



UNIVERSIDAD TECNICA PARTICULAR DE LOJA
La Universidad Católica de Loja

ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

Adaptación morfológica y modificación estructural de zeolitas obtenidas a partir de arcillas de la región sur del país para su utilización en la remoción de azul de metileno en sistemas acuosos.

TRABAJO DE TITULACIÓN

Autora: Alvarado Jaramillo, Hipatia del Cisne

Directora: Jaramillo Fierro, Ximena Verónica, Mgtr.

LOJA-ECUADOR

2019

APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Magister

Ximena Verónica Jaramillo Fierro

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración

El presente trabajo de titulación **Adaptación morfológica y modificación estructural de zeolitas obtenidas a partir de arcillas de la región sur del país para su utilización en la remoción de azul de metileno en sistemas acuosos**, realizado por Alvarado Jaramillo Hipatia del Cisne, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto la presentación del mismo.

Loja, diciembre del 2019

f)

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo Alvarado Jaramillo Hipatia Del Cisne declaro ser autor(a) del presente trabajo de titulación: **Adaptación morfológica y modificación estructural de zeolitas obtenidas a partir de arcillas de la región sur del país para su utilización en la remoción de azul de metileno en sistemas acuosos**, de la titulación de Ingeniería Química, siendo Mgtr. Ximena Verónica Jaramillo Fierro directora del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además, certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 88 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado o trabajos de titulación que se realicen con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”

f)

Autora: Hipatia del Cisne Alvarado Jaramillo

Cédula: 1105638744

DEDICATORIA

El presente trabajo de titulación está dedicado primeramente a Dios, ya que gracias a él logrado concluir esta etapa de mi vida.

A mis padres, Pablo y Sandra por ser mi pilar fundamental en todo lo que soy, por siempre levantarme después de cada tropiezo, por brindarme su apoyo y consejos para poder seguir adelante y por enseñarme a ser mejor persona.

Todo este trabajo es por ellos.

A mis hermanas, Sandra y Maria Paula, por estar conmigo en la buenas y malas, gracias por apoyarme siempre, las amo.

A mis abuelitos, Jorge y Mariela, por el cariño y atención que siempre me brindan, gracias hacerme ver que sin esfuerzo nada es posible.

A mis queridos amigos, por todos estos años estar juntos siguiendo un mismo sueño, por todas las travesuras que hicimos y los consejos que me brindaron, gracias por su amistad y cariño.

Y a mi directora de tesis, Mgtr. Ximena Jaramillo, por ayudarme a culminar este trabajo y brindarme su conocimiento, cariño y paciencia.

Hipatia Alvarado

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, agradezco a Dios, por haberme dado salud y valor para poder culminar esta carrera.

Agradezco la confianza que me brindaron mis Padres, por enseñarme a no desfallecer ni rendirme y siempre apoyarme en todo lo que me propuse.

Agradezco a mi directora de tesis, Mgtr. Ximena Jaramillo quien, con su paciencia, conocimiento y orientación me ayudo a concluir este trabajo de investigación.

Agradezco a todos mis docentes por brindarme un poco de conocimientos, gracias por su paciencia y enseñanza para poder ser una buena profesional.

"El mundo está en manos de aquellos que tienen el coraje
de soñar y de correr el riesgo de vivir sus sueños."

Paulo Coelho

ÍNDICE DE CONTENIDOS

APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	ii
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
INDICE DE TABLAS	x
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVOS	5
Capítulo I: Marco Teórico.....	6
1.1. Aguas residuales industriales.	7
1.2. Contaminantes acuosos.	7
1.2.1. Azul de metileno.	7
1.3. Materiales adsorbentes.....	8
1.3.1. Arcillas.....	8
1.3.1.1. Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃).....	9
1.3.1.2. Óxido de silicio (SiO ₂).....	10
1.3.1.2.1. Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃).....	10
1.3.1.2.2. Óxido de silicio (SiO ₂).....	12
1.3.1.2.2.1. Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃).....	12
1.3.1.2.2.2. Óxido de silicio (SiO ₂).....	13
1.3.1.2.2.3. Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃).....	13
1.3.1.2.2.4. Óxido de silicio (SiO ₂).....	14
1.3.2. Zeolitas.....	10
1.3.2.1. Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃).....	10
1.3.2.2. Óxido de silicio (SiO ₂).....	12
1.3.2.2.1. Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃).....	12
1.3.2.2.2. Óxido de silicio (SiO ₂).....	13
1.3.2.2.3. Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃).....	13
1.3.2.2.4. Óxido de silicio (SiO ₂).....	14
1.3.3. Tipos de zeolitas.....	14
1.3.3.1. Zeolita A.....	15
1.4. Síntesis de zeolitas.....	16
1.4.1. Síntesis de zeolitas a partir de geles.	16
1.4.2. Síntesis de zeolitas a partir de arcillas.....	17
1.5. Métodos de modificación con óxidos.	17
1.5.1. Óxido de titanio (TiO ₂).	17

1.5.2.	Oxido de Zinc (ZnO).	18
1.6.	Factores que afectan la adsorción.	18
1.6.1.	Punto de carga cero.	18
1.6.2.	Estudios termodinámicos y cinéticos.	19
1.7.	Equilibrio de adsorción.	20
1.7.1.	Isoterma de Langmuir.	20
1.7.2.	Isoterma de Freundlich.	21
1.7.3.	Isoterma BET.	22
1.8.	Cinética de Adsorción.	22
1.8.1.	Modelo de Lagergren de pseudo primer orden.	23
1.8.2.	Modelo de Ho de pseudo segundo orden.	23
1.9.	Análisis del error.	24
1.10.	Reacciones fotocatalíticas.	24
Capitulo II: MÉTODOS Y MATERIALES		26
2.1.	Preparación de los conformados con materiales adsorbentes.	27
2.1.2.	Materiales adsorbentes a utilizar.	27
2.1.3.	Determinación de la proporción material adsorbente/ agua.	27
2.1.4.	Relaciones para realizar los conformados.	27
2.1.4.1.	$\frac{Q}{V} = \frac{C}{V} \cdot \frac{V}{C} \cdot \frac{C}{V}$	27
2.1.4.2.	$\frac{Q}{V} = \frac{C}{V} \cdot \frac{V}{C} \cdot \frac{C}{V} \cdot \frac{C}{V} \cdot \frac{C}{V}$	28
2.1.5.	Preparación de los conformados con modificación en su composición.	29
2.1.6.	Calcinación de los conformados.	30
2.2.	Caracterización fisicoquímica de los sólidos.	30
2.2.2.	Fluorescencia de rayos X.	30
2.2.3.	Difracción de rayos X.	30
2.2.4.	Punto de carga cero.	31
2.3.2.	Descripción del reactor provisto de lámpara UV.	31
2.3.3.	Cinética de adsorción de azul de metileno.	32
2.3.4.	Isotermas de adsorción de azul de metileno.	32
2.3.5.	Verificación de la concentración de azul de metileno.	32
2.4.	Determinación del área específica.	33
2.5.	Métodos analíticos.	34
Capitulo III: DISCUSIÓN DE RESULTADOS		35
3.1.	Selección del conformado.	36
3.2.	Caracterización fisicoquímica de los sólidos.	38
3.2.1.	Análisis de Fluorescencia de Rayos X.	38
3.2.2.	Análisis de Difracción de Rayos X.	39

3.3. Punto de carga cero de los diferentes conformados.	42
3.4. Isotermas de adsorción.....	44
3.5. Cinética de adsorción.	49
RECOMENDACIONES.....	59
BIBLIOGRAFIA.....	60
ANEXOS.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de azul de metileno.	8
Figura 2. Estructura de los materiales arcillosos.	9
Figura 3. Unidades estructurales básicas de las zeolitas.	11
Figura 4. Porosidad de la zeolita.	12
Figura 5. Zeolita LTA.	14
Figura 6. Zeolita FAU.	16
Figura 7. Estructuras de rutilo y anatasa.	17
Figura 8. Rampa de calcinación de los conformados.	30
Figura 9. Difracción de rayos X de la arcilla P1M2.	39
Figura 10. Difracción de rayos X de la arcilla PACL-029.	40
Figura 11. Difracción de rayos de la zeolita a partir de gel.	41
Figura 12. Difracción de rayos X de la zeolita Fau X a partir de la arcilla PACL-029.	42
Figura 13. Punto de carga cero de los conformados de arcilla solo con agua destilada.	42
Figura 14. Punto de carga cero de los conformados de arcilla más zeolita solo con agua.	43
Figura 15. Punto de carga cero de arcilla más zeolita más TiO ₂	43
Figura 16. Punto de carga cero de arcilla más zeolita más ZnO.	44
Figura 17. Ajuste de isotermas de los conformados (a) Arcilla, (b) Arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029, (c) Arcilla más zeolita a partir de geles, (d) Arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO ₂ , (e) Arcilla más zeolita a partir de geles y TiO ₂ , (f) Arcilla más zeolita a partir de geles y ZnO, (g) Arcilla más zeolita a partir de arcilla PACLI-029 y ZnO.	49
Figura 18. Cinética de adsorción de azul de metileno con conformados de (a) arcilla sin luz UV, (b) Arcilla con luz UV, (c) arcilla más zeolita a partir de gel sin luz UV, (d) arcilla más zeolita a partir de gel con luz UV, (e) Arcilla más zeolita a partir de geles y TiO ₂ sin luz UV, (f) Arcilla más zeolita a partir de geles y TiO ₂ con luz UV, (g) Arcilla más zeolita a partir de geles y ZnO con luz UV, (h) Arcilla más zeolita a partir de geles y ZnO sin luz UV.	51
Figura 19. Cinética de adsorción de azul de metileno con conformados de (a) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 con luz UV, (b) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 con luz UV, (c) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO ₂ sin luz UV, (d) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO ₂ con luz UV, (e) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y ZnO con luz UV, (f) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y ZnO sin luz UV.	53
Figura 20. Curva de calibración de azul de metileno.	68

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de zeolitas naturales.	11
Tabla 2. Características principales de la zeolita FAU.	15
Tabla 3. Relaciones para realizar el conformado de arcilla.	28
Tabla 4. Relaciones para realizar los conformados de arcilla	29
Tabla 5. Relaciones para realizar los conformados de arcilla más zeolita	29
Tabla 6. Clasificación de los conformados sometidos a un sistema Batch.	36
Tabla 7. Pruebas realizadas para seleccionar el mejor conformado con arcilla P2M2.	37
Tabla 8. Pruebas realizadas para seleccionar el mejor conformado con la arcilla P1M2.	37
Tabla 9. Resultados de la arcilla P1M2, arcilla PACL-029, zeolita a partir de la arcilla	38
Tabla 10. Parámetros de isoterma de Langmuir y Freundlich de todos los conformados.	45
Tabla 11. Área específica de la arcilla y zeolitas en polvo.	47
Tabla 12. Comparación de parámetros obtenidos mediante la remoción de azul de metileno con los conformados de arcilla y zeolita a partir de geles.	53
Tabla 13. Comparación de los parámetros obtenidos a partir de la remoción de azul de metileno con	54
Tabla 14. Parámetros estadísticos de los modelos cinéticos de conformados de arcilla y zeolita a partir de geles.	55
Tabla 15. Parámetros estadísticos de los modelos cinéticos de conformados de zeolita a partir de arcilla PACL-029.	55
Tabla 16. Lecturas de absorbancia para la elaboración de la curva de calibración de azul	68

RESUMEN

La presente investigación “*Caracterización y síntesis de zeolitas a partir de arcillas naturales de la región sur del país, probar diferentes métodos para adaptarlas morfológicamente y modificar su estructura química, a fin de obtener conformados de zeolitas con propiedades mecánicas adecuadas para su uso industrial y con mejor capacidad de adsorción de azul de metileno. La investigación fue desarrollada en el Laboratorio de Nuevos Materiales de la UTPL. Se trabajó con varios materiales: arcilla P1M2, zeolita obtenida de arcilla PACL-029, zeolita obtenida de geles y fotocatalizadores, con los cuales se determinó la mejor proporción para obtener conformados estables. La remoción del colorante se efectuó en un reactor con lámpara UV en presencia y ausencia de dicha luz. El conformado de arcilla P1M2, con zeolita obtenida de arcilla y TiO_2 logró la máxima remoción en presencia de luz UV. La caracterización de los materiales se realizó mediante varias técnicas instrumentales.*”, tiene como objetivo general Sintetizar zeolitas a partir de arcillas naturales de la región sur del país, probar diferentes métodos para adaptarlas morfológicamente y modificar su estructura química, a fin de obtener conformados de zeolitas con propiedades mecánicas adecuadas para su uso industrial y con mejor capacidad de adsorción de azul de metileno. La investigación fue desarrollada en el Laboratorio de Nuevos Materiales de la UTPL. Se trabajó con varios materiales: arcilla P1M2, zeolita obtenida de arcilla PACL-029, zeolita obtenida de geles y fotocatalizadores, con los cuales se determinó la mejor proporción para obtener conformados estables. La remoción del colorante se efectuó en un reactor con lámpara UV en presencia y ausencia de dicha luz. El conformado de arcilla P1M2, con zeolita obtenida de arcilla y TiO_2 logró la máxima remoción en presencia de luz UV. La caracterización de los materiales se realizó mediante varias técnicas instrumentales.

PALABRAS CLAVES: Conformados, zeolita, TiO_2 , ZnO, azul de metileno.

ABSTRACT

The present investigation "T [/] @ [[* 304Á010] 001 } Á0 0Á d ~ & c ! 04 [[003001 } Á - Á ^ [| 0 • Á [à 00 ^ 0Á [{ 0/0 0Á ! 0@Á [~ c@ ! } Á ^ * 0 } Á - 0@0 [~ } d ^ Á [! Á • ^ 0 0@Á ^ [ç 00 Á - Á ^ c@ / ^ } ^ Á à] ~ ^ 0 0 0 ~ ^ [~ • Á ^ • c { • ", has as a general objective Synthesize zeolites from natural clays of the southern region of the country , to try different methods to adapt them morphologically and modify their chemical structure, in order to obtain zeolite conformed with mechanical properties suitable for industrial use and with better adsorption capacity of methylene blue. The research was developed in the UTPL New Materials Laboratory. We worked with several materials: P1M2 clay, zeolite obtained from PACL-029 clay, zeolite obtained from gels, and photocatalysts, with which the best proportion to obtain stable conformations was determined. The dye was removed in a UV lamp reactor in the presence and absence of said light. Forming clay P1M2, with zeolite obtained from clay and TiO2 achieved maximum removal in the presence of UV light. The characterization of the materials was carried out utilizing several instrumental techniques.

KEY WORDS: Conformations, zeolite, TiO2, ZnO, methylene blue.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas naturales se constituyen en la riqueza mineral no metálica de la región sur del país, específicamente en la Ciudad y Provincia de Loja. Estas arcillas han sido aprovechadas en gran medida por empresas productoras de cerámica, cementos y de actividades similares a nivel nacional. Sin embargo, el aprovechamiento de dichos minerales en aplicaciones locales y más aún encaminado a la generación de tecnología, ha sido limitado. Las arcillas son adsorbentes inorgánicos no convencionales y abundantes en la naturaleza que exhiben propiedades de adsorción e intercambio iónico. La adsorción es una técnica prometedora de fácil aplicación para la remoción selectiva de contaminantes tanto en sistemas acuosos como gaseosos. Por lo cual, el uso de arcillas naturales para obtener estructuras zeolíticas encaminadas a ser usadas como adsorbentes, es viable en gran medida, toda vez que en la actualidad se cuenta con una base de datos amplia de minerales naturales de la región sur del país (Agouborde, 2008).

Las zeolitas son cristales minerales de aluminosilicatos hidratados que presentan canales internos y además un tamaño de partícula menor a 2 μm . El uso de zeolitas, en conjunto con materiales fotocatalíticos, es uno de los nuevos campos de estudio orientado a mejorar dichos materiales. Los adsorbentes tienen la ventaja de actuar como soportes y por tanto permiten un mejor contacto con el material fotocatalítico al atraer el contaminante a la superficie de este (Paredes Melesio, María Ramírez, Osuna Ceja, Alamilla Gómez, & Mandujano Bueno, 2013).

La mayor parte de reportes encontrados para procesos de adsorción con arcillas hace referencia a estudios a nivel de laboratorio y escala piloto; sin embargo, estos procesos en los que se utiliza la arcilla en polvo, no se encuentran implementados a nivel industrial, debido a las dificultades operacionales que conllevan, como por ejemplo las altas caídas de presión. Además, la escasa pureza inherente a estos minerales se constituye en una desventaja para algunas aplicaciones tecnológicas. Por lo cual se ha visto interesante potenciar el uso de zeolitas obtenidas a partir de arcillas naturales como materia prima para la obtención de conformados modificados con sales metálicas, que puedan ser introducidos rápidamente en la industria gracias a sus principales aplicaciones en la adsorción, catálisis e intercambio iónico, a la vez que se consigue revalorizar los recursos minerales del Sur del Ecuador.

Mediante este trabajo se plantea adaptar morfológicamente y modificar estructuralmente zeolitas obtenidas a partir de arcillas de la región sur del país con el objetivo de conseguir conformados estables para ser evaluados en la remoción de azul de metileno en soluciones

acuosas utilizando un reactor provisto de lámpara UV y así verificar experimentalmente si se trata de un efecto fotocatalítico o un efecto de adsorción.

A fin de alcanzar los objetivos propuestos, el presente trabajo ha sido estructurado en 3 capítulos. En el capítulo 1 se realiza la descripción del Marco Teórico en base a información recopilada de varias fuentes bibliográficas para establecer el estado de arte sobre el que se construye la presente investigación; en el capítulo 2 se detallan los Métodos y Materiales utilizados en la presente investigación; en el capítulo 3 se realiza la Discusión de resultados, los cuales conducen finalmente a la formulación de las Conclusiones y Recomendaciones.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar zeolitas a partir de arcillas naturales de la región sur del país y probar diferentes métodos para adaptarlas morfológicamente y modificar su estructura química a fin de obtener conformados de zeolitas con propiedades mecánicas adecuadas para su uso industrial y con mejor capacidad de adsorción de azul de metileno.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Sintetizar zeolitas a partir de arcillas naturales de la región sur del país

Probar diferentes métodos de adaptación morfológica para obtener conformados de zeolitas, con propiedades mecánicas adecuadas para su uso industrial.

Probar diferentes métodos de modificación estructural en cuanto a su composición para obtener conformados con mejor capacidad de adsorción.

Medir la capacidad de adsorción de azul de metileno en las zeolitas adaptadas y modificadas en sistemas acuosos.

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1. Aguas residuales industriales.

La industria textil utiliza importantes cantidades de agua, energía y productos químicos en sus procesos de producción, además genera grandes volúmenes de agua residual; la cual posee elevadas concentraciones de colorantes, compuestos tóxicos, componentes inhibidores, clorados y tensoactivos, por lo que se generan efluentes de difícil tratamiento ya que muchos de estos colorantes permanecen sin alteración después de ser tratados por lo que son estables a la biodegradación y fotodegradación (Senthikulmaar, Kalaamani, Porkodi, Varadarajan, & Subburaam, 2006).

La contaminación de las aguas residuales textiles proviene de los residuos presentes en la materia prima, así como de los productos químicos tales como tintes, ácidos, bases, sales, agentes humedecedores utilizados durante su procesamiento, alrededor del 20 al 30% de estos se eliminan al momento del lavado y pasan a formar parte del efluente final (Zapata, 2016).

Desafortunadamente, más de 700,000 toneladas de colorantes y cerca de 10,000 tipos diferentes de ellos se producen en el mundo por año, alrededor de 10-15% del total de colorantes producidos, se liberan a los ecosistemas acuáticos a través de los efluentes industriales (Puentes, 2010).

Los colorantes textiles tienen una gran permanencia en el ambiente y los métodos de eliminación no son válidos debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos intermedios altamente tóxicos (Garcés Giraldo, Franco, Alejandro, & Santamaría Arango, 2004).

1.2. Contaminantes acuosos.

1.2.1. Azul de metileno.

El azul de metileno o cloruro de 3,7-bis bis[dimetilamina]-fanazationio es el colorante catiónico básico más importante y más requerido en la industria textil, cosmética, farmacéutica, alimenticia, de plásticos, de papel, educativa, investigativa, entre otras como a nivel de laboratorio, ya que este colorea fácilmente cualquier superficie y sirve para realizar diferentes experimentos científicos, además es abundante y fácil de obtener (Funar-Timofei, y otros, 2012) (Benatti, Tavares, & Guedes, 2006).

El carácter catiónico de la molécula se debe a las cargas positivas del nitrógeno que posee, tal como se muestra en la Figura 1, además el azul de metileno pertenece a un grupo de

colorantes conocidos como fotosensibilizadores, ya que puede producir un cambio químico en otras moléculas durante un proceso fotoquímico, y de esta manera generar estados excitados triplete en moléculas orgánicas para su aplicación en fotocatalisis (Tejedor, 2011).

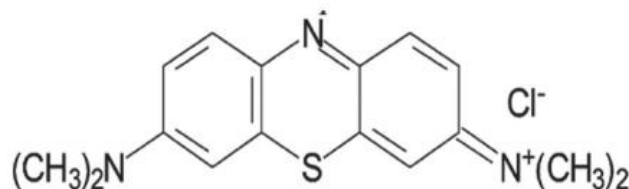


Figura 1. Molécula de azul de metileno.
Fuente: Moreno (2012)
Elaboración: Moreno (2012)

Este colorante no es considerado como altamente tóxico, sin embargo, puede causar efectos perjudiciales pues su exposición prolongada puede producir aumento de la frecuencia cardiaca, vómitos, shock, formación de cuerpos de Heinz, cianosis, ictericia y tetraplejia y necrosis de los tejidos en humanos (Avila, 2011).

1.3. Materiales adsorbentes.

Los materiales adsorbentes convencionales son aquellos materiales naturales o sintéticos como el carbono, las arcillas, las membranas etc.; los cuales, para ser empleados, deben recibir un tratamiento de activación previo y después de usarse tienen la cualidad de poder ser regenerados y reutilizados. Por otra parte, existen materiales alternos tales como los biopolímeros o diferentes partes de plantas; que no requieren un tratamiento previo para activarse; sin embargo, al realizar su activación mejora su capacidad de adsorción. Como se puede evidenciar, las diferentes áreas de estudio para los nuevos materiales surgen como una necesidad en el diseño de procesos sustentables para el tratamiento de aguas residuales industriales (Valladares-Cisneros, Valerio-Cardenas, De la Cruz-Bulero, & Melgoza-Alemán, 2017).

1.3.1. Arcillas.

El término “mineral arcilloso” depende de la disciplina de la que se esté tratando, aunque podemos clasificar a estos materiales según su tamaño de partícula, cantidad de fracción

arcillosa, constitución química y propiedades específicas (Guggenheim & Martín, 1995). De esta manera es posible definir arcilla como material natural compuesto por partículas de grano fino con propiedades plásticas, que contienen agua en su estructura y poseen la propiedad de endurecer al ser secadas y/o calcinadas (Martinez, 2017).

1.3.1.1. Estructura de materiales arcillosos.

Las láminas que componen las arcillas presentan una estructura molecular basada en el apilamiento de capas, esta primera capa está conformada por cristales regulares cuya unidad básica es el tetraedro de silicio y oxígeno, sabiendo que el tetraedro se encuentra eléctricamente descompensado, ya que el silicio aporta cuatro cargas positivas frente a las ocho cargas negativas de los cuatro oxígenos presentes en los vértices, por lo que debe unirse a otros cationes para neutralizar sus cargas, en cambio, la segunda capa está constituida por octaedros de magnesia o alúmina, cuyos vértices están conformados por oxígenos. Similar a los tetraedros, los octaedros se encuentran eléctricamente descompensados, ya que se tienen dos o tres cargas positivas frente a doce cargas negativas aportadas por sus vértices (Urquiza & Ruldúa, 2009).

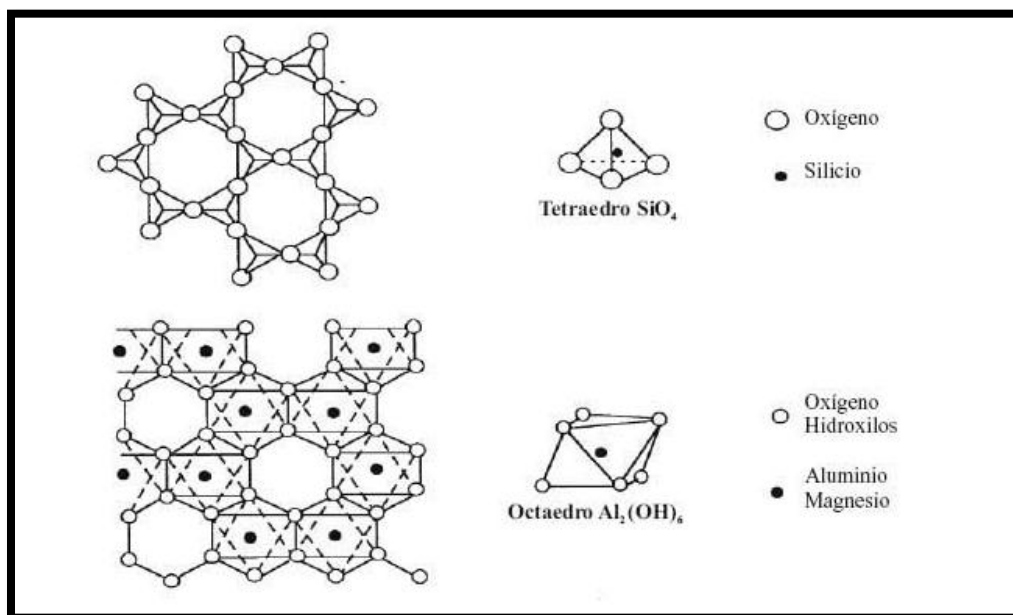


Figura 2. Estructura de los materiales arcillosos.

Fuente: Picasso & Sun Kou (2008)

Elaboración: Picasso & Sun Kou (2008)

1.3.1.2. *Propiedades físicas de las arcillas.*

Las propiedades físicas de las arcillas hacen que estos materiales sean importantes en múltiples industrias ya que provienen de su reducido tamaño de partícula siendo este de 2 μm , una morfología laminar y la capacidad de poseer déficit de cargas producto de las sustituciones isomórficas de cationes interlaminares débilmente ligados, estas propiedades ya nombradas dan lugar a un área superficial elevada y sitios activos, lo que provoca que este material posea una gran capacidad de intercambio catiónico (Martinez, 2017).

1.3.1.3. *Plasticidad.*

Las arcillas son plásticas y esto se debe a que el agua forma una envuelta sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas, es decir, su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño y alta capacidad de hinchamiento hacen que se deslicen entre ellas (García Romero & Suárez Barrios, 2015).

1.3.2. Zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados, que pueden ser de origen natural o sintético formándose con el resultado de las erupciones volcánicas, mediante condiciones de presión, temperatura, actividad de las especies iónicas y presión parcial de agua son factores determinantes en la formación de las diferentes especies de zeolitas. Los antecedentes dictan que las zeolitas se generan a partir de un magma basáltico rico en SiO_2 , cuando sufre una violenta caída de temperatura (Smart, 1995) (Curi, Granda, Lima, & Sousa, 2006).

1.3.2.1. *Estructura y clasificación.*

Las zeolitas son estructuradas en redes cristalinas tridimensionales, compuestas de tetraedros del tipo TO_4 ($T = \text{Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co}$) unidos en los vértices por un átomo de oxígeno. En la Figura 3 se presenta las principales unidades estructurales de las zeolitas (Luz, 1994).

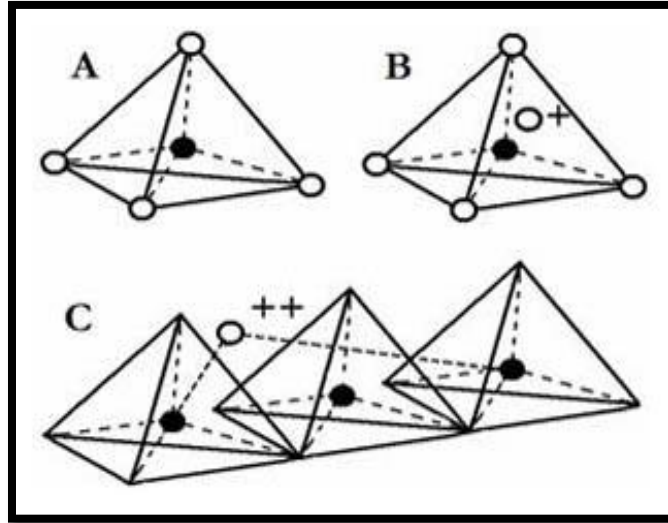


Figura 3. Unidades estructurales básicas de las zeolitas.

Fuente: Luz (1994)

Elaboración: Luz (1994)

Existen varios tipos de zeolitas naturales, en la tabla 1 se muestran los principales (Luz, 1994).

Tabla 1. Tipos de zeolitas naturales.

Zeolitas	Fórmula Química
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Faujazitita	$(\text{Na}_2\text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_{26}\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Chabazita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{Na}, \text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na}, \text{AlSi}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Fuente: Luz (1994)

Elaboración: Autora

1.3.2.2. *Propiedades de las zeolitas.*

1.3.2.2.1. *Útil para...*

Las zeolitas están compuestas por canales y cavidades regulares y uniformes de diferentes tamaños moleculares siendo estas de 3 a 13 nm y son medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) reconoce tres tipos de poros teniendo en cuenta su tamaño. Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos (Sing, 1985). En la figura 4 se muestra las cavidades que presenta una zeolita, dándole una porosidad mayor a este material.

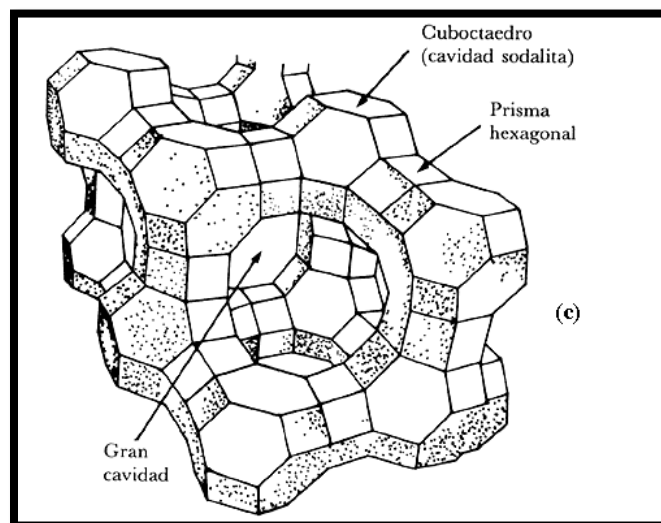


Figura 4. Porosidad de la zeolita.

Fuente: Torres & Fernandez (2015)

Elaboración: Torres & Fernandez (2015)

Los poros hacia el interior forman así un tamiz molecular tridimensional, que atribuye a las zeolitas unas áreas superficiales internas muy grandes que les hacen ser adsorbentes muy potentes de moléculas que sean lo suficientemente pequeñas para pasar a través de los poros hacia el interior de las cavidades. Según la posición de los canales de la estructura, las zeolitas pueden clasificarse en distintos grupos. El factor que determina la pertenencia a un grupo u otro es el paralelismo de los canales con las direcciones cristalográficas (Calleja, 2009).

1.3.2.2.2. Óxido de Aluminio [Al₂O₃].

El potencial de adsorción que presentan las zeolitas se origina mediante una fuerza atractiva que provoca el acercamiento de la molécula a la superficie (Martinez, 2017). Cuando la distancia entre la superficie y la molécula libre comienza a disminuir, las fuerzas de repulsión debido a la proximidad de las capas de electrones de los átomos de la superficie con los átomos de la molécula libre comienzan a ser importantes. Por lo tanto, existe una distancia para la cual la energía del sistema es mínima. La alta adsorción de las zeolitas está relacionada a la gran superficie interna que esta posee. Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y, por tanto, mejora el confinamiento de la molécula adsorbida (García Martínez & Pérez Pariente, 2003).

1.3.2.2.3. Oxido de Aluminio [Al₂O₃].

La propiedad de Intercambio Iónico se ha observado en minerales silicatos cristalinos como arcillas, feldspatos y zeolitas. Se considera una propiedad intrínseca de estos minerales pues es el producto de la sustitución isomórfica de los átomos de silicio de su estructura cristalina por otros átomos. En el caso de las zeolitas esta sustitución ocurre por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella. Estos cationes son intercambiables, de ahí la propiedad intrínseca de Intercambio iónico que también es una manifestación de su naturaleza de estructura cristalina microporosa, pues las dimensiones de sus cavidades y de los cationes que se intercambian determinan el curso del proceso. El comportamiento de intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas a determinados cationes: naturaleza de los cationes en solución, temperatura, concentración de los cationes en solución, aniones asociados con los cationes en solución, solvente / agua, solvente orgánico, estructura de la zeolita / topología de la red y densidad de la carga de red (Curi, Granda, Lima, & Sousa, 2006).

1.3.2.2.4. ~~Ü^|ææ} Ü@Ö.~~

La sustitución de átomos de Sílice por átomos de Aluminio en el armazón estructural, es lo que provoca un desequilibrio eléctrico y la presencia de cationes metálicos en la zeolita. La relación de Si/Al es determinante a la hora de conferir contenido catiónico a la zeolita. Es decir, si cambia la relación Si/Al de una zeolita, también cambiará su contenido catiónico. La zeolita Linde A tiene una relación Si/Al de 1, es decir, silicio y aluminio se encuentran a partes iguales en su estructura, pero algunas zeolitas tienen relaciones Si/Al bastante elevadas, como por ejemplo la zK-4, que con el mismo armazón que la Linde A, tiene una relación Si/Al de 2,5. Las zeolitas sintéticas que se han desarrollado en los últimos tiempos tienen relaciones Si/Al que sobrepasan por mucho las relaciones Si/Al de las zeolitas naturales, un ejemplo es la zeolita zSM-5, cuya relación Si/Al es de 20 e ∞ , es decir, virtualmente no contiene aluminio. La diferencia es abismal, ya que, de las zeolitas naturales, la más silíceas es la mordenita, cuya relación Si/Al es de 5,5. Así, las zeolitas más silíceas contienen menos cationes intercambiables, tienen una naturaleza altamente hidrofóbica y una tendencia muy alta a almacenar hidrocarburos en sus cavidades (Calleja, 2009).

En la figura 5 se observa la composición de una zeolita LTA.

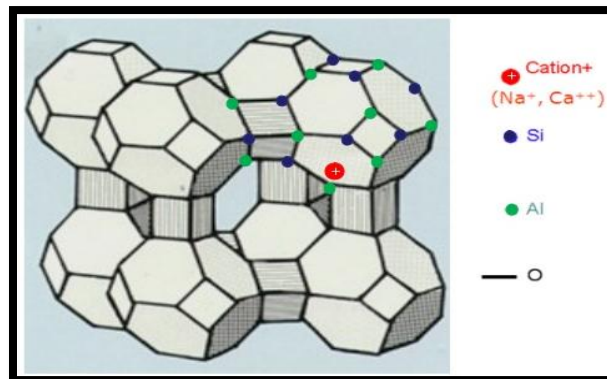


Figura 5. Zeolita LTA.
Fuente: Portilla (2013)
Elaboración: Portilla (2013)

1.3.3. Tipos de zeolitas.

De acuerdo con la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés) existen varios tipos de zeolitas las cuales son descritas con sus principales características en la página web Database of Zeolite Structures (Structure Commission of the International

Zeolite Association, 2017). A continuación, se hace referencia a la zeolita Faujasita por ser objeto del presente estudio.

1.3.3.1. Zeolita Faujasita (FAU).

La zeolita faujasita es la que presenta mejores propiedades para la utilización en la catálisis heterogénea. Esta zeolita puede tener una baja relación molar silicio/aluminio, y muestra una capacidad alta de intercambio iónico, ya que posee gran tamaño de poro siendo este de 7.4 Å, permitiendo una gran accesibilidad de los reactivos a los centros básicos. La estructura de la zeolita tipo faujasita se presenta en dos tipos, la Fau siendo cúbica y la EMT hexagonal, ambas se pueden formar por cubos octaedros, uniéndose a través de prismas hexagonales. Las unidades de sodalita forman las cavidades β accesibles a través de aberturas de 2-2-5 Å de diámetro, estas son formadas por átomos de oxígeno (Gómez, 2001). Los centros de la estructura Fau ocupan la misma posición relativa que los átomos de carbono de un diamante. Cada celda de esta zeolita está formada por 192 tetraedros, es decir, SiO_4 y AlO_4 unidos a través de átomos de oxígeno, proporcionándole mejor estabilidad y un mayor volumen vacío de las zeolitas conocidas. El sistema de poros que presenta esta zeolita es tridimensional, adsorbiendo diferentes compuestos químicos en la superficie, dando una aplicación mayor en la adsorción y catálisis (Puppe & Weitkamp, 1999).

A continuación, en la tabla 2 se hace referencia a las características principales de la zeolita tipo Fau.

Tabla 2. Características principales de la zeolita FAU.

Características	Valor		
	cúbico	Fd -3 m (# 227)	
Parámetros de celda cúbica	$a = 24.3450 \text{ \AA}$	$a = 24.3450 \text{ \AA}$	$\gamma = 24.3450 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.000^\circ$	$\beta = 90.000^\circ$	$\gamma = 90.000^\circ$
	Volumen	14428.8 \AA^3	
	$R_{DLS} =$	0.0009	
	Marco de densidad (FD_{Si})	$13.3 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$	
Densidad Topológica	$\text{TD}_{10} = 579$	$\text{TD} = 0.476190$	
Tamaño de anillo	12 6 4		
Dimensionalidad del canal: topológico	Apertura del poro 6 anillos		
Se puede incluir	11.24 Å		
Puede difundirse a lo largo de	7.35 Å b: 7.35 Å c: 7.35 Å		
Volumen accesible	27.42%		

Fuente: Structure Commission of the International Zeolite Association (2017)

Elaboración: Autora

En la figura 6 se observa la estructura de la zeolita FAU.

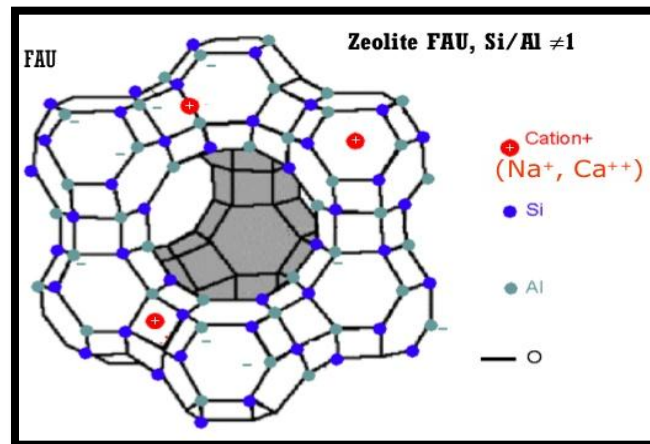


Figura 6. Zeolita FAU.

Fuente: Portilla (2013)

Elaboración: Portilla (2013)

1.4. Síntesis de zeolitas.

1.4.1. Síntesis de zeolitas a partir de geles.

Las zeolitas pueden sintetizarse a partir de disoluciones que contengan silicatos de sodio y aluminatos, a alto pH. Estas soluciones se dan utilizando un hidróxido alcalino, una base orgánica o ambas cosas. La síntesis comienza con una copolimerización de los iones silicato y aluminato que da lugar a un gel. Este gel se calienta en un recipiente cerrado hasta alcanzar una temperatura entre 60 °C y 100 °C durante dos días. Este proceso da lugar a una zeolita condensada. Lo obtenido puede variar dependiendo de las condiciones de síntesis; es decir, modificaciones en el pH de la disolución, la temperatura, el sometimiento del recipiente a cierto movimiento y el tiempo que la disolución permanece en el recipiente. En el producto obtenido, también influye el hecho de utilizar o no una base orgánica en el proceso de síntesis ya que, si se usa, podría obtenerse una zeolita rica en silicio y por tanto de alta relación Si/Al (Calleja, 2009).

1.4.2. Síntesis de zeolitas a partir de arcillas.

Los materiales de partida más utilizados en la síntesis de zeolitas son los minerales del grupo de las arcillas alumínicas. Para aumentar la actividad de éstas, se las somete previamente a un tratamiento térmico a temperaturas cercanas a los 600 °C. Los materiales amorfos así obtenidos, son tratados con soluciones de hidróxidos de metales alcalinos a temperaturas cercanas a los 100 °C. Las zeolitas formadas dependen de la composición de la mezcla de reacción y de la temperatura (Aznar & La iglesia, 1985).

1.5. Métodos de modificación con óxidos.

1.5.1. Óxido de titanio (TiO₂).

El óxido de titanio es una sustancia inorgánica sólida de color blanco que es térmicamente estable, no inflamable, poco soluble, se produce naturalmente en varios tipos de roca y arenas minerales (Chemistry making a world of difference, 2018). Este óxido, alotrópico se encuentra en diversas fases cristalinas siendo estas: rutilo, anatasa, brookita. La anatasa y el rutilo se pueden describir como un arreglo de TiO₆, donde un átomo de Ti se encuentra rodeado por seis de oxígeno formando un octaedro distorsionado como se muestra en la figura 7 (Maimone, Camero, & Blanco, 2015).

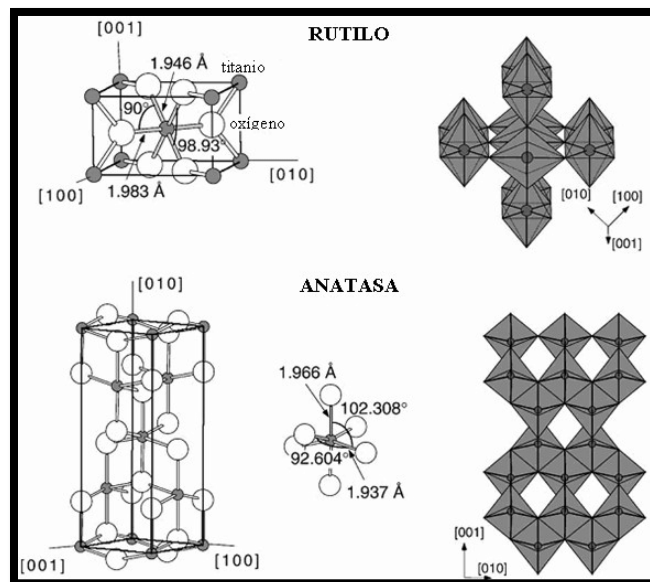


Figura 7. Estructuras de rutilo y anatasa

Fuente: Sánchez (2016)

Elaboración: Sánchez (2016)

En la actualidad, el dióxido de titanio es un material muy utilizado para fotocátalisis en aplicaciones ambientales y un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando es excitado con luz ultravioleta en un rango de longitud de onda de 300 - 400 nm. Por tanto, cuando se incide una radiación UV sobre la partícula de TiO_2 los fotones de energía superior a la de su ancho de banda son absorbidos por el mismo, con una probabilidad bastante alta (Chatterjee & Dasgupta, 2005).

1.5.2. Óxido de Zinc (ZnO).

El óxido de zinc es un polvo blanco, con una gran variedad de propiedades, insoluble en agua y soluble en ciertas disoluciones de bases fuertes y ácidas (Verdeja, García, & Huerta, 1992). También se caracteriza por ser material semiconductor, que en los últimos años ha generado un gran interés debido a sus propiedades físicas, sin embargo, una de las propiedades más investigadas es su actividad fotocatalítica para el tratamiento de la contaminación ambiental (Ochoa, 2015).

Un aspecto importante en la fotocátalisis ambiental es la selección de un semiconductor como el óxido de zinc, el cual se considera muy cercano al fotocatalizador ideal. Es relativamente barato, y produce huecos fotogenerados con un alto poder oxidativo debido a su alta energía de la banda prohibida. La mayor ventaja de este sólido como fotocatalizador es que adsorbe en una amplia región del espectro, lo cual hace posible la oxidación fotocatalítica en presencia de la luz solar, sin embargo, la fotocorrosión presentada en el caso de la iluminación con luz UV y la disolución que ocurre a valores de pH extremos se consideran las principales causas de la disminución de la actividad fotocatalítica en soluciones acuosas (Chang & Waclawik, 2012).

1.6. Factores que afectan la adsorción.

La capacidad de adsorción de los colorantes depende de varios factores, tales como el valor de pH, dosificación, concentración del contaminante, tamaño de partícula, temperatura, tiempo de contacto y velocidad de agitación, es decir, las condiciones en que se da el proceso y la naturaleza del contaminante (Hormaza, Figueroa, & Moreno, 2012).

1.6.1. Punto de carga cero.

Es importante destacar que el pH es uno de los factores que más influencia tiene al

momento de la remoción de contaminantes, por lo que es importante destacar el pH óptimo de las disoluciones y el adsorbente a utilizar, con lo cual, para saber el comportamiento ácido-base que tiene el adsorbente, se utiliza el valor de pH en el punto de carga cero (Rios, 2014).

El punto de carga cero, se define como el valor de pH en la cual la carga neta total siendo esta interna o externa del adsorbente es neutra, es decir, el número de los sitios positivos y negativos es igual (Franks & Meagher, 2003). En condiciones de pH de la disolución inferior al punto de carga cero, la carga total de la superficie del adsorbente será positiva, en cambio, si el pH de la disolución es superior al punto de carga cero, la superficie del adsorbente es negativa (Rios, 2014).

1.6.2. Estudios termodinámicos y cinéticos.

Los estudios termodinámicos y cinéticos de adsorción son de suma importancia para desarrollar ecuaciones de equilibrio y cinética utilizadas para el diseño a gran escala. Al momento de realizar la adsorción el volumen del soluto permanece constante ya que las pérdidas por evaporación son insignificantes, de esta manera, la carga adsorbida por la masa del adsorbente se representa mediante la ecuación 1 (Figueroa, Moreno, & Hormaza, 2015).

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{W} \quad (1)$$

Donde C_o es la concentración inicial de la solución dada en mgL^{-1} , C_t representa la concentración de un instante t una vez iniciado el proceso, V es el volumen de la solución expresada en L, y W la dosificación del adsorbente expresada en g, por consiguiente, q_t es la masa adsorbida del colorante por masa de adsorbente expresada en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Si la remoción del colorante es prolongada para el equilibrio, se obtendrá q_t como constante y se denominará q_e como carga en equilibrio correspondiente a la concentración en equilibrio C_e , obteniendo la ecuación 2 (Vadivelan & Kumar, 2005).

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{W} \quad (2)$$

1.7. Equilibrio de adsorción.

Cuando se da la adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie del adsorbente, dando una disminución de la concentración del adsorbato en la solución, lo que provoca una disminución de la velocidad de adsorción ocasionando una diferencia de concentraciones entre las diferentes fases, por lo cual, al pasar el tiempo ambas velocidades se igualan y no se produce más acumulación en la superficie del adsorbente. Ese proceso dado se denomina equilibrio de adsorción.

El equilibrio de adsorción se refiere a un equilibrio dinámico, donde el sistema conlleva un adsorbente, adsorbato y disolvente, y se expresa como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_e), en función de la concentración del soluto (C_e).

Para las representaciones graficas cuando la temperatura es constante se denomina isotermas de adsorción; realizar estas isotermas proporciona una información cualitativa sobre el proceso de adsorción y de la extensión de la superficie que es cubierta por el adsorbato (Asenjo, 2014).

1.7.1. Isoterma de Langmuir.

La isoterma de Langmuir está basado en que todas las partes de la superficie del adsorbente se comportan exactamente del mismo modo, es decir, son homogéneas y no toma en cuenta los fenómenos de migración superficial de las moléculas adsorbidas en el interior del adsorbente (Gamarra, 2002). Esta isoterma dice que tiene sitios específicos donde se da la adsorción, es decir en monocapa (Quintero, Boschetti, & Benavidez, 1996). La ecuación 3 da a conocer el modelo matemático de dicha isoterma:

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

Donde, Q_{eq} es la capacidad máxima de adsorción expresada en mg/g, K_L es una constante empírica que es medida de la afinidad del adsorbato con el adsorbente expresada en L/mg.

La ecuación 4 se obtiene de la correspondiente integración de la ecuación 3:

$$\frac{Q_{eq}}{C_{eq}} = \frac{C_{eq}}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}K_L} \quad (4)$$

Esta ecuación determina la capacidad máxima de adsorción Q_{\max} como la constante K_L (Olsen & Watanabe, 1975).

La característica más importante en esta isoterma es la constante adimensional llamada factor de separación o parámetro de equilibrio R_L que es definido por Weber y Chakkravorti y se lo considera como un indicador confiable para la isoterma de adsorción. Es favorable cuando el parámetro de equilibrio R_L esta entre 0 y 1, es irreversible cuando es 0, lineal cuando es igual a 1 y desfavorable cuando R_L es mayor que 1 (Asenjo, 2014).

El valor de R_L se determina a través de la ecuación 5:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (5)$$

Donde C_o es la concentración inicial del adsorbato y es expresada en mg/L, K_L es la constante de adsorción de Langmuir dada en L/mg.

1.7.2. Isotherma de Freundlich.

Esta isoterma se utiliza para describir la adsorción en soluciones acuosas, esta isoterma es aplicable en sistemas no ideales donde la superficie del adsorbente es heterogénea y está conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características, también se considera que no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas y existen un sin número de sitios que adsorben simultáneamente, sin límites de carga máxima de adsorción (García, 2014) . La ecuación 6 describe la isoterma de Freundlich:

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Donde: Q_{eq} es la cantidad absorbida por el sólido en equilibrio, K_F es la constante de Freundlich refiriéndose a la capacidad de adsorción expresada en mg/g(mg/L^{-1/n}), $1/n$ es una constante que corresponde a la densidad de adsorción y C_{eq} es la concentración del adsorbato en equilibrio. Obteniendo la ecuación 6 de forma lineal, da como resultado la ecuación 7.

$$\ln Q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (7)$$

Sabiendo que en la ecuación lineal $y = \ln Q_{eq}$, $x = \ln \ln Q_{eq}$, $m = 1/n$ y $b = \ln K_F$. Dicha ecuación da a conocer de forma sencilla K_F , que sería el número de Napier elevado al valor del intersepto (Freundlich & Hatfield, 1926).

1.7.3. Isoterma BET.

Los sólidos utilizados en los estudios de adsorción son muy irregulares y porosos, por lo que no es posible determinar el área directamente, y por ello se utiliza una técnica de adsorción física llamada isoterma BET (Brunauer, Emmett, Teller) (Brunauer, Emmett, & Teller, 1983). Esta isoterma trata del cálculo de moléculas de adsorbato, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas de nitrógeno utilizado como adsorbato siendo estas adsorbidas solamente por la pared del sólido formando una sola capa.

Al tener contacto un sólido con el gas se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, dependiendo de la presión del gas y la temperatura (Parte & I.I, 2010). En caso de la adsorción con vapor la isoterma BET se representa mediante la ecuación 8.

$$\frac{P}{X(P_o - P)} = \frac{1}{XmK} + \frac{K-1}{XmK} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (8)$$

Donde X es la cantidad de vapor dada en centímetros cúbicos, adsorbido a la presión de vapor P, por gramos de adsorbente, P_o es la presión de saturación de vapor del adsorbato y K es una constante relacionada con el calor de adsorción (Bello, 1997).

1.8. Cinética de Adsorción.

La cinética de adsorción describe la velocidad de atrapamiento de adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia y la velocidad del contaminante al removerse en el efluente tratado con la finalidad de conocer el diseño y evaluar los adsorbentes, lo que requiere el conocimiento de las leyes de velocidad que describen el sistema de adsorción (Ho & McKay, 1999). Para la selección del modelo cinético más apto se utilizan los criterios de mejor ajuste y menor error registrado. Generalmente, los modelos de Lagergren de pseudo primer orden, Ho pseudo segundo orden y Elovich son comúnmente usados como modelos simplificados en la dinámica de adsorción (Aksu, Tatli, & Tunç, 2008) (Zheng, Dang, Yi, & Zhang, 2010) (Vadivelan & Kumar, 2005).

1.8.1. Modelo de Lagergren de pseudo primer orden.

Este modelo se aplica en varios sistemas de adsorción, y su expresión matemática se basa en la suposición de que cada adsorbato se le asigna un sitio de adsorción en el adsorbente (Pinzón & Villamizar, 2009), y se representa por la ecuación 9 de (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de primer orden expresada en min^{-1} , t es el tiempo de contacto expresado en min, q_e es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente dada en mg/g y q es la cantidad adsorbida a un tiempo. Integrando la ecuación 9 y aplicando condiciones donde $t=0$, $q_t=0$ y a $t=t$ $q_t=q_t$.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (10)$$

1.8.2. Modelo de Ho de pseudo segundo orden.

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y fue conocido en el año 1999 (Ho & McKay, 1999). En donde el adsorbato se ubica en dos sitios activos de la biomasa y la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa en la ecuación 11 (Namasivayam & Kadirvelu, 1999) (Keskinkan, Goksu, Basibuyuk, & Forster, 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Donde K_2 es la constante de segundo orden dada en $\text{g/mg} \cdot \text{min}$, q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio en mg/g e integrando la ecuación 11 e indicando las constantes siendo $q_t=0$ cuando $t=0$ se obtiene la ecuación 8 (Pinzón & Villamizar, 2009).

$$q_t = \left(\frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \right) \quad (12)$$

Sabiendo que K_2 es la constante cinética de segundo orden expresada en $\text{g/mg} \cdot \text{min}$ y

$h=k_2 \cdot qe^2$ siendo h expresada en mg/g.min siendo la velocidad inicial de adsorción (Vasco & Betancur, 2014).

1.9. Análisis del error.

Con la finalidad de encontrar el modelo que mayor ajuste tenga a los datos experimentales se toma en cuenta el coeficiente de determinación R^2 y 4 errores estadísticos, el porcentaje de error promedio estándar $\varepsilon(\%)$, Chi-cuadrada X_i^2 , suma de errores cuadrados SSE y suma de errores absolutos SAE, representadas matemáticamente en las ecuaciones 15,16,17 y 18 (Figueroa, Moreno, & Hormaza, 2015).

$$\varepsilon(\%) = \frac{1}{n} \sum \left| \frac{y_c - y_e}{y_e} \right| \quad (15)$$

$$X_i^2 = \sum \frac{(y_e - y_c)^2}{y_c} \quad (16)$$

$$SSE = \sum (y_e - y_c)^2 \quad (17)$$

$$SAE = \sum |y_e - y_c| \quad (18)$$

Mediante regresión lineal se realiza el ajuste de los modelos en la minimización de χ^2 , donde y_e es el valor experimental y y_c corresponde al valor calculado con la ecuación matemática. La selección del modelo más adecuado se basa en los criterios de mejor ajuste y menor error registrado (Asku & Isoglu, 2006).

1.10. Reacciones fotocatalíticas.

La fotocatalisis está basada en la excitación de un sólido, normalmente un semiconductor de banda ancha como el TiO_2 o ZnO , mediante la irradiación con luz de una energía (Faraldos, 2016). Esta radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que provoca la formación de cavidades caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado (Zapata, 2016).

Estas cavidades no solo producen la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, si no también producen la descomposición del agua para originar radicales hidroxilos que

intervienen en las reacciones de degradación de la materia orgánica (Zapata, 2016).

Para poder describir la cinética de un proceso fotocatalítico se utiliza el modelo de Langmuir-Hinshelwood, el cual determina el valor de la constante cinética, así como también la constante de equilibrio de adsorción del colorante a remover sobre la superficie del catalizador (Lucioni & Vega-Baudrit, 2012).

El modelo cinético de un proceso fotocatalítico se describe mediante la ecuación 19

$$r = r_{max} \left(\frac{K_{L-H} \cdot C}{1 + K_{L-H} \cdot C} \right) \quad (19)$$

Donde r representa la velocidad de reacción, r_{max} expresa la velocidad de reacción máxima, K_{L-H} es la constante de equilibrio de adsorción del adsorbato en la superficie del catalizador, C es la concentración del colorante. Los valores de las constantes son incididos por el pH de la solución, la temperatura, el tipo de catalizador utilizado, la intensidad de la radiación y las propiedades de los compuestos involucrados (Peñafiel, 2014).

CAPITULO II: MÉTODOS Y MATERIALES

2.1. Preparación de los conformados con materiales adsorbentes.

2.1.2. Materiales adsorbentes a utilizar.

Para la preparación de los conformados se utilizó las arcilla P1M2 perteneciente al afloramiento del punto N° 1, ubicado en las coordenadas 700306 E; 9561302 N; 2097 msnm y P2M2 perteneciendo al afloramiento en el punto N° 2, situados en las coordenadas 700140 E, 9561344 N; 2097 msnm, estas fueron recolectadas en el sector de San Cayetano, zeolita obtenida a partir de arcilla natural PACL-029 proveniente del cantón Catamayo, ubicada en las coordenadas 682897 E; 9556851 N; 1304 msnm y zeolita obtenida a partir de geles. Estas muestras de arcilla están disponible en el laboratorio de Nuevos Materiales y la información correspondiente a su composición y yacimiento está disponible en tesis anteriormente reportadas en la Universidad Técnica Particular de Loja (Flores, 2013) (Loayza, 2017).

2.1.3. Determinación de la proporción material adsorbente/ agua.

Para determinar la proporción exacta de material adsorbente/agua se realizaron diferentes pruebas en las que se varió la cantidad de material adsorbente y agua, con el objetivo de obtener una pasta con suficiente plasticidad para ser extruida. La extrusión se llevó acabo usando una jeringa de 70 cc sobre láminas de papel aluminio, luego de lo cual los conformados fueron secados a temperatura ambiente durante 2 a 3 horas y posteriormente a 90° C por 24 horas en una estufa marca Pol-Eko, modelo STD.

2.1.4. Relaciones para realizar los conformados.

2.1.4.1. Conformados de Arcilla.

Para la preparación de los conformados se utilizó la arcilla P1M2 ya que presenta buenas características de plasticidad. A esta se le realizó un tratamiento previo para la eliminación de materia orgánica, carbonatos y sulfatos, adicionalmente se le incorporó un aglutinante siendo este polivinilpirrolidona (PVP) que ayudó a que el conformado fuera más resistente. En la tabla 3 se muestra el porcentaje requerido de cada material para realizar el

conformado de arcilla.

Tabla 3.3 Relaciones para realizar el conformado de arcilla

Material	Porcentaje Requerido
Arcilla	62%
Agua	37%
PVP	1% de la mezcla total

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

2.1.4.2. Conformados de Zeolita a partir de geles y arcilla natural.

Para la realización de este conformado primero se elaboró la zeolita a partir de geles y arcilla natural. Para la zeolita Fau X se utilizó como referencia el procedimiento descrito en una tesis ya desarrollada anteriormente en el Laboratorio de Nuevos Materiales de la UTPL Camacho & Cobos (2017).

Se trabajó con las siguientes relaciones:

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 4 \quad \frac{Na_2O}{SiO_2} = 2 \quad \frac{H_2O}{Na_2O} = 4$$

De esta manera, se procedió a mezclar metasilicato de sodio nona hidratado, hidróxido de sodio, aluminato de sodio previamente disueltos en la cantidad de agua necesaria, se agitó durante una hora a 600 rpm, posteriormente se dejó la muestra en condiciones estáticas a temperatura ambiente durante 24 horas. Luego, se llevó la muestra a la estufa Pol-Eko, modelo STD a 90 °C durante 8 horas. Una vez pasado este tiempo se filtró a vacío y se lavó el sólido con agua destilada hasta llegar a un pH de 7-8.

Para la zeolita a partir de arcilla natural, se utilizó la arcilla PACL-029, con lo cual el procedimiento se basó en las experiencias realizadas en el laboratorio de materiales tomando como referencia investigaciones realizadas anteriormente (Lopez, y otros, 2018). Esta arcilla fue recogida en el cantón Catamayo, y se trabajó con las siguientes relaciones:

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 8.45 \quad \frac{Na_2O}{SiO_2} = 1 \quad \frac{H_2O}{Na_2O} = 58$$

En este caso, solo se utilizó hidróxido de sodio para formar un lodo con la arcilla, este lodo se lo introdujo en la mufla marca Thermolyne, modelo FD1535M a 800 °C a 5 horas con una velocidad de 10 °C/ min.

Al concluir este tiempo, se obtuvo un sólido compacto que se lo trituró hasta obtener un grano lo más fino posible. Este sólido ya triturado se lo mezcló con agua y con ayuda de un agitador magnético durante una hora a 600 rpm, al concluir este tiempo se dejó la muestra en condiciones estáticas durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se introdujo la muestra a la estufa Pol-Eko, modelo STD a 90 °C durante 24 horas. Luego, se filtró el sólido a vacío y se lavó el mismo con agua destilada hasta llegar a un pH de 7-8.

Una vez obtenidas las zeolitas en la tabla 4 se muestra los conformados con las siguientes relaciones de mezcla:

Tabla 4. Relaciones para realizar los conformados de arcilla más zeolita.

Material	Porcentaje Requerido
Arcilla	43.4 %
Zeolita	18.6 %
PVP	1 % de la mezcla total
Agua	37 %

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

2.1.5. Preparación de los conformados con modificación en su composición.

Para la modificación estructural se emplearon dos modificadores diferentes, siendo estos óxidos de titanio y óxido de zinc, esta modificación se dio mediante una mezcla mecánica de la sal metálica empleada como modificador y el material adsorbente.

En la tabla 5 se muestra el porcentaje de cada material para realizar el conformado de arcilla más zeolita y óxido de Titanio y arcilla más zeolita y óxido de Zinc.

Tabla 5. Relaciones para realizar los conformados de arcilla más zeolita y óxido de Titanio y arcilla más zeolita y óxido de Zinc.

Material	Porcentaje Requerido
Arcilla	38.4 %
Zeolita	13.6 %

Oxido de Titanio/ Óxido de Zinc	10%
PVP	1 % de la mezcla total
Agua	37 %

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

2.1.6. Calcinación de los conformados.

Los conformados fueron calcinados en una mufla marca Thermolyne, modelo FD1535M a una temperatura de 550 °C utilizando una rampa de calcinación similar a una de la zeolita de ZMS-57 (Benavent, 2015). La figura 9 muestra la rampa de calentamiento utilizada para la calcinación de los conformados.

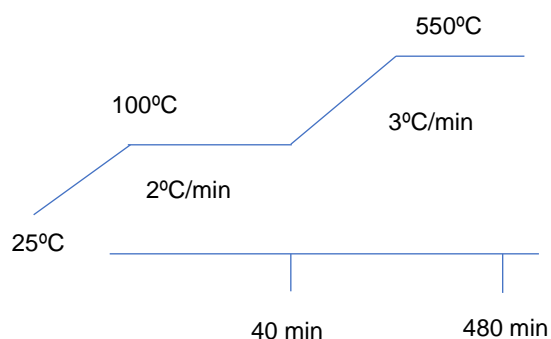


Figura 8. Rampas de calcinación de los conformados. ^Á
Fuente: Benaven (2015)
Elaborado por: Autora

2.2. Caracterización fisicoquímica de los sólidos.

2.2.2. Fluorescencia de rayos X.

Mediante este análisis se pudo conocer la composición química de las muestras a trabajar como son la arcilla P1M2, la arcilla PACL-029, la zeolita a partir de la arcilla PACL-029 y la zeolita a partir de geles. Este análisis se realizó en el Espectrofotómetro de Fluorescencia de Rayos X, marca Bruker, modelo S1 Turbo SDR portátil, utilizando las muestras con un tamaño de partícula muy fino.

2.2.3. Difracción de rayos X.

La Difracción de rayos X se realizó con el fin de identificar las fases cristalinas de las zeolitas

obtenidas a partir de geles y arcilla, la arcilla P1M2 y la arcilla PACL-029. Se colocó una fuente de rayos X de Cobalto, con una $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$, el barrido en el ángulo 2θ se realizó desde $4^\circ(2\theta)$ hasta $90^\circ(2\theta)$ esto se llevó a cabo en un Difractómetro de Rayos X marca Burker, modelo D8 Advance Eco.

2.2.4. Punto de carga cero.

Para el punto de carga cero, se preparó 50 ml de solución de agua destilada a un rango de pH de 3-11 en el Matraz de Erlenmeyer de 100 ml, seguidamente se pesó 0.5 gramos de conformados y se los colocó en el Matraz de Erlenmeyer, este proceso se dejó por 48 horas en un sistema Batch. Transcurrido este tiempo se midió los pH finales, este método fue reportado por la publicación de Amaringo & Anaguano (2013).

2.3. Evaluación de la capacidad de adsorción de los conformados.

2.3.1. Ensayos realizados con los diferentes conformados.

Para verificar la mejor adsorción, se realizó diferentes conformados con los materiales ya mencionados, siendo estos: conformados de arcilla, conformados de arcilla más zeolita a partir de geles, conformados de arcilla más zeolita a partir arcilla PACL-029, conformados de arcilla más zeolita a partir de geles y TiO_2 , conformados de arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO_2 , conformados de arcilla más zeolita a partir de geles y ZnO , conformados de arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y ZnO , adicionalmente se realizó dos tipos de ensayos por cada conformado, con y sin luz UV con la finalidad de saber si existe degradación fotocatalítica.

2.3.2. Descripción del reactor provisto de lámpara UV.

Para la remoción del azul de metileno se optó por trabajar en un sistema continuo, por lo cual se utilizó un reactor provisto de una lámpara UV con una longitud de onda de 254 nm, modelo OOP-625 para este proyecto se procedió a ubicar los conformados alrededor de la lámpara UV, dentro del reactor se colocó una cantidad de azul de metileno, se selló la tapa y se encendió la luz UV en ciertos ensayos, se realizó este proceso tomando muestras en distintos tiempos, para determinar la capacidad de remoción respecto al tiempo.

2.3.3. Cinética de adsorción de azul de metileno.

Se colocó 14 g de cada conformado hasta recubrir la lámpara UV con una cantidad de 150 ml de solución de azul de metileno a un pH de 7,94 y con una concentración de 20 ppm. Se realizaron dos tipos de ensayos, con y sin luz UV, posteriormente, se tomó pequeñas alícuotas de 5 ml cada 5 min hasta la primera hora de remoción y posteriormente cada 30 min hasta verificar que la remoción llegue al equilibrio. Seguidamente se registró los datos de las concentraciones de azul de metileno y se ajustaron los datos a los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Langmuir- Hinshelwood.

2.3.4. Isotermas de adsorción de azul de metileno.

Mediante un sistema Batch, se sometió 0,1 g de cada conformado en 25 ml de solución de azul de metileno en un rango de concentraciones desde 20 a 300 ppm. Finalmente se centrifugó el sobrenadante y se obtuvo la concentración de azul de metileno para determinar la capacidad de adsorción y ajustar a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

2.3.5. Verificación de la concentración de azul de metileno.

Este ensayo se realizó en un equipo de espectrofotometría UV- Visible, Modelo Jenway serie 7350. Este equipo se basa en la emisión de fotones, donde la cantidad de luz absorbida depende de la concentración de la solución que se interesa medir. En este equipo se puede seleccionar la longitud de onda para que se dé la absorción de la luz UV en la solución.

La concentración de azul de metileno se determinó midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 620 ya que su rango es de 585-670 nm puesto que esta excita la estructura de azul de metileno (Tejedor, 2011).

Para la determinación, debe realizarse primero una curva de calibración en la cual se emplea soluciones con distintas concentraciones de azul de metileno. Para esto se utiliza un modelo de línea recta de calibrado que mejor ajuste a una serie de “n” puntos experimentales, a partir de la curva de calibración a fin de asegurar que la recta encontrada con los puntos experimentales se ajuste al modelo matemático de la ecuación, aquí se calculan los valores de la ordenada al origen y la pendiente (Dosal & Vilanueva, 2008).

Según la ley de Beer la absorbancia es proporcional a la concentración del compuesto, según la ecuación:

$$\text{Abs} = kC_{AM} \quad (19)$$

Donde, Abs es la absorbancia, C_{AM} es la concentración de azul de metileno y k es la pendiente de la recta.

Para calcular la concentración de azul de metileno se parte de los valores de la absorbancia, es decir se despeja la concentración de la ecuación 20.

$$C_{AM} = \frac{\text{Abs}}{k} \quad (20)$$

Para determinar el porcentaje de azul de metileno, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de remoción de azul de metileno} = \frac{(C_{oAM} - C_{fAM})}{C_{oAM}} \times 100 \quad (21)$$

Donde, C_{oAM} es la concentración inicial y C_{fAM} es la concentración final.

Y para calcular la cantidad de azul de metileno adsorbida se utiliza:

$$Q_e = \frac{C_{oAM} - C_{fAM}}{m(g)} \times V(L) \quad (22)$$

Donde, C_{oAM} es la concentración inicial y C_{fAM} es la concentración final, V es el volumen de solución utilizado en litros.

2.4. Determinación del área específica.

Para determinar el área específica se colocó aproximadamente 0,1 g de cada conformado en un tubo de vidrio, este tubo se lo ubicó en el puerto de pretratamiento en el ChemiSorb 2720, donde se hizo pasar una corriente de Nitrógeno a 200 °C por 2 horas con la finalidad de limpiar la muestra. Una vez terminado el pretratamiento, se cambió el tubo al puerto de análisis, donde se dejó pasar una corriente de 30% N_2 y 70% He a temperatura ambiente, posteriormente se realizó el ensayo de fisisorción de nitrógeno líquido a -196 °C, utilizando para la interpretación, el programa Micromeritics acoplado al equipo ChemiSorb 2720,

donde se emplea el método de un solo punto para poder obtener la isoterma de BET la cual mide el volumen adsorbido y determina el área específica correspondiente.

2.5. Métodos analíticos.

Para obtener el ajuste más adecuado de los modelos de Lagergren de pseudo primer orden, modelo de Ho de pseudo segundo orden y Langmuir-Hinshelwood, se basó en los criterios de mejor ajuste y menor error registrado, con lo cual para el procesamiento de los datos se utilizó el programa Origin.

CAPITULO III: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Selección del conformado.

Los conformados se realizaron con la arcilla P1M2 Y P2M2 y se escogió una de estas por la plasticidad que posee. Para la elaboración de los conformados se probaron tres diferentes aglutinantes: goma xantan, carboximetilcelulosa y polivinilpirrolidona, siendo este último el que proporcionó mejor resistencia al conformado. Adicionalmente se utilizó bórax con la finalidad de bajar la temperatura de calcinación de los conformados; sin embargo, su incorporación en la mezcla disminuyó la resistencia final de los conformados por lo que se dejó de utilizar.

Para escoger las relaciones del conformado se realizaron diferentes pruebas variando los porcentajes de mezcla de arcilla-zeolita-aglutinante y posteriormente probando dos temperaturas de calcinación, a estas pruebas se las clasificó de la siguiente manera:

Tabla 6. Clasificación de los conformados sometiéndolos a un sistema Batch.

Clasificación de los conformados.	Descripción	Valoración
Estable	Presenta poco desgaste al momento de someterlo al sistema Batch, además el conformado sí resiste la calcinación.	1
Poco estable	Presenta desgaste en su estructura y sí resiste a la calcinación.	2
Inestable	No resiste a la calcinación y presenta mucha porosidad.	3

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

En la Tabla 7 se muestran las pruebas realizadas con los conformados de la arcilla P2M2 clasificadas mediante los valores descritos en la Tabla 6.

Tabla 7. Pruebas realizadas para seleccionar el mejor conformado con arcilla P2M2.Á

Pruebas Realizadas	Observación
50% zeolita - 50% Arcilla P2M2 - 450 °C	2
40% zeolita - 60% Arcilla P2M2 - 450 °C	2
30% zeolita - 70% Arcilla P2M2 - 450 °C	2
20% zeolita - 80% Arcilla P2M2 - 450 °C	2
50% zeolita - 30% Arcilla P2M2 - 20% CMC - 450 °C - 500 °C	3
50% zeolita - 40% Arcilla P2M2 - 10% CMC - 450 °C - 500 °C	3
60% Zeolita - 35% Arcilla P2M2 - 10% CMC - 450 °C - 500 °C	3
30% Zeolita - 70% Arcilla P2M2 - 3% PVP - 450 °C - 500 °C	2
30% Zeolita - 70% Arcilla P2M2 - 3% CMC - 2.5% Bórax 450 °C - 500 °C	3
30% Zeolita - 70% Arcilla P2M2 - 3% PVP - 5% Bórax 450 °C - 500 °C	3
30% Zeolita - 70% Arcilla P2M2 - 3% PVP - 2.5% Bórax - 450 °C - 500 °C	3
30% Zeolita - 70% Arcilla P2M2 - 3% XTan - 5% Bórax - 450 °C - 500 °C	3
30% Zeolita - 70% Arcilla P2M2 - 3% XTan - 2.5% Bórax - 450 °C - 500 °C	3
30% Zeolita - 70% Arcilla P2M2 - 5% PVP - 450 °C - 500 °C	1

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

En la Tabla 8 se muestran las pruebas realizadas con los conformados de la arcilla P1M2 clasificadas mediante los valores descritos en la Tabla 7.

Tabla 8. Pruebas realizadas para seleccionar el mejor conformado con la arcilla P1M2.Á

Pruebas Realizadas	Observación
30% zeolita - 70% Arcilla P1M2 - 500°C - 550°C	2
30% zeolita - 70% Arcilla P1M2 - 2% PVP - 500°C - 550°C	1
30% zeolita - 70% Arcilla P1M2 - 2% PVP - 5% Caolín - 500°C - 550°C	1
30% zeolita - 70% Arcilla P1M2 - 1% PVP - 550°C	1

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

Al realizar todas las pruebas, los conformados preparados con la arcilla P1M2 dieron mejores resultados de estabilidad en el sistema Batch, por lo que se utilizó la formulación

con menor cantidad de aditivos y las relaciones de 30% zeolita - 70% arcilla y 1% de PVP, así como una temperatura de calcinación de 550° C.

3.2. Caracterización fisicoquímica de los sólidos.

3.2.1. Análisis de Fluorescencia de Rayos X.

A continuación, se detallan los resultados obtenidos mediante este análisis.

Tabla 9. Resultados de la arcilla P1M2, arcilla PACL-029, zeolita a partir de la arcilla PACL-029 y zeolita a partir de geles.

Elementos	P1M2	PACL-029	Zeolita a partir de arcilla PACL-029	Zeolita a partir de geles
	%	%	%	%
MgO	1.2	1.75	-	2.04
Al ₂ O ₃	10.7	13.1	15.70	18.40
SiO ₂	47.4	65.9	41.80	33.60
P ₂ O ₅	0.47	-	-	0.207
S	2.46	1.05	-	-
K ₂ O	1.13	1.34	1.140	-
CaO	0.849	1.88	2.960	0.086
TiO ₂	0.274	0.099	0.290	-
MnO	0.08	0.066	0.096	0.029
Fe ₂ O ₃	1.88	0.056	1.440	0.055
Co ₃ O ₄	0.641	0.138	0.020	-
SnO ₂	-	-	0.234	0.070
Cr ₂ O ₃	-	-	0.032	-
ZnO	-	-	0.011	-
Rb	-	-	0.009	-
Sr	-	-	0.115	-
ZrO ₂	-	-	0.018	-
Sb ₂ O ₃	-	-	0.419	-

Fuente: Autora

Elaboración: S1-turbosd Hand-held XRFAnalyzers Bruker

Como se muestra en la Tabla 9, los componentes mayoritarios que se encuentran en las arcillas y zeolitas son: Al₂O₃, SiO₂, MgO, S, K₂O, Fe₂O₃ y TiO₂. Se debe recalcar que la arcilla presenta de forma natural óxido de titanio en poco porcentaje, aunque no se especifica su fase mineralógica.

3.2.2. Análisis de Difracción de Rayos X.

A continuación, se detallan el resultado de los análisis realizados mediante difracción de rayos X.

- Arcilla P1M2

La arcilla P1M2, contiene un porcentaje muy alto de sílice (SiO_2), el cual se presenta principalmente en forma de cuarzo (Q), seguido de otras formas mineralógicas como: Albita (A), Illita (I) y Muscovita (M).

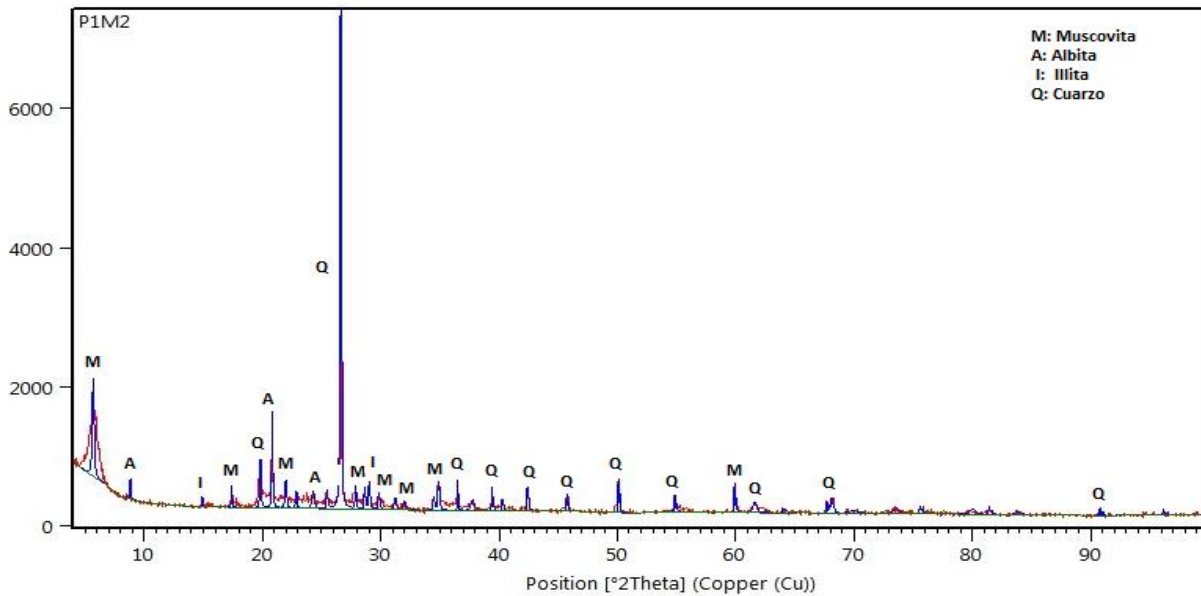


Figura 9. Difracción de rayos X de la arcilla P1M2.

Fuente: Equipo BRUKER D8 ADVANCE

Elaboración: High Score Plus

- Arcilla PACL-029.

La arcilla PACL-029 es una arcilla que presenta minerales como Cuarzo (Q), Montmorillonita (W), Muscovita (M), Heulandita (H), Albita (A) y Cristobalita (C).

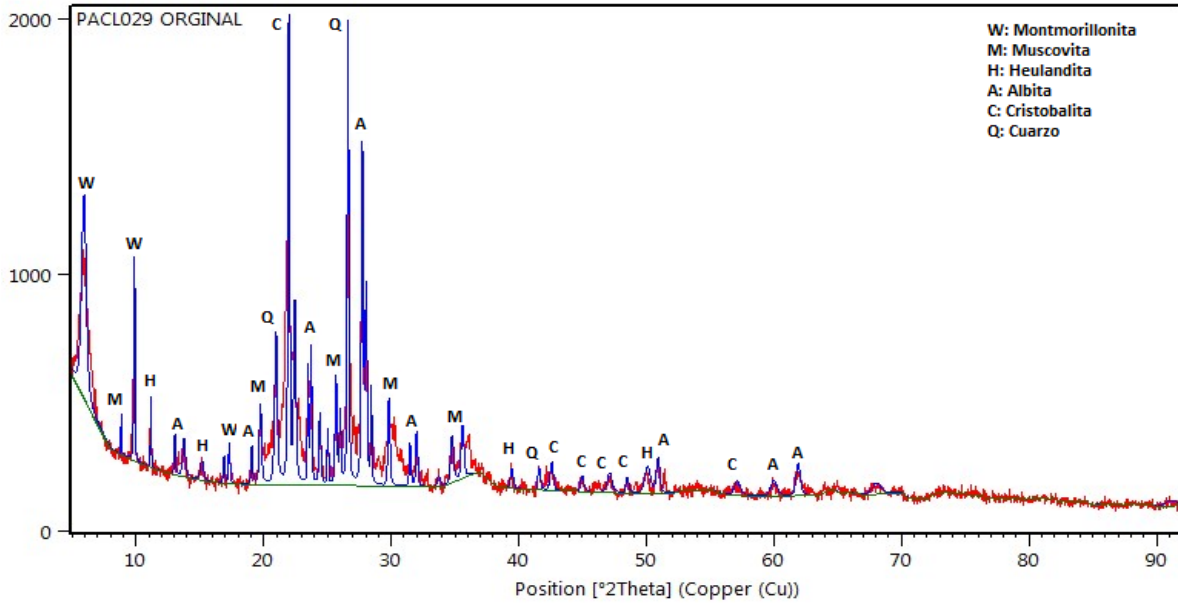


Figura 10 Difracción de rayos X de la arcilla PACL-029.Á
Fuente: Equipo BRUKER D8 ADVANCE
Elaboración: High Score Plus

- Zeolita a partir de geles.

En la Figura 11, se realiza la comparación de la zeolita Fau X sintetizada a partir de geles con el patrón 96-900-5388 correspondiente a la Zeolita Faujasita sódica de la Base de Datos Abierta de Cristalografía (COD, por sus siglas en inglés) (Crystallography Open Database, 2009). Aquí se puede ver las coincidencias a través de la superposición de las líneas azules con los picos, aduciendo que se realizó una buena síntesis de la zeolita. Al final del difractograma también se pueden apreciar picos que no coinciden con el patrón, los cuales pueden deberse a la formación de otras fases cristalógraficas debido a la presencia del óxido de Mg evidenciadas por FRX.

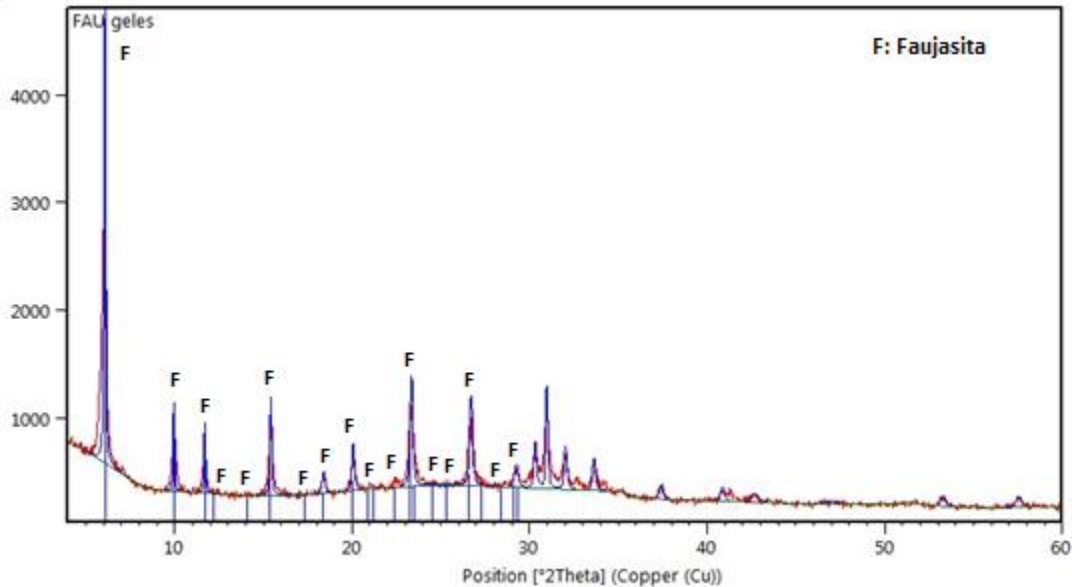


Figura 11. Difracción de rayos de la zeolita a partir de gel.
Fuente: Equipo BRUKER D8 ADVANCE
Elaboración: High Score Plus

- Zeolita a partir de arcilla PACL-029.

Como se observa en la Figura 8, se realizó la comparación de la zeolita FAU X sintetizada a partir de la arcilla PACL-029 con el patrón 96-900-5388 correspondiente a la Zeolita Faujasita sódica de la Base de Datos Abierta de Cristalografía (COD, por sus siglas en inglés) (Crystallography Open Database, 2009). Aquí se puede ver a través de la superposición de las líneas azules con los picos, que existe menos semejanza del difractograma con el patrón, esto debido a la presencia de óxidos propios de la arcilla que interfieren en la buena síntesis de la zeolita FAU. En la Figura 12 se observan líneas de DRX típicas de la estructura FAU para ángulos 2θ de 6.14° , 10.08° y 15.45° , además de líneas típicas de la zeolita NaP1 con estructura GIS, ubicadas en 2θ de 12.46° , 21.67° y 28.10° , y el ensanchamiento en la línea a 2θ de 19.5° , típico de pirofilita calcinada.

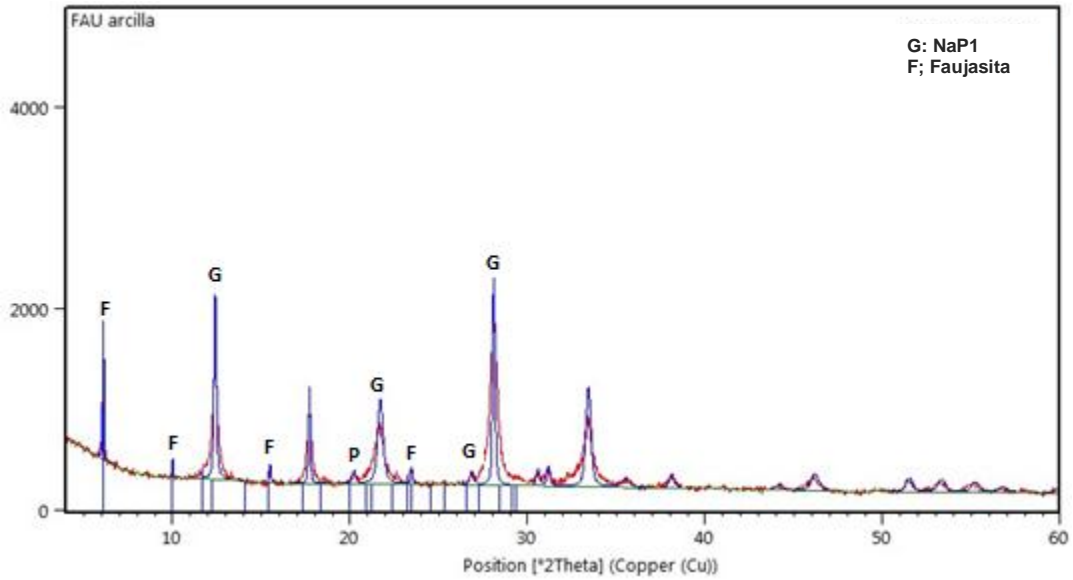


Figura 12. Difracción de rayos X de la zeolita Fau X a partir de la arcilla PACL-029.
Fuente: Equipo BRUKER D8 ADVANCE
Elaboración: High Score Plus

3.3. Punto de carga cero de los diferentes conformados.

La Figura 13 muestra el punto de carga cero de los conformados de arcilla.

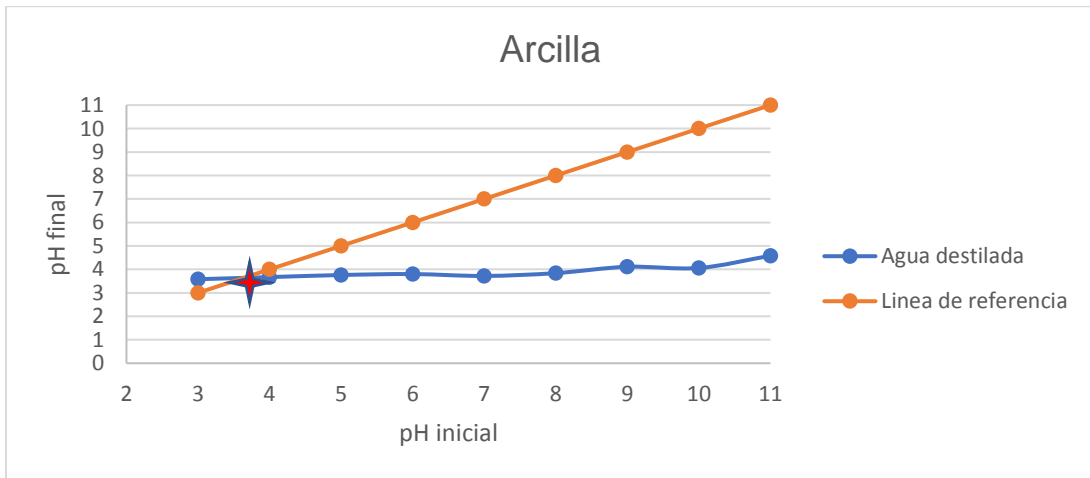


Figura 13. Punto de carga cero de los conformados de arcilla solo con agua destilada.
Fuente: Autora
Elaboración: Autora

La Figura 14 muestra el punto de carga cero de los conformados de arcilla más zeolita.

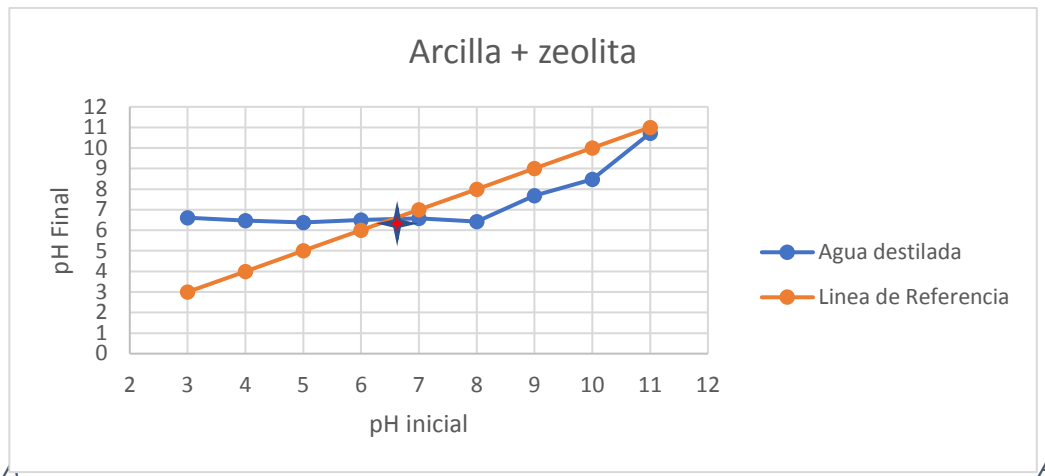


Figura 14. Punto de carga cero de los conformados de arcilla más zeolita solo con agua destilada.

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

El punto de carga cero se realizó para el conformado de arcilla y arcilla más zeolita solo con agua destilada, puesto que, al realizar con los electrolitos de NaCl 0.01 M y NaCl 0.05 M no se muestra una considerable diferencia.

La Figura 15 muestra el punto de carga cero de los conformados de arcilla más zeolita y TiO₂.

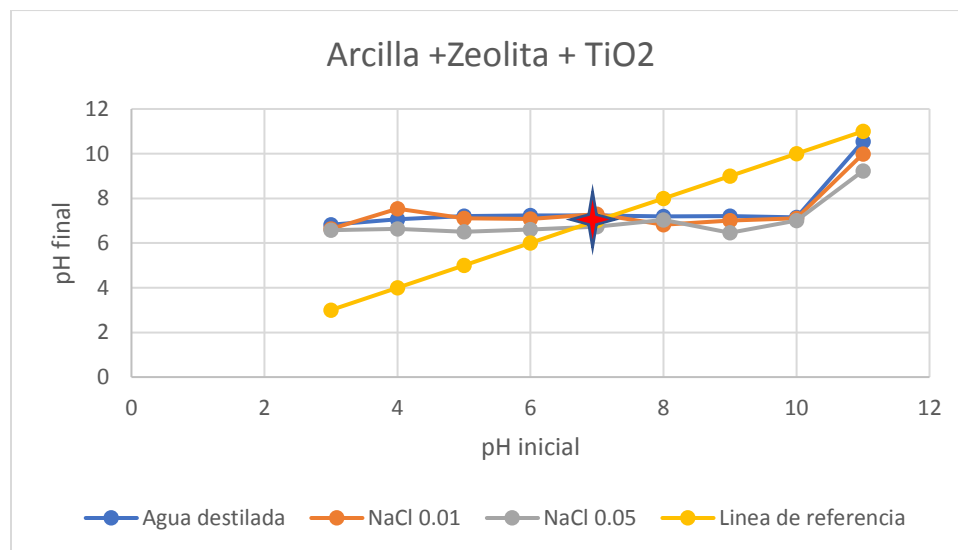


Figura 15. Punto de carga cero de arcilla más zeolita más TiO₂.

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

La Figura 16 muestra el punto de carga cero de los conformados de arcilla más zeolita y

ZnO.

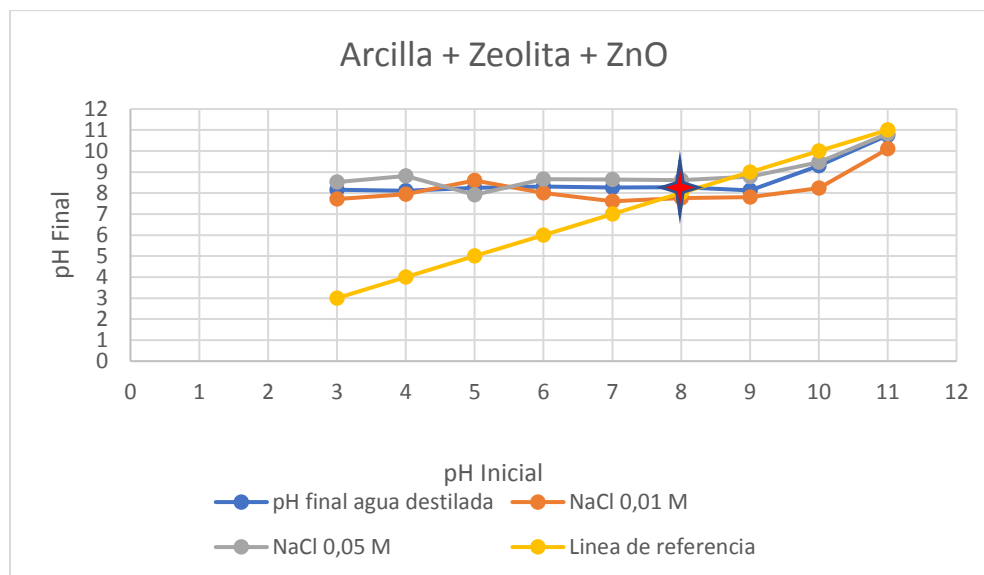


Figura 16. Punto de carga cero de arcilla más zeolita más ZnO. Fuente: Autora. Elaboración: Autora

El punto de carga que se obtuvo de la arcilla es 3.5, de la arcilla más zeolita de 6.5, de la arcilla más zeolita y TiO_2 de 7 y la arcilla más zeolita y ZnO de 8 como se muestra en la tabla 14. Los valores obtenidos se asemejan a los valores reportados por Gupta & Miller (2010), ya que ellos realizaron mediciones y reportan que los materiales con mayor porcentaje de sílice en este caso las arcillas presentan un punto de carga cero $\text{pH} < 4$, en cambio los materiales con mayor porcentaje de alúmina siendo estas las zeolitas, presentan un punto de carga cero pH entre 6-8. Para el caso de la solución de azul de metileno, sabiendo que este es un colorante catiónico, la remoción es favorecida en pH superiores a los resultados obtenidos mostrados en la tabla 14, sin embargo, el pH utilizado fue de 7.94 ya que según bibliografía consultada las aguas residuales de la industria textil presentan un pH de 7.7 después de la descarga del efluente (Martínez, Olivares, Lozada, & Ramírez, 2010) y en este sentido es importante determinar la capacidad de remoción en condiciones lo más próximas a las reales.

3.4. Isotermas de adsorción.

El ajuste realizado con los datos experimentales obtenidos de los modelos descritos Langmuir y Freundlich se muestran en la Tabla 11. Si observamos el valor del coeficiente

de regresión lineal (R^2), el modelo de isoterma de adsorción que mejor se ajusta a los resultados experimentales obtenidos es el modelo de Freundlich en comparación al modelo de Langmuir.

La ecuación de Freundlich arroja una buena reproducción de los valores experimentales. Cabe señalar que k , es la constante cinética de adsorción tanto para el modelo de Langmuir como para el de Freundlich e indica la fuerza de adsorción debida a las interacciones intermoleculares (Galicia, Martínez, & Vera, 2011). Como se puede apreciar en la tabla 11, los conformados tienen un valor elevado de la constante k para el modelo de Freundlich por lo que se acepta éste como modelo de adsorción de los materiales ensayados.

Por otro parte, n , otra constante de Freundlich, revela la idoneidad de la adsorción, es decir, si $n < 1$ la adsorción es desfavorable, cuando $n = 1$ la adsorción es lineal y cuando $n > 1$ la adsorción es favorable a una adsorción química (Özacar & Şengil, 2005). Los valores de n obtenidos de todos los conformados son mayores que 1, por lo que se puede decir que la adsorción es favorable a una adsorción física. Resultados similares fueron reportados para la adsorción de azul de metileno sobre diferentes materiales como carbón activado comercial con un valor n que oscila entre 2,94 a 7,70 obtenidos por Ortega, Vilorio, Morrison, Angulo, & Zambrano (2017), cascara de yuca con un valor n entre 0.759 y 1.925 obtenidos por Castellar-Ortega, Colina, Pereira, & Bravo (2019), zeolita natural con un valor n entre 2.38 y 3.22 Galicia, Martínez, & Vera, 2011, carbón activado regenerado con un valor n de 1,85 obtenido por Mañay & Vicente (2013) y motmorillonita natural con un valor n de 1.52 obtenido por Lozano García (2016).

Tabla 10. Parámetros de isotermas de Langmuir y Freundlich de todos los conformados.

Conformado de arcilla								
Langmuir				Freundlich				BET
Q _{max} (mg/g)	Constante de adsorción (k)	Chi-cuadrado (χ^2)	Coefficiente de determinación (R^2)	Constante de adsorción (k)	n	Chi-cuadrado (χ^2)	Coefficiente de determinación (R^2)	Área específica (m ² /g)
69.29	0.08	6.57E+00	0.98	11.75	1.75	3.62E+00	0.99	26,70
Conformado de arcilla + zeolita a partir de arcilla PAC-029								
Langmuir				Freundlich				BET
Q _{max} (mg/g)	Constante de adsorción (k)	Chi-cuadrado (χ^2)	Coefficiente de determinación (R^2)	Constante de adsorción (k)	n	Chi-cuadrado (χ^2)	Coefficiente de determinación (R^2)	Área específica (m ² /g)
68.50	0.05	1.49E+01	0.97	10.86	1.80	8.14E+00	0.98	25,60

Conformado de arcilla + zeolita a partir de geles								
Langmuir				Freundlich				BET
Qmax (mg/g)	Constante de adsorción (k)	Área específica (m ² /g)	Coeficiente de determinación (R ²)	Constante de adsorción (k)	n	Chi-cuadrado (χ ²)	Coeficiente de determinación (R ²)	Área específica (m ² /g)
68.95	0.24	1.39E+01	0.97	15.35	1.98	1.31E+01	0.97	27,00
Conformado de arcilla + zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO2								
Langmuir				Freundlich				BET
Qmax (mg/g)	Constante de adsorción (k)	Chi-cuadrado (χ ²)	Coeficiente de determinación (R ²)	Constante de adsorción (k)	n	Chi-cuadrado (χ ²)	Coeficiente de determinación (R ²)	Área específica (m ² /g)
70.08	0.07	1.35E+01	0.98	12.55	1.75	6.36E+00	0.99	113,47
Conformado de arcilla + zeolita a partir de geles y TiO2								
Langmuir				Freundlich				BET
Qmax (mg/g)	Constante de adsorción (k)	Chi-cuadrado (χ ²)	Coeficiente de determinación (R ²)	Constante de adsorción (k)	n	Chi-cuadrado (χ ²)	Coeficiente de determinación (R ²)	Área específica (m ² /g)
68.39	0.06	2.07E+01	0.96	12.21	1.92	9.77E+00	0.98	116,43
Conformado de arcilla + zeolita a partir de geles y ZnO								
Langmuir				Freundlich				BET
Qmax (mg/g)	Constante de adsorción (k)	Chi-cuadrado (χ ²)	Coeficiente de determinación (R ²)	Constante de adsorción (k)	n	Chi-cuadrado (χ ²)	Coeficiente de determinación (R ²)	Área específica (m ² /g)
68.89	0.05	2.52E+01	0.96	11.67	1.85	1.34E+01	0.97	184,48
Conformado de arcilla + zeolita a partir de arcilla PACL-029 y ZnO								
Langmuir				Freundlich				BET
Qmax (mg/g)	Constante de adsorción (k)	Chi-cuadrado (χ ²)	Coeficiente de determinación (R ²)	Constante de adsorción (k)	n	Chi-cuadrado (χ ²)	Coeficiente de determinación (R ²)	Área específica (m ² /g)
69.80	0.24	1.66E+01	0.97	17.35	2.14	1.56E+01	0.97	178,63

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

El modelo de Freundlich representa un modelo que supone que la superficie del adsorbente es ideal en la formación de multicapas en superficies heterogéneas, considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al momento de incrementar la ocupación de los sitios de adsorción, siendo propio de sistemas de adsorción tipo físico (Medina, Hinojosos, & Rodríguez, 2011). Mientras que la isoterma de Langmuir se basa en un modelo simple en el que se considera una superficie

homogénea, en donde el adsorbato ocupa un sitio y llega a un punto de saturación en donde ya no hay más adsorción (Avila, 2011) sin embargo, este modelo de isoterma no se ajusta a nuestros procesos, puesto que no se utilizó concentraciones elevadas las cuales darían a conocer la concentración en la que ya no existe más adsorción en el conformado.

La tabla 11 muestra el área específica de la arcilla y zeolitas en polvo.

Tabla 11 Área específica de la arcilla y zeolitas en polvo.Á

Tipos de conformados, arcilla y zeolitas en polvo	Área Específica (m²/g)
Arcilla P1M2	50.73
Zeolita a partir de gel	349,70
Zeolita a partir de arcilla PACL-029	124,00

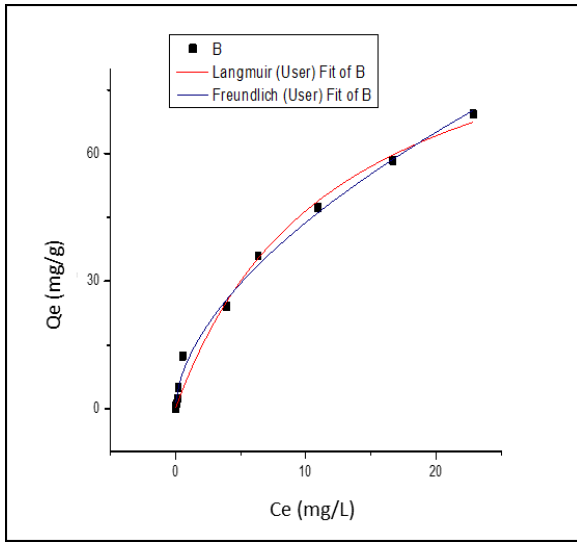
Fuente: ChemiSorb 2720.

Elaboración: Autora

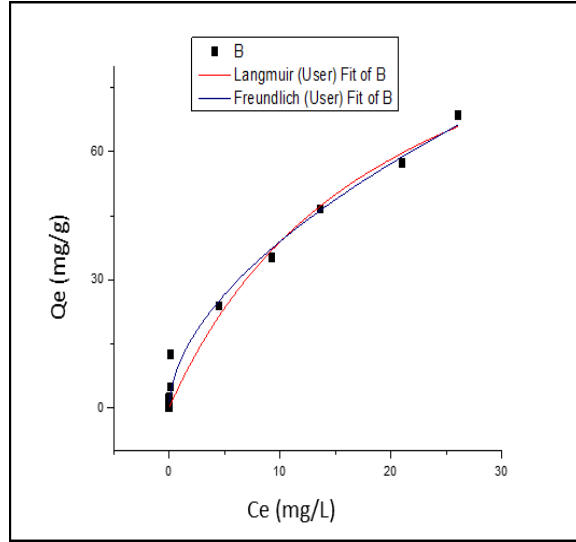
Los resultados obtenidos mediante la determinación del área específica dan a conocer que la zeolita a partir de geles (en polvo) tiene mejor área en comparación con la arcilla (en polvo) y zeolita a partir de la arcilla PACL-029 (en polvo), en cambio al momento de realizar el conformado el área disminuye; hay que recalcar que los conformados tiene un 70% de arcilla , lo que hace que la zeolita no se involucre del todo en la adsorción y al aumentar la temperatura provoca la sinterización de los compuestos y por tanto la reducción de la porosidad (Mañay & Vicente, 2013).

Los resultados observados en la tabla 10, muestran que los conformados con mejor área superficial son los de arcilla más zeolita a partir de geles y ZnO y de arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y ZnO; pero al comparar con la remoción de azul de metileno mostrados en las tablas 12 y 13, la mejor remoción se da con los conformados de arcilla más zeolita a partir de geles y TiO₂ y arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO₂, lo que podría suponer un efecto fotocatalítico sobre la superficie del TiO₂ que compensa la pérdida de área superficial necesaria para la adsorción.

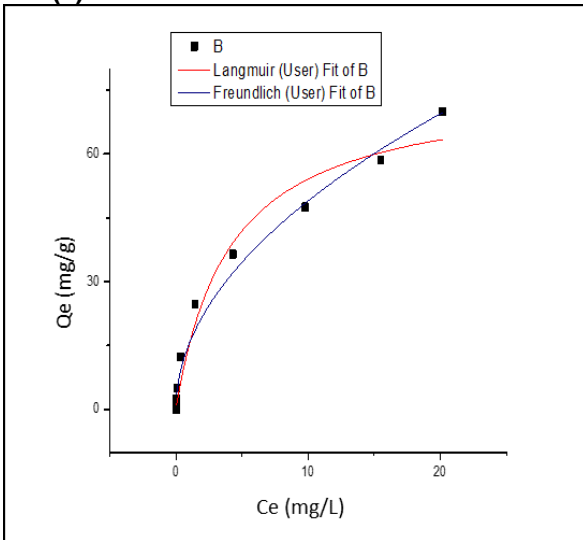
En la figura 17, se muestran los resultados de los datos experimentales en función de Qe Vs. Ce ajustándose a los modelos isotérmicos descritas en el capítulo 1 de los conformados de arcilla sola, arcilla más zeolita a partir de geles, arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029, arcilla más zeolita a partir de gel y TiO₂, arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO₂, arcilla más zeolita a partir de gel y ZnO y arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y ZnO.



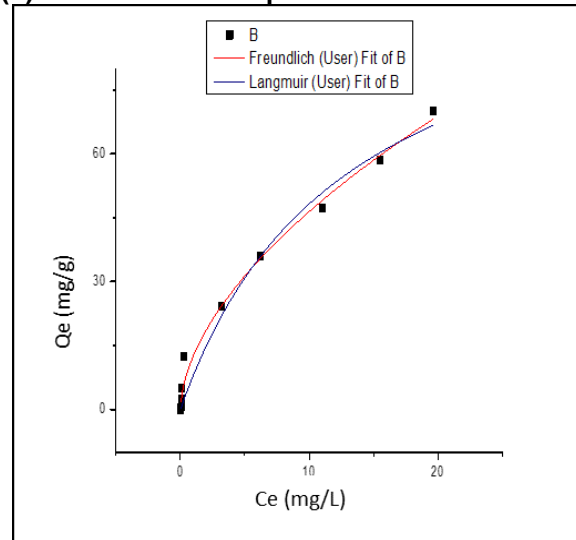
(a) Arcilla



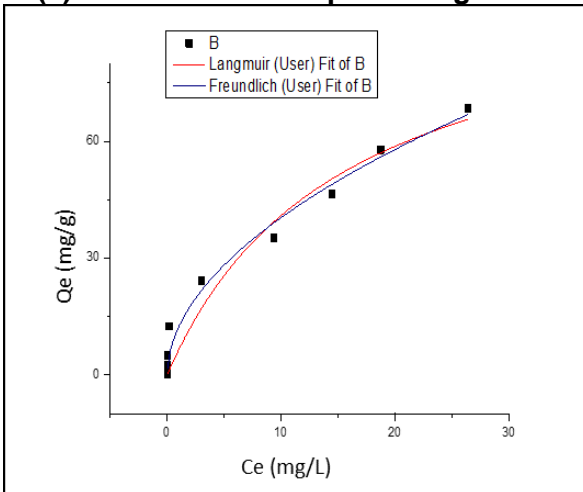
(b) Arcilla + zeolita a partir de arcilla.



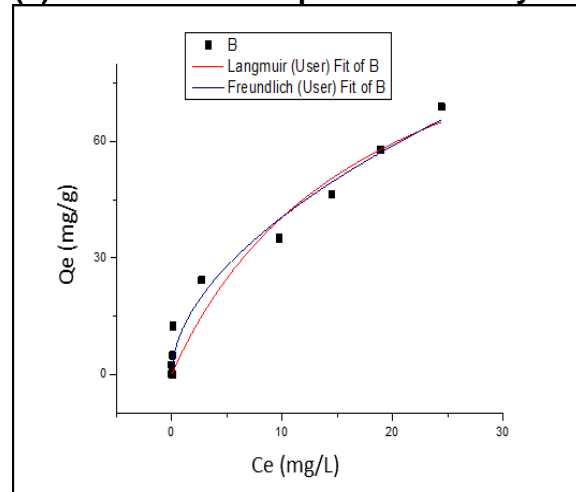
(c) Arcilla + zeolita a partir de geles



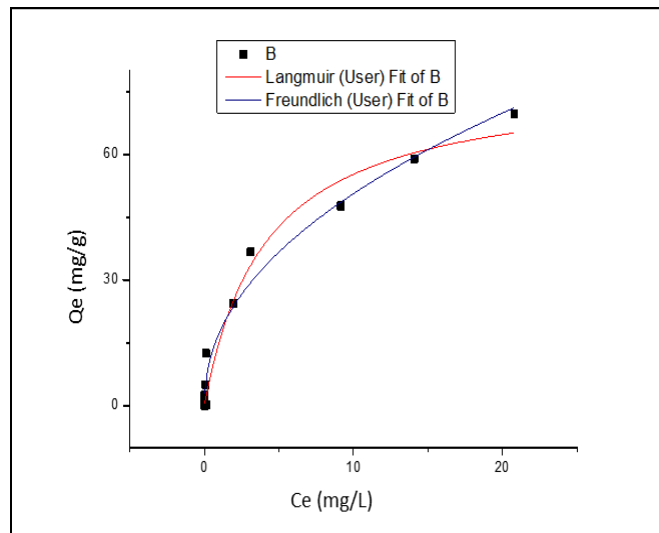
(d) Arcilla + zeolita a partir de arcilla y TiO_2



(e) Arcilla + zeolita a partir de geles y TiO_2



(f) Arcilla + zeolita a partir de geles y ZnO



(g) Arcilla + zeolita a partir de arcilla y ZnO

Figura 17. Ajuste de isotermas de los conformados (a) Arcilla, (b) Arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029, (c) Arcilla más zeolita a partir de geles, (d) Arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO_2 , (e) Arcilla más zeolita a partir de geles y TiO_2 , (f) Arcilla más zeolita a partir de geles y ZnO , (g) Arcilla más zeolita a partir de arcilla PACLI-029 y ZnO .

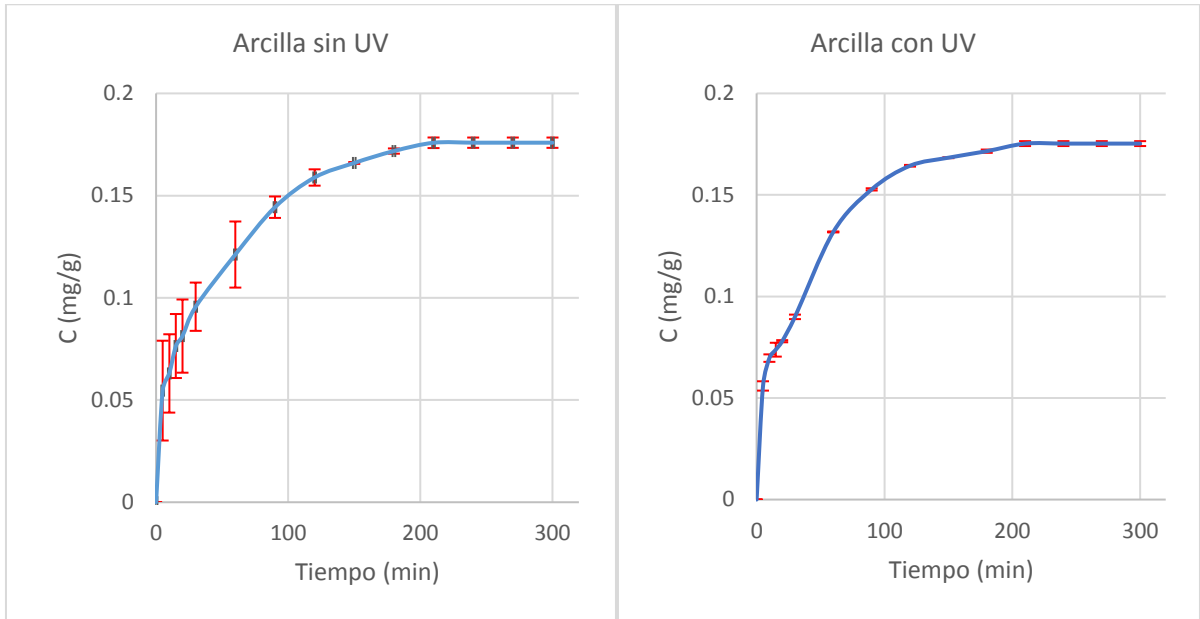
Fuente Autora

Elaboración: Autora

3.5. Cinética de adsorción.

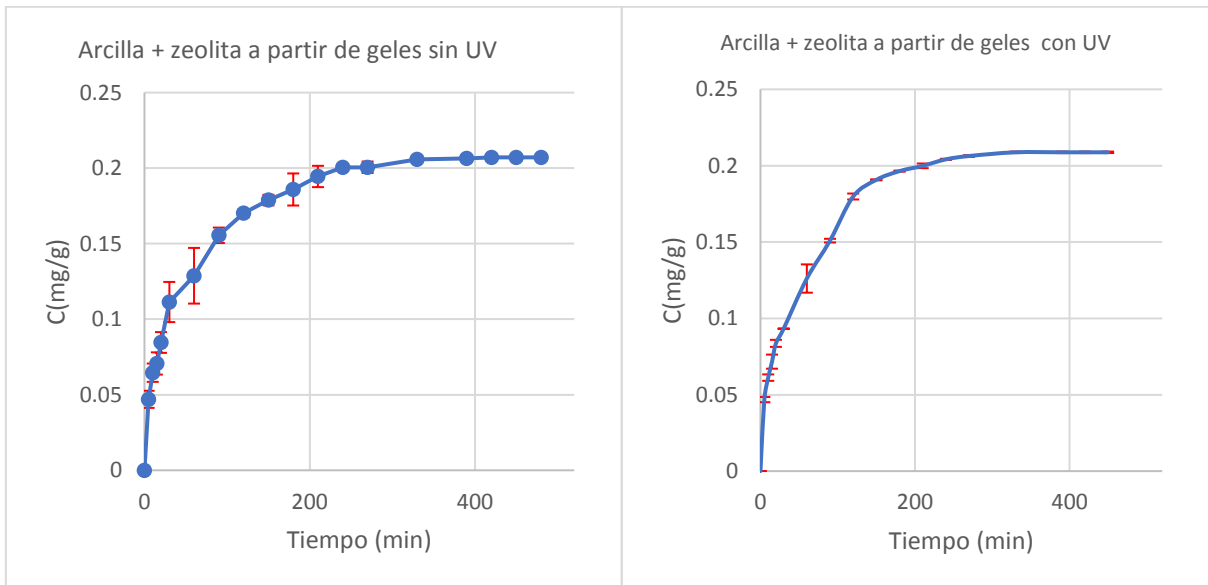
La cinética de adsorción da a conocer la velocidad de adsorción del azul de metileno en el conformado, determinando el tiempo en que la adsorción alcanza el equilibrio. Los resultados observados en la Figura 20 y 21, muestran la remoción de azul de metileno en cada conformado con y sin luz UV donde se alcanza el equilibrio entre $5\frac{1}{2}$ y $9\frac{1}{2}$ horas dependiendo el conformado a utilizar.

Conformados con zeolita a partir de geles.



(a)

(b)



(c)

(d)

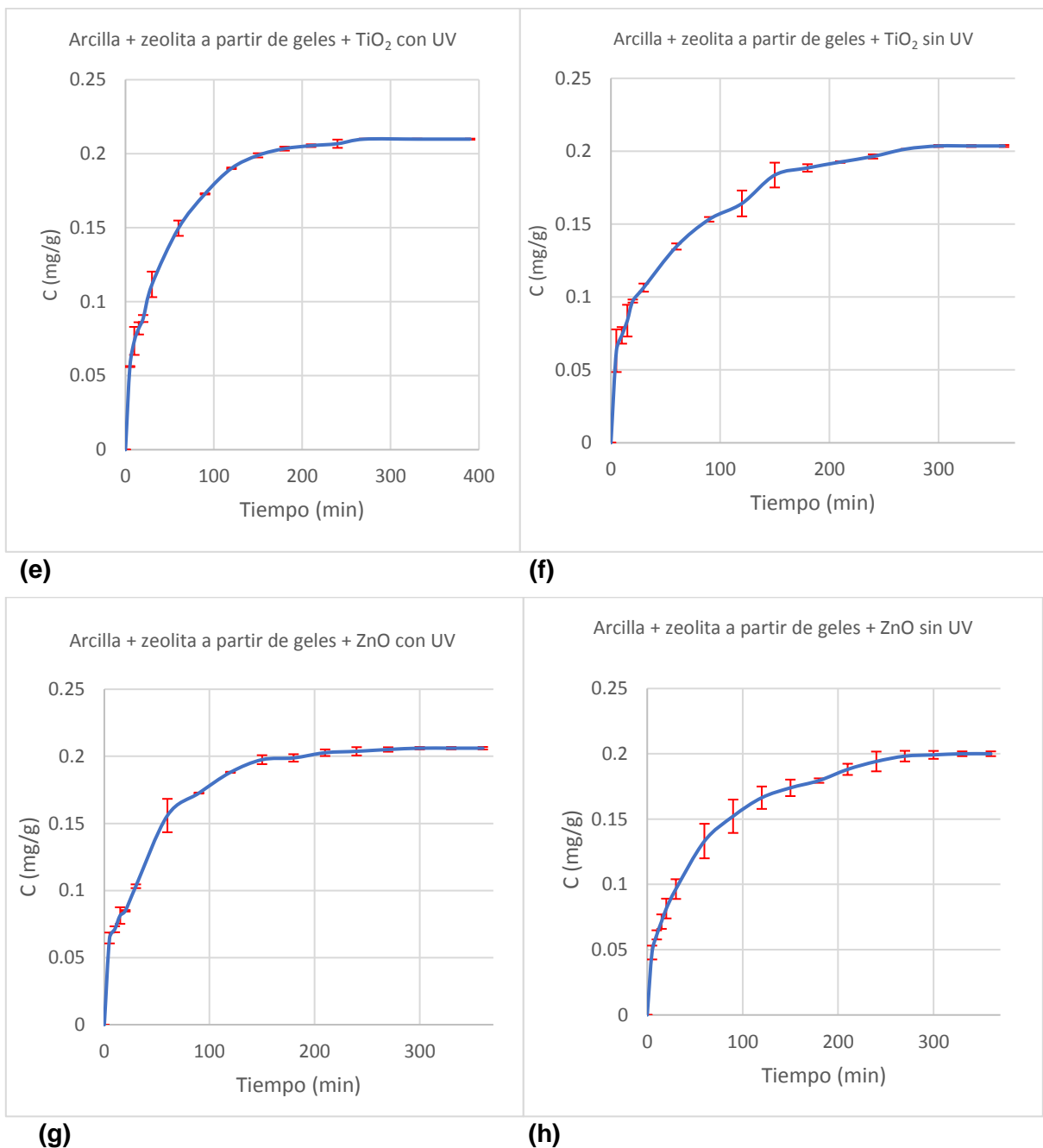
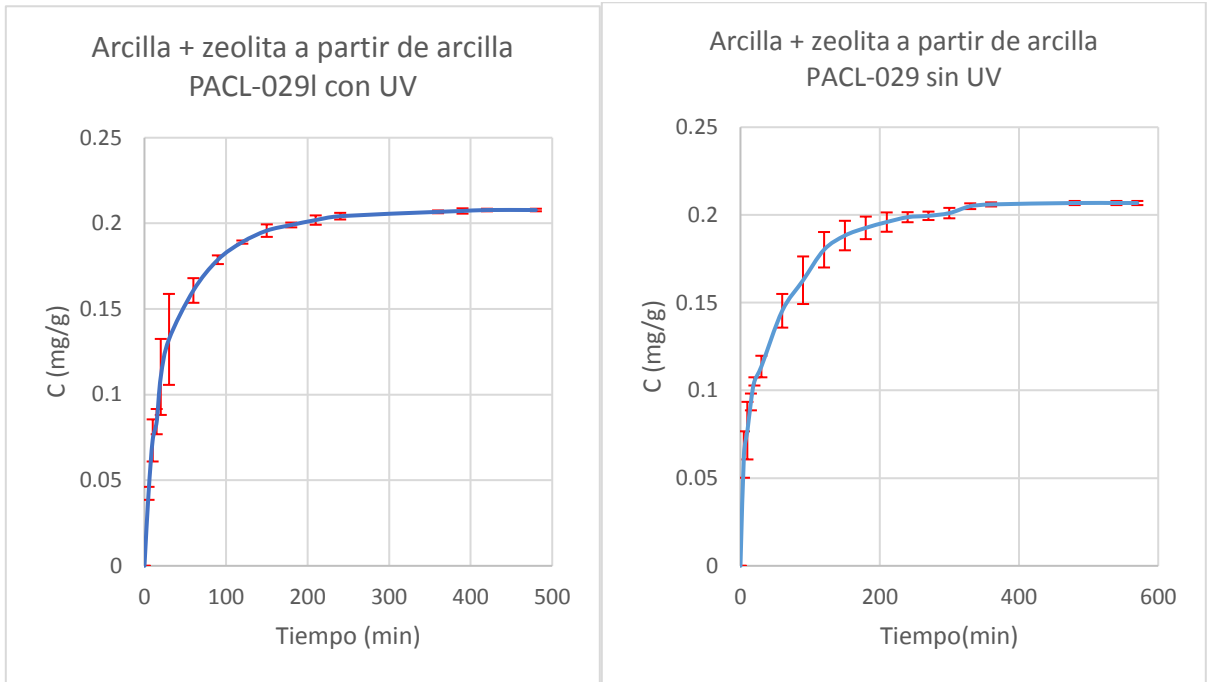


Figura 18. Cinética de adsorción de azul de metileno con conformados de (a) arcilla sin luz UV, (b) Arcilla con luz UV, (c) arcilla más zeolita a partir de gel sin luz UV, (d) arcilla más zeolita a partir de gel con luz UV, (e) Arcilla más zeolita a partir de geles y TiO₂ sin luz UV, (f) Arcilla más zeolita a partir de geles y TiO₂ con luz UV, (g) Arcilla más zeolita a partir de geles y ZnO con luz UV, (h) Arcilla más zeolita a partir de geles y ZnO sin luz UV.

Fuente: Autora

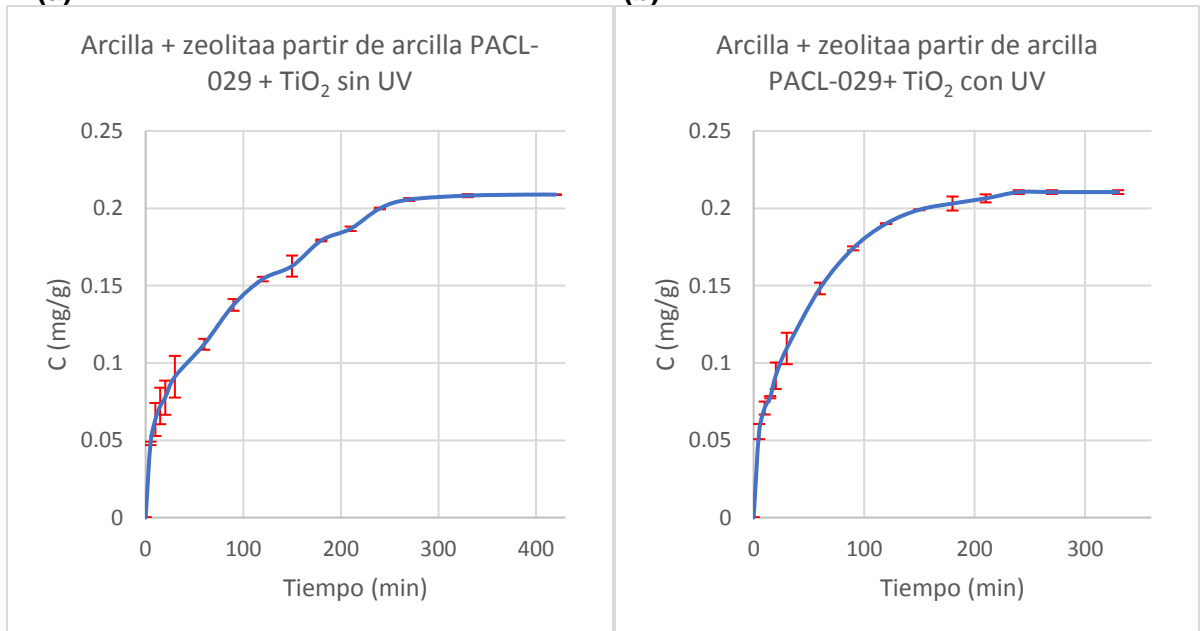
Elaboración: Autora

Conformados con zeolita a partir de arcilla PACL-029.



(a)

(b)



(c)

(d)

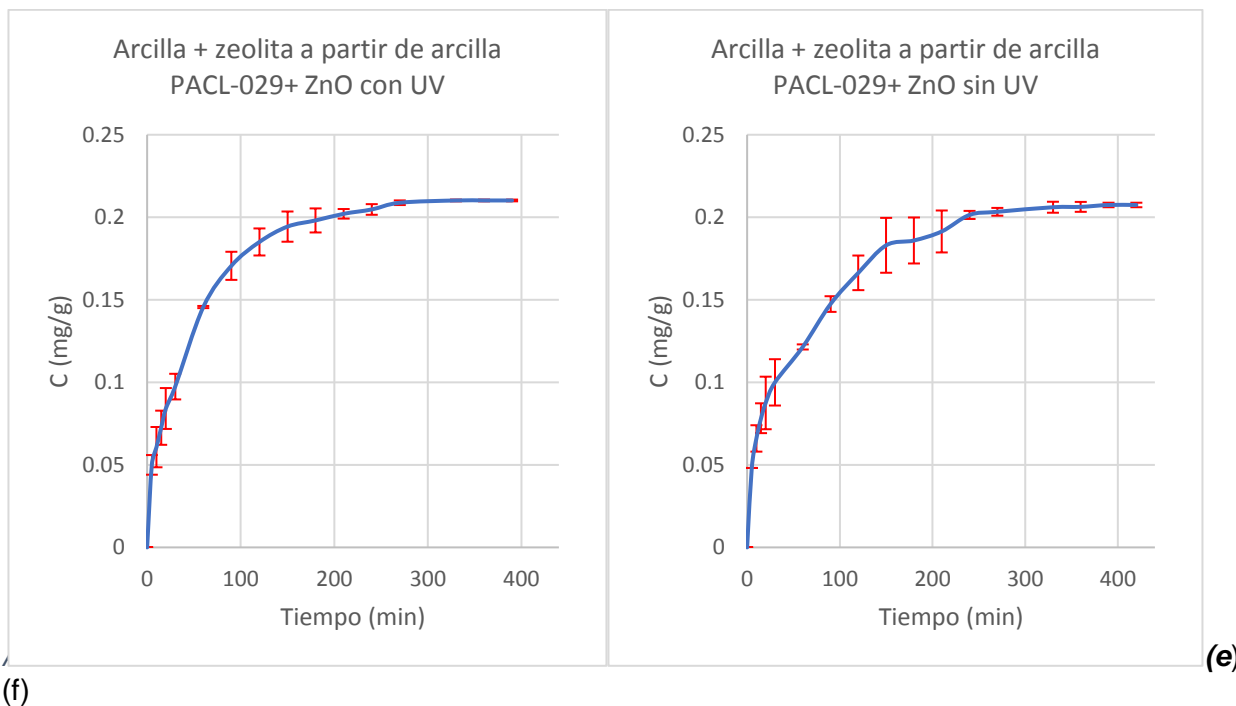


Figura 19. Cinética de adsorción de azul de metileno con conformados de (a) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 con luz UV, (b) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 con luz UV, (c) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO₂ sin luz UV, (d) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO₂ con luz UV, (e) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y ZnO con luz UV, (f) arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y ZnO sin luz UV. Á

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

Como se muestra en la figura 18 y 19, la cantidad de azul de metileno removida varía en función al tipo de conformado a utilizar y el tiempo empleado. En la Tabla 12 y 13 se observan los resultados promedios finales de las réplicas realizadas experimentalmente con conformados a partir de arcilla, arcilla más zeolita a partir de geles y arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y modificadores estructurales (TiO₂ Y ZnO).

Tabla 12. Comparación de parámetros obtenidos mediante la remoción de azul de metileno con los conformados de arcilla y zeolita a partir de geles.

Conformado de arcilla					
Tipo de ensayo	Concentración final (mg)	Porcentaje de remoción final (%)	Cantidad removida (mg/g)	Tiempo Total (h)	Velocidad de adsorción (mg/g*h)
Sin UV	0.79 ± 0.03	96.073 ± 0.16	0.174 ± 0.0	5	0.035
Con UV	0.53 ± 0.005	97.337 ± 0.02	0.18 ± 0.001	5	0.035
Conformado de arcilla con zeolita a partir de gel					

Tipo de ensayo	Concentración final (mg)	Porcentaje de remoción final (%)	Cantidad removida (mg/g)	Tiempo Total (h)	Velocidad de adsorción (mg/g*h)
Sin UV	0.60 ± 0.021	96.988 ± 0.1	0.207 ± 0.00	8	0.026
Con UV	0.48 ± 0.02	97.58 ± 0.1	0.208 ± 0.00	7	0.026
Conformado de arcilla con zeolita a partir de gel y TiO₂					
Tipo de ensayo	Concentración final (mg)	Porcentaje de remoción final (%)	Cantidad removida (mg/g)	Tiempo Total (h)	Velocidad de adsorción (mg/g*h)
Sin UV	0.82 ± 0.02	95.91 ± 0.10	0.204 ± 0.00	6	0.034
Con UV	0.29 ± 0.03	98.58 ± 0.18	0.211 ± 0.00	5 ½	0.038
Conformado de arcilla con zeolita a partir de gel y ZnO					
Tipo de ensayo	Concentración final (mg)	Porcentaje de remoción final (%)	Cantidad removida (mg/g)	Tiempo Total (h)	Velocidad de adsorción (mg/g*h)
Sin UV	1.09 ± 0.32	94.57 ± 0.13	0.200 ± 0.00	6	0.034
Con V	0.62 ± 0.01	96.91 ± 0.05	0.206 ± 0.00	6	0.033

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

Tabla 13. Comparación de los parámetros obtenidos a partir de la remoción de azul de metileno con los diferentes conformados de zeolita obtenida a partir de arcilla PACL-029.

Conformado de arcilla con zeolita a partir de arcilla PACL-029					
Tipo de ensayo	Concentración final (mg)	Porcentaje de remoción final (%)	Cantidad removida (mg/g)	Tiempo Total (h)	Velocidad de adsorción (mg/g*h)
Sin UV	0.49 ± 0.005	97.55 ± 0.29	0.206 ± 0.00	9 1/2	0.0216
Con UV	0.43 ± 0.053	97.85 ± 0.27	0.208 ± 0.00	8	0.059
Conformado de arcilla con zeolita a partir de arcilla más TiO₂					
Tipo de ensayo	Concentración final (mg)	Porcentaje de remoción final (%)	Cantidad removida (mg/g)	Tiempo Total (h)	Velocidad de adsorción (mg/g*h)
Sin UV	0.45 ± 0.021	97.74 ± 0.107	0.209 ± 0.00	7	0.0298
Con UV	0.27 ± 0.053	98.66 ± 0.27	0.210 ± 0.00	5 1/2	0.0382
Conformado de arcilla con zeolita a partir de arcilla más ZnO					
Tipo de ensayo	Concentración final (mg)	Porcentaje de remoción final (%)	Cantidad removida (mg/g)	Tiempo Total (h)	Velocidad de adsorción (mg/g*h)
Sin UV	0.59 ± 0.118	97.041 ± 0.59	0.207 ± 0.00	7	0.029
Con V	0.30 ± 0.043	98.49 ± 0.215	0.210 ± 0.00	6 1/2	0.032

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

Realizando una comparación con todos los conformados, se obtuvo que el conformado de arcilla más zeolita a partir de geles y TiO₂ con luz UV obtiene una cantidad de remoción de azul de metileno mayor equivalente a 0.038 mg/g·h y el conformado de arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO₂ con luz UV con una cantidad de remoción de azul de metileno equivalente a 0.0382 mg/g·h siendo estos los dos mejores conformados para realizar el tratamiento de remoción de azul de metileno.

Las Tablas 14 y 15 muestran los parámetros estadísticos de los modelos cinéticos considerados en el presente estudio. Dichos parámetros, de acuerdo con la bibliografía, permiten determinar e identificar el tipo de mecanismo o proceso mediante el cual se lleva a cabo la adsorción, la capacidad y la tasa de remoción del conformado, así como el tiempo que se emplea para que la remoción llegue al equilibrio (Ho, Poter, & McKay, 2002).

Tabla 14. Parámetros estadísticos de los modelos cinéticos de conformados de arcilla y zeolita a partir de geles.

Modelo		Conformados							
		Arcilla		Arcilla más zeolita a partir de geles		Arcilla más zeolita a partir de geles y TiO ₂		Arcilla más zeolita a partir de geles y ZnO	
		Con UV	Sin UV	Con UV	Sin UV	Con UV	Sin UV	Con UV	Sin UV
Pseudo-primer orden	Qe	0.170	0.17	0.20	0.17	0.20	0.19	0.20	0.19
	K	0.032	0.031	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
	R ²	0.95	0.94	0.96	0.95	0.97	0.92	0.96	0.96
	X ²	1.84E-04	1.84E-04	1.81E-04	1.65E-04	1.60E-04	3.10E-04	1.71E-04	1.69E-04
Pseudo-segundo orden	Qe	0.19	0.19	0.22	0.19	0.23	0.21	0.23	0.22
	K	0.22	0.22	0.12	0.22	1.63E-01	1.90E-01	1.68E-01	1.41E-01
	X ²	8.77E-05	1.73E-04	7.97E-05	8.77E-05	6.21E-05	1.19E-04	9.48E-05	4.96E-05
	R ²	0.97	0.92	0.98	0.97	0.99	0.97	0.98	0.99
Langmuir-Hinshelwood	K	0.04	0.02	0.02	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01
	X ²	1.28E+00	1.46E+00	8.07E-01	1.28E+00	8.39E-01	1.78E+00	1.05E+00	1.26E+00
	R ²	0.96	0.96	0.98	0.96	0.98	0.94	0.97	0.97

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

Tabla 15. Parámetros estadísticos de los modelos cinéticos de conformados de zeolita a partir de arcilla PACL-029.

Modelo		Conformados		
		Arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029	Arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y TiO ₂	Arcilla más zeolita a partir de arcilla PACL-029 y ZnO

		Con UV	Sin UV	Con UV	Sin UV	Con UV	Sin UV
Pseudo-primero orden	Qe	0.20	0.19	0.20	0.19	0.20	0.19
	K	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
	R ²	0.98	0.94	0.97	0.92	0.98	0.94
	X ²	7.11E-05	2.19E-04	1.61E-04	3.49E-04	1.11E-04	2.64E-04
Pseudo-segundo orden	Qe	0.22	0.22	0.23	0.23	0.23	0.22
	K	0.22	0.21	1.51E-01	1.02E-01	1.31E-01	1.34E-01
	x ²	8.03E-06	5.95E-05	6.21E-05	1.66E-04	4.55E-05	9.73E-05
	R ²	0.99	0.98	0.99	0.96	0.99	0.98
Langmuir-Hinshelwood	k	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01698	0.01
	X ²	1.08E+00	1.64E+00	8.04E-01	1.15E+00	5.74E-01	1.19E+00
	R ²	0.97	0.95	0.98	0.97	0.99	0.97

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

El modelo que mejor se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente es el modelo de pseudo-segundo orden en todos los conformados realizados, ya que el valor del error estadístico chi-cuadrado es más verosímil cuando se acerca a cero y el coeficiente de determinación R² cuando se acerca a 1. Por otra parte, se comparó los modelos de pseudo-primero orden y Langmuir-Hinshelwood que también determinan la cinética de adsorción por diferentes procesos; sin embargo, éstos no se ajustan a los datos experimentales obtenidos.

El modelo pseudo-segundo orden, que es el que mejor se ajusta, indica que la remoción de azul de metileno se da por interacciones físicas (Albis, López, & Romero, 2017), es decir, existen fuerzas de atracción debido a las valencias o intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato (azul de metileno – conformado).

Estudios realizados por Galicia, Martinez, & Vera (2011), sobre la adsorción de azul de metileno en una zeolita natural, demostraron que el modelo cinético que mejor se ajustaba era de pseudo segundo orden, aunque cabe mencionar que la constante de velocidad obtenida utilizando una concentración de 20 ppm es mucho menor a la obtenida con todos los conformados aquí estudiados, con un valor de 3,132 g/mg·h en cambio, la constante de velocidad obtenida experimentalmente va desde 6,12 g/mg·h a 13,02 g/mg·h.

Como se observan los resultados experimentales la cinética de adsorción de todos los conformados se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden, y por lo general cuando se reporta este tipo de cinética la isoterma de adsorción esperada es la de Langmuir, pero en este caso, la isoterma de adsorción obtenida fue de Freundlich, esto se debe a que el comportamiento de

proceso de adsorción no sigue las proposiciones en las que se basa el modelo de Langmuir, es decir, la formación de una monocapa del adsorbato en la superficie del conformado involucra energías uniformes, en cambio los conformados realizados con un material arcilloso y zeolítico contiene varios óxidos que le dan a la superficie del conformado diferentes características y esta heterogeneidad influye en la adsorción (Fungaro & Bruno, 2009). Estudios realizados por Castellar-Ortega, Colina, Pereira, & Bravo (2019) para remover azul de metileno con diferentes materiales como carbón activado de cascara de yuca elaborada; zeolitas sintetizadas por Fungaro & Bruno (2009) con diferentes muestras de cenizas de carbono y zeolita natural elaborada por Galicia, Martinez, & Vera (2011) reportan este mismo emparejamiento de la cinética e isoterma de adsorción.

CONCLUSIONES

Una vez finalizada la presente investigación y en base a los resultados obtenidos, podemos afirmar que los objetivos propuestos al empezar el estudio se han cumplido en su totalidad, puesto que:

Se logró sintetizar zeolita tipo X a partir de geles y una mezcla de zeolita tipo Fau y NaP1 a partir de la arcilla PACL-029, las cuales fueron caracterizadas mediante técnicas fisicoquímicas como difracción de rayos X (DRX) y fluorescencia de rayos X dando resultados característicos de este material.

Se aplicaron diferentes métodos de adaptación morfológica para obtener un conformado de zeolita con propiedades mecánicas para posterior uso industrial, para ello se tuvo que utilizar arcilla P1M2 ya que presento mejor plasticidad, además, se utilizó como aglomerante polivinilpirrolidona para aumentar la resistencia.

Al utilizar los modificadores de composición TiO_2 y ZnO se evidenció mejores resultados con los conformados que presentan TiO_2 , pese a que los conformados con ZnO tienen mejor área, esto se debe a que el efecto fotocatalítico del TiO_2 compensa la pérdida de área; no obstante, se podría mejorar la capacidad de remoción del azul de metileno utilizando los conformados de ZnO si se trabaja a un pH de 8 que favorecería la remoción del colorante debido a que la superficie del adsorbente tendría carga negativa.

Se determinó que al utilizar luz UV, la cinética de adsorción es mayor que cuando no se la utiliza, por lo que se corroboró que la remoción del colorante en ausencia de la luz UV se da por adsorción y es lenta, en cambio cuando se incorpora la luz UV la remoción mejora debido a un efecto fotocatalítico que acelera el proceso.

En la remoción de azul de metileno, la cinética de adsorción de los conformados se ajustan al modelo de pseudo-segundo orden, el cual indica que la remoción involucra fuerzas de atracción dada por las valencias o intercambio de electrones. Además, la isoterma de adsorción se ajusta al modelo de Freundlich, indicando que la remoción forma multicapas en las superficies heterogéneas del conformado, considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y al ocupar los sitios de adsorción la fuerza del enlace decrece.

RECOMENDACIONES

La adaptación morfológica de las zeolitas es una alternativa favorable para la eliminación de azul de metileno en un sistema industrial, para ello se debería emplear los conformados solo en un sistema continuo, debido que el conformado no resiste 24 horas en un Sistema Batch.

Para evaluar la capacidad de remoción de azul de metileno hay que elevar el pH > 8, puesto que a mayor pH mayor cantidad de remoción se obtendrá.

Probar el adsorbente con el agua procedente de industrias textiles, farmacéuticas o destiladoras, ya que simularía un sistema más real en donde determinaría interferencias en la remoción a causa de la complejidad de la solución.

Utilizar distintos colorantes procedentes de la industria textil y alimenticia con la finalidad de probar la capacidad de remoción de los conformados frente a otro tipo de colorantes.

Probar otros modelos estructurales y tamaños para los conformados que permitan tener una mejor área superficial para mejorar la remoción de los colorantes.

Probar diferentes aglomerantes para los conformados de forma que se pueda tener una mejor resistencia en un sistema Batch.

BIBLIOGRAFIA

- Agouborde, L. (2008). Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. Universidad de la Frontera.
- Aksu, Z., Tatli, A., & Tunç, Ö. (2008). A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chemical Engineering Journal*, 142(1), 23-39.
- Albis, A., López, A., & Romero, M. (2017). Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico. *Prospectiva*, 15(2), 60-73.
- Amaringo Villa, F. &. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de investigación agraria y ambiental*, 4(2).
- Asenjo, V. (2014). Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones mediambientales. Doctoral dissertation, Universidad de Oviedo, 17-24.
- Asku, Z., & Isoglu, I. (2006). Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 418-430.
- Avila, C. (2011). Remoción de azul de metileno en agua empleando bagazo de agave salmiana como biosorbente. REPOSITORIO NACIONAL CONACYT.
- Aznar, A., & La iglesia, A. (1985). Obtención de zeolitas a partir de arcillas aluminosas españolas. *Boletín Geológico & Minero*, 96.
- Ballesteros, L., & Villanueva, L. (2015). Remoción de azul de metileno en medio acuoso mediante dos tipos de carbón activado granular comercial: Norit, Merck. Experimentos en lotes. *Ingeniero Químico, Facultad de Ingeniería Universidad del Atlántico, Puerto Colombia*.
- Bello, J. (1997). Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno. *Revista colombiana de química*, 26(1), 1-14.
- Benatti, C., Tavares, C., & Guedes, T. (2006). Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *Journal of environmental management*, 66-74.
- Benavent, N. (2015). Verificación de los procedimientos de síntesis de las zeolitas ZSM-10, ZSM-57 y SSZ-82 para su incorporación en la base de datos "Verified Synthesis of Zeolitic Materials" de la Asociación Internacional de Zeolitas. Obtenido de <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/56158/BENAVENT%20-%20Verificaci%C3%B3n%20de%20los%20procedimientos%20de%20s%C3%ADntesis%20de%20las%20zeolitas%20ZSM-10%2c%20ZSM-57%20y%20SSZ-82....pdf?sequence=5&isAllowed=y>
- Brunauer, S., Emmett, P., & Teller, E. (1983). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Calleja, A. (2009). La importancia de las zeolitas. Salamanca: Cuadernos de Tomas 1.
- Camacho, J., & Cobos, H. (2017). Síntesis y modificación de zeolitas tipo A y tipo X para evaluar la adsorción de fosfatos a partir de soluciones acuosas. Obtenido de <http://dspace.utpl.edu.ec/handle/20.500.11962/20876>
- Castellar-Ortega, G., Colina, E. M., Pereira, Z., & Bravo, M. (2019). Equilibrio, cinética y termodinámica de la adsorción del colorante DB-86 sobre carbón activado de la cáscara de yuca. *Revista MVZ Córdoba*, 7231-7238.
- Chang, J., & Waclawik, E. (2012). Experimental and theoretical investigation of ligand effects on the synthesis of ZnO nanoparticles. Obtenido de <http://doi.org/10.1007/s11051-012-1012-4>
- Chatterjee, D., & Dasgupta, S. (2005). Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol. Photochemistry Reviews*, 186-205.

- Chemistry making a world of difference. (2018). Sobre el Dióxido de Titanio. Obtenido de <http://www.pureti.es/wp-content/uploads/2018/06/Que%CC%81-es-el-dio%CC%81xido-de-titanio.pdf>
- Cheung, C., Porter, J., & McKay, G. (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water research*, 35(3), 605-612.
- Corzo Lucioni, A., & Vega Baudrit, J. (2012). Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera.
- Crystallography Open Database. (2009). FAU. Obtenido de <http://www.crystallography.net/cod/new.html>
- Curi, A., Granda, W., Lima, H., & Sousa, W. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la descontaminación de efluentes Mineros. *Información tecnológica*, 111-118.
- Dosal, M., & Vilanueva, M. (2008). Curvas de calibración en los métodos analíticos . Obtenido de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION_23498.pdf
- Faraldos, M. (2016). Fotocatálisis: nanomateriales para combatir la contaminación y obtener energía. Obtenido de <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/6164946.pdf>
- Figuerola, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (2015). Equilibrio termodinámico y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín* , 14(26), 105-120.
- Flores, Y. (2013). Caracterización físico-mecánica de arcillas del sector norte de la Cuenca Sedimentaria Miocénica de Loja. Bachelor.
- Franks, G., & Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1-99-110.
- Freundlich, H., & Hatfield, H. (1926). *Colloid and capillary chemistry*.
- Funar-Timofei, S., Fabian, W., Kurunczi, L., Goodarzi, M., Ali, S., & Vander Heyden, Y. (2012). Modelling heterocyclic azo dye affinities for cellulose fibres by computational approaches. *Dyes and Pigments*, 278-289.
- Fungaro, D., & Bruno, M. (2009). Remoção de azul de metileno de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas com amostras de cinzas de carvão diferentes. *Quim. Nova*, 32(4) S1-S3.
- Galicia, G., Martínez, R., & Vera, C. (2011). Remoción de un colorante de los efluentes de la industria textil mediante adsorción en una zeolita natural. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. México DF-México. Tesis de MS, 13-15.
- Gamarra, P. (2002). Equilibrio de adsorción de mezclas gaseosas en tamices moleculares. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, Servicio de publicaciones .
- Garcés Giraldo, L., Franco, M., Alejandro, E., & Santamaría Arango, J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Corporación Universitaria Lasallista*, 83-92.
- García Martínez, J., & Pérez Pariente, J. (2003). Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones. España: Universidad de Alicante.
- García Romero, E., & Suárez Barrios, M. (2015). Las arcillas: Propiedades y usos. Obtenido de Universidad Complutense (Madrid): <http://campus.usal.es/~delcien/doc/GA.PDF>
- García, N. (2014). Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales. Obtenido de http://digital.csic.es/bitstream/10261/103330/1/Tesis_Natalia%20Garc%C3%ADa%20Asenjo.pdf
- Gómez, J. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Obtenido de <https://eprints.ucm.es/4846/1/T25174.pdf>
- Gómez, J. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid.
- Guaya, D., Valderrama, C., Farran, A., Armijos, C., & Cortina, J. (2015). Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by hydrated aluminum oxide modified

- natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 271,204-2013.
- Guggenheim, S., & Martín, R. (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals* 43, no.2, 255-256.
- Gupta, V., & Miller, J. (2010). Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 362,371.
- Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudosecond order model for sorption processes. *Water research*, 34(5), 578-584.
- Ho, Y., Poter, J., & McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, air, and soil pollution*, 141(1-4),1-33.
- Hormaza, A., Figueroa, D., & Moreno, A. (2012). Evaluación de la remoción de un colorante de azo sobre tuza de maíz mediante diseño estadístico. *Revista de la Facultad de Ciencias*, 61-71.
- Inyang, H., Onwawoma, A., & Bae.S. (2016). The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. *Soil and Tillage Research*, 155, 124-132.
- Keskinkan, O., Goksu, M., Basibuyuk, M., & Forster, C. (2004). Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource technology*, 92(2), 197-200.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar*, 1-39.
- Lazo, J., Navarro, A., Sun-Kou, M., & Llanos, B. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 3-19.
- Linares, C., De Goldwasser, F., Machado, F., & Rodriguez, G. (1999). Zeolitas sinteticas versus zeolitas naturales como catalizadores básicos. Obtenido de <http://karin.fq.uh.cu/acc/2015/CNE/140-2015/Art%C3%ADculos%20cient%C3%ADficos%20seleccionados/Zeo%20nat%20vs%20zeo%20sint.pdf>
- Loayza, C. (2017). Caracterización de arcillas naturales del cantón de Catamayo y sus usos potenciales en la tecnología. Obtenido de <http://dspace.utpl.edu.ec/bitstream/123456789/17079/1/Loayza%20Arias%2C%20Cristina%20Andr%C3%A9s.pdf>
- Lopez, C., García, A., García, L., Casanova, J., Errico, L., Ortega, N., & Urbina, C. (2018). Análisis morfológico de zeolitas con baja relación sial preparadas a partir de arcillas venezolanas. *Acta microscopica*, 27(2).
- Lozano García, M. (2016). Estudio de adsorbentes arcillosos para una aplicación sostenible. Doctoral dissertation, Universidad de Salamanca.
- Lucioni, A., & Vega-Baudrit, J. (2012). Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de colorantes empleados en la industria textilera. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(2), 60-61.
- Luz, A. (1994). Zeólitas: Propiedades e Usos Industriales. *Série Tecnologia Mineral*, 60.
- Maimone, A., Camero, S., & Blanco, S. (2015). CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE TITANIO OBTENIDO MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO Y ANODIZADO ELECTROQUÍMICO. *Revista de la facultad de ingeniería U.C.V.*, 189-200.
- Mañay, P., & Vicente, J. (2013). Mejoramiento del carbón activado contaminado en el tratamiento de agua potable. Obtenido de <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/2286/1/T-UCE-0017-60.pdf>
- Martínez, A., Olivares, C., Lozada, A., & Ramírez, C. (2010). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. Universidad autónoma del Estado de Hidalgo.

- Martinez, S. (2017). Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil. Obtenido de http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/59441/Documento_completo__Y.Martinez%20Stagnaro%20versi%C3%B3n%20final.pdf?sequence=3&isAllowed=y
- Medina, E., Hinojosos, A., & Rodríguez, A. (2011). Estudio de la remoción del colorante azul de metileno empleando la biomasa de la morinda citrocifolia L. Quivera. *Revista de Estudios Territoriales*, 13(2), 52-62.
- Moreno, A. F. (2012). Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. Obtenido de <http://repository.lasallista.edu.co:8080/ojs/index.php/pl/article/view/231/110>
- Murillo, T., Giraldo, L., & Moreno, J. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2, 4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría uv-vis. *Revista colombiana de química*, 40(1), 91-103.
- Namasivayam, C., & Kadirvelu, K. (1999). Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. *Carbon*, 37(1), 79-84.
- Ochoa, D. (2015). Desarrollo de un material compuesto de óxido de zinc impregnado en un soporte granular que presente actividad fotocatalítica. Obtenido de <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/10364/3/CD-6163.pdf>
- Olsen, S., & Watanabe, F. (1975). A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the langmuir isotherm. *Soil Science Society of America Journal*, 144-149.
- Ortega, G., Vilorio, C., Morrison, C., Angulo, E., & Zambrano, A. (2017). Evaluación de un carbón activado comercial en la remoción del colorante DB2. *Revista Colombiana de Ciencia Animal-RECIA*, 164-170.
- Özacar, M., & Şengil, I. (2005). A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*, 40(2), 565-572.
- Ozdemir, O., Bulent, A. M., & Mehmet, C. (2004). (Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes and Pigments*, 62.
- Paredes Melesio, R., María Ramírez, A., Osuna Ceja, E., Alamilla Gómez, P., & Mandujano Bueno, A. (2013). Zeolita Natural. Alternativa ecológica y económica para la agricultura de temporal en México.
- Parte, I., & I.I, P. (2010). Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea. España.
- Penedo Medina, M., Cutiño, M., Michel, E., Vendrell Calzadilla, F., & Salas Tort, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de casacaón de coco. *Tecnología Química*, 35(1), 110-124.
- Peñañiel, R. (2014). Fenómenos de Adsorción y Cinética de Adsorción . D. toscano, Interviewer.
- Pérez-Marín, A., Zapata, V., Ortuno, J., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of hazardous materials*, 139(1), 122-131.
- Picasso, G., & Sun Kou, M. (2008). Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. *Revista de Sociedad Química del Perú*, 74(1), 57-74.
- Pinzón, M., & Villamizar, L. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr(III) usando cáscara de naranja. *Dyna*, 76(160), 95-106.
- Portilla, O. (2013). Zeolitas. Obtenido de <https://www.slideshare.net/leugim89/zeolitas-28464310>
- Puentes, D. (2010). Determinación de parámetros de un modelo axial en estado transitorio de la bisorción de azul de metileno mediante biomasa de *Saccharomyces cerevisiae* inmovilizada en alginato de calcio en columna empacada. Obtenido de <http://eprints.uanl.mx/2686/1/1080147633.pdf>
- Puppe, L., & Weitkamp, J. (1999). *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Springer.
- Quintero, C., Boschetti, N., & Benavidez, R. (1996). Estimación de la capacidad máxima de adsorción de fosfatos en sules de entre Ríos. *Ciencia del Suelo*, 79-82.

- Richards, M., & Pope, C. (1996). Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by amorphous aluminosilicate gels and zeolite X. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(2), 317-323.
- Rios, P. (2014). Cinética de bioadsorción de arsénico utilizando cáscara de banano maduro en polvo. Obtenido de <http://repositorio.utmachala.edu.ec/bitstream/48000/1579/7/CD00006-TESES.pdf>
- Salled, M., Mahmoud, D., Karim, W., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes. *Desalination*, 280(1-3), 1-13.
- Sanchez, F. (2016). Sintesis Nanoparticulas. *ResearchGate*, 26-32.
- Senthikulmaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P., & Subburaam, C. (2006). Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology*, 1618-1625.
- Sharma, P., Hussain, N., Borah, D., & Das, M. (2013). Kinetics and adsorption behavior of the methyl blue at the graphene oxide/reduced graphene oxide nanosheet–water interface: a comparative study. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(12), 3477-3488.
- Sing, K. (1985). Reporting Physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Smart, L. (1995). "Química del estado sólido". Mexico: Addison-Wesley Iberoamericana, S.A.
- Structure Commission of the International Zeolite Association. (2017). Framework Type FAU. Obtenido de <http://www.iza-structure.org/databases/>
- Tejedor, A. (2011). La industria de los colorantes y pigmentos. Obtenido de <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>
- Theng, B. (2012). *The Clay Minerals, Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*,. Developments in Clay Science.
- Torres, T., & Fernandez, Y. (2015). Zeolitas: Un viaje por el mundo molecular. Obtenido de <http://zeolitascat.blogspot.com/2015/06/catalisis-separacion-de-gas-e.html>
- Urquiza, E., & Ruldúa, M. (2009). Estructura general de las arcillas utilizadas en preparación de nanocompuestos poliméricos. *Ingenierías*, 12(44),35. Obtenido de https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/31118089/dcart.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1557076071&Signature=uOpu1TQ7%2BblGp%2BraDesjONHhtPw%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DEstructura_general_de_las_arcillas_u
- Vadivelan, V., & Kumar, K. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process desing for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 90-100.
- Valladares-Cisneros, M., Valerio-Cardenas, C., De la Cruz-Bulero, P., & Melgoza-Alemán, R. (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revistas Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 55-73.
- Vasco, A., & Betancur, M. (2014). Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. *Investigaciones Aplicadas*, 8(2), 131-139.
- Verdeja, I., García, P., & Huerta, A. (1992). El oxido de zinc: propiedades y aplicaciones. *ResearchGate*, 87-96.
- Weber, W., & Morris, J. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- Xie, G., Xi.P, Liu, H., Chen, F., Huang, L., Shi, Y., & Wang, J. (2012). A facile chemical method to produce superparamagnetic graphene oxide–Fe₃O₄ hybrid composite and its application in the removal of dyes from aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry*, 22(3), 1033-1039.
- Yumura, T., Hasegawa, S., Itadani, A., Kobayashi, H., & Kuroda, Y. (2010). The variety of carbon-metal bonds inside Cu-ZSM-5 zeolites: a density functional theory study. *Materials*, 3(4), 2516-2535.

- Zapata, F. (2016). Método de fotocatalisis aplicado para el tratamiento de aguas residuales de una industria textil. Obtenido de <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/6959/1/T-UCE-0017-0027-2016.pdf>
- Zheng, L., Dang, Z., Yi, X., & Zhang, H. (2010). Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd (II) from aqueous solution using modified corn stalk. *Journal of hazardous materials* , 176(1-3), 650-656.

ANEXOS

ANEXO 1

Determinación de azul de metileno

Método colorimétrico Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)

1. Discusión General

- a. Principio: El método del azul de metileno se basa en la reacción del sulfuro, el cloruro férrico y la dimetil - para - fenilendiamina para producir el azul de metileno. Una vez desarrollado el color, se añade fosfato de amonio para eliminar el color debido al cloruro férrico.
- b. Interferencias: Las interferencias debido a sulfitos, tiosulfatos, ioduros y muchas otras sustancias solubles, exceptuando ferrocianuros, se eliminan adicionando sulfuro de zinc, removiendo el sobrenadante y reemplazándolo por agua. Este mismo procedimiento se usa para concentrar los sulfuros, incluso si no hay necesidad de remover las interferencias.
- c. Concentración mínima detectable: La concentración mínima detectable es de 0,01 mg/L en cubetas de espectrofotómetro de 1 cm.

2. Instrumental

- a. Equipo colorimétrico: Espectrofotómetro para uso a 585 – 620 nm.
- b. Material de vidrio.
- c. Aparato de filtración o papel filtro.

3. Reactivos

- a. Reactivo: azul de metileno polvo.
- b. Solución de azul de metileno: Disolver 1000 mg en 1 L de agua destilada.

4. Procedimiento

- a. Preparar la muestra de azul de metileno disolviendo 1000 mg en 1L de agua destilada para tener una solución madre de 1000 ppm, una vez ya obtenida esta solución se procede a realizar disoluciones a las diferentes concentraciones.
- b. Preparación de la curva de calibración: se prepara la curva de calibración utilizando volúmenes adecuados de 4ml de diferentes concentraciones de azul de metileno. Analizar

al menos un estándar con cada conjunto de muestras.

Tabla 16. Á Lecturas de absorbancia para la elaboración de la curva de calibración de azul de metileno. Á

Concentración (ppm)	Absorbancia					Absorbancia Promedio
5	0.444	0.464	0.466	0.544	0.494	0.4824
10	0.903	0.92	0.92	0.975	0.92	0.9276
12.5	1.163	1.174	1.176	1.176	1.178	1.1734
17.5	1.584	1.64	1.624	1.626	1.627	1.6202
20	1.799	1.865	1.86	1.864	1.863	1.8502

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

La Figura 20 muestra la curva de calibración de azul de metileno con su correspondiente ecuación y coeficiente de correlación.

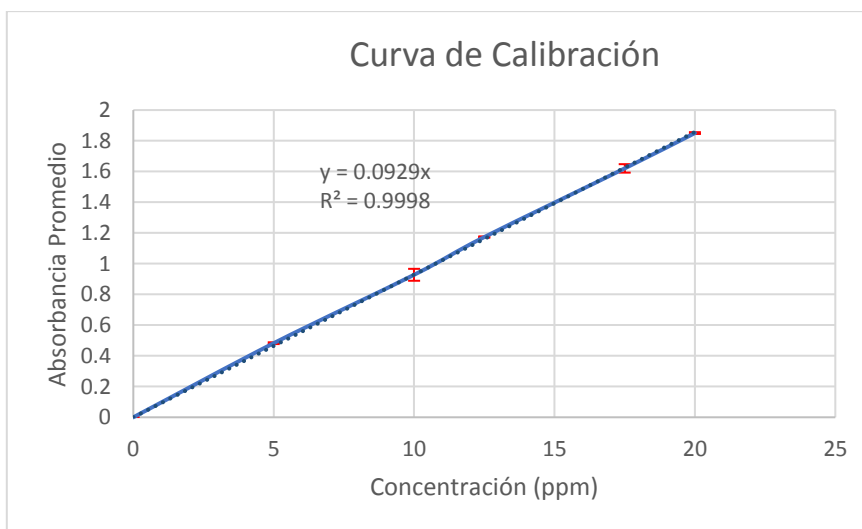


Figura 20. Curva de calibración de azul de metileno.

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

5. Cálculos

Con la curva de calibración se pudo obtener la ecuación de la recta, la cual permite determinar la concentración de las soluciones en los ensayos realizados mediante las lecturas de la absorbancia medidas en el espectrofotómetro de UV- Visible, teniendo como resultado:

$$y = 0.0929x$$

Es decir,

$$\text{Absorbancia} = 0.0929 C_{AM}$$

Despejando,

$$C_{AM} = \frac{\text{Absorbancia}}{0.0929}$$

6. Bibliografía

Taveraa, A. M. C., Santiagoa, A. H., Floresa, M. C. B., & Jasso, E. Estudio por espectrofotometría uv-vis de la hetero-asociación de la teofilina con el azul de metileno.

Cisneros Pérez, P. A., Intriago Mendoza, S., & Ramos Galarza, J. P. (2018). Colorimetría mediante fotografía digital para la determinación de azul de metileno en experimentos de fotodegradación utilizando TiO₂ como catalizador: Colorimetría mediante fotografía digital.