto para la evaluación de la capacidad de remoción

ARCILLA		ARCILLA MODIFICADA	
Control ácido	Control básico	Control ácido	Control básico
25 mL colorante	25 mL colorante	25 mL colorante	25 mL colorante
125 mg de arcilla	125 mg de arcilla	125 mg de arcilla	125 mg de arcilla
pH = 3	pH = 9	pH = 3	pH = 9

Para llevar a cabo la determinación del tiempo de contacto y alcanzar el mayor porcentaje de remoción de colorante se llevó a cabo un ensayo por triplicado. Se trabajó en un sistema de jarras a una temperatura de 25 °C, en un vaso de precipitado con 100 mL de una solución del colorante a una concentración de 100 mg.L⁻¹ y se le añadió la arcilla modificada térmicamente con una concentración de 5 g.L⁻¹. El proceso se llevó a cabo durante 60 minutos tomando alícuotas de 5 mL en intervalos de cada 10 minutos. Todas las concentraciones residuales en las muestras fueron determinadas por espectrofotometría a 544 nm.

2.3.6. Evaluación de la capacidad de adsorción del colorante mediante la arcilla modificada térmicamente

Se decidió evaluar la capacidad de adsorción del colorante SYNOZOL RED K-3BS en el dominio de tres factores, el procedimiento se llevó a cabo mediante el uso de un software estadístico “STATGRAPHICS Centurion”. Mediante un

diseño factorial 2^k se determinó la influencia de los factores sobre el proceso de remoción, dichos factores y sus respectivos niveles se pueden observar en la Tabla 5.

Tabla 5 Factores experimentales del diseño

VARIABLES	NIVELES	
	-1	1
Tiempo, min.	30	60
Temperatura, °C	15	30
Concentración de arcilla, g.L ⁻¹	5	10

Los factores considerados para la evaluación experimental en el proceso de remoción fueron: Tiempo de adsorción, concentración de zeolita y la temperatura. La temperatura fue considerada debido a que el proceso de adsorción es conocido como un proceso exotérmico por lo cual se presumió que la temperatura podría influir a favor o en contra del proceso. El total del diseño se puede apreciar en la Tabla 6, en el cual se despliegan los 24 ensayos con las combinaciones de los factores correspondientes. Los ensayos fueron evaluados por triplicado trabajando a un pH 3 y al finalizar cada bloque todas las muestras fueron filtradas y leídas por espectrofotometría a 540 nm.

Tabla 6 Diseño experimental 2³

BLOQUE	Tiempo	Adsorbente	Temperatura
N°	min.	g.L⁻¹	°C
1	1	-1	-1
1	1	1	1
1	-1	-1	-1
1	1	1	-1
1	-1	1	-1
1	-1	-1	1
1	1	-1	1
1	-1	1	1
2	1	-1	-1
2	1	1	1
2	-1	-1	-1
2	1	1	-1
2	-1	1	-1
2	-1	-1	1
2	1	-1	1
2	-1	1	1
3	1	-1	-1
3	1	1	1
3	-1	-1	-1
3	1	1	-1
3	-1	1	-1
3	-1	-1	1
3	1	-1	1
3	-1	1	1

2.3.7 Determinación de la cinética e isothermas de sorción

La determinación de la cinética de adsorción se llevó a cabo al terminar el diseño experimental, se realiza la valuación estadística y con los factores óptimos se realizó el ensayo por triplicado trabajando a un pH de 3, se evaluó cada ensayo por 60 minutos tomando lecturas en distintos tiempos para construir la curva. Posteriormente se evaluó la curva promedio con el software Origin Pro 9.0 el

cual permitió determinar el modelo matemático que mayor ajuste presenta para la curva de adsorción.

Para la evaluación de las isotermas de adsorción se decidió trabajar con tres temperaturas: 15, 20 y 25°C utilizando de igual manera los parámetros óptimos obtenidos del diseño factorial. El ensayo fue realizado por triplicado manteniendo constante la concentración del colorante y modificando la concentración de la arcilla presente. Los modelos que fueron analizados fueron los de Freundlich y Langmuir para determinar cual posee una mayor correlación con el proceso.

La ecuación de Freundlich se determina mediante la siguiente ecuación:

$$nq_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ecu. 10}$$

La isoterma de Langmuir fue evaluada en base a la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad \text{Ecu.11}$$

CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estandarización del método para la determinación espectrofotométrica del colorante SYNOZOL RED K-3BS

Linealidad

Para la determinación de este parámetro se realizó la preparación de 3 curvas de calibración cuyas concentraciones estaban entre 1 y 50 mg.L⁻¹, esta curva fue preparada a partir de una solución stock de 1000 mg.L⁻¹ del colorante SYNOZOL RED K-3BS. Los valores experimentales de absorbancia (Abs) y concentración hallados son presentados en la Tabla 7 donde L se refiere a cada lectura realizada.

Tabla 7 Evaluación estadística de Linealidad

Concentración (mg.L ⁻¹)	L ₁ (Abs)	L ₂ (Abs)	L ₃ (Abs)	\bar{L} (Abs)	s
10	0.1980	0.1857	0.1905	0.1914	0.0062
20	0.3564	0.3461	0.3424	0.3483	0.0073
30	0.5173	0.5029	0.516	0.5121	0.0080
40	0.6973	0.6997	0.6873	0.6948	0.0066
50	0.8685	0.8623	0.8594	0.8634	0.0046
60	1.0365	1.0532	1.0063	1.0320	0.0238

Luego de obtener todos los valores en absorbancias, se procedió a realizar la expresión gráfica de los resultados, la cual permite determinar si los datos poseen una correlación lineal entre la concentración del colorante y las lecturas del espectrofotómetro. En la figura 13 se representó la gráfica de linealidad la cual mediante la regresión lineal permite obtener el coeficiente de correlación, el cual tuvo un valor de $r^2 = 0.9996$. Feldsine *et al.* recomienda que el valor de R debería ser mayor a 0.999 y al ser este valor mayor se considera que el método es lineal, además de brindar una ecuación que permite determinar cualquier punto en la curva. La ecuación obtenida mediante el método de regresión lineal es:

$$y = 0.0169x + 0.0139$$

Ecu. 12

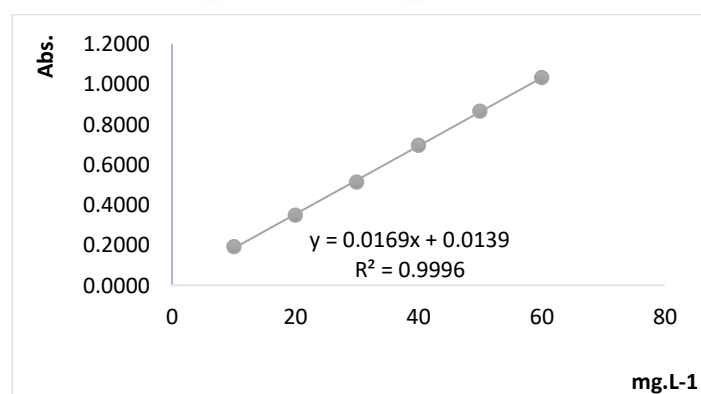


Figura 13 Recta de Calibración del colorante reactivo SYNOZOL RED K-3BS

Precisión

El segundo parámetro evaluado fue la precisión a través de la repetitividad, en la Tabla 8 se muestran los resultados de las 5 lecturas realizadas de los estándares preparados de 100 mg.L⁻¹ adicionalmente se obtuvieron el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación el cual obtuvo un valor de **0.67 %** estando este dentro del rango que propone la USP⁹³ el cual propone que el valor del coeficiente de variación expresado en porcentaje se encuentre entre 0 – 2.7 % por lo cual este método puede ser considerado preciso.

Tabla 8 Determinación de la precisión

Número	Concentración Teórica (mg.L ⁻¹)	Concentración Experimental (mg.L ⁻¹)
1	100.00	100.65
2	100.00	99.74
3	100.00	99.92
4	100.00	101.39
5	100.00	100.81
Promedio	100.00	100.50
DS		0.6754
CV %		0.67%

Adicionalmente en la Tabla 9 se muestra el estudio estadístico realizado al grupo de datos obtenidos antes donde son comparadas concentraciones teóricas con lecturas espectrofotométricas de soluciones preparadas, fueron analizadas un total de 5 lecturas y mediante la prueba t de Student se logró determinar un valor correspondiente a $p > 0.05$, valor que define la igualdad entre los datos teóricos y experimentales por lo que se concluye que el método es lineal y preciso.

Tabla 9 Prueba t de Student para la determinación de la precisión

	Concentración Teórica (mg.L ⁻¹)	Concentración (mg.L ⁻¹)
Media	100	100.502
Varianza	0	0.4561
Observaciones	5	5
Diferencia hipotética de medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	1.6619	
P(T<=t) dos colas	0.1718	
Valor crítico de t (dos colas)	2.7764	

3.2. Ensayo preliminar de remoción de colorante SYNOZOL RED K-3BS

Se llevó a cabo el ensayo piloto para determinar si la arcilla modificada poseía una mayor capacidad de adsorción del colorante SYNOZOL RED K-3BS frente al material de partida el cual fue bentonita. Como se puede apreciar en el Tabla 10, se realizaron los ensayos de adsorción por triplicado (C₁, C₂ y C₃) con el fin de demostrar el aumento en la capacidad de remoción (C_f).

Tabla 10 Prueba piloto de remoción de colorante

ADSORBENTE	C _i mg.L ⁻¹	C ₁ mg.L ⁻¹	C ₂ mg.L ⁻¹	C ₃ mg.L ⁻¹	C _f mg.L ⁻¹	Desv.	Remoción %
Arcilla	99.198	78.012	77.616	77.616	77.75	0.2286	21.62
Arcilla Modif.	99.198	7.722	7.524	7.722	7.66	0.1143	92.28

Los valores obtenidos distan mucho entre si debido a que para el material inicial en este caso la arcilla se obtuvo un porcentaje de remoción promedio de **21.62%** que corresponde a la capacidad natural de las arcillas de remover contaminantes, mientras que para la arcilla modificada térmicamente el porcentaje fue de **92.28%** lo que demuestra que la modificación térmica en medio básico si mejora la capacidad de remoción del colorante trabajado.

Tabla 11 Comparación de la capacidad de remoción en medio ácido y básico

MEDIO	ADSORBENTE	C _i	C ₁	C ₂	C ₃	C _f	Desv.	Remoción %
		mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹		
ACIDO	Arcilla	50.1	39.4	39.2	39.2	39.27	0.1155	21.62
	Arcilla Modif.	50.1	3.9	3.8	3.9	3.87	0.0577	92.28
BASICO	Arcilla	50.1	42.6	42.6	42.5	42.57	0.0577	15.04
	Arcilla Modif.	50.1	18.4	18.3	18.2	18.30	0.1000	63.47

Un factor importante a tener en cuenta en las pruebas piloto es el pH de las soluciones del colorante reactivo, ya que el pH influye directamente en la carga superficial del SYNOZOL RED K-3BS lo que afectaría directamente sus propiedades, así como la capacidad de unirse a la arcilla modificada para lograr su remoción⁹¹. Diversos estudios de remoción evalúan este factor en pH opuestos, para el ensayo se trabajó con pH de 3 y pH de 9. En la Tabla 11 podemos apreciar los datos recolectados en los ensayos realizados. Para esta prueba se volvió a comparar la capacidad de remoción de la arcilla sin modificar y con su posterior modificación, ambas en medio ácido y básico. Asimismo, se hizo una representación gráfica la cual es apreciada en la figura 14 en la cual se observa que el mayor porcentaje promedio de remoción del colorante SYNOZOL RED K-3BS es de **92.28%** que corresponde a la utilización de la arcilla modificada térmicamente en un medio ácido.

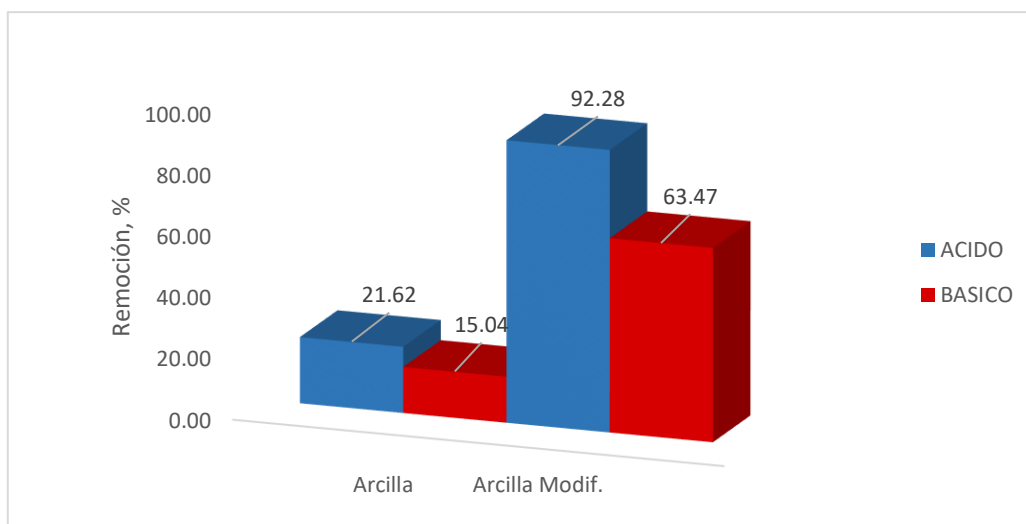


Figura 14 Representación gráfica de la prueba de remoción en medio básico y ácido

De acuerdo a todos los resultados obtenidos, la arcilla modificada térmicamente es la que presentó mayor capacidad de remoción en ambas pruebas trabajadas en un medio ácido. Chowdhury *et al*⁹² estudió el efecto del pH en un rango de 2 a 10 concluyendo que la mayor adsorción de colorante se logró en un pH de 3.5. Lo cual sugiere que al ser un colorante aniónico se ve favorecido en pH ácidos ya que el material adsorbente se carga positivamente en su superficie aumentando la capacidad de remoción.

3.3. Determinación del tiempo de contacto para maximizar la remoción

Previo a la realización del estudio experimental de un diseño factorial para estudiar la capacidad de remoción es necesario evaluar el desarrollo de todo el proceso en el tiempo, esto indica que se evaluó la adsorción del colorante en intervalos de tiempo para luego expresarlos gráficamente y determinar el tiempo exacto al cual se obtiene el equilibrio en condiciones constantes.

Tabla 12 Datos experimentales para el tiempo de contacto

Tiempo minutos	Concentración, mg.L ⁻¹			Concentración promedio	Desviación estándar	Remoción %
	C ₁	C ₂	C ₃			
0	100.3	100.9	100.6	100.60	0.30	0.00
10	61.3	60.5	60.7	60.83	0.42	39.53
20	49.1	48.5	48.9	48.83	0.31	51.46
30	34.8	34.6	35	34.80	0.20	65.41
40	29.2	29.5	29.4	29.37	0.15	70.81
50	28.1	27.8	28.3	28.07	0.25	72.10
60	27.7	27.5	28	27.73	0.25	72.43

Como se puede observar en la Tabla 12 se muestran los datos experimentales completos del experimento llevado a cabo por triplicado. El total del ensayo fue durante 60 minutos en los cuales se fueron tomando alícuotas cada diez minutos, los 6 puntos evaluados fueron graficados y se pueden observar en la Figura 15, gráficamente se puede determinar que el sistema alcanza el equilibrio a partir de los 40 minutos, donde la curva presenta una menor variación entre punto y punto. La variación presentada en los 4 últimos puntos evaluados es mínima por lo cual se determinó utilizar como tiempo máximo 60 minutos y como un tiempo mínimo 30 minutos para llevar a cabo los ensayos.

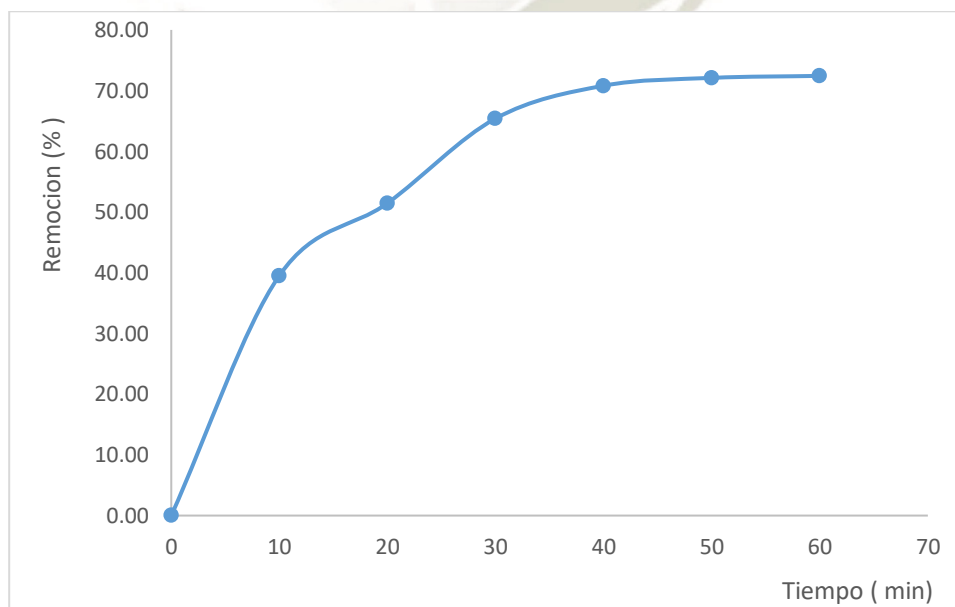


Figura 15 Evaluación de la capacidad de remoción en el tiempo

3.4. Caracterización de la arcilla modificada térmicamente

Posterior a confirmar el aumento de la capacidad de adsorción de colorante luego de la modificación térmica de la arcilla, se procedió a la caracterización del material modificado, se determinó la morfología a través de las microfotografías con el microscopio electrónico de barrido, el tamaño de partícula y si existía homogeneidad en la población de partículas y el área total de superficie mediante la técnica BET:

3.4.1. Microscopio Electrónico de Barrido

Se tomaron microfotografías con el microscopio electrónico de barrido, la muestra fue colocada en cintas de carbón doble faz. Como se puede observar en la Figura 16 es la arcilla modificada térmicamente sin someterse a ningún ensayo de adsorción, se puede apreciar su superficie rugosa que indica la presencia de poros en los cuales se podría llevar a cabo el proceso de adsorción.

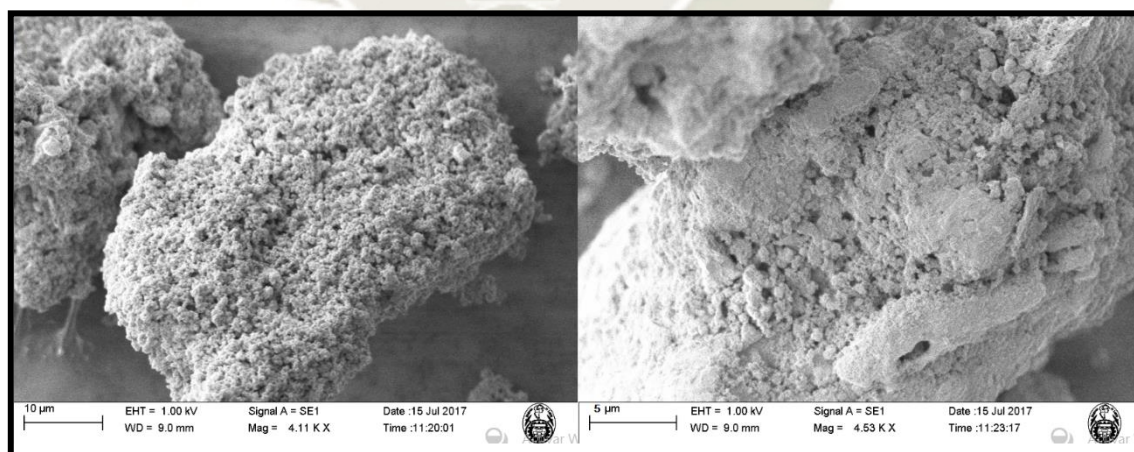


Figura 16 Microfotografía de la arcilla modificada térmicamente

Por el contrario, en la Figura 17 se evaluó la arcilla modificada térmicamente posterior a un ensayo de adsorción, por lo cual se puede apreciar que la

aparición de la arcilla cambia, esta posee superficies más lisas y con menor presencia de poros.

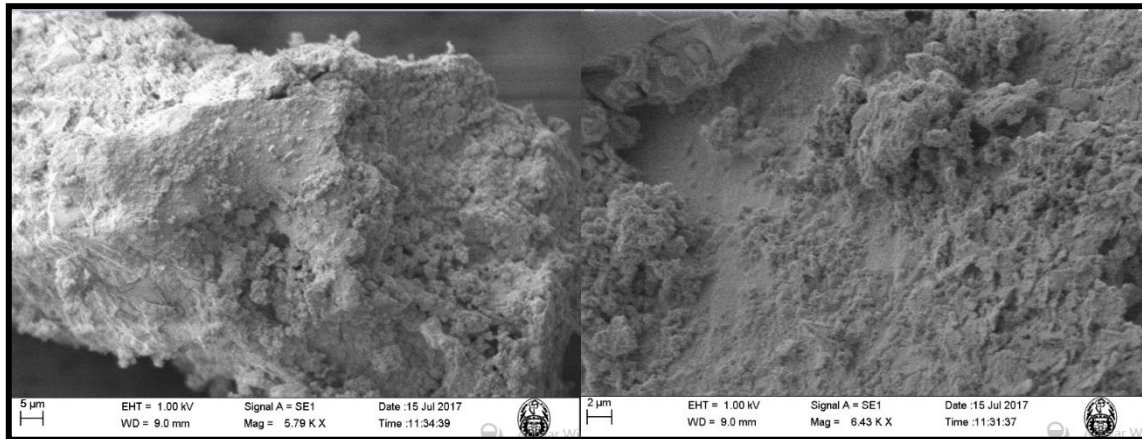


Figura 17 Microfotografía de la arcilla modificada térmicamente posterior al proceso de adsorción

3.4.2. Tamaño de partícula “Zetasizer”

Uno de los puntos importantes a evaluar luego de la síntesis es el tamaño y la distribución de los tamaños en la muestra. Como se puede observar en la Tabla 13, se evaluaron dos concentraciones de la arcilla modificada por triplicado para poder reafirmar el resultado. El tamaño final de las partículas de arcilla modificada térmicamente fue de 330.68 nm.

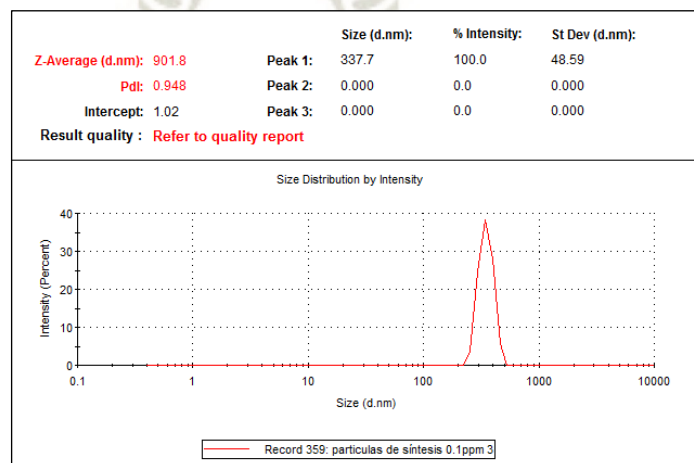


Figura 18 Distribución de la población de partículas de arcilla 0.1 mg.L⁻¹

Mientras que en la Figura 18 se puede ver la distribución de las partículas, al observar un solo pico se puede afirmar que existe homogeneidad en la muestra, es decir que las partículas tienen un mismo tamaño alrededor del tamaño promedio.

Tabla 13 Determinación del tamaño de partícula de la arcilla modificada

Dilución, mg.L-1	Lectura1, nm	Lectura2, nm	Lectura3, nm	Desviación estándar	Promedio
0.1	329.2	337.7	332.5	4.2852	333.13
0.5	326.0	328.1	330.6	2.3028	328.23
Tamaño de partícula					330.68

3.4.3. Área total de superficie (BET)

Para finalizar la caracterización del material se realizó una prueba para la determinación del área total de superficie mediante la técnica BET la cual se basa en el análisis de isothermas a base de nitrógeno 77K. El análisis utilizó 0.1 g de muestra en un proceso inicial de desgasificación de 30 minutos a 200°C. El resultado final se observa en la Figura 19 la cual muestra el proceso de adsorción y desorción del nitrógeno en la muestra, además de brindar la isoterma esta puede ser comparada con la clasificación existente para determinar el volumen y distribución de los poros en el material de análisis.

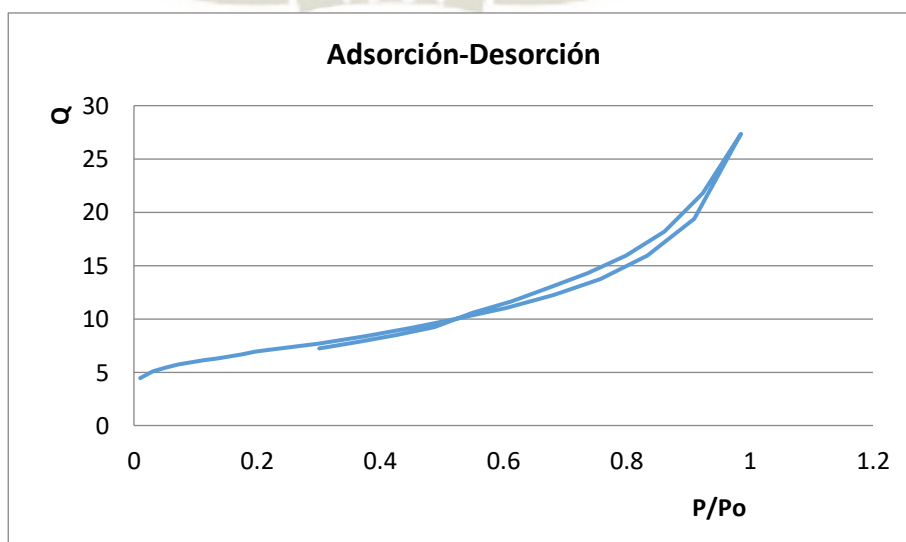


Figura 19 Isoterma de adsorción-desorción para la arcilla modificada

Luego de analizar el modelo de la isoterma esta permite clasificarla como TIPO H1 lo cual indica que la superficie del material es micromesoporosa con una distribución heterogénea de poros cilíndricos. El informe final brindó un área total de superficie de $398.3462 \pm 0.1285 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de 0.99, el tamaño de poro promedio de 8.4249 nm. y finalmente un volumen de poro de $0.001595 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$

3.5. Estudio de adsorción del colorante SYNOZOL RED K-3BS y determinación de factores óptimos

El estudio completo del proceso de adsorción se llevó a cabo mediante un diseño experimental de cribado 2^3 en el cual los factores evaluados fueron: Tiempo, concentración de arcilla y temperatura. Todos los ensayos fueron realizados en un equipo de agitación por jarras en un baño que permitió controlar el factor de la temperatura. Luego de trabajar cada bloque los resultados fueron completados para realizar el análisis estadístico en el software STATGRAPHICS XVI.II a fin de determinar la influencia de los factores evaluados en el proceso de remoción de colorante reactivo por una arcilla modificada térmicamente.

En tabla 14 se puede ver los resultados obtenidos en el proceso de remoción de colorante SYNOZOL RED K-3BS una vez realizado el diseño por triplicado. La mayor adsorción alcanzo un porcentaje de $96.32 \% \pm 0.4744$ en los parámetros de Concentración de adsorbente 10 g.L^{-1} , un tiempo de 60 min y una temperatura constante de 15°C . Asimismo el menor porcentaje de adsorción reporta un valor de 42.69% el cual fue obtenido en las condiciones de Concentración de adsorbente 5 g.L^{-1} , un tiempo de 30 min y una temperatura constante de 30°C . Mediante este análisis preliminar es posible sospechar que el parámetro con mayor influencia seria la temperatura que favorecería las condiciones de remoción.

Tabla 14 Diseño de cribado completo

BLOQUE	Tiempo	Adsorbente	Temperatura	Adsorción
N°	min.	g.L ⁻¹	°C	%
1	1	-1	-1	71.24
1	1	1	1	62.59
1	-1	-1	-1	74.51
1	1	1	-1	96.67
1	-1	1	-1	89.9
1	-1	-1	1	43.78
1	1	-1	1	59.06
1	-1	1	1	56.62
2	1	-1	-1	72.46
2	1	1	1	63.35
2	-1	-1	-1	74.69
2	1	1	-1	95.78
2	-1	1	-1	89.51
2	-1	-1	1	43.9
2	1	-1	1	59.32
2	-1	1	1	55.87
3	1	-1	-1	72.53
3	1	1	1	63.1
3	-1	-1	-1	75.46
3	1	1	-1	96.51
3	-1	1	-1	88.76
3	-1	-1	1	42.69
3	1	-1	1	57.89
3	-1	1	1	55.2

La tabla 15 muestra el análisis de varianza del proceso de adsorción, este análisis es uno de los varios que brinda el STATGRAPHICS XVI.II, la tabla ANOVA brinda la significancia estadística de cada efecto medido. En este proceso 5 efectos, los 3 parámetros evaluados y dos interacciones poseen un valor de P menor que 0.05 lo cual indica que los 5 efectos, influyen en la respuesta de adsorción del colorante a diferencia de AB el cual mezcla el tiempo con el adsorbente, aquí el estadístico brinda un valor de P mayor a 0.05 lo cual indica

que la mezcla que surge de estos dos efectos no influye en el porcentaje de adsorción obtenido.

Tabla 15 Análisis de Varianza para la adsorción de SYNOZOL RED K3B

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Tiempo	264.073	1	264.073	31.44	0.0000
B:Adsorbente	1152.74	1	1152.74	137.25	0.0000
C:Temperatura	4666.28	1	4666.28	555.60	0.0000
AB	0.908704	1	0.908704	0.11	0.7468
AC	125.538	1	125.538	14.95	0.0015
BC	182.326	1	182.326	21.71	0.0003
bloques	0.530858	2	0.265429	0.03	0.9690
Error total	125.978	15	8.39856		
Total (corr.)	6518.37	23			

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 98.0673% de la variabilidad en Adsorción. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 97.0366%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 2.89803. El error medio absoluto (MAE) de 2.24042 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0%, no hay indicación de autocorrelación

serial en los residuos es decir que el diseño fue llevado a cabo de manera aleatoria sin influencia del desarrollador.

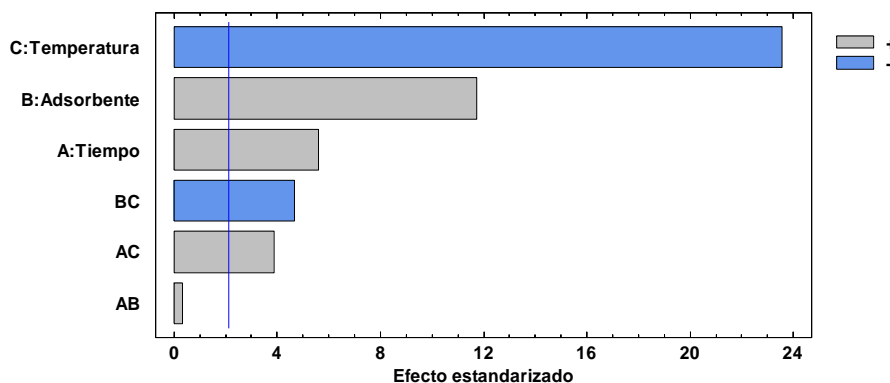


Figura 20 Diagrama de Pareto estandarizado para la adsorción

En la figura 20 se expresa el diagrama de Pareto para el proceso el cual es una forma gráfica de la Tabla 15 donde se puede observar que factores poseen un efecto importante durante el proceso de remoción del colorante. Para determinar el grado de significancia de un factor, las barras del diagrama deben pasar a la línea vertical que se muestra en el dibujo, esta línea representa el 95% de confiabilidad que se le dio a la prueba. En el diagrama podemos definir que la variable con mayor influencia es la temperatura y su efecto es inversamente proporcional ya que a menor temperatura mayor será el efecto obtenido en este caso la adsorción de colorante. Se puede apreciar que los tres parámetros temperatura, cantidad de adsorbente y tiempo poseen significancia en el desarrollo del proceso, de igual manera las interacciones de temperatura-cantidad de adsorbente y tiempo-temperatura.

Otra manera de visualizar la respuesta de los parámetros en el resultado final es a través de la gráfica de efectos principales para la adsorción del colorante SYNOZOL RED K-3BS como se puede ver en la Figura 21. La grafica muestra los cambios en el proceso de adsorción para cada efecto, el cambio que resalta es de igual manera el parámetro de temperatura en relación a los demás factores esto se debe a que se reporta que el proceso de remoción de las arcillas sería un

proceso exotérmico por ende a la menor temperatura evaluada se ve incrementado el porcentaje de adsorción.

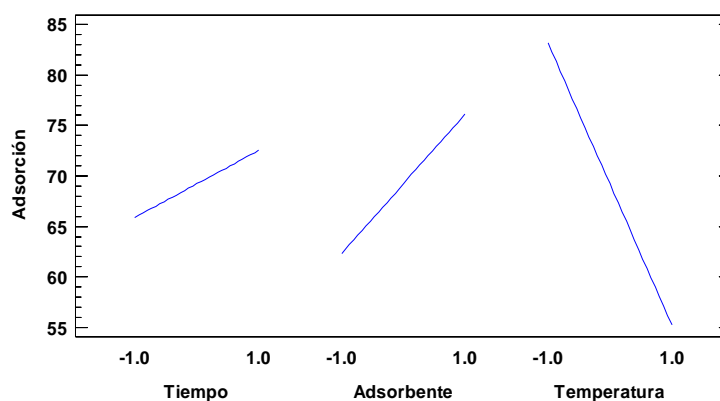


Figura 21 Gráfica de efectos principales para la remoción de colorante SYNOZOL RED K-3BS

Al finalizar el análisis de los resultados estadísticos se obtiene la optimización de la respuesta este cuadro incluye la combinación de los niveles de los factores ya analizados para maximizar la respuesta de absorción cómo se puede visualizar en la Tabla 16 brinda los factores evaluados y el nivel óptimo el cual constituye un tiempo de 60 minutos, una temperatura de 15°C y una cantidad de adsorbente de 10 g.L⁻¹ para poder llevar a cabo la cinética de adsorción.

Tabla 16 Optimización de la respuesta de adsorción

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo	-1.0	1.0	<u>1.0</u>
Adsorbente	-1.0	1.0	<u>1.0</u>
Temperatura	-1.0	1.0	<u>-1.0</u>

3.6.Determinación de la cinética e isothermas de adsorción

Los modelos cinéticos evaluados a continuación permiten explicar que fenómeno ocurre dentro del proceso de adsorción de colorante, los modelos más usados son el modelo de Pseudo-primer y Pseudo-segundo orden. La evaluación de la cinética se realizó con los factores óptimos obtenidos del diseño experimental, los ensayos

fueron realizados por triplicado (E_1 , E_2 y E_3) como se puede ver en la Tabla 17, Adicionalmente se obtuvo la desviación estandar para cada tiempo y la constante q (mg.g^{-1}) la cual tuvo un valor máximo de 9.39.

Tabla 17 Evaluación de la cinética de adsorción de colorante reactivo SYNOZOL RED K-3BS

Tiempo minutos	Concentración, mg.L^{-1}			Promedio mg.L^{-1}	Desviación estándar	q , mg.g^{-1}
	R_1	R_2	R_3			
0	100.0400	99.9800	99,87	100.0100	0.0424	0.0000
5	59.3256	59.3341	58.9897	59.2165	0.1964	4.0794
10	34.5355	34.6543	34.1235	34.4378	0.2786	6.5572
15	24.8315	24.9863	24.1256	24.6478	0.4588	7.5362
20	19.1345	19.9984	19.0934	19.4088	0.5111	8.0601
25	16.1074	16.0937	16.2451	16.1487	0.0837	8.3861
30	14.2623	14.2112	13.9934	14.1556	0.1428	8.5854
40	10.2123	10.2357	10.2362	10.2281	0.0137	8.9782
50	8.8964	8.8215	8.7921	8.8367	0.0538	9.1173
60	7.9116	7.9256	7.8923	7.9098	0.0167	9.2100
70	6.2156	6.2732	6.3498	6.2795	0.0673	9.3730
80	6.2604	5.9674	6.0432	6.0903	0.1521	9.3920

La Figura 22 corresponde a la representación gráfica de la Tabla 17 donde se puede apreciar la mayor pendiente hasta los primeros 20 minutos donde la caída de la concentración del colorante es visible, luego tiende a ser constante debido a que los sitios de adsorción comienzan a saturarse y tiende a ser constante con pequeñas fluctuaciones propias del desarrollo experimental, Hernández Hernández *et al* mencionan que el grafico se explica por este fenómeno, al inicio habrá un gran número de sitios vacíos y que con el transcurrir del tiempo quedaron pocos espacios para el colorante por ende era más difícil ocuparlos y la pendiente se va perdiendo.

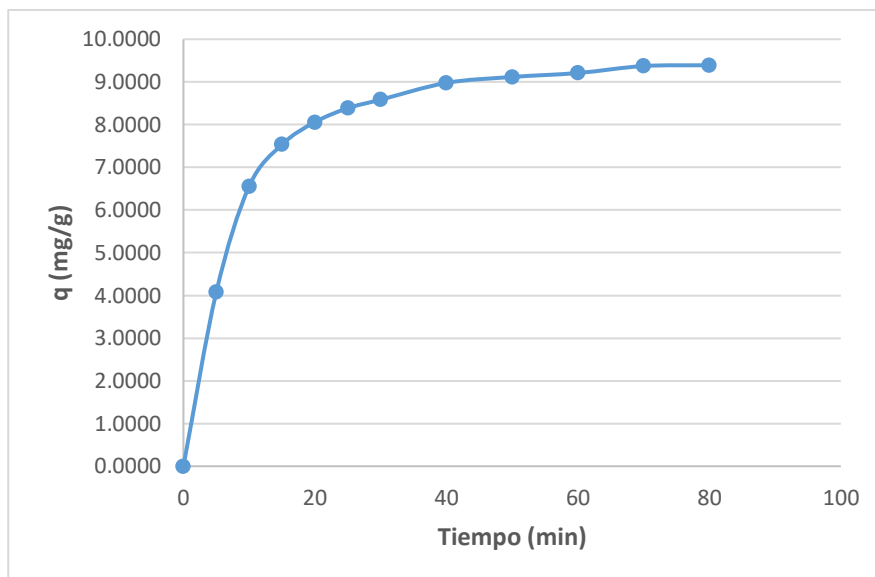


Figura 22 Capacidad de adsorción de colorante SYNOZOL RED K-3BS en el tiempo

Se realizó el análisis de los datos para ajustarlos a los modelos a evaluar, la Figura 23 muestra el modelo de pseudo-primer orden, mediante la línea de tendencia se puede apreciar que posee un $R^2 = 0.7767$ mientras que en la Figura 24 podemos ver el analisis de los datos para el modelo de pseudo-segundo orden esta grafica posee un $R^2 = 0.9776$, comparando los valores de R^2 es posible decir que el modelo que se ajusta mejor al proceso de adsorción de colorante SYNOZOL RED K-3BS es el modelo de pseudo-segundo orden, este modelo representa a un proceso de quimisorción.

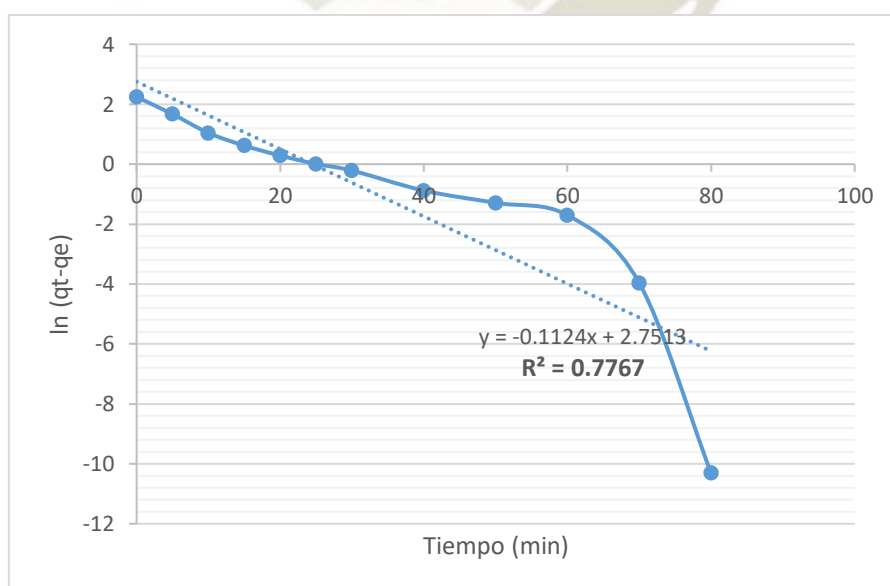


Figura 23 Modelo cinético de pseudo-primer orden

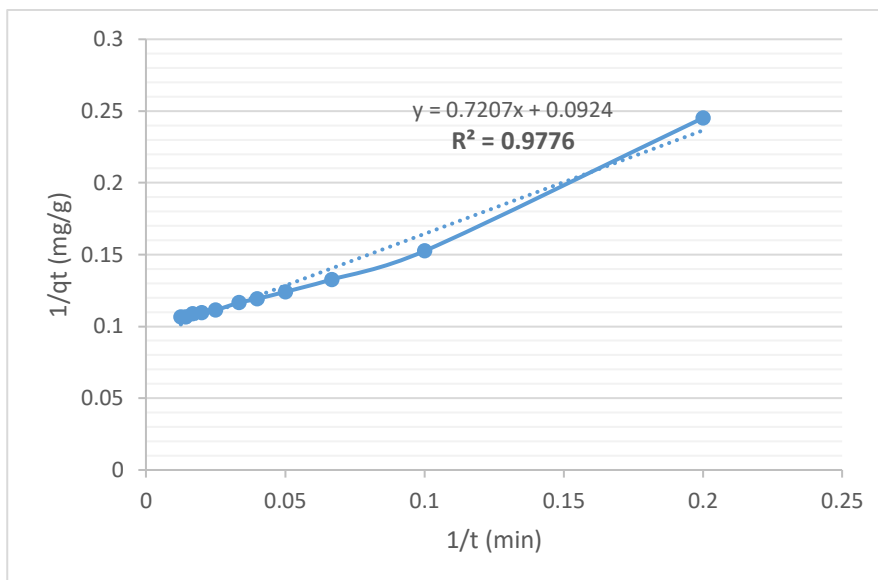


Figura 24 Modelo Cinético de Pseudo Segundo orden

Guiza *et al.* Refuerza esta idea debido a que el argumenta que las arcillas realizan el proceso de quimisorción con tintes que se unen a la superficie de la arcilla cargada negativa o positivamente dependiente del pH en el que se evaluó.

Los parámetros determinados para las Isotermas se pueden apreciar en la Tabla 18, las tres temperaturas en evaluación fueron comparadas con los modelos de: Freundlich y Langmuir. Para la adsorción de colorante SYNOZOL RED K-3BS con una arcilla modificada térmicamente, el modelo que representa mejor este proceso es el modelo de Langmuir debido a que tiene un mayor coeficiente de correlación en las tres temperaturas evaluadas. El modelo de Langmuir representa un proceso en monocapa sin interacciones entre las moléculas del colorante, esto es lo que pasaría en la superficie de la arcilla modificada térmicamente. Guiza *et al* también evaluó el modelo de isoterma de Langmuir, el cual concordó con sus datos evaluados experimentalmente, esto quiere decir que las arcillas adsorben de forma natural y sin interacciones entre las moléculas del colorante permitiendo que el proceso es reversible lo cual aumenta la posibilidad de utilizarlo en industria.

Tabla 18 Parámetros de las isotermas para la adsorción del colorante SYNOZOL RED K-3BS

Arcilla	Temperatura C°	Langmuir			Freundlich		
		R ²	Q _m	K _L	R ²	n	K _f
Colorante	15	0.9876	22.048	3.632	0.622	0.0419	1.3401
	20	0.9788	23.064	2.228	0.5603	0.121	1.3315
	25	0.9785	23.625	3.832	0.678	0.1475	1.4321



CONCLUSIONES

PRIMERA: Se estandarizó el método espectrofotométrico para la determinación de SYNOZOL RED K-3BS con un R de 0.9996 en el cual se obtuvo un rango amplio de concentraciones para cualquier posterior determinación de la adsorción por este método.

SEGUNDA: Se logró modificar la arcilla mediante el proceso de modificación térmica alcalina variando su relación Silicio/Aluminio para mejorar el proceso de adsorción.

TERCERA: Se caracterizó la Arcilla modificada térmicamente mediante SEM con el cual se logró capturar imágenes que mostraban los poros de nuestro adsorbente, así mismo se caracterizó mediante la fisisorción de nitrógeno el área total de superficie la cual fue de $398.3462 \pm 0.1285 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ con una distribución de la superficie mesoporosa y un tamaño de partícula homogéneo de 330.60 nm.

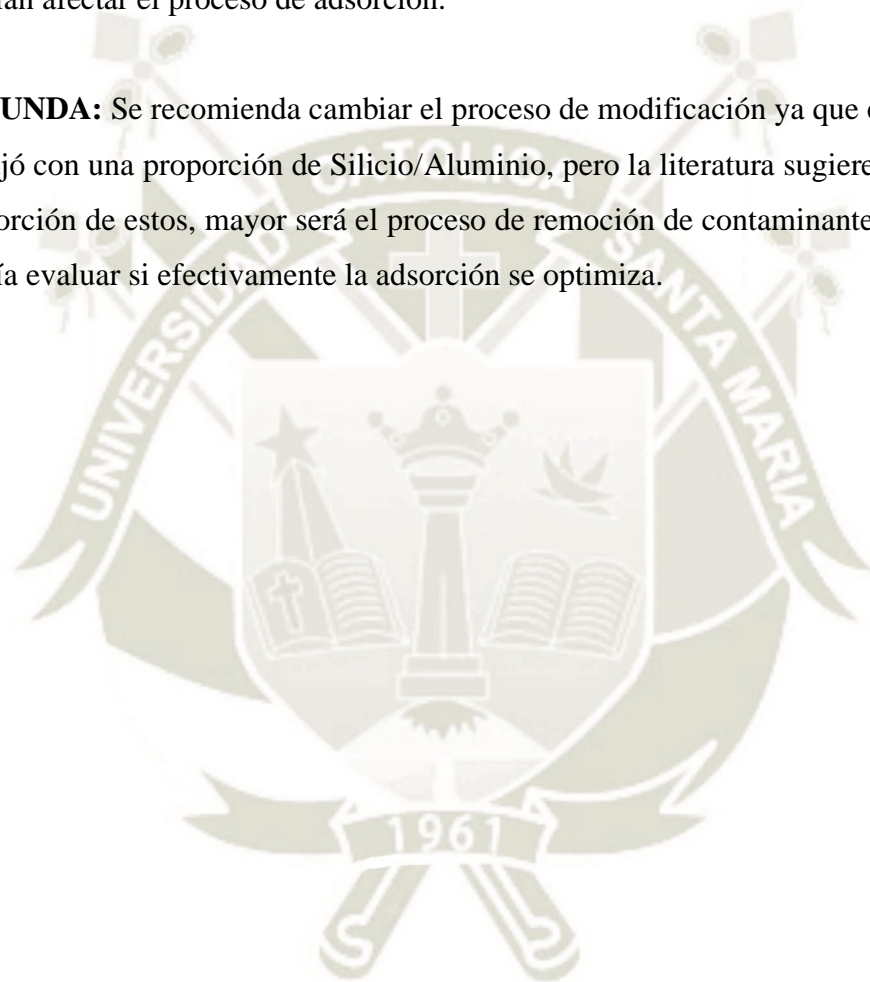
CUARTA: Se logró evaluar el proceso de adsorción del colorante reactivo SYNOZOL RED K-3BS obteniéndose un porcentaje de 96.32 % ± 0.48 de remoción en agua utilizando como adsorbente una arcilla modificada térmicamente, determinando que los factores de mayor influencia fueron el pH y la temperatura.

QUINTA: Se analizó el comportamiento isotérmico de la adsorción y se determinó que en lo que respecta a isothermas de adsorción, fue la isoterma de Langmuir la que mejor se ajustó a los datos, lo cual indica una adsorción en monocapa y sin interacción entre el colorante.

RECOMENDACIONES

PRIMERA: Se sugiere evaluar el proceso de adsorción de SYNOZOL RED K-3BS y otros colorantes reactivos con bentonita modificada en efluentes industriales debido a que estos contienen gran cantidad de colorantes en diferentes concentraciones los cuales podrían afectar el proceso de adsorción.

SEGUNDA: Se recomienda cambiar el proceso de modificación ya que en este solo se trabajó con una proporción de Silicio/Aluminio, pero la literatura sugiere que, a menor proporción de estos, mayor será el proceso de remoción de contaminantes, entonces se podría evaluar si efectivamente la adsorción se optimiza.



BIBLIOGRAFIA

1. Crespo-Santiago, D. Biogerontología. Colección Textos Universitarios. Santander: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cantabria, **2006**.
2. Álvarez, Rico; Manuel, Pérez Marín Antonio; Álvarez-Rico, García Isabel. Los problemas del régimen económico-financiero del dominio público hidráulico. **2002**.
3. Llanos, Antonio Javier Ramos. Justificación de la intervención del sector público en la protección medioambiental. *Icade: Revista de las Facultades de Derecho y Ciencias Económicas y Empresariales*, **2002**, no 56, p. 257-270.
4. Radulovich, R. Sostenibilidad en el uso del agua en América Latina. *Revista Forestal Centroamericana*, **1997**, no. 18:13-17.
5. Faustino, Jorge. Agua: Recurso estratégico en el futuro de América Central. *Revista Forestal Centroamericana (CATIE)* (no. 18) p. 6-12, **1997**.
6. Ongley, E.D. 1997. Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. Roma, Italia. Estudio FAO Riego y Drenaje 55, **1997**. 116 p.
7. OMS (Organización Mundial de la Salud). **1998**. Guías para la calidad del agua potable: vigilancia y control de los abastecimientos de agua a la comunidad. Segunda edición. Volumen 3. OMS, Ginebra, **1998**. 255 p.
8. Decreto Supremo N° 021-**2009**- Vivienda, Republica del Perú.
9. Aloma-Vicente I. Panorama general en torno a la contaminación del agua por níquel. La biosorción como tecnología de tratamiento. *Revista Cubana de Química*, **2013**, 25(3): 266-280.
10. Dabrowski A. Adsorption—from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci*, **2001**, 93(1 -3):135.
11. Allen, S. J.; Koumanova, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **2005**, vol. 40, no 3, p. 175-192.
12. Ali, Hazrat. Biodegradation of synthetic dyes—a review. *Water, Air, & Soil Pollution*, **2010**, vol. 213, no 1-4, p. 251-273.
13. Crini, Gregorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, **2006**, vol. 97, no 9, p. 1061-1085.

14. Rudzinski, Władysław; Everett, Douglas Hugh. Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. *Academic Press*, **2012**.
15. Braunauer, S. The adsorption of gases and vapours. *Physical Adsorption*, **1945**, vol. 1, p. 150-163.
16. Foo, Keng Yuen; Hameed, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, **2010**, vol. 156, no 1, p. 2-10.
17. Tóth, József. Uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Advances in Colloid and Interface Science*, **1995**, vol. 55, p. 1-239.
18. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, **2014**, 209, 172-184.
19. M. Polanyi, Verh. Deutsch. Phys, **1916**, Ges. 18, 55.
20. Sokolowska-Gajda. Synthetic dyes based on environmental considerations. *Dye Pigment*, **1996**, 30(1):1-20.
21. Ali, H., Biodegradation of synthetic dyes—a review, *Water, Air, & Soil Pollution*, **2010**, 213(1).
22. Kabdaşlı I, Tünay O, Orhon D. Wastewater control and management in a leather tanning district, *Water Sci Technol*, **1996**, vol. 40, no 1, 261-7.
23. Bensalah N, Alfaro M, Martínez-Huitle C. Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine A dye, *Chem Eng*, **2009**, vol. 149, no 1, 348-352.
24. Wróbel D, Boguta A, Ion RM. Mixtures of synthetic organic dyes in a photoelectrochemical cell, *J. Photochem Photobiol A Chem*, **2001**, 138(1):7-22.
25. Dawood S, Sen TK, Phan C. Synthesis and characterisation of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of Congo red dye from aqueous solution by adsorption, *Water Air Soil Pollut*, **2014**, vol. 225, no 1, 1-16.
26. Field MS, et al. An assessment of the potential adverse properties of fluorescent tracer dyes used for groundwater tracing, *Environ Monit Assess*, **1995**, vol. 38, no 1, 75-96.
27. He LM, Tebo BM. Surface charge properties of and Cu (II) adsorption by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1, *Appl Environ Microbiol*, **1998**, vol 4, no 3, 1123-9.

28. Morgan-Sagastume J, Jimenez B, Noyola A, Tracer studies in a laboratory and pilot scale UASB reactor, *Environ Technology*, **1997**, vol. 18, no 8, 817–25.
29. Hsu TC, Chiang CS. Activated sludge treatment of dispersed dye factory wastewater, *J Environ Sci Health*, **1997**, vol.32, no 7, 1921–32.
30. Wong Y, et al. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses, *Process Biochem*, **2004**, vol. 39, no 6, 695–704.
31. Sen TK, Afroze S, Ang H. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*, *Water Air Soil Pollut*, **2011**, vol. 218, 499–515.
32. YagubMT, Sen TK, Ang H. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves, *Water Air Soil Pollut*, **2012**, vol. 223, no 8, 5267–82.
33. Gupta V. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review, *J. Environ Manage*, **2009**, vol. 90, no 8, 2313–42.
34. Kant R. Adsorption of dye eosin from an aqueous solution on two different samples of activated carbon by static batch method, *J. Water Resour Prot*, **2012**, vol. 4, no 2, 93–8.
35. Rehman MSU, Kim I, Han JI. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass, *Carbohydr Polym*, **2012**, vol. 90, no 3, 1314–22.
36. Clarke E, Anliker R. Organic dyes and pigments, *Handbook Environ Chem*, **1980**, vol. 3, 181–215.
37. Mishra G, Tripathy M. A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent, *Colourage*, **1993**, vol 40, 35-35.
38. Purkait M, DasGupta S, De S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption, *J. Environ Manage*, **2005**, vol. 76, no 2, 135–42.
39. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technology*, **2006**, vol. 97, no 9, 1061–85.
40. Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environ Int*, **2004**, vol. 30, no 7, 953–71.
41. Muthukumar M, Selvakumar N. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation, *Dye Pigment*, **2004**, vol. 62, no 3, 221–8.

42. Ong S, Lee C, Zainal Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull, *Bioresour Technol*, **2007**, vol. 98, no 15, 2792–9.
43. Clarke E, Anliker R. Organic dyes and pigments, *Handb Environ Chem*, **1980**, vol 3, 181–215
44. Banat IM, et al. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. *Bioresour Technol*, **1996**, vol. 58, no 3, 217–27.
45. Mittal AK, Gupta S. Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus *Fomitopsis carnea*: batch studies, *Water Sci Technol*, **1996**, vol. 34, no 10, 81–7.
46. Fu Y, Viraraghavan T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review, *Bioresour Technol*, **2001**, vol. 79, no 3, 251–62.
47. Chu H, Chen K. Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass, *Process Biochem*, **2002**, vol. 37, no 6, 595–600.
48. Fu Y, Viraraghavan T. Removal of Congo red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Adv Environ Res*, **2002**, vol. 7, no 1, 239–47.
49. Gupta G, Prasad G, Singh V. Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal, *Water Res*, **1990**, vol. 24, no 1, 45–50.
50. Lazar T. Color chemistry: synthesis, properties, and applications of organic dyes and pigments, *Color Res Appl*, **2005**, vol. 30, no 4, 313–4.
51. Kadirvelu K, et al. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bioresour Technol*, **2003**, vol. 87, no 1, 129–32.
52. Robinson T, et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour Technol*, **2001**, vol. 77, no 3, 247–55.
53. Asgher M, Bhatti HN. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of (Citrus) waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions, *Ecol Eng*, **2012**, vol. 38, no 1, 79–85.
54. Ghoreishi S, Haghghi R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent, *Chem Eng J.*, **2003**, vol. 95, no 1, 163–9.

55. Nandi B, Goswami A, Purkait M. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies, *Appl Clay Sci*, **2009**, vol. 42, no 3–4, 583–90.
56. Chowdhury S, Chakraborty S, Saha P. Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder, *Colloids Surf B Biointerfaces*, **2011**, vol. 84, no 2, 520–7.
57. Dawood S, Sen TK. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *Water Res*, **2012**, vol. 46, no 6, 1933–46.
58. Ibrahim S, et al. Adsorption of anionic dyes in aqueous solution using chemically modified barley Straw, *Water Sci Technol J Int Assoc Water Pollut Res*, **2010**, vol. 62, no 5, 1177.
59. Liu W, et al. Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites, *Environ Prog Sust Energ*, **2012**, vol. 32, no 3, 655–62.
60. Bulut Y, Aydın H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, **2006**, vol. 194, no 1, 259–67.
61. Zhang J, Zhou Q, Ou L. Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of methyl orange from aqueous solution by chitosan/alumina composite, *J Chem Eng Data*, **2012**, vol. 67, 412–9.
62. Argun ME, et al. Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal, *Bioresour Technol*, **2008**, vol. 99, no 18, 8691–8.
63. Salleh MAM, et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, **2011**, vol. 280, no 1, 1–13.
64. Khosla E, Kaur S, Dave PN. Tea waste as adsorbent for ionic dyes, *Desalin Water Treat*, **2013**, vol 13, 1–10
65. Pinnavaia, T., Intercalated clay catalysts, *J. Sci*, **1983**, vol. 220, 365-371.
66. Ajbary, M., Santos, A., Morales-Flórez, V., Esquivias, R., Removal of basic yellow cationic dye by an aqueous dispersion of Moroccan stevensite, *Appl. Clay. Sci*, **2013**, 80-81, 46-51.
67. Savic, I., Gajic, D., Stojiljkovic, S., Savic, I., di Gennaro, S., Modeling and optimization of methylene blue adsorption from aqueous solution using bentonite clay, *Comput. Aided Chem. Eng*, **2014**, vol. 33, 1417-1422.

68. Shichi, T., Takaqi, K., Clay minerals as photochemical reaction fields. *J. Photochem*, **2000**, Rev. 1, 113-130.
69. Eren, E., Adsorption performance and mechanism in binding of azo dye by raw bentonite, *Clean Soil Air Water*, **2010**, vol. 38, 758-763
70. Liang, X., Xu, Y., Tan, X., Wang, L., Sun, Y., Lin, D., Sun, Y., Qin, X., Wang, Q., Heavy metal adsorbents mercapto and amino functionalized palygorskite: preparation and characterization, *Colloids Surf*, **2013**, vol. 426, 98-105.
71. Elmoubarki, R., Mahjoubi, F.Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., ElAlban, A., Barka, N., Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Resour*, **2015**, Industry 9, 16-29.
72. Yan, L., Qin, L., Yu, H., Li, S., Shan, R., Du, B., Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: kinetic and isotherm modelling, *J. Mol. Liq*, **2015**, vol. 21, 1074-1081.
73. Crini, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol*, **2006**, vol. 97, 1061-1085.
74. Sarkar, B., Xi, Y.F., Megharaj, M., Naidu, R., Orange II adsorption on palygorskites modified with alkyl trimethylammonium and dialkyl dimethylammonium bromide - an isothermal and kinetic study, *Appl. Clay Sci*, **2011**, vol. 51, 370-374.
75. Sarma, G.K., Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G., Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension, *J. Environ. Manag*, **2016**, vol. 171, 1-10.
76. Yu, X., Wei, C., Wu, H., Effect of molecular structure on the adsorption behavior of cationic dyes onto natural vermiculite, *Sep. Purif. Technol*, **2015**, vol. 156, 489-495.
77. Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L., Mello, C.A.D., Removal of methylene blue from coloured effluents by adsorption on montmorillonite clay, *J. Colloid Interface Sci*, **2009**, vol. 332, 46-53.
78. Hajjaji, W., Pullar, R.C., Labrincha, J.A., Rocha, F., Aqueous Acid Orange 7 dye removal by clay and red mud mixes, *Appl. Clay Sci*, **2016**, vol. 126, 197-206.

79. Rehman, M.S.U., Munira, M., Ashfaqa, M., Rashid, N., Nazar, M.F., et al., Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay, *Chem. Eng. J.*, **2013**, vol. 228, 54-62.
80. Fosso-Kankeu, E., Waanders, F., Fraser, C., Bentonite clay adsorption affinity for anionic and cationic dyes. In: 6th Int'l Conf. on Green Technology, Renewable Energy & Environmental Engg. Cape Town (SA), 2014.
81. Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials, *Chem. Eng. J.*, **2009**, vol. 148, 354-364.
82. Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: surface properties and adsorption mechanism, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2012**, vol. 403, 69-78.
83. Cadena, F., Rizvi, R., Peters, R.W., Feasibility studies for the removal of heavy metals from solution using tailored bentonite. *Hazardous and Industrial Wastes- Proceedings of the Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*, **1990**, p. 77-94.
84. Auta, M., Hameed, B.H., Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue, *Chemical Engineering Journal*, **2012**, vol. 198, p. 219-227
85. Mu, B., Wang, A., Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: a review. *Journal of environmental chemical engineering*, **2016**, vol. 4, no 1, p. 1274-1294.
86. Bohor, B.F., Randall, H.E., Scanning Electron Microscopy of Clays and Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals*, **1971**, vol. 19, no 1, p. 49-54.
87. 88.- Narayanan S, Deshpande K. Acid activation of montmorillonite: Effect on structural and catalytic properties, *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, **1998**, pp. 773-778.
88. Bhattacharyya K G, Gupta S S, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in colloid and interface science*, **2008**, vol. 140, no 2, p. 114-131.
89. Sen Gupta S, Bhattacharyya K G, Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: A review, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2012**, vol. 14, no 19, p. 6698-6723.
90. Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K, Removal of cationic dyes from

- aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science*, **2009**, vol. 42, no 3-4, p. 583-590
91. Chowdhury, S., Chakraborty, S., & Saha, P, Biosorption of Basic Green 4 from aqueous solution by *Ananas comosus* (pineapple) leaf powder. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, **2011**, vol. 84, no 2, p. 520-527.
 92. Rizk; M.; Sultan; M. A.; Taha; E. A.; Attia; A. K.; & Abdallah; Y. M., Sensitive validated voltammetric determination of apixaban using a multi-walled carbon nanotube-modified carbon paste electrode: application to a drug product and biological simple, *Analytical Methods*, **2017**, vol. 9, no 17, p. 2523-2534.
 93. Uddin, Faheem. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **2008**, vol. 39, no 12, p. 2804-2814.
 94. Murray, Haydn H. Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. *Developments in clay science*, **2006**, vol. 2, p. 7-31.
 95. Baskaralingam, P., et al. Adsorption of acid dye onto organobentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, vol. 128, no 2-3, p. 138-144.
 96. S. Guggenheim and R. T. Martin, *Clays Clay Miner.*, 1995, 43, 255.
 97. R. A. Kuhnel, *Appl. Clay Sci.*, 1990, 5, 135.
 98. F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly, *Clays in Industry*, in *Handbook of Clay Science*, ed. F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly, Elsevier, Amsterdam, 2006.
 99. P. H. Nadeau, *Appl. Clay Sci.*, 1987, 2, 83.
 100. S. Hillier, *Erosion, Sedimentation, and Sedimentary Origin of Clays*, in *Origin and Mineralogy of Clays*, ed. B. Velde, Springer-Verlag, New York, 1995, p. 162.
 101. D. M. Moore and R. C. Reynolds, *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, New York, 2nd edn, 1997.
 102. G. Sposito, N. T. Skipper, R. Sutton, S. H. Park, A. K. Soper and J. A. Greathouse, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1999, 96, 3358.
 103. S. Karaborni, B. Smit, W. Heidug, J. Urai and E. van Oort, *Science*, 1996, 271, 1102.

104. G. Sposito, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1984.
105. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533
106. S. Xu and J. B. Harsh, *Clays Clay Miner.*, 1992, 40, 567.
107. D. L. Sparks, *Sorption of Metals*, in *Encyclopedia of Soils in the Environment*, ed. D. Hillel, J. L. Hatfield, D. S. Powlson, C. Rosenzweig, K. M. Scow, J. J. Singer and D. L. Sparks, Elsevier, Oxford, UK, 2005, pp. 532–537.
108. M. F. Brigatti, S. Colonna, D. Malferrari and L. Medici, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, 68, 781.
109. D. Zhang, C. H. Zhou, C. X. Lin, D. S. Tong and W.H. Yu, *Appl. Clay Sci.*, 2010, 50, 1.
110. S. Aytas, M. Yurtlu and R. Donat, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 172, 667.
111. M. Alkan, B. Kalay, M. Dogan and O. Demirbas, *J. Hazard. Mater.*, 2008, 153, 867.
112. G.A. Mills, J. Holmes and E.B. Cornelius, *J. Phys. Chem.*, 1950, 54, 1170.
113. Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R., 2007. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: Third Edition*. Springer
114. Goodhew, P.J., Humphreys, J., Beanland, R., 2001. *Electron Microscopy and Analysis. Third Edition*. Taylor & Francis. London and New York.
115. Kalaitzidis, S. and Christanis, K., 2003. Scanning electron microscope studies of the Philippi peat (NE Greece): Initial aspects. *Int. J. Coal Geol.*, 54. 69-77.
116. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Gases in multimolecular layers*, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
117. R.H. Stokes, R.A. Robinson, *Ionic hydration and activity in electrolyte solutions*, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1870–1878,
118. Srivastava S, Bhargava A, Pathak N, Srivastava P, *Production, characterization and antibacterial activity of silver nanoparticles produced by Fusarium oxysporum and monitoring of protein-ligand interaction through in-silico approaches*, *Microbial Pathogenesis* (2019)