



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**“El uso de Cerámicos Carbonizados Porosos y Arcilla
Activada para la Adsorción de Colorantes”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
CON OPCIÓN TERMINAL EN TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

M.I.C.A. CATALINA BUSTOSRIVERA BAHENA

DIRECTORES: DRA. GLORIA FRANCISCA DOMÍNGUEZ PATIÑO

DRA. MARINA VLASOVA

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

SINODALES: DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

DR. MYKOLA KAKAZYEY

DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ

DR. RAFAEL SOTO ESPITIA

CUERNAVACA, MORELOS.

Junio, 2019.

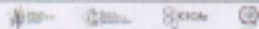


Universidad Autónoma del Estado de Morelos



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"2019, a 100 años del asesinato del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 01 de marzo de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS "El Uso de Cerámicos Carbonizados Porosos y Arcilla Aclivada para la Adsorción de Colorantes" que presenta la alumna CATALINA BUSTOSRIVERA BAHENA, para obtener el título de DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS con opción terminal en TECNOLOGÍA DE MATERIALES.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

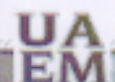
NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	
DR. MYKOLA KAKAZYEY	Aprobado	
DR. RAFAEL SOTO ESPITIA (Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo)	Aprobado	
DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ (FCQel)	Aprobado	
DRA. MARINA VLASOVA	Aprobado	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México. 62209
Tel. (777) 329 70 00, ext. 6208 / raquel.soto@uam.mx

Una universidad de excelencia



ÍNDICE

ABSTRACT.....	11
RESUMEN	12
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	14
HIPÓTESIS	18
OBJETIVOS GENERALES.....	18
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.	19
II.1. Arcillas.	19
II.1.1. Estructura y características de las arcillas de la familia de la montmorillonita.....	19
II.1.2. Propiedades de la Montmorillonita (Bentonita).	22
II.1.3. Estructura de la motmorillonita.....	22
II.1.4. Arcillas apiladas.	24
II.2. Materiales porosos.....	25
II.2.1. Clasificación de los materiales cerámicos.....	27
II.2.2. Cerámica porosa.	28
II.3. Tezontle.....	31
II.4. Adsorbatos: los colorantes.	31
II.4.1. Efectos de los colorantes.	34
II.5. Sorción.....	35
II.5. 1. Cinética de sorción.....	36
CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS.	37
III.1. Métodos de investigación.....	37
III.1.1. Espectroscopia infrarroja.....	37
III.1.2. Microscopia electrónica de barrido.....	37
III.1.3. Difracción de Rayos X.....	37
CAPÍTULO IV. PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE COLORANTES EN ÓRGANO-ARCILLA Y ÓRGANO ARCILLA-TEZONTLE.	38
IV.1. Procedimiento de la preparación de la órgano-arcilla.....	38
IV.1.1. Caracterización de la bentonita inicial, órganoarcilla.....	39

IV. 2. Propiedades de la adsorción de órgano arcilla-tezontle.....	51
IV. 2.1. Caracterización de la órgano arcilla-tezontle.	52
IV. 3. Análisis de adsorción.....	61
CAPÍTULO V. CERÁMICA CARBONIZADA.....	74
V.1. Materiales, métodos de preparación y de investigación.....	74
V.2. Cerámicas iniciales.....	76
V.3. Sacarosa carbonizada.....	81
V.4. Las investigaciones de cerámica carbonizados.	82
V.5. Propiedades de adsorción de cerámica carbonizada.....	87
V.6. Análisis de adsorción.....	90
CAPÍTULO VI. TEZONTLE CARBONIZADO.....	94
VI.1. Materiales, métodos de preparación y de investigación.....	94
VI. 2. Las Investigaciones del Tezontle.	95
VI. 3. Las investigaciones de Tezontle carbonizado.	101
VI. 4. Las investigaciones de propiedades de adsorción de Tezontle carbonizado.	105
VI. 5. Análisis de adsorción.....	109
CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES.....	114
REFERENCIAS.....	117

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla II.1. Clasificación estructural de los silicatos según las uniones de los tetraedros de silicio compartiendo vértice o aristas de su estructura tetraédrica.....	20
Tabla IV.1. Valor de d de la montmorillonita.....	40
Tabla IV.2. Bandas en el infrarrojo de las muestras investigadas.....	43
Tabla IV.3. Elementos presentes (peso en %) en las muestras.....	44
TABLA IV.4. Bandas en el infrarrojo de las muestras investigadas.....	54
Tabla IV.5. Modelos cinéticos propuestos para la adsorción de contaminante en materiales sólidos.....	62
Tabla IV.6. $R^2_{ajustado}$ de los modelos cinéticos propuestos para la absorción del Rojo Drimarene en la bentonita y bentonita tezontle.....	63
Tabla IV.7. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo segundo orden para la adsorción del Rojo Drimarene en la bentonita y en la bentonita tezontle.....	66
Tabla IV.8. $R^2_{ajustado}$ de los modelos isotérmicos propuestos para la adsorción del Rojo Drimarene en la bentonita y bentonita tezontle.....	67
Tabla IV.9. Parámetros isotérmicos del modelo de Freundlich para la adsorción del Rojo Drimarene en la bentonita y en la bentonita tezontle.....	68
Tabla IV.10. $R^2_{ajustado}$ de los modelos cinéticos propuestos para la absorción del amarillo hispasol en la bentonita y bentonita tezontle.....	68
Tabla IV.11. Parámetros cinéticos del modelo de primer orden para la adsorción del amarillo hispasol en la bentonita y en la bentonita tezontle.....	70
Tabla IV.12. $R^2_{ajustado}$ de los modelos isotérmicos propuestos para la absorción del amarillo hispasol en la bentonita y bentonita tezontle.....	71
Tabla IV.13. Parámetros isotérmicos del modelo de Freundlich para la adsorción del amarillo hispasol en la bentonita y en la bentonita tezontle.....	72
Tabla V.1. La composición química de los componentes utilizados.....	75
Tabla V.2. Bandas de absorción de infrarrojo en las muestra obtenidas de la mezcla 50% peso de bentonita + 50% peso de vidrio.....	78

Tabla V.3. R^2 ajustado resultados de los modelos cinéticos propuestos para la adsorción del azul de metileno en el cerámico.....	90
Tabla V.4. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo primer orden para la adsorción del azul de metileno en el cerámico.....	92
Tabla V.5. R^2 ajustado de los modelos isotérmicos propuestos para la adsorción del azul de metileno en el cerámico.....	93
Tabla V.6. Parámetros isotérmicos del modelo de Freundlich para la adsorción del azul de metileno en el cerámico.....	93
Tabla VI.1. R^2 ajustado resultados de los modelos cinéticos propuestos para la adsorción del azul de metileno en el tezontle.....	109
Tabla VI.2. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo primer orden para la adsorción del azul de metileno para el tezontle.....	111
Tabla VI.3. R^2 ajustado de los modelos isotérmicos propuestos para la adsorción del azul de metileno en el tezontle.....	112
Tabla VI.4. Parámetros isotérmicos del modelo de Langmuir para la adsorción del azul de metileno en el tezontle.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura II.1. Nomenclatura de los diferentes tipos de arcillas que conforman los filosilicatos.....	22
Figura II.2. Estructura cristalina de montmorilonita y sus componentes. O Átomos de Oxígeno, ● Grupos OH, • Átomos de Silicio, ° Átomos de Aluminio.....	24
Figura II.3. Características técnicas de los materiales cerámicos porosos.....	30
Figura II.4. Colorantes sintéticos azoicos.....	33
Figura II.5. Estructura de un colorante azoico.....	34
Figura IV.1. Esquema de la preparación de la organoarcilla.....	38
Figura IV.2. DRX difractogramas de la bentonita inicial (a); después de la introducción de NaOH (b); después de la introducción de QAC en las muestras b (c); M es montmorillonita, G es gypsum, C es cristobalita and Q es cuarzo.....	41
Figura IV.3. Espectro de infrarrojo de la bentonite inicial (a); después de la introducción de NaOH (b); muestra después de la introducción de QAC en la muestra b (c).....	42
Figura IV. 4. Micro fotos de las muestras de la bentonita inicial (a) y después de la introducción de NaOH (b); después de la introducción de SAC en la muestra b (c, c'); c' – localización de cristales Na(OH) ₂	44
Figura IV.5. Difractogramas de la organoarcilla (a) y después de la adsorción del colorante rojo drimarene (b). Concentración del colorante a 70 ppm, contenido de la solución 20ml.Tiempo de adsorción 24 horas.....	45
Figura IV.6. Difractogramas de la organoarcilla (a) y después de la adsorción del colorante amarillo hispasol (b). Concentración del colorante a 70ppm, contenido de la solución 20ml.Tiempo de adsorción 24 horas.....	46
Figura IV.7. Espectro de Infrarrojo del colorante de Rojo Drimarene (a) Espectro de infrarrojo del órgano-arcilla (b), fase solida obtenida después de la adsorción de colorante (c), en (d) cambio de la intensidad de la banda de absorción a 1400 cm ⁻¹ dependiente del tiempo de adsorción.....	47
Figura IV.8. Espectro de Infrarrojo del colorante de Amarillo Hispasol (a), espectro de infrarrojo del órgano-arcilla (b), fase solida obtenida después de la adsorción de colorante (c), en (d) cambio de la intensidad de la banda de absorción a 1400 cm ⁻¹ dependiente del tiempo de adsorción.....	48

Figura IV.9. Cambio del espectro de uv visible del colorante rojo drimarene antes (a) y después(b) de la adsorción. En la (c) cambio en la intensidad de la banda de uv-visble $\lambda= 500 \text{ nm}$	49
Figura IV.10. Cambio del espectro de uv visible del colorante amarillo hispasol antes (a)y después(b) de la adsorción. En la (c) cambio en la intensidad de la banda de uv-visble $\lambda= 420 \text{ cm}^{-1}$	49
Figura IV.11. Cambio del contenido de O_2 dependiente del tiempo de adsorción del colorante rojo drimarene.....	50
Figura IV.12. Cambio del contenido de O_2 dependiente del tiempo de adsorción del colorante amarillo hispasol.....	50
Figura IV.13. Esquema de la preparación de la organoarcilla -tezontle.....	51
Figura IV.14. Rayos X de la organoarcilla (a); de la organoarcilla tomada del tezontle poroso (b).....	52
Figura IV.15. Espectro de infrarrojo de la bentónita- NaOH(a) Espectro de infrarrojo de la órgano-arcilla (b) Espectro de infrarrojo de la de la organoarcilla tomada del tezontle poroso (c).....	53
Figura IV.16. Difractogramas de la organoarcilla tomada del tezontle poroso (a) y después de la adsorción del colorante rojo drimarene (b).....	55
Figura IV.17. Difractogramas de la organoarcilla tezontle(a) y después de la adsorción del colorante amarillo hispasol (b).....	56
Figura IV.18. Espectro de Infrarrojo del colorante de Rojo Drimarene (a). Espectro de infrarrojo de la organoarcilla tomada del tezontle poroso (b). Fase solida obtenida después de la adsorción de colorante (c). Cambio de la intensidad de la banda de de absorción a 1400 cm^{-1} dependiente del tiempo de adsorción (d).....	57
Figura IV.19. Espectro de Infrarrojo del colorante de Amarillo Hispasol (a). Espectro de infrarrojo de la organoarcilla tomada del tezontle poroso (b). Fase solida obtenida después de la adsorción de colorante (c). Cambio de la intensidad de la banda de absorción a 1400 cm^{-1} dependiente del tiempo de adsorción (d).....	58
Figura IV.20. Cambio del espectro de uv visible del colorante rojo drimarene antes (a) y después de la adsorción (b). En la (c) cambio en la intensidad de la banda de uv-visble $\lambda= 500 \text{ nm}$ dependiente del tiempo de adsorción.....	59
Figura IV.21. Cambio del espectro de uv visible del colorante amarillo hispasol antes (a)y despuésde la adsorción (b). En la (c) cambio en la	59

intensidad de la banda de uv-visble $\lambda = 420$ nm dependiente del tiempo de adsorción.....	
Figura IV.22. Cambio del contenido de O ₂ dependiente del tiempo de adsorción del colorante rojo drimarene.....	60
Figura IV.23. Cambio del contenido de O ₂ dependiente del tiempo 1 hora de adsorción del colorante amarillo hispasol.....	60
Figura IV.24. Datos experimentales ajustados con el modelo de pseudo segundo orden de la bentonita.....	65
Figura IV.25. Datos experimentales ajustados con el modelo de pseudo segundo orden de la bentonita tezontle.....	66
Figura IV.26. Datos experimentales ajustados con el modelo de primer orden de la bentonita.....	69
Figura IV.27. Datos experimentales ajustados con el modelo de pseudo primer orden de la bentonita tezontle.....	70
Figura IV.28. Comparación de los parámetros no intrínsecos entre Langmuir y Freundlich.....	73
Figura V.1. Microfoto obtenida de los cerámicos a diferentes aumentos (a-c) y contenido de los elementos presentes en la (d). T _{sint.} = 900 °C, t _{sint.} = 60 min.....	76
Figura V.2. Pérdida de peso de las esferas de poliestireno durante el tratamiento de temperatura T _{tr.} = 700 °C, t _{tr.} = 15 min.....	77
Figura V.3. Patrones de difracción de los especímenes de los cerámicos obtenidos a diferentes temperaturas (a) y cerámicos carbonizados. (b). Para a: (1) después Tsint.= 600 °C, (2) 700 °C, (3) 900 °C. Para b: (1') especímenes después Tsint.= 600 °C y Tcarbon.= 600 °C, (2') T _{sint.} = 600 °C y T _{carbon.} = 700 °C, (3') T _{sint.} = 600 °C y T _{carbon.} = 900 °C.....	79
Figura V.4. Espectro de infrarrojo de los especímenes obtenidos de la mezcla 50% peso de vidrio -50 % peso de la bentonita después y antes de la carbonización (a, b) y variación de la temperatura de tratamiento (c). Para (a): (1) mezcla de vidrio y bentonita después T _{sint} = (600-700)°C; (2) mezcla 1 después T _{sint} = 600 °C and T _{carbon.} = 600 °C, (3) mezcla 1 después T _{sint} = 600 °C y T _{carbon.} = 700 °C, (4) mezcla 1 después T _{sint} = 600 °C y T _{carbon.} = 900 °C. Para (b): (1') mezcla después T _{sint} = (800-900)°C, (2') mezcla 1' después T _{sint} = 900 °C y T _{carbon.} = 600 °C, (3') mezcla1' después T _{sint} = 900 °C and T _{carbon.} = 700 °C, (4) mezcla 1' después T _{sint} = 900 °C y T _{carbon.} = 900 °C. Para (c): (1, 2) banda de enlaces O-H a $\nu \sim 3430$ cm ⁻¹ . (1) para especímenes con T _{sint} = 600 °C, (2) para especímenes con T _{sint} = 900 °C.....	80

Figura V.5. Parámetros de difracción de rayos X obtenidos de los especímenes a diferentes temperaturas de la sacarosa carbonizada. (a) y cambio en la intensidad del halo de la sacarosa carbonizada (b) y cerámica carbonizada (c). Para a: (1) después $T_{carb.} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, (2) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, (3) $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Muestra del pico a $2\theta \sim 25^{\circ}$ que corresponde al grafito. Para b y c: (1) corresponde al cambio de la intensidad del halo a $2\theta \sim 10^{\circ}$, y (2)c y cambio de la intensidad del halo a $2\theta \sim 22^{\circ}$	82
Figura V.6. Microfotografías del área superficial de los poros en los cerámicos carbonizados (a) microanálisis (b) en puntos específicos en la Figura V.6a., V.6b. $T_{sint.} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{carbon} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$	84
Figura V.7. Distribución del análisis de los elementos en las regiones de los cerámicos porosos carbonizados.....	85
Figura V.8. Distribución de los elementos en el análisis de la región (a) localización del carbono en los cerámicos: b), b'), b''); c) oxígeno; d) silicio; e) aluminio. En b''') presenta el modelo de partícula esférica de negro de carbón.....	86
Figura V.9. Cambio de la intensidad en las bandas de UV-visible para MB dependiente del tiempo de exposición (a), en el peso de los cerámicos carbonizados en la solución (b) y concentración de los colorantes en la solución a (c). $\lambda \sim 660\text{ nm}$	88
Figura V.10. Cambio del contenido de O_2 dependiente del tiempo de adsorción del colorante azul de metileno.....	89
Figura V.11. Comparación de los parámetros no intrínsecos entre pseudo segundo orden y elovich.....	91
Figura V.12. Datos experimentales ajustados con el modelo de pseudo segundo orden de las muestras del cerámico.....	92
Figura. VI.1. Micro foto de la muestra (a, b) y el contenido de elementos (c).....	96
Figura. VI.2. Los patrones de difracción de rayos X de difractogramas de DRX de tezontle inicial (a) y muestras tratadas en diferentes Temperaturas. (Pl) diferentes plagioclasas; (Py) diferentes piroxenos; (C) cristobalita; (Q) cuarzo; Magnetita (M); (W) wustita.....	98
Figura VI.3. Espectros de IR-tezontle inicial (a) y después del tratamiento a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b), $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c), $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d) y $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (e).....	100
Figura VI.4. Esquema simplificado de la capa de formación de vidrio en la superficie de tezontle.....	101

Figura VI.5. Cambio de la intensidad de las señales EPR 1 de la sacarosa carbonizada pura (a) y sacarosa carbonizado en tezontle (b) dependiente de la temperatura de tratamiento. (1) Inscripción en el aire; (2) en el vacío.....	102
Figura VI.6. Microfoto de la muestras carbonizadas (a, b) y el contenido de elementos (c) marcados en la Figura. VI.1b. los lugares.....	103
Figura VI.7. Patrones de difracción de rayos X de tezontle carbonizados obtenidos a 600 °C (a), y 800 °C (b). En la Figura VI.7. la flecha indica carbono.....	104
Figura VI.8. Espectros de IR-tezontle (a) y el cambio de intensidad de la banda de absorción a $\nu \sim 1019 \text{ cm}^{-1}$ (b). (1) después de la carbonización a 600 °C; (2) 800°C; (3) tezontle inicial.....	105
Figura VI.9. Cambio de la intensidad de las bandas UV-visible de la absorción de MB (a) y la concentración de MB (b) en función del tiempo de adsorción. Para una: (1) $\lambda \sim 280 \text{ nm}$, (2) $\lambda \sim 660 \text{ nm}$. MB .Contenido de la solución 20 ml, peso de 2 g tezontle carbonizado.....	106
Figura VI.10. Cambio de la intensidad de las bandas UV-visible de la absorción MB (a) y la concentración de MB (b) en función del peso de tenzontle carbonizado utilizado. Para una: (1) $\lambda \sim 280 \text{ nm}$, (2) $\lambda \sim 660 \text{ nm}$. Contenido de 20 ml de solución. Tiempo de 60 min.....	106
Figura VI.11. Modificación de la concentración de MB en solución después de la adsorción en función de MB de concentración en la solución inicial. Peso de utilizado tezontle carbonizado 2 g. Volumen de 20 ml de solución. Tiempo de adsorción de 60 min.....	107
Figura VI.12. Cambio del contenido de O_2 dependiente del tiempo de adsorción del colorante azul de metileno.....	108
Figura VI.13. Comparación de los parámetros no intrínsecos entre pseudo primer orden y pseudo segundo orden.....	110
Figura VI.14. Datos experimentales ajustados con el modelo de pseudo primer orden de las muestras de tezontle.....	111
Figura VI.15. Comparación de los parámetros no intrínsecos entre Langmuir y Freundlich.....	112

ABSTRACT

The work is devoted to the urgent task of wastewater treatment of dye factories. To date, the most used adsorbent is organo-clay, which is obtained by treating bentonite in alkali medium (NaOH) and the subsequent introduction of SAQ. Removal of the spent adsorbent is costly and is often accompanied by environmental pollution. The second widely used adsorbent is activated carbon, the production of which is energy-intensive and / or chemically polluting. In connection with the above, there is the problem of modifying the technological cycle of water purification from dyes, which ensures a reduction in the cost of the process.

To the most convenient technological scheme for the removal of spent activated montmorillonite / bentonite, we analyzed the adsorption properties of a composite consisting of porous ceramic-activated montmorillonite. It is established that such a composite has the same adsorption properties as "pure" activated montmorillonite, but is easily removed after water purification, without requiring additional financial costs.

To create a carbon adsorbent-porous inorganic material (alumino-silicate ceramics or tezontle), the porous material was impregnated with an organic component (sucrose) and carbonized to the formation stages of two-dimensional carbon structures with a maximum content of free carbon bonds (~ 600 o C) . It has been established that such a composite has the same adsorption properties as the "pure" activated carbon adsorbent obtained after chemical or vapor-gas activation of various forms of carbon.

Key words: organo-clay, active carbon with free bonds, porous ceramics, tezontle.

RESUMEN

El trabajo está dedicado a la tarea urgente del tratamiento de aguas residuales de las fábricas que generan colorantes. Hasta la fecha, el adsorbente más utilizado es la arcilla orgánica, que se obtiene tratando la bentonita en medio alcalino (NaOH) y la posterior introducción de SAQ. La eliminación del adsorbente gastado es costosa y suele ir acompañada de contaminación ambiental. El segundo adsorbente ampliamente utilizado es el carbón activado, cuya producción consume mucha energía y / o es químicamente contaminante. En relación con lo anterior, existe el problema de modificar el ciclo tecnológico de la purificación del agua, lo que garantiza una reducción en el costo del proceso.

Para el esquema tecnológico más conveniente para la eliminación de la montmorillonita / bentonita activada gastada, analizamos las propiedades de adsorción de un compuesto que consiste en la generación de una cerámica poroso a partir de montmorillonita activada. Se ha establecido que dicho compuesto tiene las mismas propiedades de adsorción que la montmorillonita activada "pura", pero se elimina fácilmente después de la purificación del agua, sin requerir costos financieros adicionales.

Para crear un material inorgánico adsorbente (cerámicos de aluminio-silicato o tezontle), el material poroso se impregnó con un componente orgánico (sacarosa) y se carbonizó en las etapas de formación de estructuras de carbono bidimensionales con un contenido máximo de libre enlaces de carbono (~ 600 °C). Se ha establecido que un compuesto de este tipo tiene las mismas propiedades de adsorción que el adsorbente de carbón activado "puro" obtenido después de la activación química o de gas de vapor de varias formas de carbono.

Como resultado de la investigación, se ha desarrollado una nueva clase de materiales, que pueden denominarse adsorbentes en portadores (portadores adsorbentes, portadores adsorbentes). El portador es una cerámica o

minerales neutros de poros grandes, y el adsorbato se introduce en el portador utilizando diversas tecnologías.

Palabras clave: organoarcilla, carbon active con enlaces libres, cerámica porosa, tezontle.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

El agua está formada por una capa llamada hidrosfera la cual tiene un área de distribución de 510 millones de km² siendo el volumen total del planeta 190 millones de km³, de los cuales solo un 0.26% son directamente utilizables por los seres vivos.

Para que pueda ser usada esta debe tener ciertas características como lo son que posea un cierto contenido y cantidad de sales y carezca de organismos que dañen la salud. Para que podamos consumirla y utilizarla en nuestras casas, en la producción de alimentos de origen vegetal o animal y en la industria, la cual debe ser dulce y de cierta calidad. [1]

Hoy en día existe un aumento de consumo del agua y la energía de acuerdo a la organización de las naciones unidas para la educación, la ciencia y la cultura. Esto se debe a un rápido desarrollo que transforma los patrones de uso del agua en las economías de mercado emergentes. Se cree que la intensidad del uso del agua en la industria está aumentando en términos generales, al igual que el valor añadido por la industria por unidad de uso de agua. La utilización del agua para fines industriales esta solo parcialmente relaciona con el grado de industrialización de un país.

En el caso de México, el proceso de industrialización ha avanzado, diversificándose aceleradamente en los últimos cincuenta años, lo que ha provocado una creciente y variada producción de residuos peligrosos.

Uno de los principales problemas por los que atraviesa la política ambiental son los desechos industriales tanto solidos como líquidos, constituyendo un problema colectivo que involucra a la gran mayoría de la población urbana y semi urbana del país, o sea a unos 75 millones de personas [2]

De acuerdo a la norma NTE-CCA-O14(88) la industria textil genera desechos orgánicos e inorgánicos mezclados con aguas excedentes de los procesos de

producción, así como aguas de servicio, las cuales, al ser descargadas en los cuerpos de agua, modifican las características fisicoquímicas y biológicas naturales de estos cuerpos, disminuyendo en consecuencia su capacidad de autodepuración.

Los colorantes son uno de los desechos que se utilizan en la industria, principalmente en textiles, papel, caucho, plásticos, cuero, cosméticos, fármacos y alimentos, con el fin de añadirle color a sus diferentes productos. El uso de estas sustancias es importante para embellecer el elemento final pero a su vez presenta una serie de desventajas ya que la mayoría de los tintes utilizados son tóxicos y no se degradan con facilidad además de ser de origen sintético.[3]

Los colorantes sintéticos son contaminantes comunes del agua y son altamente utilizados en la industria debido a su alta solubilidad [4]. De acuerdo a esto, las industrias generan una considerable cantidad de efluentes coloreados y por lo tanto las aguas residuales contienen colorantes [5 y 6].

La eliminación de colorantes de los efluentes industriales se ha convertido en un área de investigación, la cual está recibiendo atención debido a que la legislación que regula el vertido de efluentes contaminantes está siendo cada vez más estricta en algunos países [7]

Los métodos empleados para remover colorantes de efluentes de diversas industrias, se agrupan en procedimientos químicos, físicos y biológicos. Los colorantes sintéticos en aguas residuales no pueden ser eficientemente removidos por métodos tradicionales, por lo que la adsorción de los mismos en sólidos eficientes y económicos se considera como un método sencillo para su eliminación del agua y de las aguas residuales [8].

Estos procesos están influenciados por múltiples factores físicoquímicos, tales como interacción colorante (adsorbato) / sorbente, superficie absorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH y tiempo de contacto [9].

Diversos procesos de tratamiento se han aplicado para tal fin, tales como: degradación fotocatalítica, degradación sonoquímica, ultrafiltración micelar mejorada, membranas de intercambio catiónico, degradación electroquímica, procesos de adsorción/precipitación, degradación química y biológica y adsorción sobre carbón activado, organoarcillas y cerámicos entre otros [10,11,12].

Diversos estudios mencionan la capacidad de la organoarcilla para eliminar colorantes debido a que se puede sintetizar una mezcla orgánica reemplazando los iones metálicos de la montmorillonita natural por modificación orgánica con una sal de amonio cuaternario de cadena larga, debido a la sustitución de los cationes intercambiables. Estos materiales se denominan arcillas orgánicas porque los cationes inorgánicos intercambiables de montmorillonita son reemplazados por los cationes orgánicos, compuestos de amonio cuaternario (QAC). Los cationes orgánicos pueden actuar como pilares, lo que aumenta el espacio entre las láminas tetraédricas y crea una zona de absorción organófila entre la capa de arcilla [13], por lo que también se denominan arcillas pilares.

Recientemente, surgió el interés del uso de cerámica porosa utilizando montmorillonita con una superficie modificada de poros, en particular, con el carbono. Se encontró que la estructura porosa de la cerámica de tipo sándwich - capa de carbono, obtenidos por precursores poliméricos de carbonización se puede utilizar como membranas de separación de gas, como adsorbentes o soportes para la catálisis [14-17]. La cerámica porosa con diferentes tamaños de poro puede ser de interés no sólo como material estructural en la forma de ladrillos porosos [18, 19], sino también para la

filtración de agua a partir de residuos sólidos y microorganismos y para la adsorción de colorantes [20-24].

El tezontle es otro material recientemente utilizado, varias investigaciones han aparecido en el uso de tezontle para la adsorción de contaminantes [25,26], y este se refiere a rocas de origen volcánico (basalto) [27]. Las composiciones minerales de basaltos incluyen vidrio, microlitas de plagioclasa, magnetita y otros minerales. Este material se utiliza ampliamente como filtros para el tratamiento de aguas residuales de contaminantes orgánicos porque tiene una estructura altamente porosa., teniendo en cuenta las propiedades de adsorción sobresalientes de las organoarcillas nuestro interés fue mezclarlas con la estructura porosa del tezontle creando una cerámica porosa para la adsorción de colorantes tipo azo. Esto es debido a hoy en día, los tintes azoicos forman entre el 60 y el 70% de los tintes utilizados en la industria textil [28], pero los tintes solubles no se eliminan mediante tratamientos biológicos convencionales y su eliminación de las aguas residuales es muy problemática[29].

HIPÓTESIS

- Las cerámicas químicamente neutras con poros abiertos de varios tamaños no deberían de impedir la penetración de soluciones de colorante en todo el volumen del cuerpo cerámico.
- Cuando se introducen en el espacio poroso adsorbentes activos, como bentonita activada o carbón activado / bidimensional, proporcionarán buenas propiedades de adsorción
- La creación de un adsorbato compuesto en forma de muestras compactas simplificará significativamente el problema de su extracción del medio acuoso al final del ciclo de limpieza.

OBJETIVOS GENERALES

Desarrollo y caracterización de adsorbentes que comprenden un material cerámico poroso y un adsorbato activo dentro de los poros del adsorbente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollo y caracterización de un adsorbente compuesto de una organoarcilla y organoarcilla tezontle.
- Desarrollo y caracterización de un adsorbente compuesto de una cerámica porosa de aluminio-silicato con superficie de poros carbonizados.
- Desarrollo y caracterización de un adsorbente compuesto de tezontle poroso con una superficie de poro carbonizado.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.

II.1. Arcillas.

Inicialmente las arcillas se definieron como granos de minerales de un diámetro. Además del tamaño de grano, las arcillas tienen en común una estructura mineral. La mayoría de las arcillas de yacimientos naturales presentan estructura laminar o de filosilicato, pero no todas (zeolitas, cuarzo, óxidos minerales...). Desde un punto de vista mineralógico, con el nombre de arcillas se conocen las rocas sedimentarias, constituidas en su mayor parte por una matriz detrítica (de composición mineralógica variable), en la cual están dispersos en forma de pequeñas láminas o fibrillas, uno o más minerales (llamados arcillosos) cristalinos o amorfos [30]. La mayoría de los geólogos se refieren a silicatos laminares para los minerales de arcilla

La propiedad más importante es la capacidad de algunas arcillas de cambiar su volumen por adsorción de moléculas de agua u otros iones polares en su estructura llamada hinchamiento. Todas las arcillas atraen agua hacia su superficie (adsorción) pero algunas de ellas la llevan al interior de su estructura (absorción).

II.1.1. Estructura y características de las arcillas de la familia de la montmorillonita.

Las propiedades de los silicatos son muy variadas y se recurre a una clasificación estructural, basada en las diferentes formas de unión entre tetraedros que comparten vértices o aristas, tal y como se describe en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Clasificación estructural de los silicatos según las uniones de los tetraedros de silicio compartiendo vértice o aristas de su estructura tetraédrica.

Tipo de estructura	Tipo de uniones entre tetraedros y hábito de la estructura
Nesosilicatos	-Tetraedros independientes sin compartir átomos oxígeno de sus vértices.
Sorosilicatos	-Cada dos tetraedros comparten un átomo de oxígeno de uno de sus vértices (en parejas).
Ciclosilicatos	-Los tetraedros forman estructuras de anillos cada tetraedro de silicio comparte dos átomos de oxígeno.
Inosilicatos	-Tetraedros formando cadenas sencillas y cadenas dobles, los tetraedros de silicio pueden compartir 2 o 3 de sus átomos de oxígeno con otros tetraedros.
Filosilicatos	-Tetraedros formando láminas (hojas), los tetraedros de silicio comparten 3 de sus átomos de oxígeno con otros tetraedros. Tectosilicatos
Tectosilicatos	-Estructuras tridimensionales donde los tetraedros de silicio comparten sus 4 átomos de oxígeno con otros tetraedros.

Las arcillas pertenecen al grupo de los filosilicatos, donde una partícula de arcilla está constituida por arreglos laminares de estructuras tetraédricas de SiO_4 y estructuras octaédricas de $\text{Al}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, las unidades tetraédricas de SiO_4 pueden compartir tres de sus vértices y originar estructuras en capas o láminas, constituida por anillos hexagonales, cuya composición es $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$. A

cada unidad SiO_4 le queda un átomo de oxígeno libre, con una carga negativa sin saturar. La capa constituida por iones Si^{+4} y O^{-2} se extiende indefinidamente en dos dimensiones, y en consecuencia, todas las estructuras particulares de minerales pertenecientes a este grupo son invariablemente laminares. En cada capa construida como se ha indicado con unidades tetraédricas SiO_4 que comparten tres vértices, sólo los oxígenos terminales de cada tetraedro SiO_4 tienen una carga negativa por saturar. La neutralidad eléctrica se alcanza mediante capas constituidas por octaedros $\text{Al}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, encadenados según la estructura de la gibsita, o capas constituidas por octaedros $\text{Mg}_3\text{O}_4(\text{OH})_2$, encadenados según la estructura de la brucita.

Las unidades estructurales de SiO_4 y $\text{Al}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ se disponen en el espacio de tal forma que los oxígenos libres de los tetraedros de SiO_4 forman parte de las unidades estructurales octaédricas de Al^{+3} o Mg^{+2} , superponiéndose las dos unidades estructurales compartiendo iones del óxido. El número de capas tetraédricas y octaédricas que se pueden interconectar son: 2, 3 o 4. Al conjunto de unidades estructurales tetraédrica – octaédrica interconectadas se le denomina hoja o lámina. Este tipo de estructuras es esencialmente la del grupo de minerales arcillosos filíticos (Filosilicatos o Esmectitas). Los filosilicatos pueden ser clasificados en base al tipo de unidades estructurales o capas (tetraédricas y octaédricas) que conforman una hoja de arcilla por ejemplo 1:1 (una capa de tetraedros SiO_4 : una capa de Octaedros $\text{Al}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, siempre se enumeraran primero los tetraedros de SiO_4 y después los octaedros de $\text{Al}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. en la Figura II.1 [31].

Grupo	Unidades estructurales/hoja	Carga (x)	Catión compensador de carga Inter laminar	Sitios octaédricos ocupados	Subgrupo	Especie
Serpentina - Caolín	1:1	muy baja o cero (x=0)	---	tri-di-	Serpentina Caolines	Crisotilo Caolinita, Dickita
Talco - Pirofilita Esmectita	2:1	baja (0.6 < x < 1.2)	Cationes de hidratación (pueden ser monovalentes x+1)	tri-di-	Talcos Pirofilitas Saponitas	Talco Pirofilita Saponita, hectorita
Montmorillonitas	2:1	baja (0.6 < x < 1.2)	Catión hidratante (usualmente Mg+3)	tri-di-	Montmorillonitas	Montmorillonita, Beidelita
Vermiculita	2:1	baja (0.6 < x < 1.2)	Catión hidratante (usualmente Mg+3)	tri-di-	Vermiculitas	Vermiculita tri Vermiculita di
Mica	2:1	alta (x<2)	Catión hidratante (usualmente K+)	tri-di-	Micas	Flogopita, biotita moscovita, illita
Mica brillante	2:1	muy alta (x<4)	Cationes divalentes no hidratados	tri-di-	Micas	Clintonita Margarita
Clorita	2:1	variable	Capa (hidroxi octaédrica)	tri-di-	Cloritas	Clinocloro Cloritas i
Sepiolita-Paligorskita	2:1	variable	Cualquier catión	tri-di-	Sepiolitas Paligorskitas	Sepiolita Paligorskita

Figura II.1. Nomenclatura de los diferentes tipos de arcillas que conforman los filosilicatos.

Las Montmorillonitas son una familia de minerales arcillosos cuyo nombre deriva de la localidad Francesa de Montmorillon [32], lugar en el que fueron identificadas en 1874. Tanto su estructura como su composición química están directamente relacionadas con las de la pirofilita.

II.1.2. Propiedades de la Montmorillonita (Bentonita).

La montmorillonita pertenece al grupo de las arcillas minerales esmécticas las cuales tienen una estructura de estratos tipo 2:1.

Esto comprende capas de sílice cargadas negativamente sostenidas juntas para contrarrestar el desbalance de carga tales como Mg^{+2} , Na^{+} , y Ca^{+2} .

La fórmula química general de la montmorillonita es:

$(M^{+}_y n H_2O)(Al_{4-y} Mg_y)Si_8O_{20}(OH)_4$, donde M representa Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc. [33].

II.1.3. Estructura de la motmorillonita.

La estructura de las arcillas minerales ha sido determinada ampliamente por los métodos de difracción de rayos X. los elementos esenciales fueron

revelados por varios científicos incluyendo a Charles Mauguin, Linus C. Pauling, W. W. Jackson, J. West y John W. Gruner a través de los años 20's y 30's. Estos rasgos característicos son capas tetraédricas continuas de dos dimensiones de composición Si_2O_5 con tetraedros para formar un patrón de rejilla hexagonal. [34].

La montmorilonita es un miembro del grupo mineral de las arcillas. Está formada típicamente de partículas microscópicas o al menos de pequeñas placas cristalinas. El agua contenida en ella es variable, y de hecho, cuando adsorbe agua, los cristales tienden a duplicarse varias veces su tamaño original.

Esto hace a la montmorilonita un mineral muy útil para diversas aplicaciones. La montmorilonita es el componente principal de las cenizas volcánicas llamadas bentonitas.

Entre las aplicaciones industriales de las montmorillonitas se puede mencionar su uso como decolorantes de aceites (previamente tratadas con ácidos minerales), como adsorbentes de pesticidas o metales pesados en aguas residuales [35] y como catalizadores heterogéneos para promover reacciones químicas [36-37]. Las propiedades catalíticas de las montmorillonitas se incrementan con los tratamientos ácidos y varían dependiendo de la fuerza ácida, de los cambios en la estructura del aluminosilicatos y de las propiedades superficiales [38] las cuales se utilizan como lodos de perforación en la industria del petróleo.

La bentonita le da al agua gran viscosidad la cual es muy importante para mantener la barrera fría durante la perforación y facilita la remoción de rocas y suciedad desde el interior del pozo perforado.

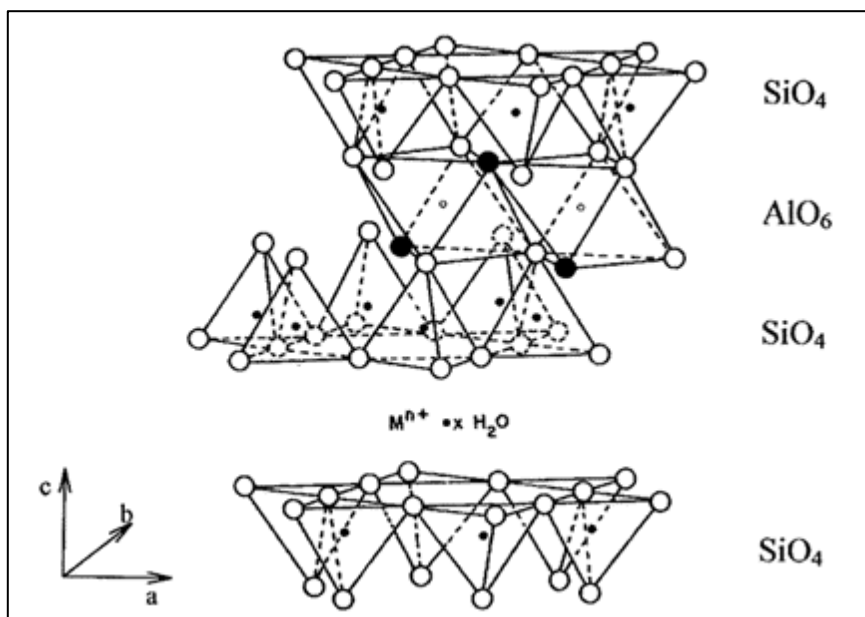


Figura II.2. Estructura cristalina de montmorillonita y sus componentes. O Átomos de Oxígeno, ● Grupos OH, • Átomos de Silicio, ° Átomos de Aluminio.

II.1.4. Arcillas apiladas.

Las arcillas de la familia de la montmorillonita, han sido estudiadas y usadas en el campo de la catálisis durante mucho tiempo, de hecho se usaron como catalizadores para la obtención de gasolinas durante la segunda guerra mundial, después fueron sustituidas por las zeolitas, debido a los mejores rendimientos en la producción de gasolina y selectividad en el proceso de FCC [39]. Las propiedades básicas de estas arcillas, así como su desarrollo potencial de área superficial, es lo que hace interesantes a estos materiales para su estudio como catalizadores en diferentes áreas de la catálisis heterogénea. Las montmorillonitas en estado natural, presentan áreas superficiales BET típicas entre $20\text{-}100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, aunque el área superficial teórica total (considerando láminas aisladas), puede ser $>800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, siendo este hecho el de mayor interés para los procesos de síntesis de catalizadores a partir de arcillas [40]. El proceso de apilamiento de arcillas en particular de las montmorillonitas, ha sido el más usado por diferentes investigadores [41]

para la obtención de materiales con área superficial alta $>100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Este proceso consiste en aprovechar las características de las montmorillonitas, las cuales, en contacto con agua o vapor de agua, adsorben las moléculas de agua entre los espacios interlaminares, también llamado hinchamiento interlaminar o hinchamiento intracristalino de las montmorillonitas, lo cual es evidente al apreciarse el aumento de volumen debido al incremento del espacio interbasal del plano (001) de la arcilla en el orden de 12- 20 Å. Dependiendo del tipo de arcilla y del catión compensador de carga, se obtiene una configuración más estable de la arcilla cuando ésta se hidrata con una a cuatro mono capas de moléculas de agua entre las láminas que forman la partícula de arcilla. El mantener la distancia interlaminar de 12-20 Å permite la accesibilidad de estos espacios por otras moléculas de mayor tamaño que la molécula de agua.

II.2. Materiales porosos.

Materiales porosos permeables se utilizan ampliamente en diversos campos de la industria en calidad de filtros, portadores de catalizadores y adsorbentes [42]. Esto se debe a lo que los ciclos básicos de la producción industrial se acompañan de la emisión de un gran número de aerosoles agresivos y tóxicos. En calidad de materiales porosos permeables se utilizan telas (algodón, lana, fibra química, fibra de vidrio, etc.), cerámicas, metal cerámicas, tabiques porosos de plástico y otros. Los filtros de cerámica porosa tienen que cumplir con ciertos requisitos: la cerámica debe tener celdas abiertas de 0,5 a 4 mm, la porosidad 80-90%, la resistencia a la compresión hasta 4 MPa, la permeabilidad a la temperatura de funcionamiento, coeficiente de filtración de la fase sólida ~ 95%. En los diques (paredes) entre los poros grandes deben encontrarse los micro poros para asegurar los flujos de gas en diferentes direcciones.

Existen varios métodos de preparación de la cerámica porosa permeable [43]:

- a) Uso de materias primas compuestas de una sola fracción.
- b) Método de formación de espuma.
- c) Método de aditivos incinerables.
- d) Método de formación química de poros.

El método más ampliamente utilizado es el de aditivos incinerables. Este método se basa en la introducción y la quema posterior de los aditivos combustibles. En calidad de aditivos incinerables se utiliza cualquier material combustible sólido, que sea económicamente conveniente. Mencionamos sólo algunos de dichos materiales: aserrín de diferentes especies, carbón vegetal, harina de madera, varios tipos de carbón mineral (de piedra), productos de coque facción, hollín, y otros materiales.

Los materiales cerámicos están fabricados por productos inorgánicos (no contienen carbono) de alto punto de fusión.

En Electrotecnia se emplean los materiales cerámicos como aislantes, cuando son necesarias especiales condiciones de resistencia mecánica, de resistencia térmica, etc., junto con las cualidades específicamente dieléctricas. Todos los materiales cerámicos empleados en Electrotecnia tienen una resistencia excepcional al calor, a los cambios de temperatura y a la humedad. No son atacados por los álcalis ni por los ácidos, aun en fuerte concentración, excepción hecha del ácido fluorhídrico.

Los cuerpos fundamentales que entran en la composición de los materiales cerámicos son, esencialmente:

- Silicatos alumínicos (arcillas: caolín, bentonita, etc.)
- Silicatos magnésicos (talco)

A estos componentes fundamentales se añaden otros muchos constituyentes secundarios, entre ellos: el cuarzo, el feldespato, la alúmina, etc.

II.2.1. Clasificación de los materiales cerámicos.

Una primera clasificación parte de la permeabilidad de los materiales cerámico:

- Materiales compactos.
- Materiales porosos.

Una segunda clasificación es según su composición básica, los materiales cerámicos se dividen en cinco grandes grupos, que se definen a continuación.

GRUPO I. Comprende los materiales contruidos predominantemente por silicatos de aluminio (arcilla, caolín, etc.), los más conocidos son la porcelana y la loza vidriada.

GRUPO II. Comprende los materiales en cuya constitución entra en gran proporción, los silicatos magnésicos (talco), el más representativo es la esteatita.

GRUPO III. En este grupo se incluyen los materiales cerámicos con alta proporción de compuestos de titanio (principalmente, óxidos y silicatos). Los más empleados son los que emplean el bióxido de titanio como material básico, y que se conocen con los nombres comerciales de Condensa, Kerafar, etc.

GRUPO IV. En este grupo están incluidos los materiales a base de mezclas que contienen sustancias arcillosas y esteatitas en proporciones adecuadas, de forma que el material acabado tiene un coeficiente de dilatación muy reducido. Se conocen con varios nombres comerciales, tales como Ardostam, Sipa, etc.

GRUPO V. Al contrario que en los grupos anteriores, los de este grupo tienen estructura porosa. Están constituidos a base de masas arcillosas o de silicatos de magnesio y se caracterizan, sobre todo, por su gran resistencia al calor. Se conocen con diversos nombres comerciales: Magnesolita, Termisol, Calodur, Morganita, etc.

II.2.2. Cerámica porosa.

Los materiales cerámicos porosos comprendidos en el Grupo V citado anteriormente. Tienen buena resistencia mecánica y gran resistencia al calor y a los cambios de temperatura, propiedad esta última que se encuentra favorecida por la estructura porosa y granular de estos materiales.

Se emplean en calefacción eléctrica y en otras aplicaciones electros térmicos donde sirven a la vez de soporte y de aislamiento de los conductores incandescentes.

Por su composición pueden clasificarse en tres subgrupos:

1) Materiales ternarios. Constituidos a base de óxido de magnesio, alúmina y sílice. Se conocen con los nombres comerciales de, Magnesolita, Termisol, Ost, Elwa, StG, etc.

La composición y propiedades de estos compuestos, son intermedias entre la del gres y la de la esteatita. [44]

2) Materiales con gran proporción de alúmina. Estos materiales son más refractarios que los anteriores. Entre estos productos se pueden citar los siguientes:

Reostita. Contiene corindón y se emplea para la fabricación de tubos-soporte, paredes, etc., para fijación de conductores de calefacción de gran sección. Solamente pueden obtenerse de piezas sencillas.

Q-5. Es un material muy poco poroso, con gran contenido de alúmina y muy poco fundente. Resiste muy altas temperaturas, ya que su temperatura de reblandecimiento es de unos 1700°C.

Calodur. Este material contiene corindón y carborundo. Se utiliza para resistencias de calefacción cuyos conductores (hilos o pletinas) forman cuerpo con la masa cerámica; de esta forma pueden fabricarse placas o tubos de calefacción de grandes dimensiones. También se emplea este material como aislamiento de hornos eléctricos que alcanzan temperaturas hasta 1000°C.

4) Materiales varios. Muchos materiales cerámicos están compuestos de materiales carios, tales como la sílice, la bauxita, el zirconio, la magnesita, etc.

Estos productos se conocen con diversas denominaciones comerciales: Aloska, Pirolita, Silocarbina, Morganita, Globar, etc.

Como por ejemplo citaremos que la llamada Masa de Marquardt está constituida de la siguiente forma:

Alúmina 66 %; Sílice 32,5 %; Alcalis 1,5 %; Impurezas 0,1 %. En la Figura II.3. se indican las más propiedades de algunos de los materiales cerámicos porosos.

Características	Materiales ternarios (Magnesolita)				Materiales con gran contenido de compuestos de aluminio		
	St-G	Elwa	Ost	Termisol	Q-5	Reostita	Calodur
Porosidad, en %	30	23	10 ... 15	35	17	20	25
Peso específico, en gr/cm ³	1,05	1,8	1,9	1,7	1,9	2,3	2,4
Resistencia a la compresión, en kg/cm ²	500	2 000	2 000	1 000	1 000	650	650
Resistencia a la tracción, en kg/cm ²	90	150	150	100	150	120	110
Resistencia a la flexión, en kg/cm ²	160	350	300	300	350	330	320
Resistividad en ohmios. cm ² /cm : a 300 °C	25 × 10 ⁷	40 × 10 ⁷	40 × 10 ⁷	18 × 10 ⁸	40 × 10 ⁷	40 × 10 ⁶	74 × 10 ⁷
Resistividad en ohmios. cm ² cm : a 500 °C	3 × 10 ⁶	1 × 10 ⁶	4 × 10 ⁶	13 × 10 ⁶	4 × 10 ⁶	6 × 10 ⁵	—
Temperatura de reblandecimien- to, en °C	1 430	1 400	1 500	1 300	1 700	1 650	1 700

Figura II.3. Características técnicas de los materiales cerámicos porosos [45].

Son materiales porosos permeables utilizados para filtrar o captar una sustancia la cual se desea recuperar. Los poros cerámicos son mezclas de materiales hechos a base de arcilla y vidrio

El conocimiento de la adsorción de gas por los materiales, es importante para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de poro en sólidos utilizados como catalizadores, adsorbentes industriales (bentonitas), pigmentos cerámicos y materiales de construcción.

La medición de adsorción de la interface sólido-gas determina la naturaleza y comportamiento de las superficies de las arcillas.

II.3. Tezontle.

Tezontle es una roca ígnea, reportada como escoria piroclástica, se genera por la solidificación de magma básico desde erupciones volcánicas hacia la superficie, cuando el magma se enfría en el exterior de la corteza, se forman rocas extrusivas o ígneas. Estudios reportan varias composiciones, desde rocas ácidas a alcalinas. Sus estructuras difieren significativamente en el contenido de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , poseen un tamaño de partícula (<0.125 mm a fracciones de 12.60 mm) sobre las propiedades físicas: las densidades de partículas varían desde 2.71 g cm^{-3} y 2.17 g cm^{-3} ; densidades a granel secas, de 1.16 g cm^{-3} a 0.61 g cm^{-3} ; espacio total, de 57.4% a 77.1% y capacidad de retención de humedad volumétrica de 50.2% a 12.9% [46].

II.4. Adsorbatos: los colorantes.

Para elegir el adsorbente más adecuado es necesario conocer el compuesto que se desea retener sobre su superficie. Como ya se ha comentado los colorantes son compuestos fácilmente hallables en los efluentes líquidos de industrias tales como la papelera, la textil y la de industrias gráficas.

Los colorantes se caracterizan por ser compuestos capaces de absorber o emitir luz en el intervalo visible del espectro ($400 - 700$ nm). Es importante distinguir entre colorantes y pigmentos. Estos últimos son insolubles en el medio en el que se dispersan por lo que deben fijarse sobre el sustrato unidos a otros compuestos (por ejemplo polímeros); sin embargo los colorantes se aplican directamente desde un líquido en el que son solubles.

Existen numerosas clasificaciones de colorantes, atendiendo a diversos criterios. En función de su origen se pueden distinguir colorantes naturales y artificiales. De manera general y en función de su estructura los colorantes pueden ser orgánicos o inorgánicos.

Una de las clasificaciones más empleadas es aquella que es aquella que como criterio emplea el uso al que va destinado el colorante o del método con el que se aplica:

- Reactivos. Forman un enlace covalente con la fibra, generalmente de algodón.
- Dispersos: son moléculas no iónicas insolubles en agua. Se aplican desde una suspensión acuosa sobre fibras hidrófobas.
- Directos: se trata de colorantes aniónicos solubles en agua. Se aplican sobre todo sobre algodón y celulosa.
- Sulfurosos.
- Catiónicos o básicos: se trata de colorantes catiónicos solubles en agua que se aplican sobre papel, poliacrilonitrilo, nailon y poliéster, aunque su uso original era la tinción de sedas y algodones. Algunos de éstos presentan actividad biológica y se emplean como antisépticos.
- Aniónicos o ácidos. Se trata de compuestos solubles en agua que se aplican sobre nailon, lana, seda, acrilatos, papel, piel, trabajos de impresión, alimentos y productos cosméticos.
- Mordientes
- Colorantes disolventes. Se trata de colorantes insolubles en agua pero solubles en otros disolventes. Se usan para colorear plásticos, gasolinas, aceites y ceras.

Cabe destacar que los colorantes sintéticos requieren de una certificación ya que incluyen sustancias químicas sintetizadas con alto grado de pureza [47].

Características [48, 49]:

- Tienen mayor pureza que los naturales, por lo que tienen mayor rendimiento.
- Son más estables a los cambios de condiciones del medio.

- Se ocupan dosis más pequeñas que los colorantes naturales por lo que son más baratos.
- Cubren toda la gama de colores.
- Ofrecen un color más homogéneo al producto. Se pueden obtener en grandes cantidades.

Estos colorantes sintéticos a su vez se clasifican en:

- Colorantes azoicos
- No azoicos

Los de grupo azo $-N=N-$ conjugado con anillos aromáticos por ambos extremos. A continuación, se presentan los colorantes principales de esta clasificación:

Colorantes sintéticos azoicos		
Nombre del colorante	Código de identificación	Tonalidad
Tartrazina	E102	Amarillo limón
Amarillo anaranjado S o amarillo sol FCF	E110	Amarillo anaranjado
Azorrubina, carmoisina	E122	Rojo
Amaranto	E123	Rojo
Rojo cochinilla A o rojo Ponceau 4R	E124	Rojo *
Rojo 2G	E128	Rojo
Negro brillante BN	E151	Negro
Marrón FK	E154	Marrón
Marrón HT	E155	Marrón rojizo
Litol Rubina BK	E180	Rojo

Figura II.4. Colorantes sintéticos azoicos.

Todos los colorantes azo son solubles en agua, son ácidos y sus propiedades físicas son muy similares. Este grupo de colorantes son susceptibles a los agentes oxidantes; ya que son reducidos por agentes reductores fuertes, por ejemplo el peróxido de hidrógeno, monóxido de carbono, compuestos

derivados del cloro: cloruro de estaño, halógenos: flúor, cloro, bromo, yodo. Las ventas mundiales de los colorantes Azoicos son del 31.5% ya que producen casi todos los colores, se caracterizan por tener un grupo cromóforo $-N=N-$. Los de más venta son los amarillos 5 y 6, los rojos 2, 4 y 40, y el naranja B [47]. Cabe mencionar que las Antraquinonas representan un 21.6% de ventas mundiales: su estructura es uno o más grupos carboxilo en un sistema de anillos conjugados, tienen al menos tres anillos condensados [48].

II.4.1. Efectos de los colorantes.

En la salud humana La toxicidad de un colorante generalmente está relacionado con su absorción; ya que el grado de seguridad requerido, depende de los campos de aplicación y frecuencia del uso. Los colorantes sintéticos pueden resultar agresivos o peligrosos para la salud, particularmente los que forman parte del grupo de los azoicos. Estos colorantes forman parte de una familia de sustancias orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. Como se puede observar en la Figura III.5. El consumo de estos colorantes puede tener efectos cancerígenos además de provocar dermatitis, asma, alergias, alteraciones digestivas, entre otras [50].

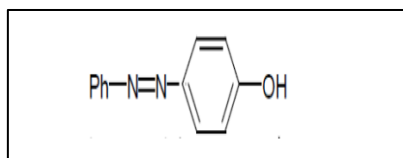


Figura II.5. Estructura de un colorante azoico.

En el medio ambiente Cabe destacar que por la naturaleza de los colorantes sintéticos estos son los más contaminantes para el agua ya que son diseñados para ser más resistentes, su degradación es más lenta y complicada a comparación de los colorantes naturales, por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento. Sin embargo, hoy en día este es un campo de investigación, ya que debido al gran impacto que causan estos colorantes al

ambiente se están realizando investigaciones que ayuden a minorar el daño al ambiente probando nuevas formas de degradación de dichas sustancias químicas.

II.5. Sorción.

El proceso de sorción permite remover sorbatos (como colorantes, pigmentos, partículas y microorganismos) de un medio líquido por medio de un sólido (sorbente). La sorción de sustancias sobre la superficie de sólidos se ve favorecida cuando el material sorbente posee una superficie considerable por unidad de masa. La manera más simple y común de estimar el comportamiento de sorción de un colorante soluble en agua sobre un material sólido, es la relación de las diferentes concentraciones del colorante antes y después de un tiempo de contacto. El análisis del comportamiento de sorción cuando la relación de las concentraciones no se comportan de manera lineal, se pueden ajustar a modelos empíricos como el de Langmuir y Freundlich, los cuales tienen consideraciones diferentes para el proceso de sorción. El modelo de isoterma Langmuir considera que la sorción máxima corresponde a una monocapa saturada de adsorbato en la superficie del sorbente. Este modelo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

donde el valor de q_e (L/mg) es una constante relacionada a la energía de sorción, C_e es la concentración la equilibrio remanente en el sobrenadante (mg/L), q_0 representa la capacidad de sorción máxima (mg/g) formando una monocapa completa en la superficie y q_e es la cantidad de adsorbato sorbido en el equilibrio (mg/g) dada por la ecuación:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{W}$$

donde C , es la concentración inicial del material a sorber y C_e es la concentración residual del sorbato en el equilibrio en mg/L, m es la cantidad inicial de sorbente en g y V el volumen de la solución (L). A su vez, el modelo de isoterma de Freundlich aplica a sorbentes con superficies heterogéneas y considera una sorción multicapa, descrita por:

$$q_e = K_F C^{1/n}$$

donde q_e es la cantidad de material sorbido por unidad de peso de adsorbente (mg/g), C_e es la concentración del colorante (sorbato) en la solución al equilibrio (mg/L), K_f es la constante de equilibrio (mg/g) y n representa la intensidad de adsorción en el equilibrio cuyo recíproco es indicativo de la heterogeneidad de la superficie del sorbente.

II.5. 1. Cinética de sorción.

La cinética de sorción en sistemas de soluciones sobre adsorbentes son ampliamente aplicados en remoción de contaminantes para obtener constantes de velocidad de sorción permite obtener información útil para el diseño de adsorbedores de lecho fijo, o de sistemas de flujo continuo. En la literatura está reportado que estas constantes se pueden conocer mediante la aplicación de modelos matemáticos en los que se consideran tres etapas que se llevan a cabo simultáneamente: transporte externo de masa, difusión intraparticular y adsorción en un sitio activo dentro de los poros. Además, la difusión intraparticular puede ocurrir por dos mecanismos, difusión en el volumen del poro, difusión superficial o bien, por una combinación de ambos [51].

CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS.

III.1. Métodos de investigación.

III.1.1. Espectroscopia infrarroja.

La espectroscopia de IR se determinó en un Espectrofotómetro Brucker Vector 22 FT. La preparación de la muestra se hizo triturando una cantidad de la arcilla con bromuro de potasio (para remover efectos dispersores de los cristales grandes). Esta mezcla en polvo fue comprimida en una prensa de troquel mecánica para formar una pastilla translúcida. Finalmente las muestras fueron pasadas por el Espectrofotómetro de Infrarrojo para su análisis.

III.1.2. Microscopia electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido fue utilizado como instrumento para el análisis elemental semi cuantitativo. Este instrumento fue la marca LEO modelo 1450VP. Preparación de las muestras para el microanálisis: Las muestras se fijaron en un porta muestras con una capa delgada de carbono para prevenir la carga electrostática y se colocaron en una evaporadora durante 6 minutos posteriormente se observaron en el microscopio 48 usando un haz de electrones de 5 y 10 kv de intensidad.

III.1.3. Difracción de Rayos X.

El análisis por difracción de rayos x se llevó a cabo en un difractómetro de Rayos x marca Rigaku, modelo DMAX 220 detector de centelleo, ánodo de cobre Cu, potencia del tubo 36 kV, 30 mA, paso 0.02, tiempo en cada paso 0.6seg. El procedimiento para preparar la muestra fue el siguiente: Se pesó 1 g de la muestra pulverizada, el polvo posteriormente fue distribuido sobre una placa de vidrio presionándolo ligeramente con otra placa esmerilada; ya preparadas las placas fueron colocadas en el porta muestras del difractómetro, el tiempo promedio que involucra este proceso es de 30 min por muestra.

CAPÍTULO IV. PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE COLORANTES EN ÓRGANO-ARCILLA Y ÓRGANO ARCILLA-TEZONTLE.

IV.1. Procedimiento de la preparación de la órgano-arcilla.

Para preparación de la órgano-arcilla utilizamos una bentonita que contenía yeso y calcita (México). Todos los otros reactivos fueron de grado analítico de la firma Sigma. Las condiciones para la preparación de las muestras fueron las siguientes: se agregaron 2 ml de una solución acuosa de NaOH 1 N a 2 g de bentonita, luego se agregó una solución de QAC y luego se secó a 70 °C durante 24 h. El esquema de la preparación de la órgano arcilla se presenta en la Figura IV.1.

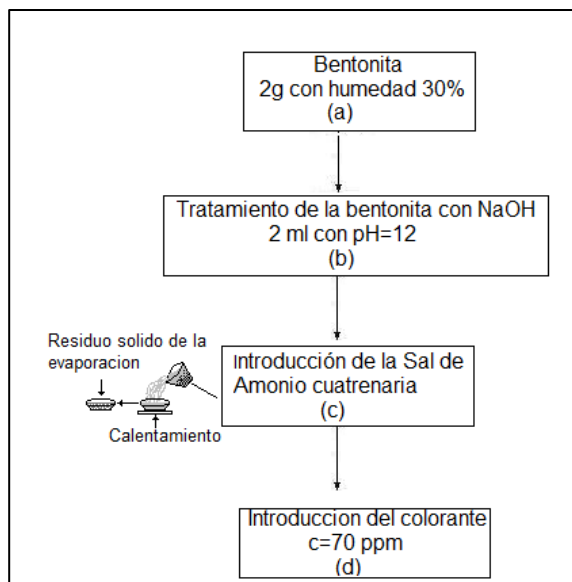


Figura IV.1. Esquema de la preparación de la organoarcilla [52].

Se preparó una solución de tinte estándar de rojo drimarene y amarillo hispasol en una concentración de 70 mg/L. Los experimentos se llevaron a cabo agitando 12.5 ml de solución de tinte con 0.2 g de bentonita activada en vasos

de precipitado de 25 ml durante 24 horas (Figura IV.1.). Las soluciones de tinte se filtraron, el sólido y el líquido obtenido se analizaron mediante técnicas de rayos X, FTIR y UV-visible. Se realizaron estudios de DQO en donde se precalentó a 150 °C el digestor de DQO posteriormente se colocaron en los tubos de reacción 1.5 ml de la disolución de la digestión (Dicromato de potasio, ácido sulfúrico concentrado y sulfato de mercurio) y 2ml de la muestra y fueron puestos en el digestor durante 2 horas. Para su lectura se esperó a que llegaran a temperatura ambiente y se leyó su absorbancia.

Se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos X en polvo con un difractómetro de rayos X Siemens D-500 utilizando radiación CuK. Los espectros infrarrojos transformados de Fourier (FTIR) se obtuvieron en la región de 4000 - 450 cm^{-1} en un espectrofotómetro Bruker V22 FTIR utilizando la técnica de pellet de KBr.

IV.1.1. Caracterización de la bentonita inicial, órganoarcilla.

Las muestras de arcilla de bentonita utilizadas en este trabajo consisten en montmorillonita (básicamente, Ca-montmorillonita), yeso, cristobalita, calcita y cuarzo (Figura IV.2a.) según lo determinado por los estudios de rayos X en polvo. El tratamiento de la arcilla de bentonita con hidróxido de sodio da como resultado la eliminación del yeso. La distancia interplanar $d_{(001)}$ (Tabla IV.1.) muestra una separación entre capas de la bentonita activada (montmorillonita). Como sabemos en la literatura cuando existe un cambio en la distancia entre las capas, el valor $d_{(001)}$ también cambia [52]. En nuestro caso después del tratamiento montmorillonita con NaOH el valor de $d_{(001)}$ cambia de 1.47 nm a 1.22 nm. Esto significa que disminuye el espacio basal. Después del tratamiento de QAC hay un aumento del valor del espacio basal que cambia de 1.26 nm a 1.6 nm. Al mismo tiempo aparece un pico de difracción de ángulo inferior $d_{(100)} = 3.2$ nm. Esto se debe a que QAC se introdujo en el espacio basal. Este efecto son el resultado de las capas alternas hidrófilas e

hidrófobas, compuestas de sílice y la estructura orgánica (Figura IV. 2.). El valor de pH de la bentonita tratada Ben/NaOH/QAC aumenta hasta 11.5 .El pH inicial 6.

Tabla IV.1. Valor de d de la montmorillonita.

Muestra	d (nm)		
	(001)	(002)	(003)
Bentonita inicial (a)	1.47	-	0.51
Bentonita con NaOH (b)	1.243	0.614	0.48
Bentonita b with SAC (c)	2.811	1.473	1.01
	0.96	0.50	-

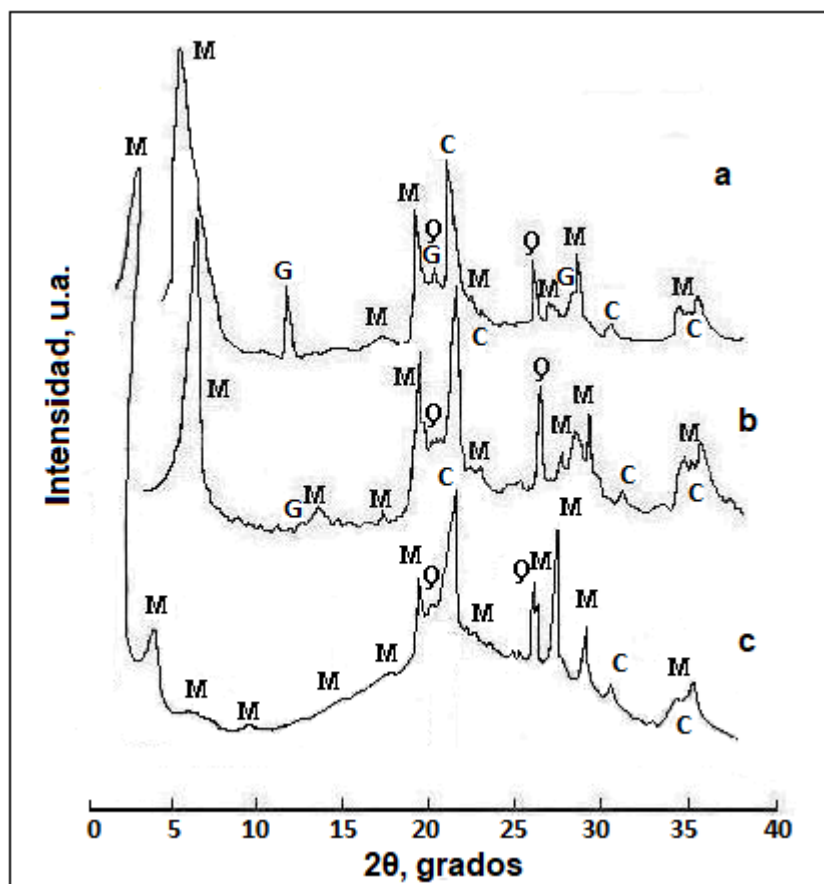


Figura IV.2. DRX difractogramas de la bentonita inicial (a); después de la introducción de NaOH (b); después de la introducción de SAC en las muestras b (c); M es montmorillonita, G es gypsum, C es cristobalita and Q es cuarzo.

Los espectros FTIR de las muestras de montmorillonita utilizadas en este trabajo muestran bandas de absorción entre $\nu \sim 3100-3700 \text{ cm}^{-1}$ los cuales corresponden a enlaces O-H. Bandas debido vibraciones H-O-H se observan en $\nu \sim 1600-1800 \text{ cm}^{-1}$. Enlaces Si-O presente en la región $\nu \sim 1038 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ y Si-O-Si en $\nu \sim 466 \text{ cm}^{-1}$. Se observan señales de las capas octaédricas de la montmorillonita en la región $\nu \sim 920-800 \text{ cm}^{-1}$ y las bandas de las capas tetraédricas en $\nu \sim 519 \text{ cm}^{-1}$. Comparando el espectro IR de la arcilla no tratada y tratada con NaOH, se observaron nuevas bandas a $\nu \sim 1425 \text{ cm}^{-1}$ después de la introducción de NaOH y se marca el debilitamiento de las intensidades de la banda de absorción a 1639 cm^{-1} (Figura IV. 3a, 3b, 3c). Esto corresponde

a la eliminación de moléculas de agua entre capas. Después de la introducción de compuestos de amonio cuaternario, la reducción de las bandas de absorción para las vibraciones de AlOH y MgOH (ver bandas de absorción a $\nu \sim 3620, 620$ y 525 cm^{-1}) denota el desarrollo de un proceso de deshidroxilación. Aparecen otras bandas nuevas, la banda en las vibraciones debidas a la amina que dirige la estructura y el catión alquilamonio son reveladas por las bandas a $\nu \sim 2855 \text{ cm}^{-1}$ para los modos CH_2 de estiramiento simétrico y asimétrico y a $\nu \sim 1468 \text{ cm}^{-1}$ para el modo de corte de CH_2 [53].

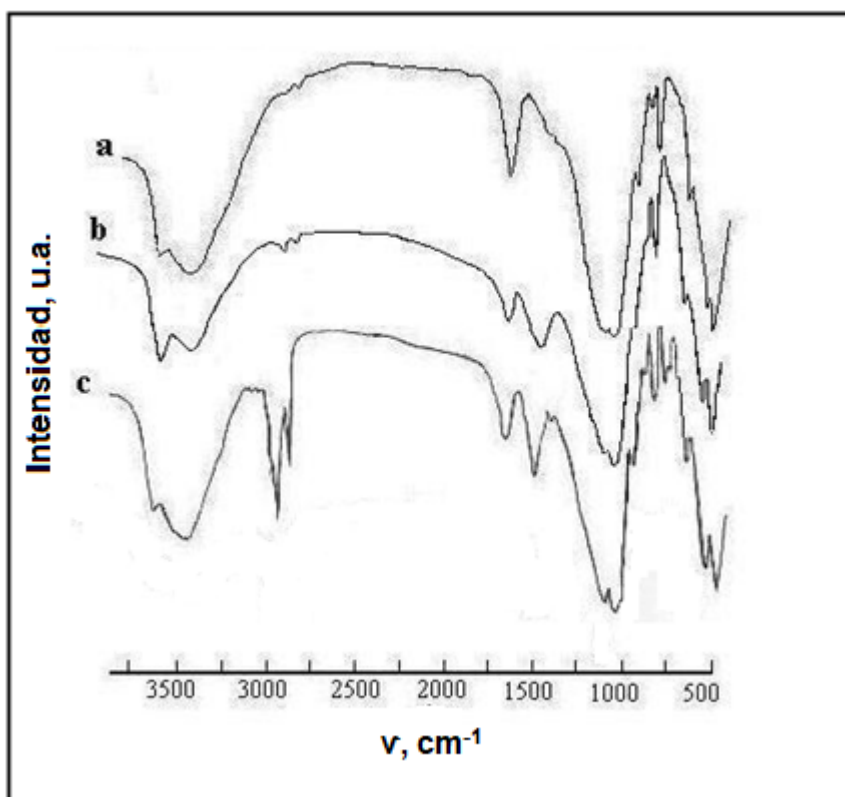


Figura IV.3. Espectro de infrarrojo de la bentonite inicial (a); después de la introducción de NaOH (b); muestra después de la introducción de QAC en la muestra b (c).

Tabla IV.2. Bandas en el infrarrojo de las muestras investigadas.

Muestra	ν, cm^{-1}									
Bentonita (a)	3620.6	2911 w	1637 m	1380 w	1191.7 sh	915.2 m	842.5 w	795.8 m		623.3
	3448.1 m	2838.5 w			1103 sh					518.8 st
					1036.3 st					466.8 st
Bentonita con NaOH (b)	3267.4	2906.2 w	1642.7 w	1452.1 w	1093.7 sh	921.5 m		793.8 m		625.8
	3451.7 m	2812.5 w			1034.3 st					520.8 st
										466.4 st
Bentonita b con QAC (c)	3609.4	2926.1 m*	1637.3 w	1466 w	1090.7 sh	915.1 w	844 w	792.8 w	728.6 w*	624.8
	3451.7 m	2851.4 m*			1036 sh	890.6 sh*			703.9 w*	519 st
										463.7 st

Nota: st. – fuerte, m. – mediana, w. – débiles, sh. – hombro, * - presencia de bandas de moléculas orgánicas.

En la microfotos de las muestras de la montmorillonita Figura IV. 4a. y 4b. muestran que las partículas de la montmorillonita están organizados en agregados. Estos agregados incluyen contenido de diferentes fases Figura IV.4c.

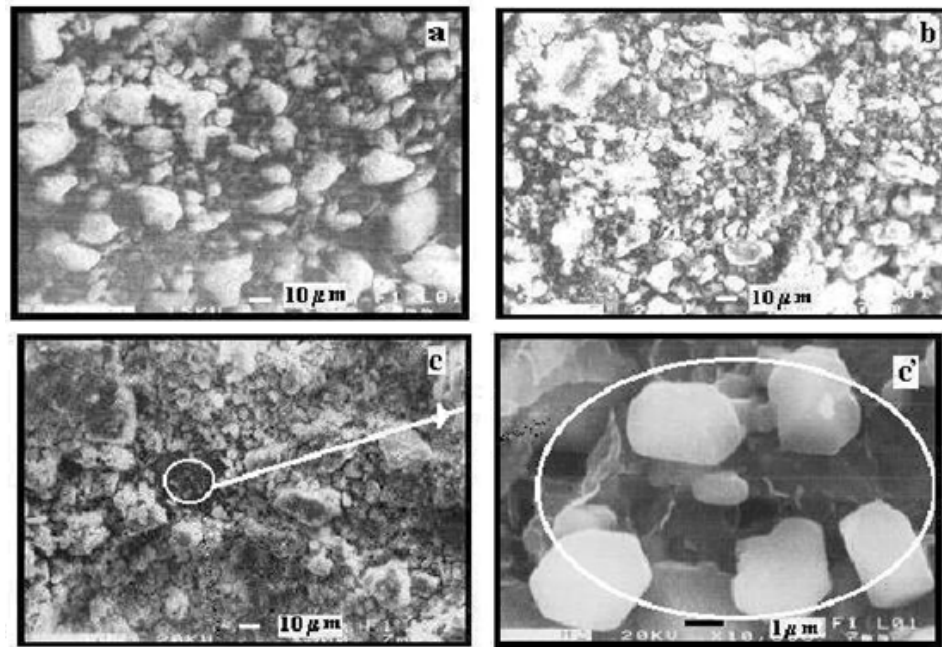


Figura IV. 4. Micro fotos de las muestras de la bentonita inicial (a) y después de la introducción de NaOH (b); después de la introducción de SAC en la muestra b (c, c'); c' – localización de cristales $\text{Na}(\text{OH})_2$.

Tabla IV.3. Elementos presentes (peso en %) en las muestras.

Elemento	Bentonita inicial (a)	Bentonita con NaOH (b)	Bentonita con SAC (c)
O	37.57	42.52	45.53
Na	2.54	4.27	1.30
Mg	2.07	1.02	0.98
Al	10.51	9.93	9.87
Si	42.65	39.16	40.34
Ca	1.94	0.99	0.35
Fe	2.73	2.11	1.63

En el difractograma después de la adsorción del colorante se observa un corrimiento (Figura IV.5.) en el espacio interplanar debido a la intercalación del colorante y a la salida de la sal de amonio cuaternaria con un espacio basal de 1.66 nm a 1.676 nm esto indica que en el espacio interlaminar se introduce moléculas del colorante disminuyendo a si el contenido de montmorillonita.

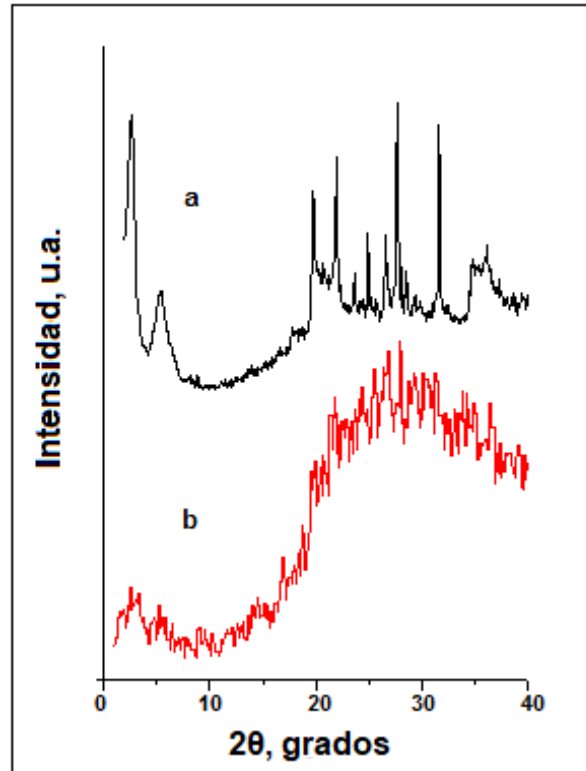


Figura IV.5. Difractogramas de la organoarcilla (a) y después de la adsorción del colorante rojo drimarene (b). Concentración del colorante a 70 ppm, contenido de la solución 20ml. Tiempo de adsorción 24 horas.

Según los datos de DRX (Figura IV.6.), en presencia de una solución acuosa de colorante, se observa un cambio en el valor $d_{(100)}$ de montmorillonita de 1.660 nm a 1.567 nm. Una disminución en la intensidad de este pico de montmorillonita significa que las moléculas del colorante son más pequeñas e ingresan al espacio basal, desplazando las moléculas de surfactante.

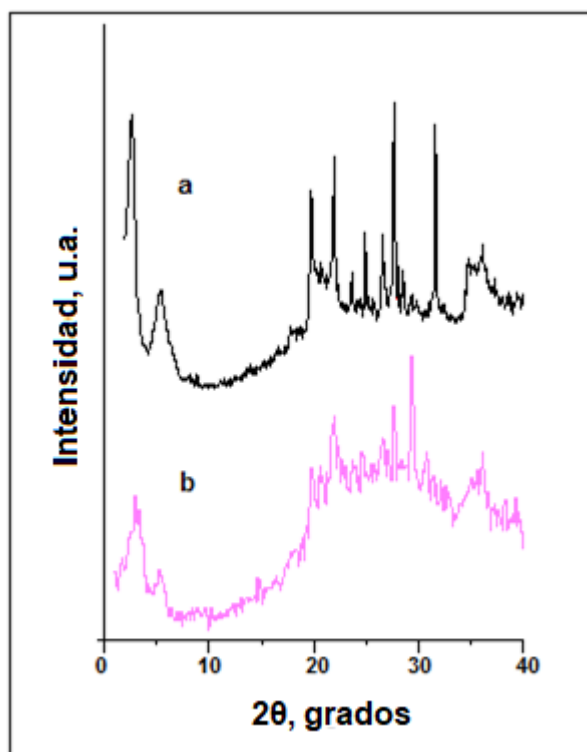


Figura IV.6. Difractogramas de la organoarcilla (a) y después de la adsorción del colorante amarillo hispasol (b). Concentración del colorante a 70ppm, contenido de la solución 20ml. Tiempo de adsorción 24 horas.

Como podemos ver de la Figura IV.7. en la organoarcilla el ancho de las bandas incrementa, incrementando la intensidad de las bandas en las regiones de $\nu \sim 1400-1500 \text{ cm}^{-1}$ debido a las vibraciones $\text{N} = \text{N}$, y vibraciones $\text{R-N}=\text{N-R}$ a $\nu \sim 2003 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los grupos azo. En los espectros de IR se encuentran presentes las bandas en la región de $\nu \sim 3000$ y 3200 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los grupos amina NH incrementa.

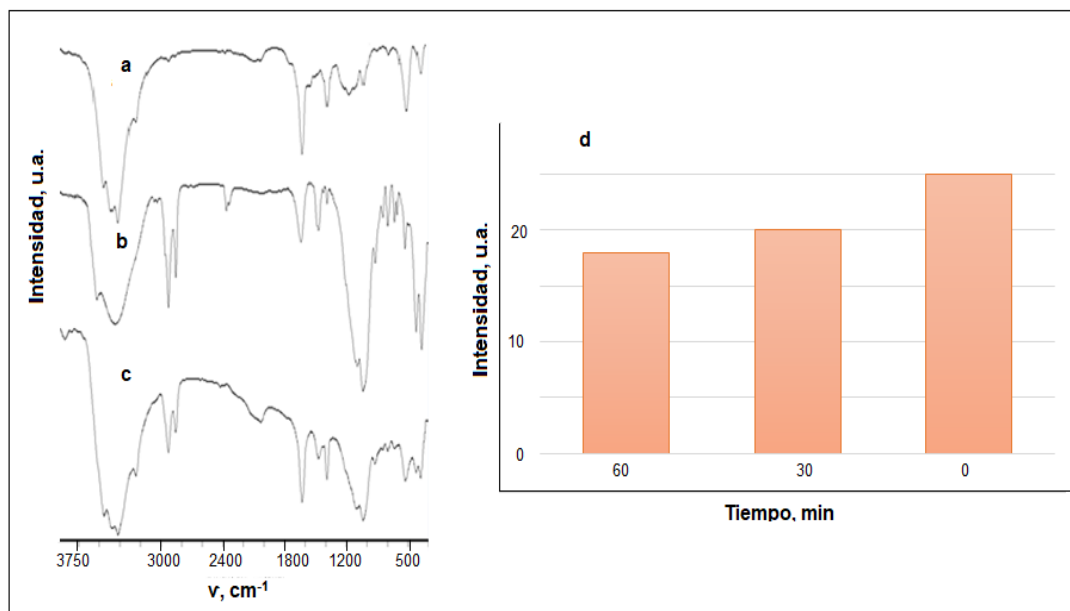


Figura IV.7. Espectro de Infrarrojo del colorante de Rojo Drimarene (a) Espectro de infrarrojo del órgano-arcilla (b), fase solida obtenida después de la adsorción de colorante (c), en (d) cambio de la intensidad de la banda de absorción a 1400 cm^{-1} dependiente del tiempo de adsorción.

Los espectros de infrarrojo de las muestras después de la adsorción del amarillo hispasol muestran un aumento de la intensidad de la banda de absorción a $\nu \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ debido a vibraciones $N = N$ (Figura IV. 8c.). A su vez se observa la aparición de la banda 2003 cm^{-1} correspondiente a los grupos azo y una banda correspondiente a vibraciones NH a 3200 cm^{-1} . Con el incremento del tiempo de exposición la intensidad de la banda de absorción a 1400 cm^{-1} incrementa. Esto significa que toma lugar la adsorción del colorante en la órgano arcilla.(Figura IV. 8d.).

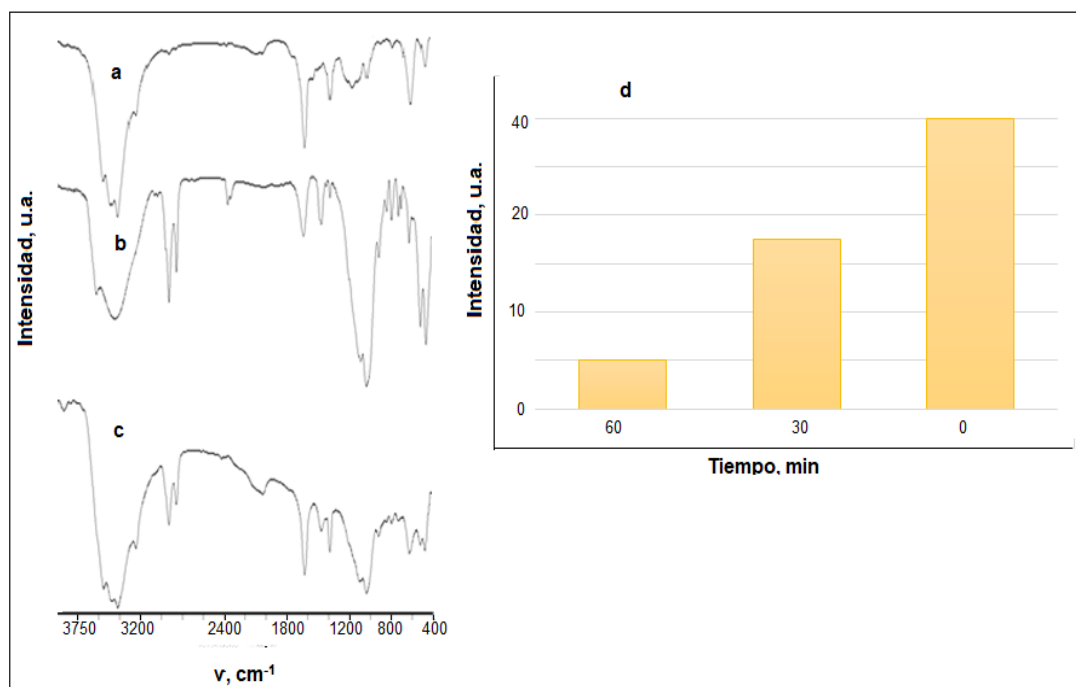


Figura IV.8. Espectro de Infrarrojo del colorante de Amarillo Hispasol (a), espectro de infrarrojo del órgano-arcilla (b), fase solida obtenida después de la adsorción de colorante (c), en (d) cambio de la intensidad de la banda de absorción a 1400 cm^{-1} dependiente del tiempo de adsorción.

El UV-vis espectro de fase liquida, indica que el los colorantes se han absorbido (Figura IV. 9. y IV.10.) debido a que el grupo amino de los colorantes rojo drimarene y amarillo hispasol es fuerte donador de electrones, lo que genera una transición π - π^* que se observa como una banda en la región visible del espectro, a 500 nm para el espectro de rojo drimarene y a 450 nm para el espectro de amarillo hispasol. La transición π - π^* del anillo aromático y del grupo azo -N=N- produce la banda ubicada en 300 nm en el espectro del rojo drimarene y 270 nm en el espectro de amarillo hispasol. El cambio de la intensidad en la banda de absorbancia $\lambda = 500 \text{ nm}$ indica una efectiva adsorción del colorante en la muestra de organoarcilla [54].

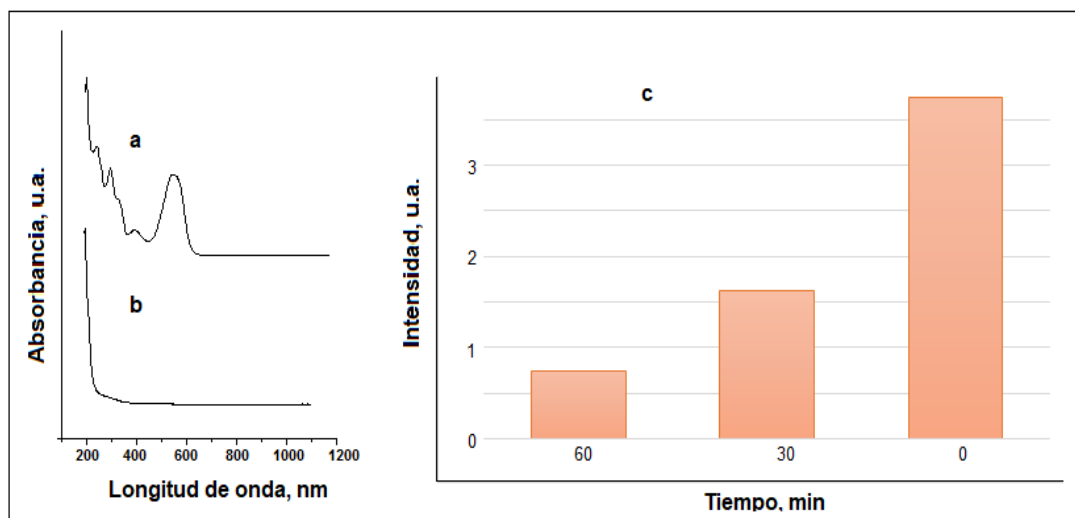


Figura IV.9. Cambio del espectro de uv visible del colorante rojo drimarene antes (a) y después(b) de la adsorción. En la (c) cambio en la intensidad de la banda de uv-visible $\lambda= 500$ nm.

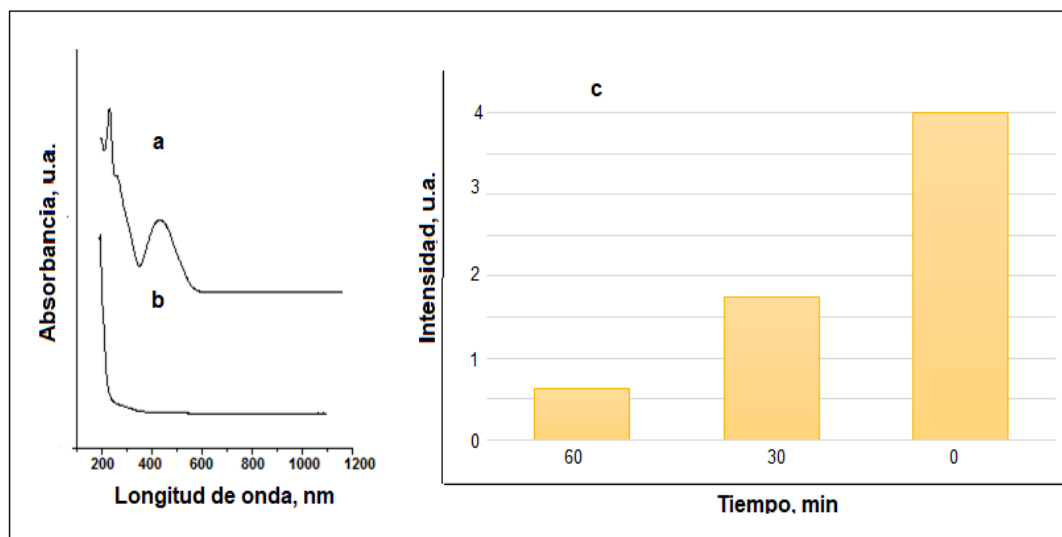


Figura IV.10. Cambio del espectro de uv visible del colorante amarillo hispasol antes (a) y después(b) de la adsorción. En la (c) cambio en la intensidad de la banda de uv-visible $\lambda= 420$ nm⁻¹.

Resultados de DQO indican que en la fase líquida disminuye el contenido de colorante presente en el agua como se muestra en la Figura IV.11. Los resultados obtenidos en el análisis de DQO soportan que la organoarcilla adsorbió de forma eficiente los colorantes.

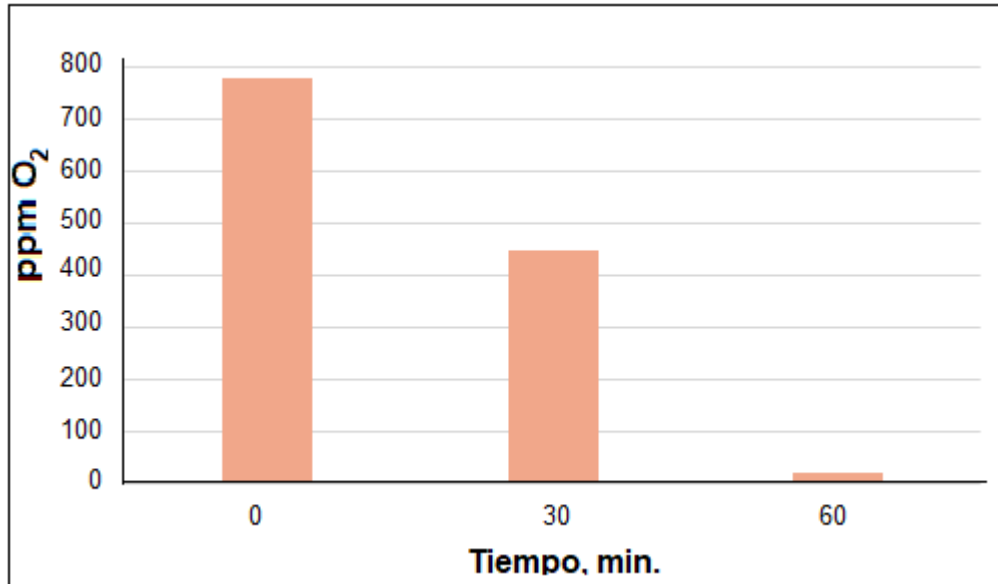


Figura IV.11. Cambio del contenido de O₂ dependiente del tiempo de adsorción del colorante rojo drimarene.

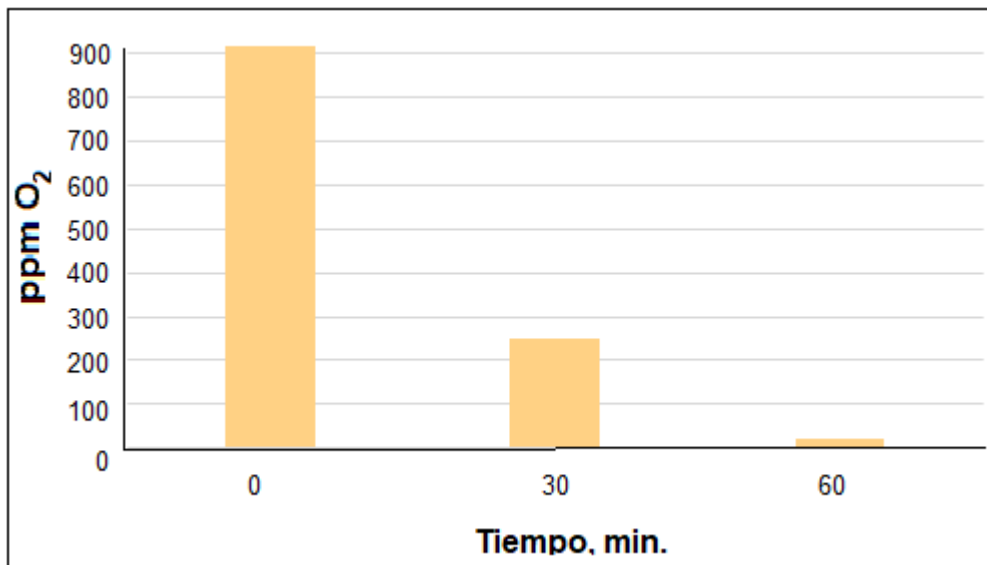


Figura IV.12. Cambio del contenido de O₂ dependiente del tiempo de adsorción del colorante amarillo hispasol.

IV. 2. Propiedades de la adsorción de órgano arcilla-tezontle.

Las condiciones para la preparación de las muestras fueron las siguientes: se agregaron 2 ml de una solución acuosa de NaOH 1 N a 2 g de bentonita, luego se agregó una solución de QAC posteriormente en muestras de tezontle poroso fue introducida la organoarcilla se secó a 70 °C durante 24 h y estas fueron depositadas en una malla para una mejor eliminación de productos después de la adsorción. El esquema de la preparación de la órganoarcilla-tezontle se presenta en la Figura IV.13.

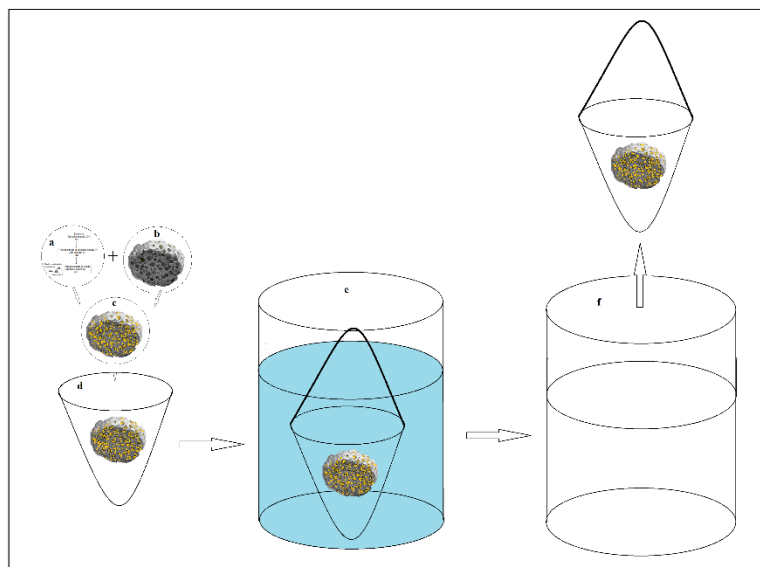


Figura IV.13. Esquema de la preparación de la organoarcilla -tezontle.

Se preparó una solución de tinte estándar de rojo drimarene y amarillo hispasol en una concentración de 70 mg/L. Los experimentos se llevaron a cabo agitando 12.5 ml de solución de tinte con 0.2 g de organoarcilla-tezontle en vasos de precipitado de 25 ml durante 24 horas Figura IV.13.

Las soluciones de tinte se filtraron, el sólido y el líquido obtenido se analizaron mediante técnicas de rayos X, FTIR y UV-visible.

Se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos X en polvo con un difractómetro de rayos X Siemens D-500 utilizando radiación CuK. Los espectros infrarrojos transformados de Fourier (FTIR) se obtuvieron en la región de 4000-450 cm^{-1} en un espectrofotómetro Bruker V22 FTIR utilizando la técnica de pellet de KBr.

La fase líquida obtenida después de la remoción fue analizada por DQO en las condiciones antes descritas.

IV. 2.1. Caracterización de la órgano arcilla-tezontle.

Con respecto a los datos de Rayos cuando se introduce la QAC $d_{(001)}$ es de 3.3746 nm. Después de la introducción de la organoarcilla en el tezontle poroso el valor de $d(001)$ 3.3749 nm prácticamente no incrementa.

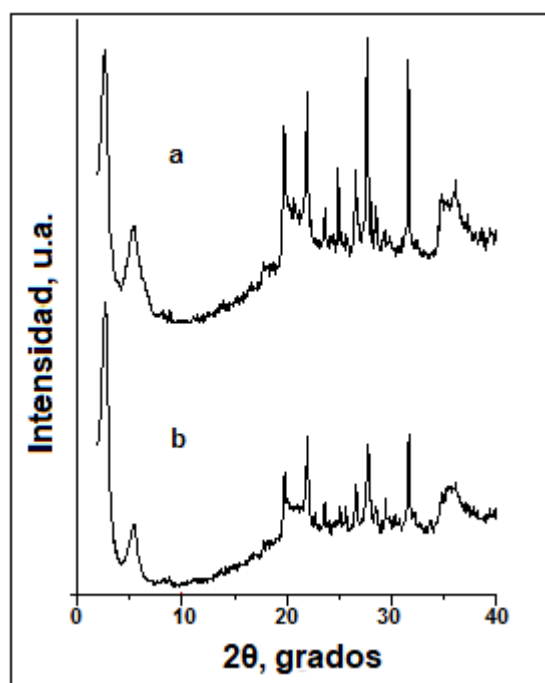


Figura IV.14. Rayos X de la organoarcilla (a); de la organoarcilla tomada del tezontle poroso (b).

En cuanto a los datos de infrarrojo en la muestra de organoarcilla tomada de el tezontle poroso se observa que la intensidad de las bandas a 2855 cm^{-1} y 1468 cm^{-1} decrecen. Esto significa que en los lugares en donde se localizan las partículas de la organoarcilla toman lugar las moléculas de agua libres, van de la organoarcilla en el tezontle poroso. Esto demuestra que existe una deshidratación de la organoarcilla. Figura IV.15. Lo cual se correlaciona con los datos de Rayos X.

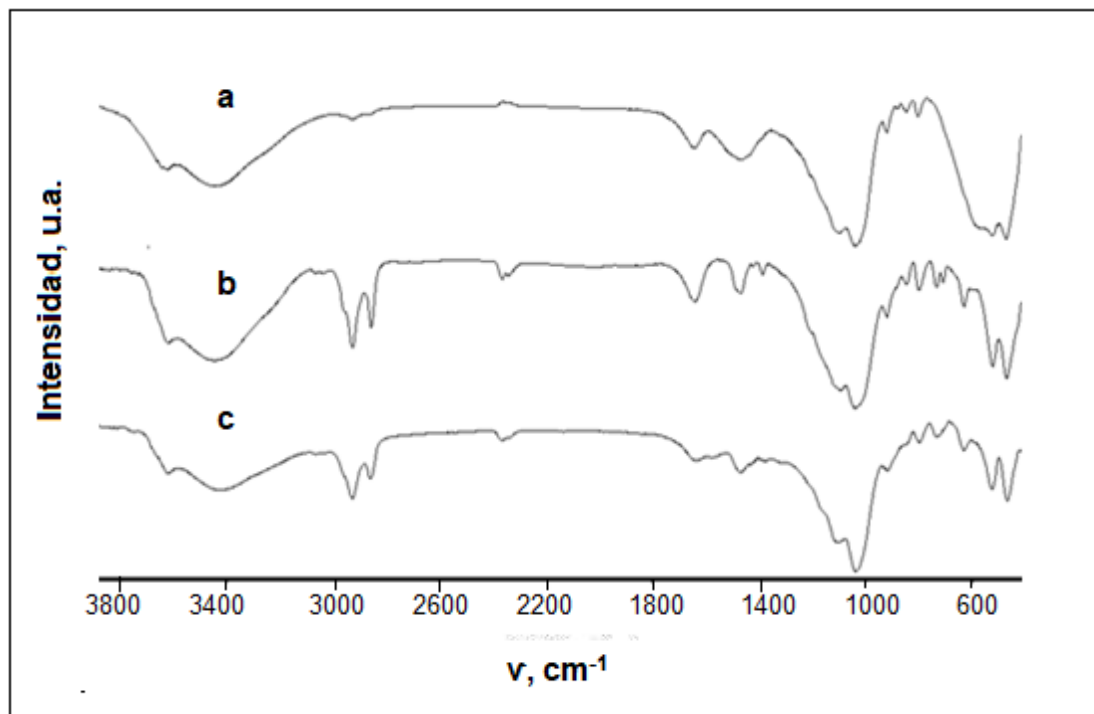


Figura IV.15. Espectro de infrarrojo de la bentónita- NaOH(a) Espectro de infrarrojo de la órgano-arcilla (b) Espectro de infrarrojo de la de la organoarcilla tomada del tezontle poroso (c).

TABLA IV.4. Bandas en el infrarrojo de las muestras investigadas.

Muestra	ν, cm^{-1}								
Bentonita con NaOH (b)	3267.4	2906.2 w	1642.7 w	1452.1 w	1093.7 sh	921.5 m		793.8 m	625.8
	3451.7 m	2812.5 w			1034.3 st				520.8 st
									466.4 st
Bentonita b con QAC (c)	3609.4	2926.1 m*	1637.3 w	1466 w	1090.7 sh	915.1 w	844 w	728.6 w	624.8
	3451.7 m	2851.4 m*			1036 sh	890.6 sh*		703.9 w*	519 st
									463.7 st
Bentonita c con QAC y Tezontle(c)	3609.4	2926.1 m*	1637.3 w	1468 w	1090.7 sh	915.1 w	844 w	728.6 w	624.8
	3451.7 m	2855.4 m*			1036 sh	890.6 sh*		703.9 w*	519 st
									463.7 st

Nota: st. – fuerte, m. – mediana, w. – débiles, sh. – hombro, * - presencia de bandas de moléculas orgánicas.

En el difractograma de la organoarcilla tomada del tezontle poroso después de la adsorción del colorante del rojo drimerene se observa cambios de los valores $d_{(001)} = 3.347 \text{ nm}$ a 3.088 nm . Este cambio en el espacio interplanar basal indica que se introduce moléculas del colorante empujando las moléculas QAC del espacio basal Figura IV.16.

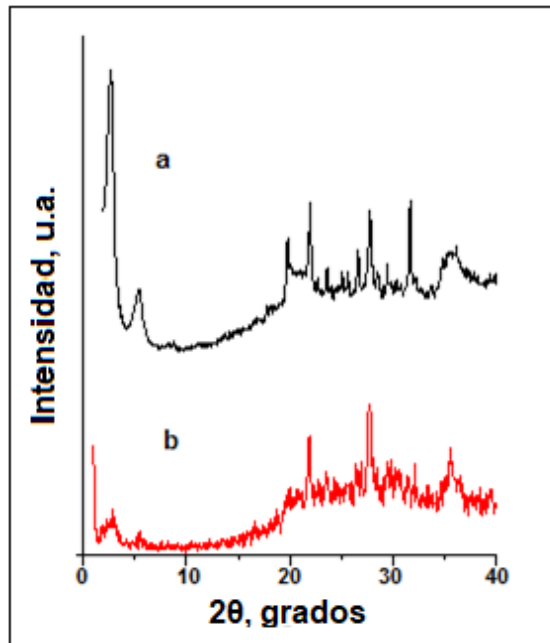


Figura IV.16. Difractogramas de la organoarcilla tomada del tezontle poroso (a) y después de la adsorción del colorante rojo drimarene (b).

Los estudios Rayos X de la organoarcilla tomada del tezontle poroso después de la adsorción del colorante amarillo hispasol muestran Figura IV.17. decremento de $d_{(001)}$ 1.66 nm a 1.626 nm.

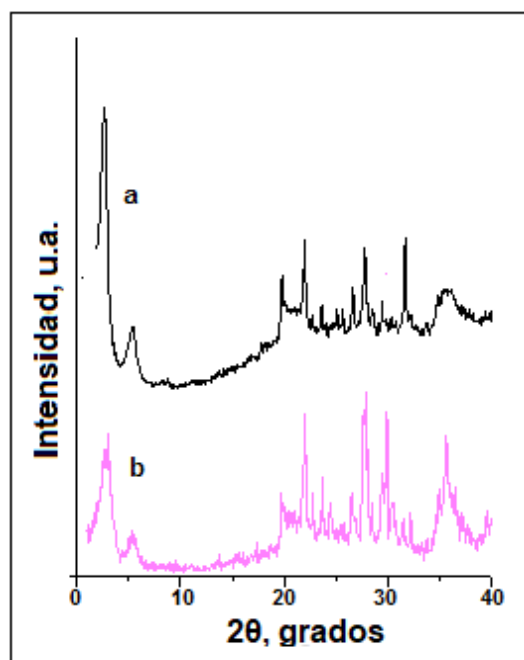


Figura IV.17. Difractogramas de la organoarcilla tezontle(a) y después de la adsorción del colorante amarillo hispasol (b).

Los estudios de IR de la fase sólida del colorante rojo drimarene después de la extracción de tezontle poroso muestran que las bandas en las regiones de $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ incrementan el ancho y la intensidad de las bandas debido a las vibraciones $\text{N} = \text{N}$. También se encuentran presentes bandas en la región de 3000 y 3200 cm^{-1} que corresponden a la vibración de los grupos amina NH las cuales incrementan su intensidad Figura IV.18.

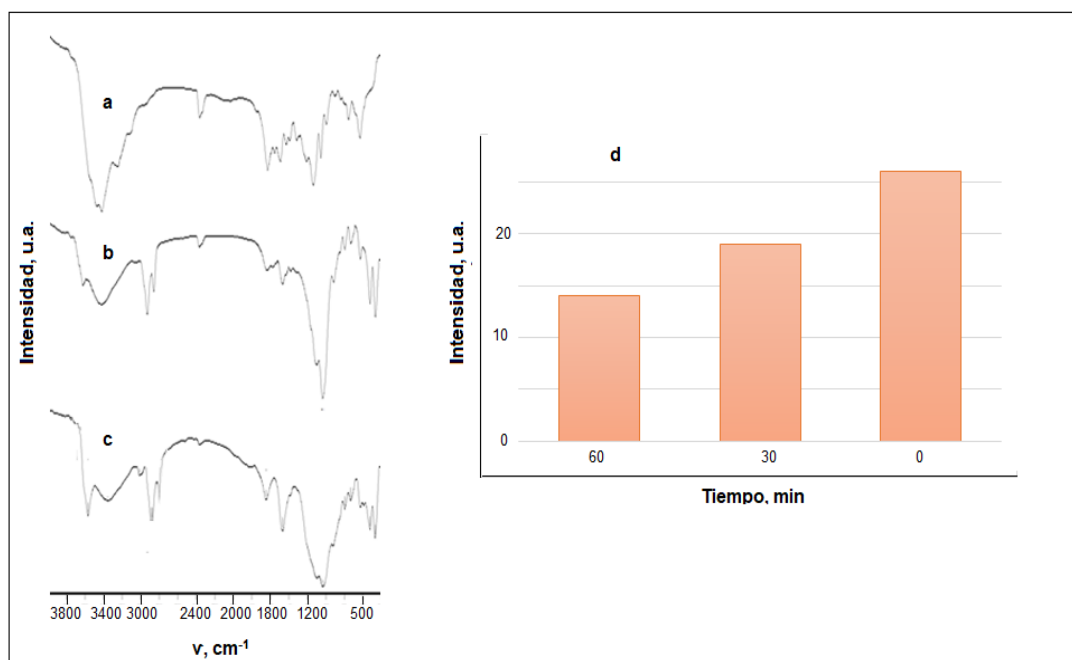


Figura IV.18. Espectro de Infrarrojo del colorante de Rojo Drimarene (a). Espectro de infrarrojo de la organoarcilla tomada del tezontle poroso (b). Fase sólida obtenida después de la adsorción de colorante (c). Cambio de la intensidad de la banda de absorción a 1400 cm^{-1} dependiente del tiempo de adsorción (d).

Los espectros de infrarrojo de la fase sólida de la organoarcilla extraída del tezontle poroso Figura IV.19. después de la adsorción del amarillo hispasol muestran un aumento de la intensidad de la banda de absorción a 1400 cm^{-1} debido a vibraciones del grupo azo. A su vez en la región de 1600 cm^{-1} se observa un incremento en la intensidad debido a enlaces R-N=N-R.

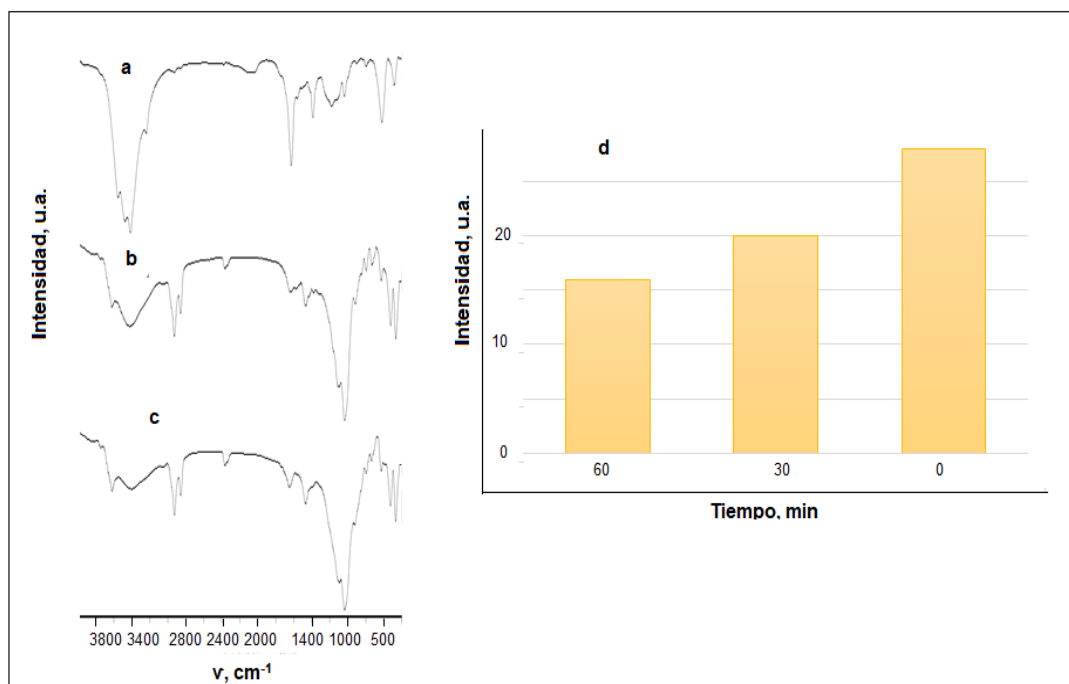


Figura IV.19. Espectro de Infrarrojo del colorante de Amarillo Hispasol (a). Espectro de infrarrojo de la organoarcilla tomada del tezontle poroso (b). Fase solida obtenida después de la adsorción de colorante (c). Cambio de la intensidad de la banda de absorción a 1400 cm^{-1} dependiente del tiempo de adsorción (d).

El UV-visible de fase líquida determina, que los colorantes fueron absorbidos por la organoarcilla en el tezontle poroso (Figura IV.20. y IV.21). Esto es debido a una transición π - π^* que se observa como una banda en la región visible del espectro a $\lambda \sim 550 \text{ nm}$ para el espectro de rojo drimarene y a $\lambda \sim 420 \text{ nm}$ para el espectro de amarillo hispasol. La transición del grupo azo $-\text{N}=\text{N}-$ produce la banda ubicada en $\lambda \sim 300 \text{ nm}$ en el espectro del rojo drimarene y $\lambda \sim 270 \text{ nm}$ en el espectro de amarillo hispasol.

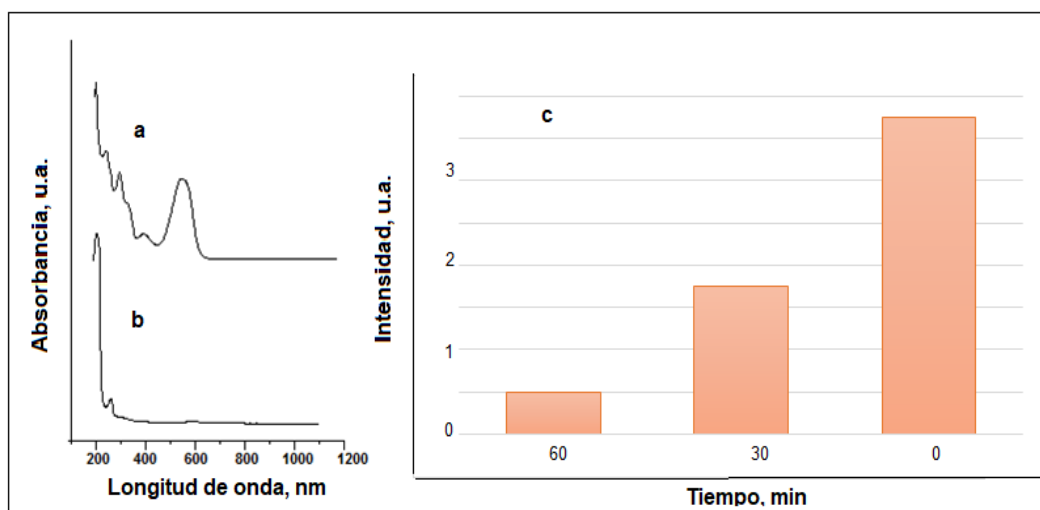


Figura IV.20. Cambio del espectro de uv visible del colorante rojo drimarene antes (a) y después de la adsorción (b). En la (c) cambio en la intensidad de la banda de uv-visible $\lambda = 500$ nm dependiente del tiempo de adsorción.

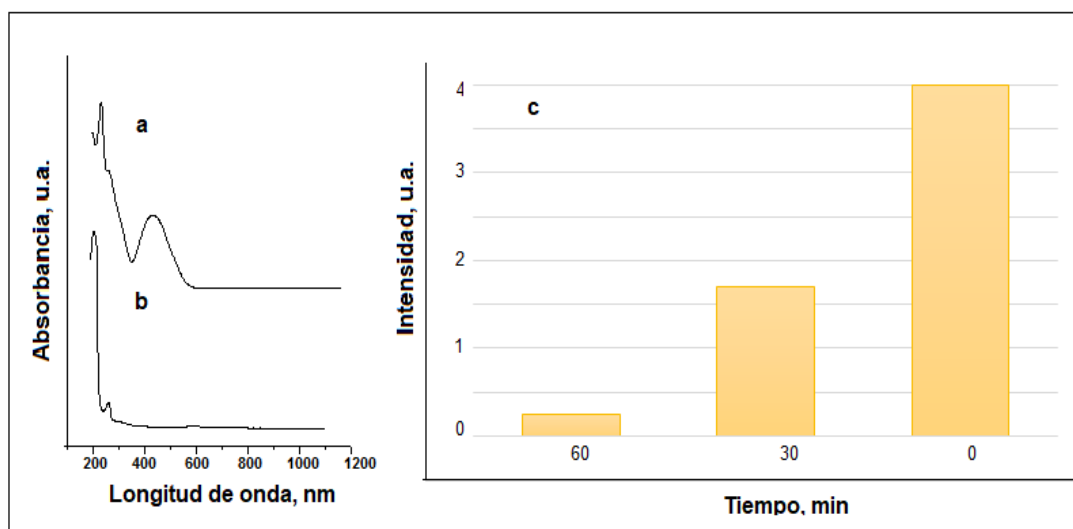


Figura IV.21. Cambio del espectro de uv visible del colorante amarillo hispasol antes (a) y después de la adsorción (b). En la (c) cambio en la intensidad de la banda de uv-visible $\lambda = 420$ nm dependiente del tiempo de adsorción.

Resultados de DQO indican que la fase liquida disminuye el contenido de colorante presente en el agua como se muestra en la Figura IV.19. y IV.20.

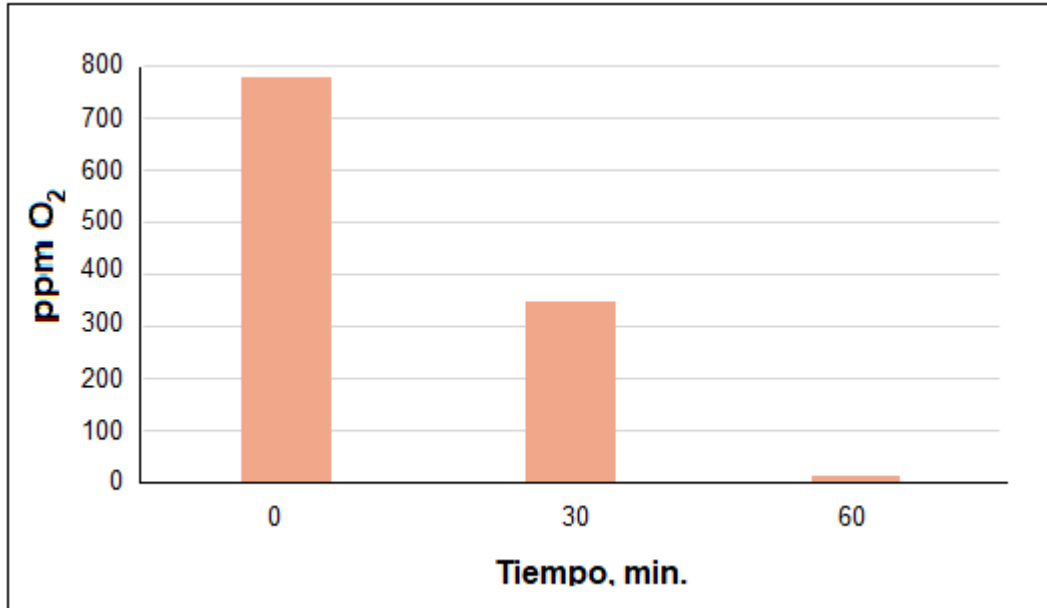


Figura IV.22. Cambio del contenido de O₂ dependiente del tiempo de adoscion del colorante rojo drimarene.

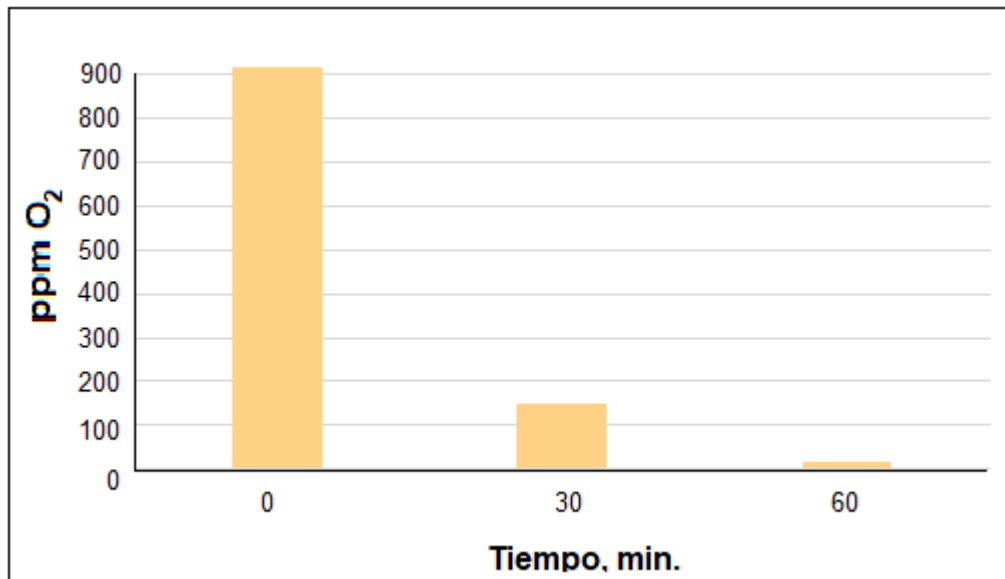


Figura IV.23. Cambio del contenido de O₂ dependiente del tiempo 1 hora de adsorción del colorante amarillo hispasol.

IV. 3. Análisis de adsorción.

El análisis de datos de adsorción suele ser importante para conocer los mecanismos en los cuales se desarrollan los procesos. La carga del colorante Rojo Drimarene absorbida se cuantifica mediante la ecuación:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{W}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de la solución (mg L^{-1}), C_t es la concentración en un instante t una vez iniciado el proceso, V es el volumen de la solución (L) y W es la dosificación de Rojo Drimarene por lo que q_t es la masa absorbida de Rojo Drimarene ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) en un instante dado, si durante el proceso se alcanza el equilibrio, entonces q_t será constante y se denominará q_e (carga en el equilibrio) correspondiente a la concentración en el equilibrio C_e .

En los procesos de adsorción dependientes del tiempo, es necesario conocer la rapidez para poder evaluar los adsorbentes. Uno de los criterios que se toma para representar los modelos cinéticos de adsorción es la concentración de la solución y la carga del adsorbente. Los modelos que se utilizaron en el presente trabajo para evaluar son los siguientes como se muestra en la Tabla IV.5. quienes fueron ajustados mediante un software llamado Polymath.

Tabla IV.5. Modelos cinéticos propuestos para la adsorción de contaminante en materiales sólidos.

Nombre del modelo	Fórmula
Pseudo primer orden	$q_t = q_e \cdot [1 - e^{(-k \cdot t)}]$
Pseudo segundo orden	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$
Elovich	$q_t = k_1 + k_2 \cdot \ln(t)$
Difusion parabolica	$q_t = q_e \cdot [k_1 + k_2 \cdot \ln(t^{1/2})]$
Doble constante	$q_t = e^{[k_1 + k_2 \cdot \ln(t)]}$
Doble-logaritmo	$q_t = q_e \cdot e^{[k_1 + k_2 \cdot \ln(t)]}$

De acuerdo a la Tabla IV.5. se consideró el que mejor se ajuste a los datos experimentales con el coeficiente de determinación ajustado Tabla IV.6.

Tabla IV.6. $R^2_{ajustado}$ de los modelos cinéticos propuestos para la absorción del Rojo Drimarene en la bentonita y bentonita tezontle.

Modelo	$R^2_{ajustado}$	
	Bentonita	Bentonita tezontle
Pseudo primer orden	0.9784	0.943
Pseudo segundo orden	0.9941	0.9801
Elovich	0.9214	0.9341
Difusión parabólica	0.9083	0.9232
Doble constante	0.8239	0.8744
Doble logaritmo	0.7946	0.8535

En base a los resultados obtenidos se observa una mayor correlación con el modelo de pseudo segundo orden para la muestra de bentonita. Sin embargo, es necesario aplicar el Índice de probabilidad como un criterio de discriminación ya que los valores de los modelos fueron superiores a 0.92 [55].

$$\frac{(L_1)_{\max}}{(L_2)_{\max}} = \left(\frac{n - p_1}{n - p_2} \right)^{n/2} \exp \left(\frac{p_1 - p_2}{2} \right) \left(\frac{e_2^T e_2}{e_1^T e_1} \right)^{n/2}$$

Donde \mathbf{e} es vector de residuales $y - \hat{y}$ n es el número de datos experimentales, y p_i es el número de parámetros en el modelo i . Además se definieron dos números A y B de la siguiente manera $0 < B < 1 < A$. Estos números se calculan de acuerdo con el riesgo de no rechazar una hipótesis errónea de acuerdo a lo siguiente:

	Hipótesis 1 correcta	Hipótesis 2 correcta
Hipótesis aceptada 1	$1-\zeta$	A
Hipótesis aceptada 2	ζ	$1-\alpha$

Donde ζ y α son pequeños números como 0.05. A y B son calculadas de la siguiente manera:

$$A = \frac{1-\zeta}{\alpha}, \quad B = \frac{\zeta}{1-\alpha}$$

Por lo que los valores son $A = 19$; $B = 0.0526$.

Finalmente, para la discriminación se siguen las siguientes reglas

$\frac{(L_1)_{\max}}{(L_2)_{\max}} < B$	Modelo 1 es rechazado
$\frac{(L_1)_{\max}}{(L_2)_{\max}} > A$	Modelo 1 es preferido
$A < \frac{(L_1)_{\max}}{(L_2)_{\max}} < B$	No se puede tomar una decisión

Los siguientes datos fueron obtenidos:

$$\frac{(L_{\text{pseudo segundo orden}})_{\max}}{(L_{\text{pseudo primer orden}})_{\max}} = 282$$

$$\frac{(L_{\text{pseudo segundo orden}})_{\max}}{(L_{\text{Elovich}})_{\max}} = 95$$

En base a estos resultados, el modelo de pseudo segundo orden puede seleccionarse para representar la capacidad cinética de Rojo Drimarene sobre los materiales estudiados se basa en la capacidad de absorción del sólido y

establece la quimisorción como paso de control de la velocidad en el proceso de adsorción.

como se muestra en las Figuras IV.24. y IV.25. en donde se grafican la masa absorbida de Rojo Drimarene (mg g^{-1}) en un tiempo dado los parámetros cinéticos son descritos en la Tabla IV.7.

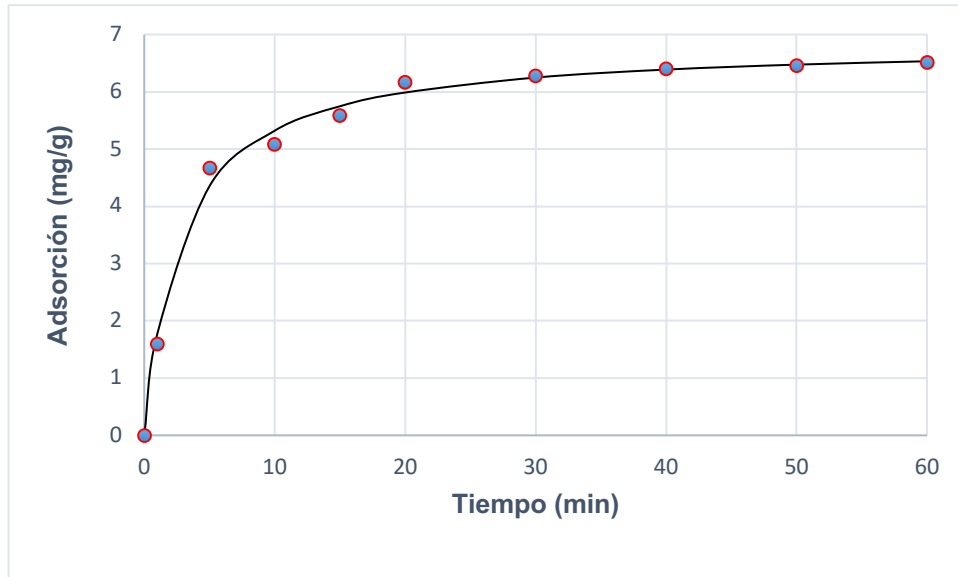


Figura IV.24. Datos experimentales ajustados con el modelo de pseudo segundo orden de la bentonita.

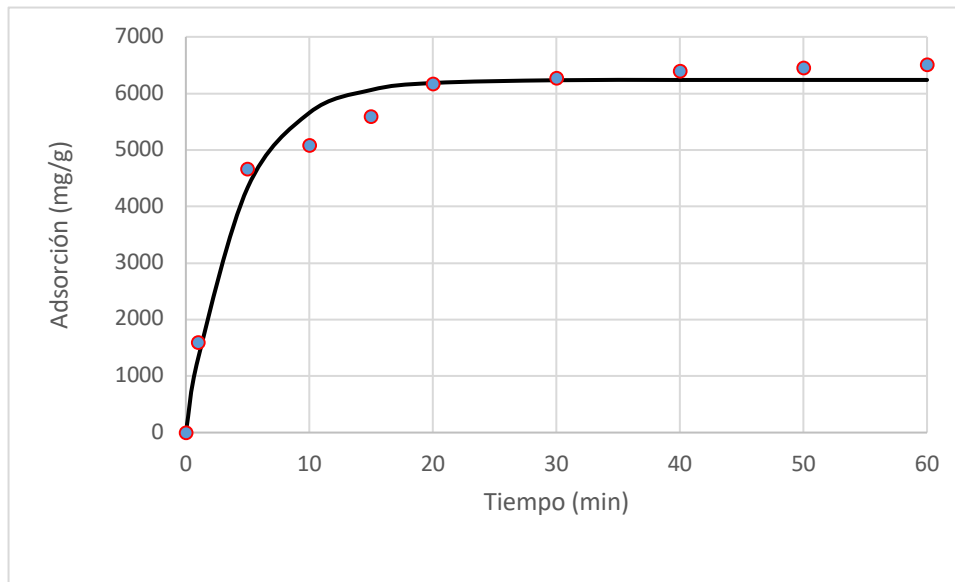


Figura IV.25. Datos experimentales ajustados con el modelo de pseudo segundo orden de la bentonita tezontle.

Tabla IV.7. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo segundo orden para la adsorción del Rojo Drimarene en la bentonita y en la bentonita tezontle.

Material absorbente	q_e (mg colorante/g absorbente)	k (g/mg·min)
Bentonita	6.845 ± 0.2523	0.051 ± 0.0128
Bentonita-Tezontle	5.794 ± 0.3436	0.083 ± 0.0376

Por otra parte, se realizaron estudios para determinar el proceso de adsorción para ello se utilizaron los siguientes modelos de adsorción.

Langmuir:

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Freundlich:

$$q_e = K_F C^{1/n}$$

De acuerdo a la Tabla IV.8., el modelo isotérmico con mejor correlación fue el de Freundlich pero los coeficientes de determinación presentan valores mayores a 0.95 por los que para seleccionar el mejor modelo se realizaron los cálculos de discriminación y el método de parámetros no intrínsecos.

Tabla IV.8. R^2 *ajustado* de los modelos isotérmicos propuestos para la adsorción del Rojo Drimarene en la bentonita y bentonita tezontle.

Modelo	R^2 <i>ajustado</i>	
	Bentonita	Bentonita tezontle
Langmuir	0.9540	0.9676
Freundlich	0.9790	0.9782

En los resultados obtenidos en la discriminación se confirma que la isoterma de Freundlich da el mejor ajuste.

$$\frac{(L_{Freundlich})_{max}}{(L_{Langmuir})_{max}} = 302$$

Los resultados muestran que el proceso de adsorción sigue el modelo de la isoterma de Freundlich. Donde describe que el colorante está unido a una superficie heterogénea con distribución no lineal de calor de adsorción sobre la superficie. Los parámetros del modelo de Freundlich son descritos en la Tabla IV.9. para la bentonita y la bentonita tezontle [56].

Tabla IV.9. Parámetros isotérmicos del modelo de Freundlich para la adsorción del Rojo Drimarene en la bentonita y en la bentonita tezontle.

Material absorbente	K_F	n
Bentonita	1.133 ± 0.0009	1.051 ± 0.0002
Bentonita-Tezontle	1.466 ± 0.0270	1.199 ± 0.2768

Para los estudios cinéticos realizados para el colorante amarillo hispasol se analizaron mediante los modelos cinéticos anteriormente descritos en donde de acuerdo a la Tabla IV.10. se consideró el que mejor se ajuste a los datos experimentales con el coeficiente de determinación.

Tabla IV.10. R^2 *ajustado* de los modelos cinéticos propuestos para la absorción del amarillo hispasol en la bentonita y bentonita tezontle.

Modelo	R^2 <i>ajustado</i>	
	Bentonita	Bentonita tezontle
Pseudo primer orden	0.9291	0.9220
Pseudo segundo orden	0.9785	0.9523
Elovich	0.9387	0.9492
Difusión parabólica	0.9387501	0.9492327
Doble constante	0.80351	0.8726872
Doble logaritmo	0.80351	0.8726872

En base a los resultados obtenidos se observa una mayor correlación con el modelo de pseudo primer orden para la muestra de bentonita. Sin embargo, es necesario aplicar el Índice de probabilidad como un criterio de

discriminación ya que los valores de los modelos fueron superiores a 0.92. Los siguientes datos fueron obtenidos:

$$\frac{(L_{\text{pseudo segundo orden}})_{\text{max}}}{(L_{\text{pseudo primer orden}})_{\text{max}}} = 93.3518$$

$$\frac{(L_{\text{pseudo segundo orden}})_{\text{max}}}{(L_{\text{Elovich}})_{\text{max}}} = 0.0021$$

$$\frac{(L_{\text{Elovich}})_{\text{max}}}{(L_{\text{pseudo primer orden}})_{\text{max}}} = 0.00002$$

En base a estos resultados, el modelo de pseudo primer orden puede seleccionarse para representar la capacidad cinética de amarillo hispasol sobre los materiales estudiados el cual para sistemas homogéneos propone un proceso de adsorción física [57-58] como se muestra en las Figuras IV.26. y IV.27. en donde se grafican la masa absorbida de amarillo hispasol ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) en un tiempo dado los parámetros cinéticos son descritos en la Tabla IV.11.

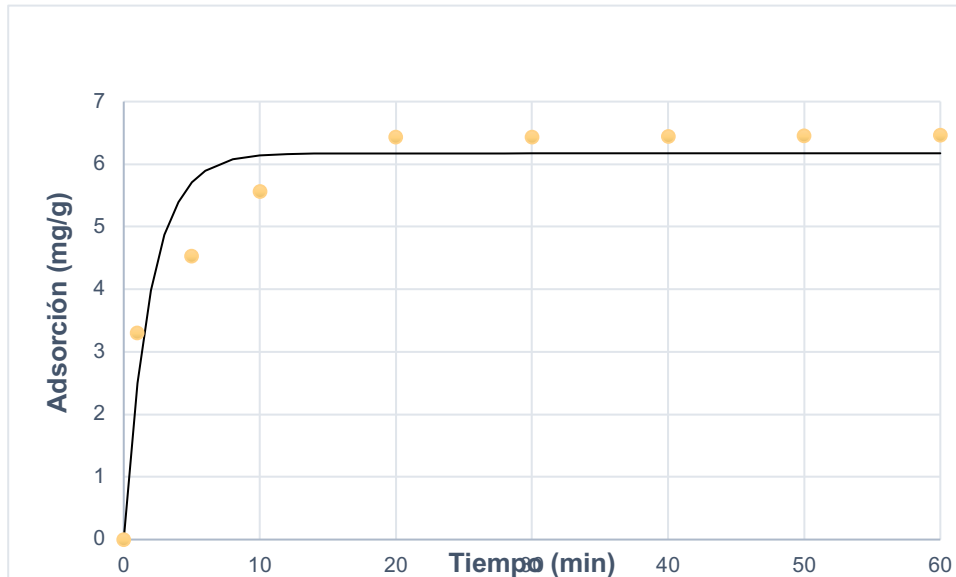


Figura IV.26. Datos experimentales ajustados con el modelo de primer orden de la bentonita.

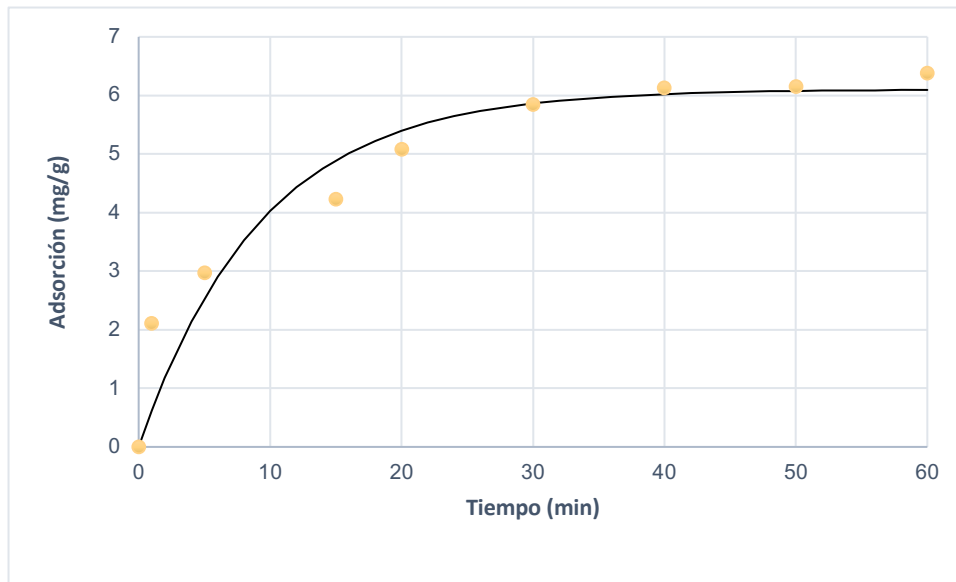


Figura IV.27. Datos experimentales ajustados con el modelo de pseudo primer orden de la bentonita tezontle.

Tabla IV.11. Parámetros cinéticos del modelo de primer orden para la adsorción del amarillo hispasol en la bentonita y en la bentonita tezontle.

Material absorbente	q_e (mg colorante/g absorbente)	k (g/mg·min)
Bentonita	6.1736 ± 0.5965	0.5175 ± 0.3618
Bentonita-Tezontle	6.1035 ± 0.0021	0.1077 ± 0.0002

Por otra parte, se realizaron estudios para determinar el proceso de adsorción para ello se utilizaron los siguientes modelos de adsorción.

Langmuir

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Freundlich

$$q_e = K_F C^{1/n}$$

De acuerdo a la Tabla IV.12., el modelo isotérmico con mejor correlación fue el de Langmuir pero los coeficientes de determinación presentan valores mayores a 0.92 por los que para seleccionar el mejor modelo se realizaron los cálculos de discriminación y el método de parámetros no intrínsecos.

Tabla IV.12. R^2 *ajustado* de los modelos isotérmicos propuestos para la absorción del amarillo hispasol en la bentonita y bentonita tezontle.

Modelo	R^2 <i>ajustado</i>	
	Bentonita	Bentonita tezontle
Langmuir	0.9662	0.9428
Freundlich	0.9452	0.9416

En los resultados obtenidos en la discriminación se observa que no es posible tomar una decisión dado que ninguna de las hipótesis puede ser aceptada.

$$\frac{(L_{Langmuir})_{max}}{(L_{Freundlich})_{max}} = 0.3952$$

Por los que para poder elegir el mejor modelo, se utilizó el Método de parámetros no intrínsecos. Este método supone que se debe realizar una selección entre dos modelos no lineales [59]:

$$E(y) = f_1(x, \beta_1)$$

$$E(y) = f_2(x, \beta_2)$$

Se define una nueva variable dependiente:

$$z = y - \frac{1}{2}(\hat{y}_1 + \hat{y}_2)$$

Donde \hat{y}_i es la predicción de la variable dependiente bajo modelo i .

De acuerdo a esto si el modelo 1 es correcto, λ tiende a un valor de +0.5, pero si el modelo 2 es correcto, su valor va a -0.5. Los resultados que se muestran en las Figura IV.28., la pendiente tiende a -0.5; por lo tanto, el proceso de adsorción sigue el modelo de la isoterma de Freundlich. donde describe la adsorción sobre una superficie energéticamente heterogénea; en el modelo propuesto aparecen constantes que relacionan la capacidad de adsorción multicapas y la intensidad de la adsorción, el fenómeno de adsorción es físico donde la adsorción inicial es baja y aumenta a medida que aumenta la concentración de colorante en solución sin un límite aparente de adsorción máxima; considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y después decrece la fuerza de enlace al incrementar la ocupación de los sitios de adsorción. Los parámetros del modelo de Freundlich son descritos en la Tabla IV.13. para la bentonita y la bentonita tezontle.

Tabla IV.13. Parámetros isotérmicos del modelo de Freundlich para la adsorción del amarillo hispasol en la bentonita y en la bentonita tezontle.

Material absorbente	K_F	n
Bentonita	2.1395 ± 0.0001	1.4150 ± 0.00002
Bentonita-Tezontle	1.5772 ± 0.0024	1.1955 ± 0.0006

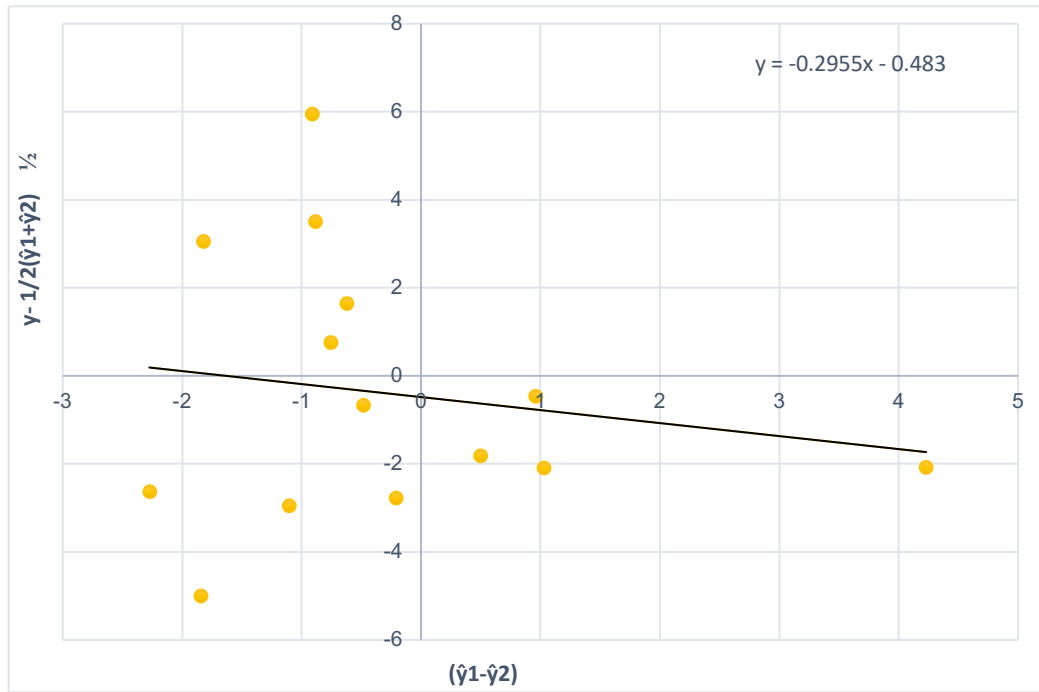


Figura IV.28. Comparación de los parámetros no intrínsecos entre Langmuir y Freundlich.

CAPÍTULO V. CERÁMICA CARBONIZADA

V.1. Materiales, métodos de preparación y de investigación.

Los componentes utilizados para la sinterización de la cerámica, fueron bentonita y vidrio molido. Para la reducción de la temperatura y el tiempo de sinterización se utilizaron desperdicios de vidrio con baja temperatura de fusión [60]. La composición de los componentes usados está presente en la Tabla V.1. Para la obtención de cerámica porosa con gran tamaño de los poros fue utilizado el método de quemado de componentes orgánicos, se utilizaron partículas esféricas de poliestireno de diámetro ~ 5 mm con una proporción de mezcla 50 %en peso de bentonita + 50% en peso de vidrio con un tamaño de partícula de ~ 90 micras. Se preparó una suspensión en que se introdujeron las partículas esféricas de poliestireno. El contenido de partículas de poliestireno era tal como para proporcionar la máxima porosidad abierta de material cerámico. La sinterización de semi-productos se realizó en 600, 700 y 900 °C durante 60 min. Como fuente de un carbono se utilizó una solución de sacarosa saturada. Las muestras de cerámica se sumergieron en una solución de sacarosa y se calentó en una placa caliente hasta la evaporación del agua y la caramelización de la sacarosa. Las muestras resultantes se colocaron en papel de aluminio, y luego se calcinaron en un horno a 600 ° C, 700 ° C, y 900 ° C durante 15 min.

Tabla V.1. La composición química de los componentes utilizados.

Componentes	Composición, peso. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Σ _{resto}
Bentonita	64.0	21.0	2.8	2.7	1.0	3.2	no	0.4	4.9
Vidrio	72.03	1.989	no	13.964	7.006	4.005	no	1.001	0.005
Cerámica (50 % peso Bentonita + 50 % peso vidrio)	70.2	7.9	1.7	1.0	6.0	7.0	0.1	0.1	0.2

Se realizó un análisis de rayos X de las muestras usando un difractómetro Siemens D-500 en la radiación Cu Ka. Un estudio SEM y el análisis químico micro se llevó a cabo con un microscopio LEO VP 1450. Los espectros IR se obtuvieron en Brucker Vector 22 FT espectrómetro. Para obtener los espectros UV-visible, se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 25.

Para las mediciones de adsorción de cerámica carbonizada las muestras obtenidas se colocaron en soluciones acuosas de azul de metileno (MB). Para la determinación de propiedades de adsorción de cerámica carbonizados se realizaron experimentos en los que se variaron la concentración de los colorantes en agua, el contenido de la cerámica carbonizada y el tiempo de exposición. La concentración de MB en las soluciones se evaluó a partir de la curva de calibración $I = f(c)$, donde I es la intensidad de UV-visible banda de 660 nm para MB, c es la concentración de MB en solución preparada. Se estimaron los parámetros cinéticos como se da en [61].

V.2. Cerámicas iniciales.

En las cerámicas sinterizadas los poros de diferente tamaño están presentes Figura V.1a-c. La superficie de poros grandes y paredes entre ellos está permeado por los poros más pequeños. Parte sustancial de poros adyacentes forman canales que tienen salida a la superficie de la muestra. La apariencia de los poros con $d \sim 5 \text{ mm}$ es causada con el agotamiento de partículas esféricas de poliestireno, que termina a 800 °C Figura V.2. Los poros de la formación de un tamaño más pequeño son el resultado de los gases y vapores de asignación. La composición elemental de la cerámica es consistente con los datos de la Tabla V.1. (ver Figura V.1c.).

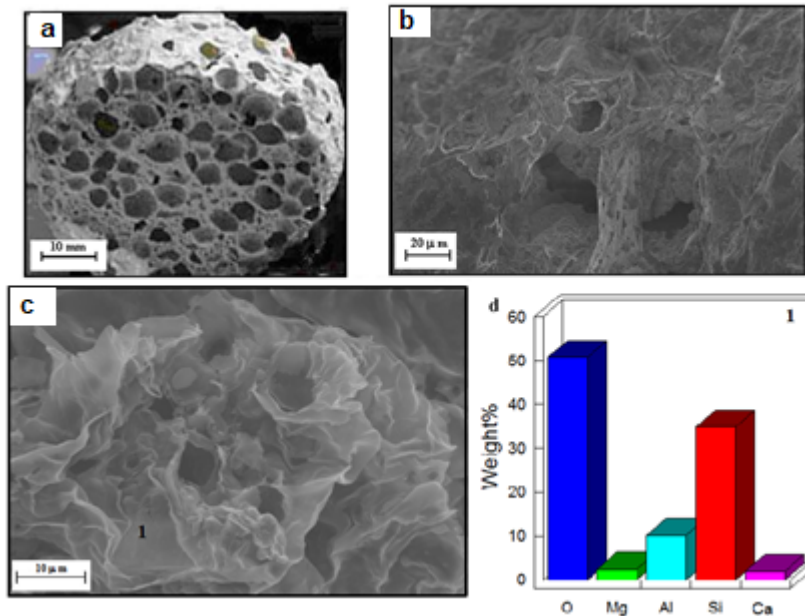


Figura V.1. Microfoto obtenida de los cerámicos a diferentes aumentos (a-c) y contenido de los elementos presentes en la (d). $T_{\text{sint.}} = 900 \text{ °C}$, $t_{\text{sint.}} = 60 \text{ min.}$

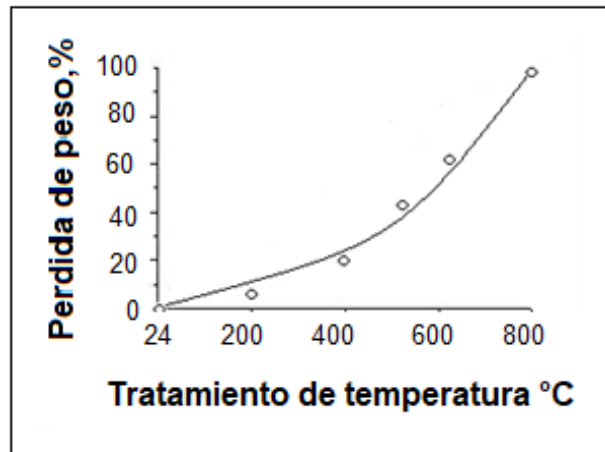


Figura V.2. Pérdida de peso de las esferas de poliestireno durante el tratamiento de temperatura $T_{tr.} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{tr.} = 15\text{ min}$.

Datos de rayos X indican que la composición de fase de especímenes porosos obtenidos en la región de $T_{sint.} = (600-900)\text{ }^{\circ}\text{C}$ Figura V.3a. muestran que es una mezcla típica para montmorillonita-vidrio tratada en este intervalo de temperatura [62, 63]. Las fases cristalinas se presentan como cristobalita, cuarzo y feldespato. En la región de baja temperatura de sinterización todavía se pueden encontrar montmorillonita. Sin embargo, en $T_{sint} > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ se presenta la desintegración completa del mineral de arcilla y se produce la reestructuración en el sistema de cristobalita - feldespato de cuarzo. La superposición de las líneas de difracción en el halo indica que junto con las fases cristalinas en la cerámica existe la fase amorfa (vítreo).

Los espectros de infrarrojo de la cerámica obtenida en $T_{sint} \geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ Figura V.4a., V.4b., curvas 1, 1' y en la Tabla V.2 representan la superposición de los espectros de vidrios de silicato, en el que el cuarzo, cristobalita, feldespato y el de la montmorillonita están presentes. [64, 65, 66].

Tabla V.2. Bandas de absorción de infrarrojo en las muestra obtenidas de la mezcla 50% peso de bentonita + 50% peso de vidrio.

Muestras	ν, cm⁻¹				
Bentonita (montmorillonita)	3705.8 3426.5s.m.	1639.8m.	1088.24 1036.7s.	915.6w. 841.5w. 794.6w.	623.3 519.9 467.5m.
Mezcla inicial	3627m.wd. 3442 m. wd.	1642m.	1084sh. 1030s.wd.	795m. 915sh.	620 518 464s.
T _s = 600 °C	3612w. 3442w.	1626w.	1095 1045 } s. 1030	872m. 795m. 691w. 611m.	599m. 475s.
T _s =700 °C			1096 } s.wd. 1030 }	907m. 795m.	480s. 468.
T _s =800 °C			1030 } s.wd. 095 }	790w. 624w.	568sh. 468m.wd.
T _s =900 °C	470m.wd.		1030sh. 1098s.wd.	800w.wd.	624w.
SiO ₂ (cristobalita)			1119s. 1172sh.	800w. 619w.	496m.

SiO ₂ (cuarzo)	1084s.	798 m.	697w.	520w.
	1150sh.	780		466s.
Vidrio	1160s.wd.	800w.		580w.
Na ₂ O-Al ₂ O ₃ - SiO ₂	980sh.			480s.

Nota: s. es una banda fuerte, m. es mediana, w. es débil, wd. es amplia, sh. hombro.

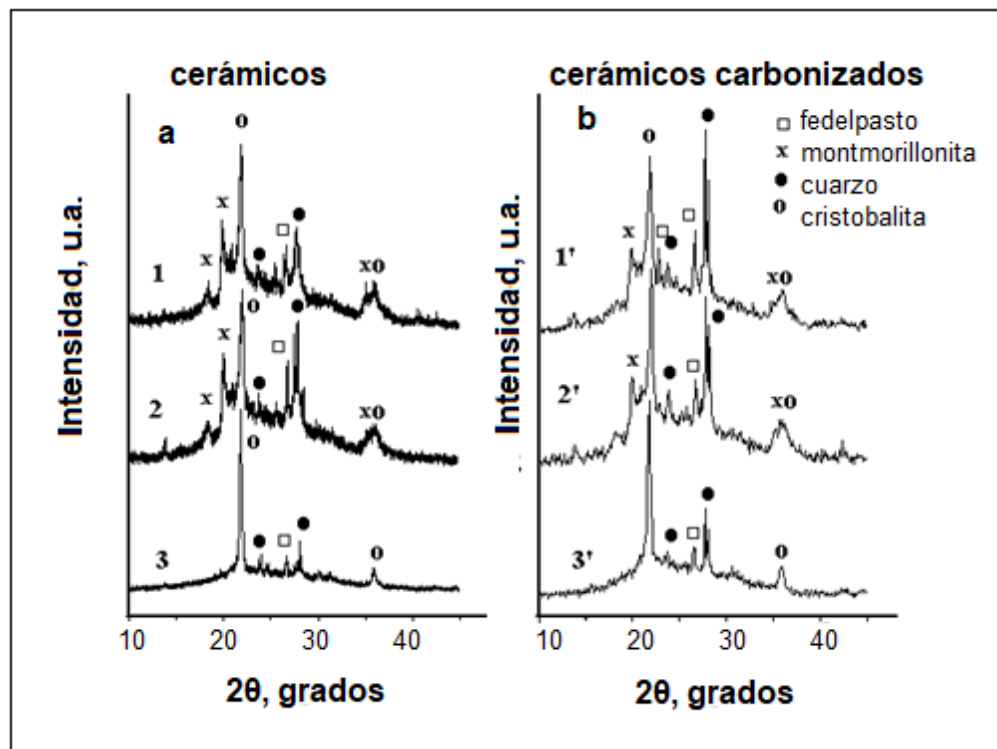


Figura V.3. Patrones de difracción de los especímenes de los cerámicos obtenidos a diferentes temperaturas (a) y cerámicos carbonizados. (b). Para a: (1) después $T_{\text{ sint. }} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, (2) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, (3) $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para b: (1') especímenes después $T_{\text{ sint. }} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{ carbon. }} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, (2') $T_{\text{ sint. }} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{ carbon. }} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, (3') $T_{\text{ sint. }} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{ carbon. }} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

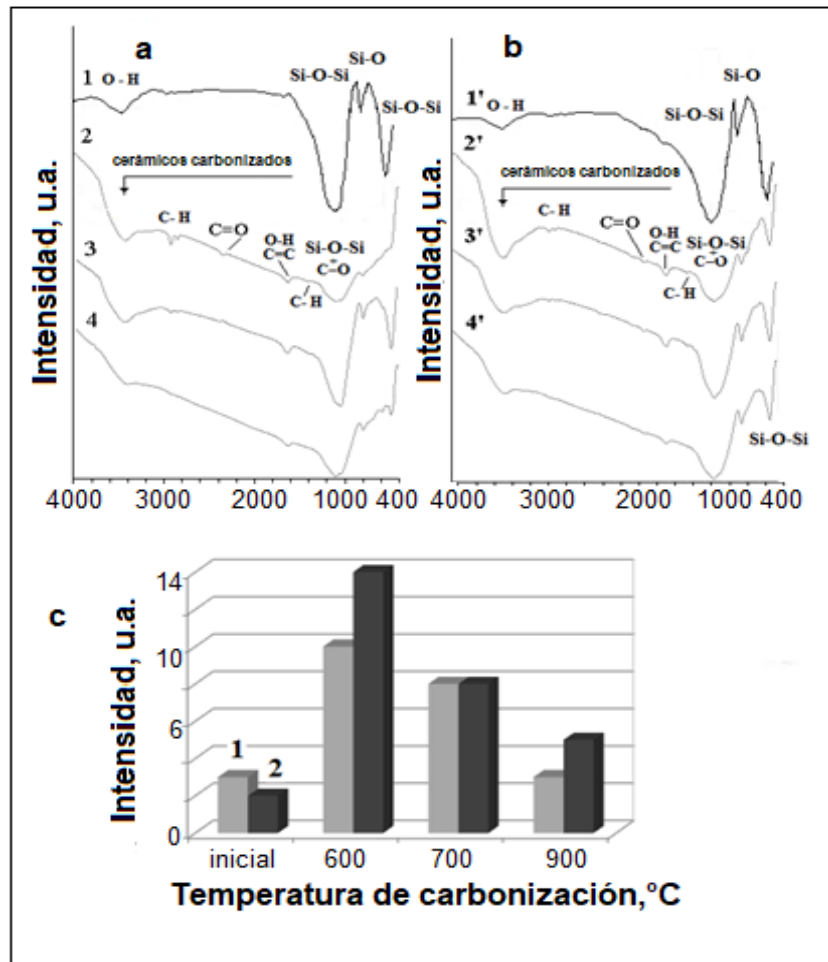


Figura V.4. Espectro de infrarrojo de los especímenes obtenidos de la mezcla 50% peso de vidrio -50 % peso de la bentonita después y antes de la carbonización (a, b) y variación de la temperatura de tratamiento (c). Para (a): (1) mezcla de vidrio y bentonita después $T_{sint} = (600-700)^{\circ}C$; (2) mezcla 1 después $T_{sint} = 600^{\circ}C$ and $T_{carbon.} = 600^{\circ}C$, (3) mezcla 1 después $T_{sint} = 600^{\circ}C$ y $T_{carbon.} = 700^{\circ}C$, (4) mezcla 1 después $T_{sint} = 600^{\circ}C$ y $T_{carbon.} = 900^{\circ}C$. Para (b): (1') mezcla después $T_{sint} = (800-900)^{\circ}C$, (2') mezcla 1' después $T_{sint} = 900^{\circ}C$ y $T_{carbon.} = 600^{\circ}C$, (3') mezcla 1' después $T_{sint} = 900^{\circ}C$ and $T_{carbon.} = 700^{\circ}C$, (4) mezcla 1' después $T_{sint} = 900^{\circ}C$ y $T_{carbon.} = 900^{\circ}C$. Para (c): (1, 2) banda de enlaces O-H a $\nu \sim 3430\text{ cm}^{-1}$. (1) para especímenes con $T_{sint} = 600^{\circ}C$, (2) para especímenes con $T_{sint} = 900^{\circ}C$.

V.3. Sacarosa carbonizada.

El tratamiento de la temperatura de la sacarosa "pura" en la región (600-900) °C está acompañada por la formación de las amplias líneas de difracción de superposición como en ángulos pequeños, y también en $2\theta \sim 22^\circ$ Figura V.5a. Se indica el desarrollo del proceso de carbonización y la formación de coque de azúcar [67]. La presencia de líneas con un máximo a $2\theta \sim 10^\circ$ y 22° está caracterizada por el componente del material amorfo, y la aparición de un pico estrecho en $2\theta \sim 25^\circ$ es debido a la presencia de una cantidad menor de formas más estructuradas de carbono (ver Figura V. 5a). En el número de investigaciones [68-74] se estableció que las líneas de $2\theta \sim (10-26)^\circ$ están relacionados con el grafeno y el óxido de grafeno. Con el aumento de $T_{tr.}$ hasta 700 °C es muestra de la reestructuración en el material de carbono: la intensidad de las líneas anchas aumenta y cerca de (002), la línea de grafito desaparece (véase la Figura V 5a. y V.5b.). Y en el $T_{tr.} = 900$ °C presenta un agotamiento parcial del carbono debido a la presencia de oxígeno en el horno (ver Figura V.5b.).

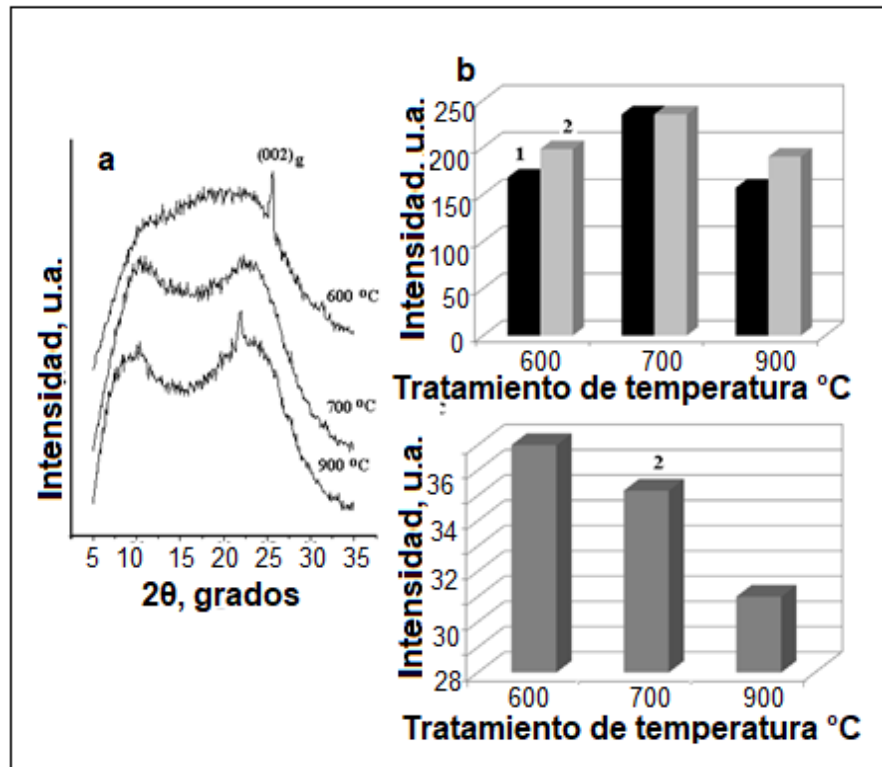


Figura V.5. Parámetros de difracción de rayos X obtenidos de los especímenes a diferentes temperaturas de la sacarosa carbonizada. (a) y cambio en la intensidad del halo de la sacarosa carbonizada (b) y cerámica carbonizada (c). Para a: (1) después $T_{carb.} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, (2) $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, (3) $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Muestra del pico a $2\theta \sim 25^{\circ}$ que corresponde al grafito. Para b y c: (1) corresponde al cambio de la intensidad del halo a $2\theta \sim 10^{\circ}$, y (2)c y cambio de la intensidad del halo a $2\theta \sim 22^{\circ}$.

V.4. Las investigaciones de cerámica carbonizados.

Los patrones de difracción, que fueron obtenidos por la cerámica después $T_{sint.} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a diferentes temperaturas no son fundamentalmente diferentes (ver Figura V.3a. y V.3b.). Resultó imposible evaluar la contribución de los picos de carbono amorfo en $2\theta \sim 10^{\circ}$ y $2\theta \sim (15-30)^{\circ}$ (ver Figura V.3a. y V.3b.). Esto significa que el contenido de carbono amorfo en las muestras es significativamente menor que en la sacarosa carbonizada. Una estimación aproximada de la intensidad del halo en la región de $2\theta \sim 25^{\circ}$ mostró que en la cerámica carbonizada disminuye más rápido que para la sacarosa pura (ver Figura V.5b. y V.5c.). Esto puede ser

debido a la eliminación de carbono de la superficie de los poros. Cabe señalar que la principal contribución a la formación de un halo en la región 25-30° lo hace la fase de vidrio, que está presente en la cerámica.

Según los datos de espectroscopía de infrarrojo, a una tratamiento temperatura a 600 °C, en donde la sacarosa se encuentra depositada en su superficie, se ha observado una disminución significativa en la intensidad de las bandas de absorción de un sistema de silicato (enlaces Si-O-Si, Si-O) y la formación de una banda ancha en el que se encuentran enlaces OH y bandas débiles de enlaces C = C, CH, CO, bonos (ver Figura V.4a. y V.4b., espectros de 2, 2'). Tal transformación del espectro infrarrojo indica la deposición de carbono (grafeno) en la superficie de la cerámica y la formación de poca cantidad de óxido de grafeno [75. 76]. Con el aumento de $T_{\text{carbon.}}$ a 700 °C aumenta la intensidad de las bandas de absorción de enlaces Si-O-Si y Si-O, y banda de absorción debilitada de OH, C = C, CH, bonos CO (Ver Figura V.4a. y V.4b., espectros 3, 3'). Los cambios posteriores en los espectros después $T_{\text{carbon.}} = 900^{\circ}\text{C}$ (ver Figura V.4a. y V.4b., espectros 4, 4') son causadas por procesos de combustión completa de la capa de carbono y la interacción de los componentes en el material cerámico, que se acompaña de la formación de un nuevo tipo de vidrio.

De acuerdo con SEM y el microanálisis Figura V.6. y la Figura V.7a. y V.7b. en los poros de la cerámica carbonizadas muestra dos tipos de formación de carbono. Uno de ellos es en forma de partículas esféricas de tamaño diferente (con el máximo diámetro 10 micras). Tenga en cuenta que en la superficie de esferoides se registra oxígeno. El segundo tipo es nanopartículas de carbono que cubren la superficie del poro (véase Figura V.6 b., V.6c., Figura V.7b., y Figura V.8a., V.8b., V.8b', V.8b"). De la Figura V.7c. y Figura V.8b., V.8b', V.8b". se puede ver la distribución desigual de carbono. Esta distribución tiene carácter "isla". De acuerdo con una estimación aproximada (ver Figura V.7c.) el espesor máximo de la capa de

carbono es de aproximadamente $1 \mu\text{m}$. En la superficie de estos grupos también el oxígeno está presente. Figuras V.8b., V.8b'., V.8b". muestran que las partículas esféricas y agregados presentan distintos tamaños. De acuerdo con las recientes investigaciones [45, 46] se puede observar la formación de la fase de carbono sólido la cual comienza con la formación de moléculas aromáticas planas (núcleos de grafeno), y en su base tiene lugar la formación de coalescencia caótica de agrupaciones de grafeno, que se producen en la fase de gas, conduce a la formación de partículas esféricas de hollín amorfo (ver Figura V.8b"). Estas etapas se pueden ver en la Figura V.8b".

Los resultados obtenidos mostraron que la carbonización de la sacarosa en cerámicas porosas en condiciones de déficit de oxígeno se acompañan con la formación de diferentes tipos de partículas en la base de paquetes de grafeno desordenadas. Esto significa que la cerámica carbonizada debe tener propiedades de adsorción.

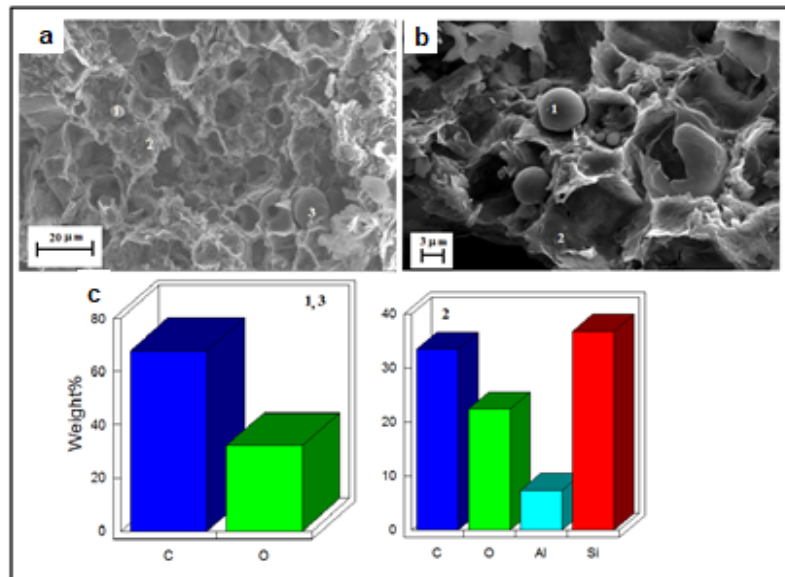


Figura V.6. Microfotografías del área superficial de los poros en los cerámicos carbonizados (a) microanálisis (b) en puntos específicos en la Figura V.6a., V.6b. $T_{\text{ sint. }} = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{ carbon. }} = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$.

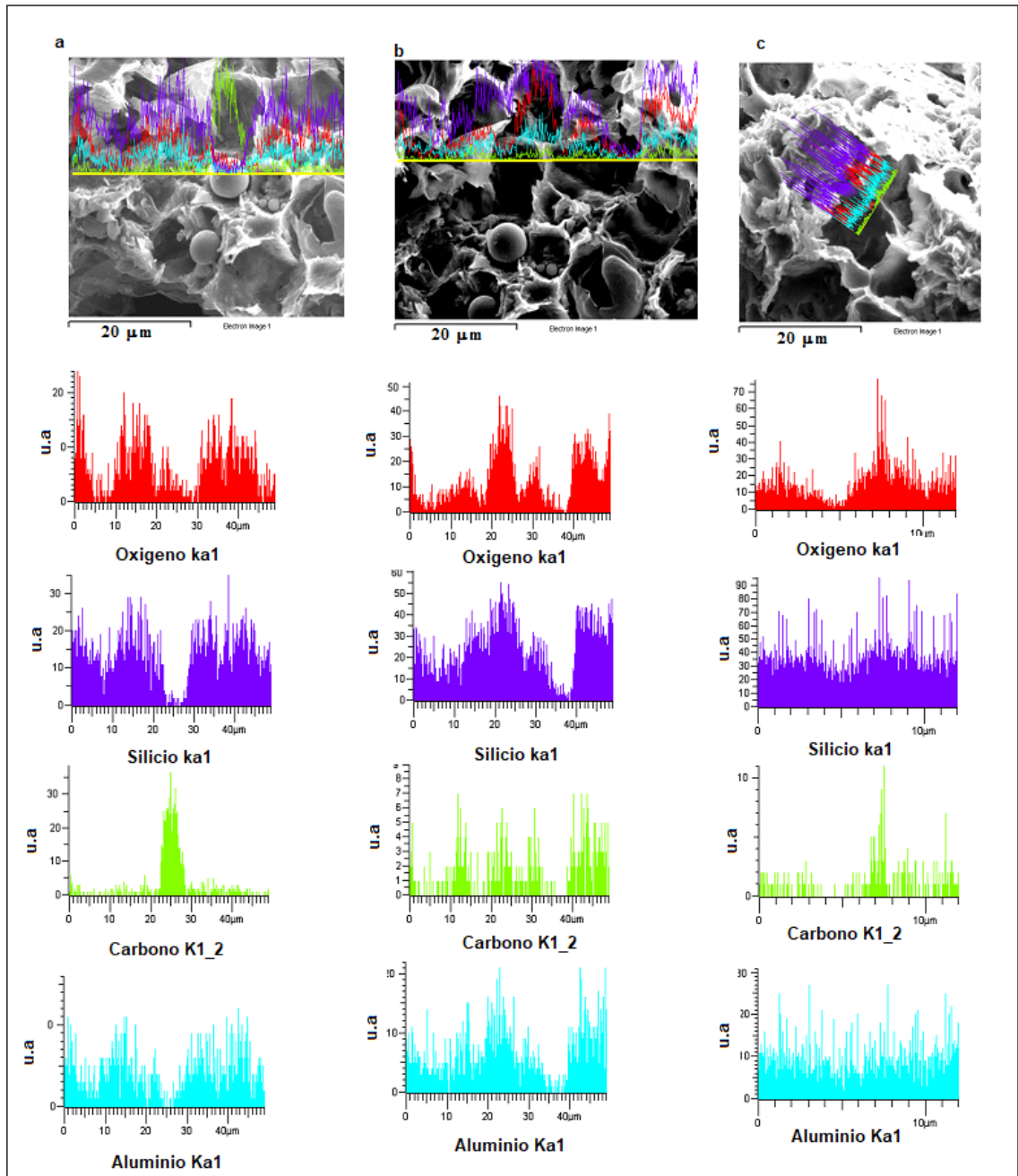


Figura V.7. Distribución del análisis de los elementos en las regiones de los cerámicos porosos carbonizados.

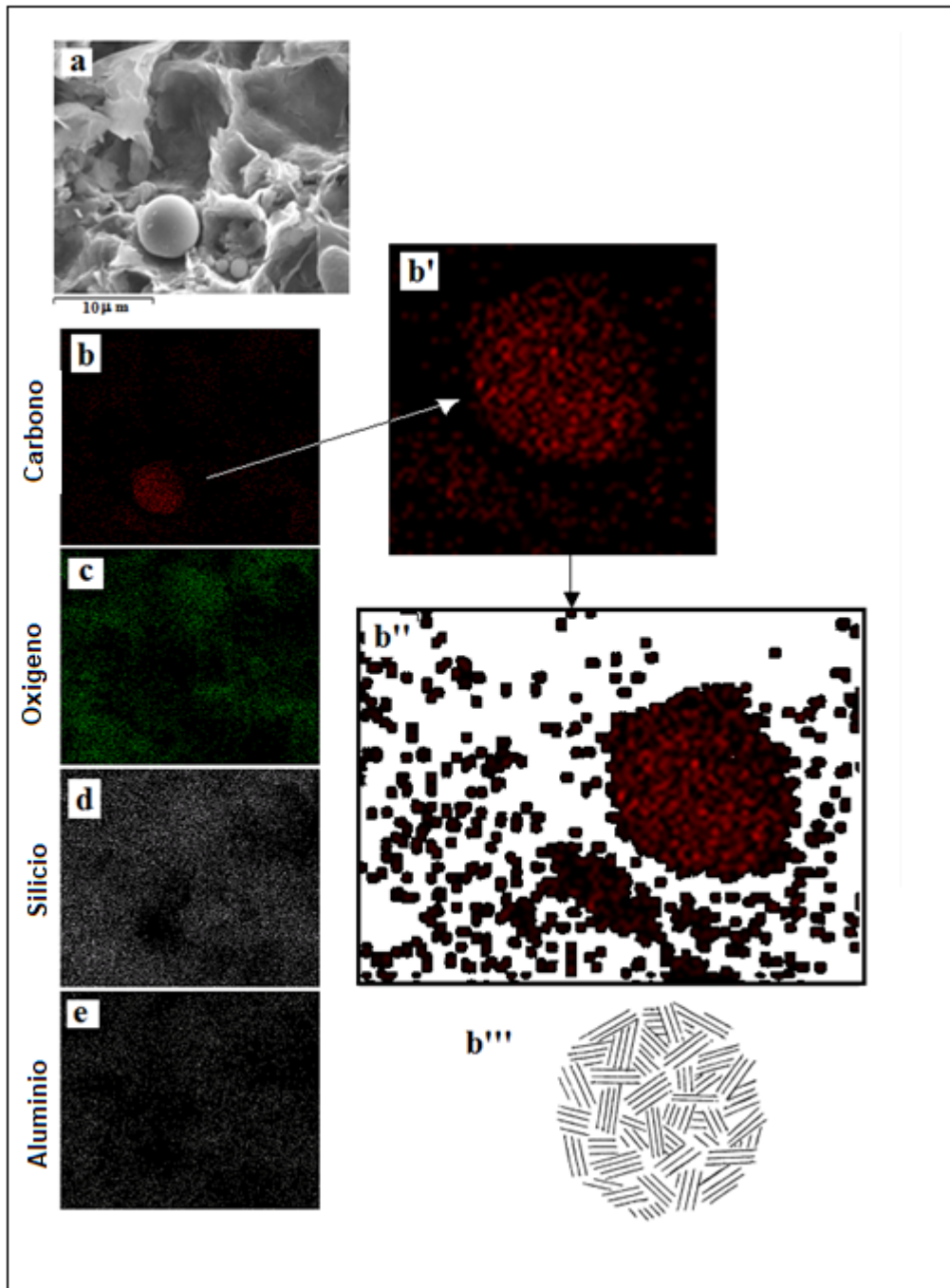


Figura V.8. Distribución de los elementos en el análisis de la región (a) localización del carbono en los cerámicos: b), b'), b''); c) oxígeno; d) silicio; e) aluminio. En b''') presenta el modelo de partícula esférica de negro de carbón.

V.5. Propiedades de adsorción de cerámica carbonizada.

La presencia en el espacio de los poros de la cerámica en forma de agregados de diferente tamaño y partículas esféricas son los responsables de la adsorción del colorante en la solución acuosa.

Las investigaciones han demostrado que los cambios dependiente del tiempo de exposición de la cerámica carbonizada en la solución de MB Figura V.9a., de la concentración en la solución Figura V.9b. y en el peso de los cerámicos carbonizados en la solución Figura V.9c. el colorante MB muestra una disminución significativa de su concentración.

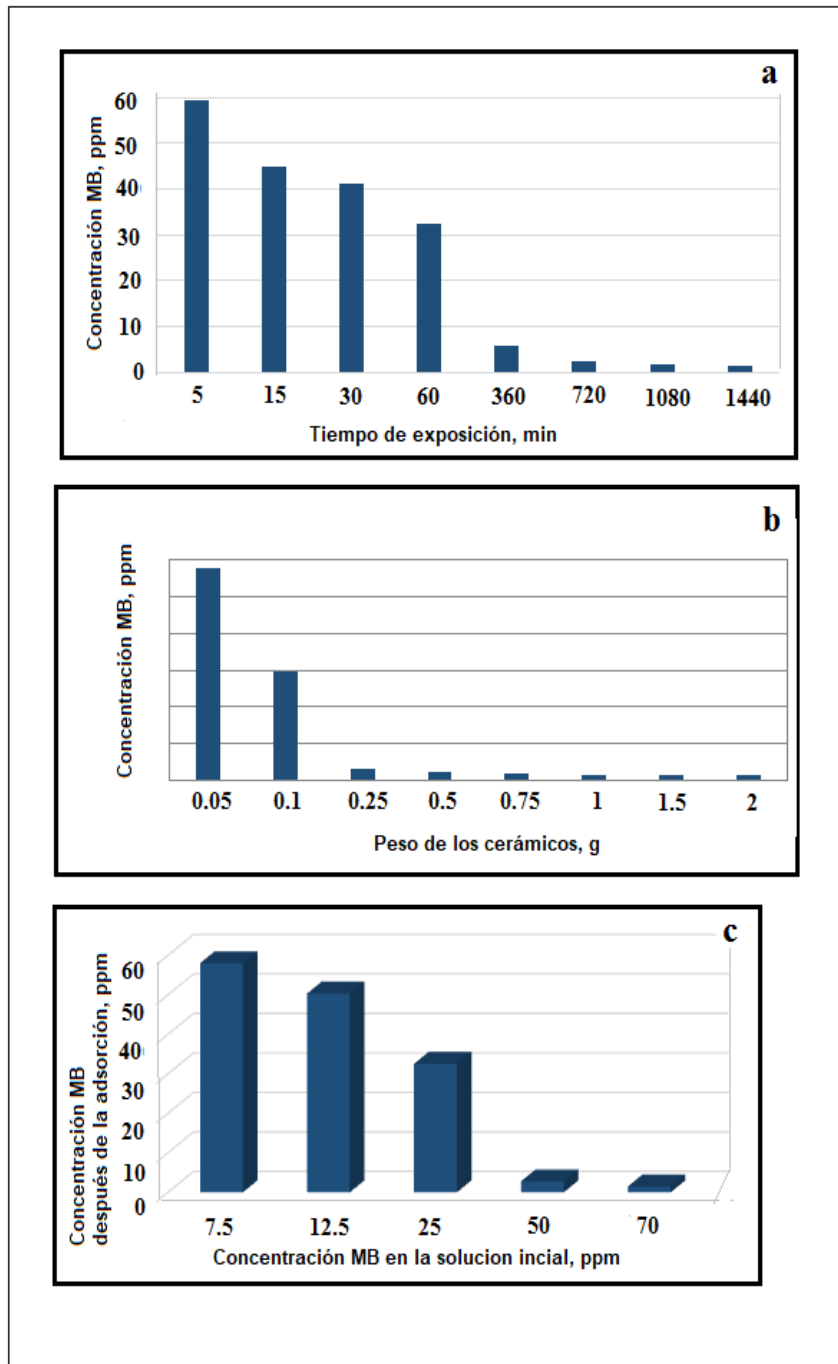


Figura V.9. Cambio de la intensidad en las bandas de UV-visible para MB dependiente del tiempo de exposición (a), en el peso de los cerámicos carbonizados en la solución (b) y concentración de los colorantes en la solución a (c). $\lambda \sim 660$ nm.

Los estudios de DQO muestran que dependiendo del tiempo de contacto con tezontle carbonizado el contenido de materia orgánica (MB) Figura V.10 disminuye.

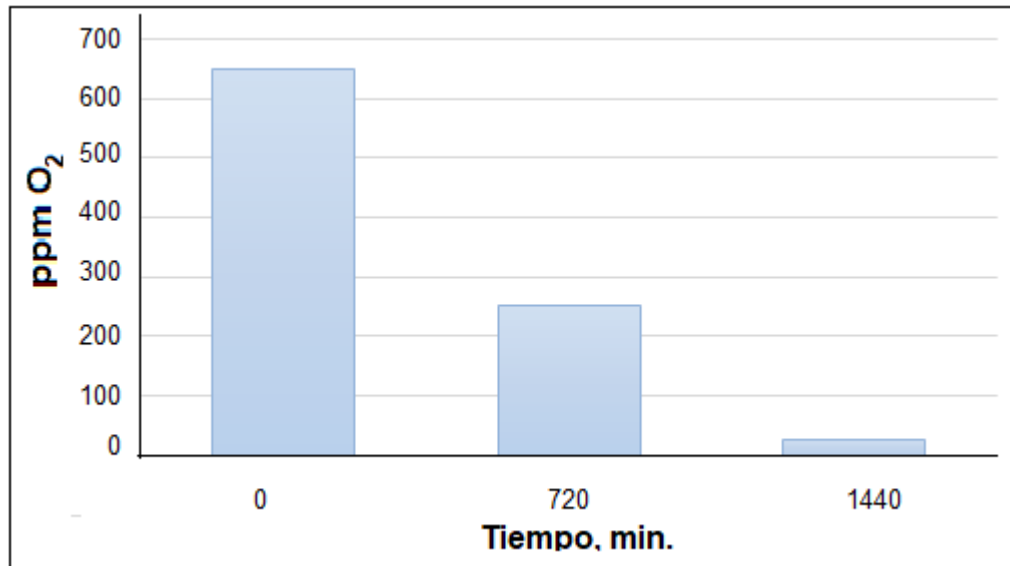


Figura V.10. Cambio del contenido de O₂ dependiente del tiempo de adsorción del colorante azul de metileno.

V.6. Análisis de adsorción.

Para los estudios cinéticos realizados para el colorante azul de metileno se analizaron mediante los modelos cinéticos anteriormente descritos en donde de acuerdo a la Tabla V.3. se consideró el que mejor se ajuste a los datos experimentales con el coeficiente de determinación.

Tabla V.3. R^2 *ajustado* resultados de los modelos cinéticos propuestos para la absorción del azul de metileno en el cerámico.

Modelo	Tezontle
Pseudo primer orden	0.8778
Pseudo segundo orden	0.9348
Elovich	0.9609
Difusión parabolica	0.9609
Doble constante	0.8086
Doble logaritmo	0.8088

De acuerdo a los resultados se muestra una mayor correlación con el modelo de elovich para la muestra del cerámico. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente cuando los valores de los modelos sean superiores a 0.93 se realiza un análisis de discriminación para poder elegir el mejor modelo.

Los siguientes datos fueron obtenidos:

$$\frac{(L_{\text{pseudo segundo orden}})_{\text{max}}}{(L_{\text{elovich}})_{\text{max}}} = 7.7956$$

En base a estos resultados, ninguna hipótesis cumple con los criterios establecidos por lo que se analiza por el Método de parámetros no intrínsecos anteriormente descrito Figura V.11.

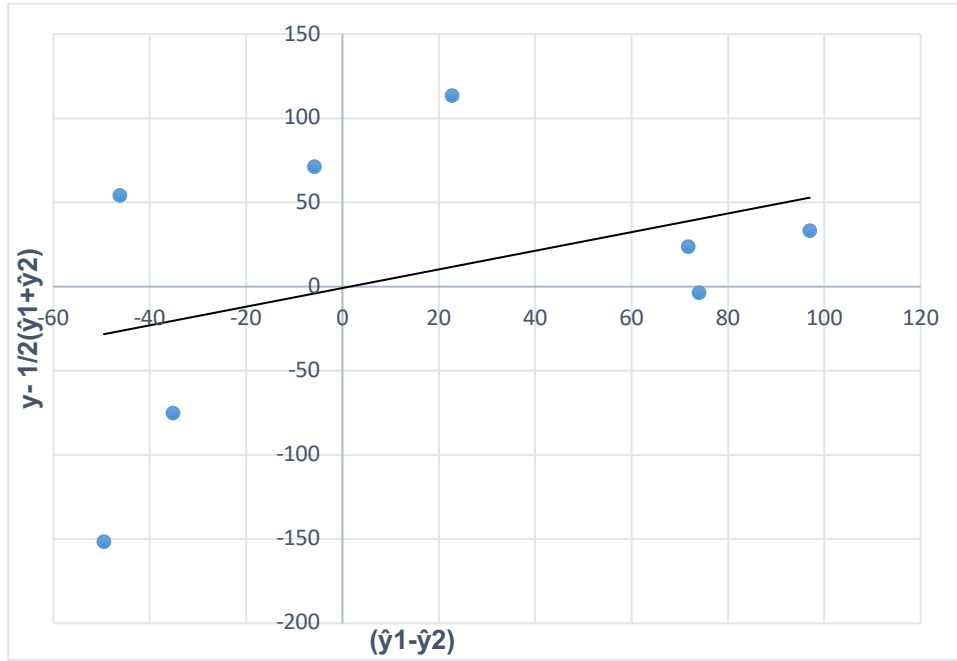


Figura V.11. Comparación de los parámetros no intrínsecos entre pseudo segundo orden y elovich.

De acuerdo a los resultados obtenidos el modelo de pseudo segundo orden puede seleccionarse para representar la capacidad cinética de azul metileno sobre los materiales estudiados como se muestra en la Figura V.12. que correlaciona la masa absorbida del azul de metileno ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) en un instante que sugiere que la adsorción está por la quimisorción de las moléculas de azul de metileno en la superficie de los cerámicos [77].

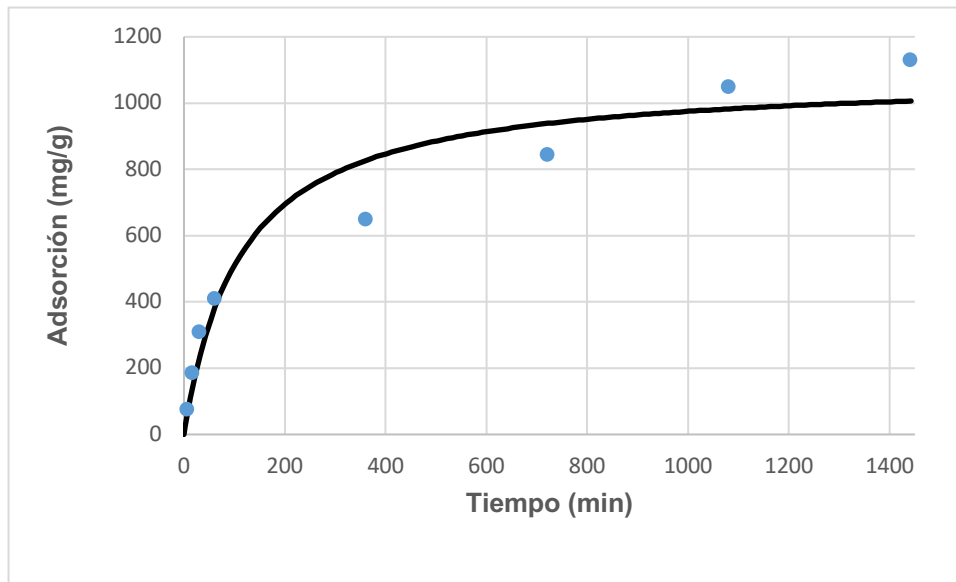


Figura V.12. Datos experimentales ajustados con el modelo de pseudo segundo orden de las muestras del cerámico.

Los parámetros obtenidos del modelo de pseudo segundo orden son descritos en la Tabla V.4.

Tabla V.4. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo primer orden para la adsorción del azul de metileno en el cerámico.

Material absorbente	q_e (mg colorante/g absorbente)	k (g/mg·min)
Cerámico	0.000008 ± 0.000008 .	1084.9022 ± 221.1176

Los modelos isotérmicos que fueron utilizados para describir la adsorción del colorante azul metileno fueron los de e Langmuir y Freunlich y su coeficiente de correlación obtenido se muestra en la Tabla V.5.

Tabla V.5. R^2 *ajustado* de los modelos isotérmicos propuestos para la absorción del azul de metileno en el cerámico.

Modelo	Cerámico
Langmuir	0.9756
Freundlich	0.9507

Los cuales muestran que el modelo que obtuvo mejor coeficiente de correlación es el modelo de la isoterma de Langmuir. Debido a que los coeficientes de correlación muestran un valor de 0.95 se llevó a cabo un análisis de discriminación descrito anteriormente.

$$\frac{(L_{Langmuir})_{max}}{(L_{Freundlich})_{max}} = 0.0267$$

Por lo tanto, el proceso de adsorción sigue el modelo de la isoterma de Freundlich. Donde describe que el fenómeno de adsorción es físico donde la adsorción inicial es baja y aumenta a medida que aumenta la concentración de colorante en solución sin un límite aparente de adsorción máxima; considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y después decrece la fuerza de enlace al incrementar la ocupación de los sitios de adsorción. Los parámetros del modelo de Freundlich son descritos en la Tabla V.6. para el cerámico.

Tabla V.6. Parámetros isotérmicos del modelo de Freundlich para la adsorción del azul de metileno en el cerámico.

Material absorbente	K_F	n
Cerámico	0.7226 ± 0.0007	4.0572 ± 0.0063

CAPÍTULO VI. TEZONTLE CARBONIZADO.

VI.1. Materiales, métodos de preparación y de investigación.

En esta investigación las piezas de tezontle se utilizaron con un tamaño medio de unos ~ 1 cm. Como fuente de un carbono se utilizó una solución de sacarosa saturada. Las muestras de tezontle fueron pre-secadas a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, luego se sumergieron en una solución de sacarosa y se calentó en una placa caliente hasta iniciar la caramelización de la sacarosa. Las muestras resultantes se colocaron en papel de aluminio, y luego se calcinaron en un horno de mufla a temperaturas de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 min.

Se realizó un análisis de rayos X de las muestras usando un difractómetro Siemens D-500 en la radiación Cu Ka. Un estudio SEM y microanálisis llevaron a cabo con la unidad de LEO 1450 VP., Espectros de IR se obtuvieron en Bruker Vector 22 FT espectrómetro, para la obtención de espectros UV-visible se utilizó Perkin Elmer Lambda 25 espectrómetro. Investigaciones EPR se realizaron con un espectrómetro de microondas de banda X (SE / X-2547 Radiopan, Poznan, Polonia) a temperatura ambiente en aire y en 10^{-6} mm Hg. 2547-Radiopan, Poznan, Polonia) a temperatura ambiente en el aire y en 10^{-6} mm Hg.

Para la investigación de las propiedades de adsorción de tezontle carbonizado las muestras obtenidas se colocaron en una solución acuosa de azul de metileno (MB). Se realizaron cuatro tipos de experimentos en los que un parámetro fue variado en agitación constante:

- 1) En función de la temperatura de carbonización del tezontle
- 2) En función de la concentración de MB en agua
- 3) En función del tiempo de contacto tezontle carbonizado con solución MB

4) Dependiendo de la relación de solución de MB / tezontle.

La concentración MB en las soluciones se evaluó a partir de la curva de calibración $I = f(c)$, donde I es la intensidad de UV-visible banda de 660 nm, c es la concentración de MB en la solución preparada. Los parámetros cinéticos se estimaron usando presente un método matemático. Para el análisis se utilizó el grado de purificación de agua los experimentos DQO.

VI. 2. Las Investigaciones del Tezontle.

En la micro-foto de los especímenes de tezontle es visible una estructura porosa del material Figura VI.1a. y VI.1b. que consiste en poros de diferentes tamaños. De acuerdo con el microanálisis Figura V.1c. en el tezontle están presentes una gran cantidad de óxidos.

El tezontle está compuesto principalmente por un esqueleto de silicatos de alumina de tipo de plagioclasa (albita, anortita) y silicatos de alúmina de cadena (peridoto, piroxeno, augita y enstatita). También estuvieron presentes silicatos (cuarzo, cristobalita) y Óxidos de Hierro (wustita, magnetita) Figura V.2.

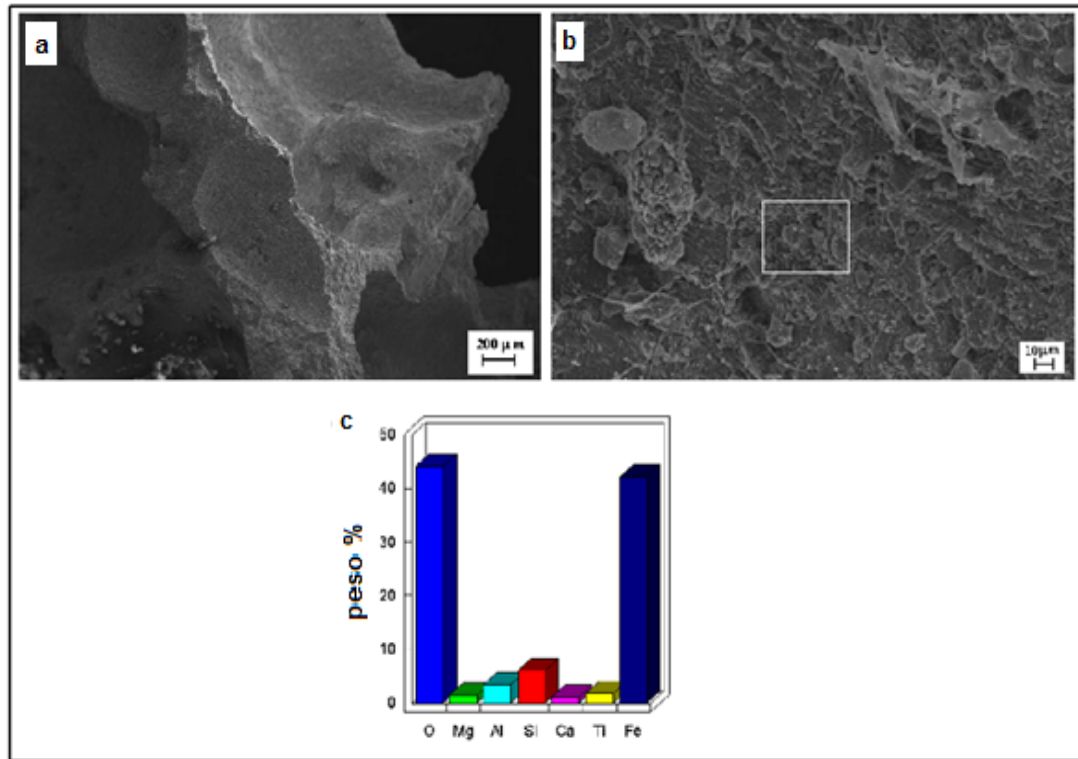


Figura. VI.1. Micro foto de la muestra (a, b) y el contenido de elementos (c).

El tratamiento de la temperatura está marcado por la transformación de la composición de fase: hasta 600°C el contenido de silicatos de cadena disminuye, y el contenido de silicatos de esqueleto aumenta. Por consiguiente, el contenido de wustita (FeO) ($\text{Fe}^{2.667}$) se reduce. Sin embargo, cuando $T_{\text{tr.}} \geq 600$ °C significativamente aumenta la intensidad de la línea de difracción de cristobalita. Al mismo tiempo aumenta de nuevo ligeramente el contenido de los aluminosilicatos de cadena, mientras que existe una reducción de silicatos de esqueleto. La magnetita libre se hace más pequeña.

Los resultados obtenidos muestran que durante el tratamiento de temperatura del basalto toma la siguiente transformación de fases, descrita en el siguiente esquema:

$\leq 600^{\circ}\text{C}$

$\geq 600^{\circ}\text{C}$

1) cadena \rightarrow esqueleto \rightarrow cadena + esqueleto

aluminosilicatos aluminosilicatos aluminosilicatos;

2) a $T \geq 200^{\circ}\text{C}$ wustita \rightarrow magnetita;

3) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{CaAl}_2\text{SiO}_6 + \text{SiO}_2$; $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{SiO}_2$.

4) a $T \geq 600^{\circ}\text{C}$ formación de nuevos aluminosilicatos esqueleto y de la cadena con la participación de magnetita.

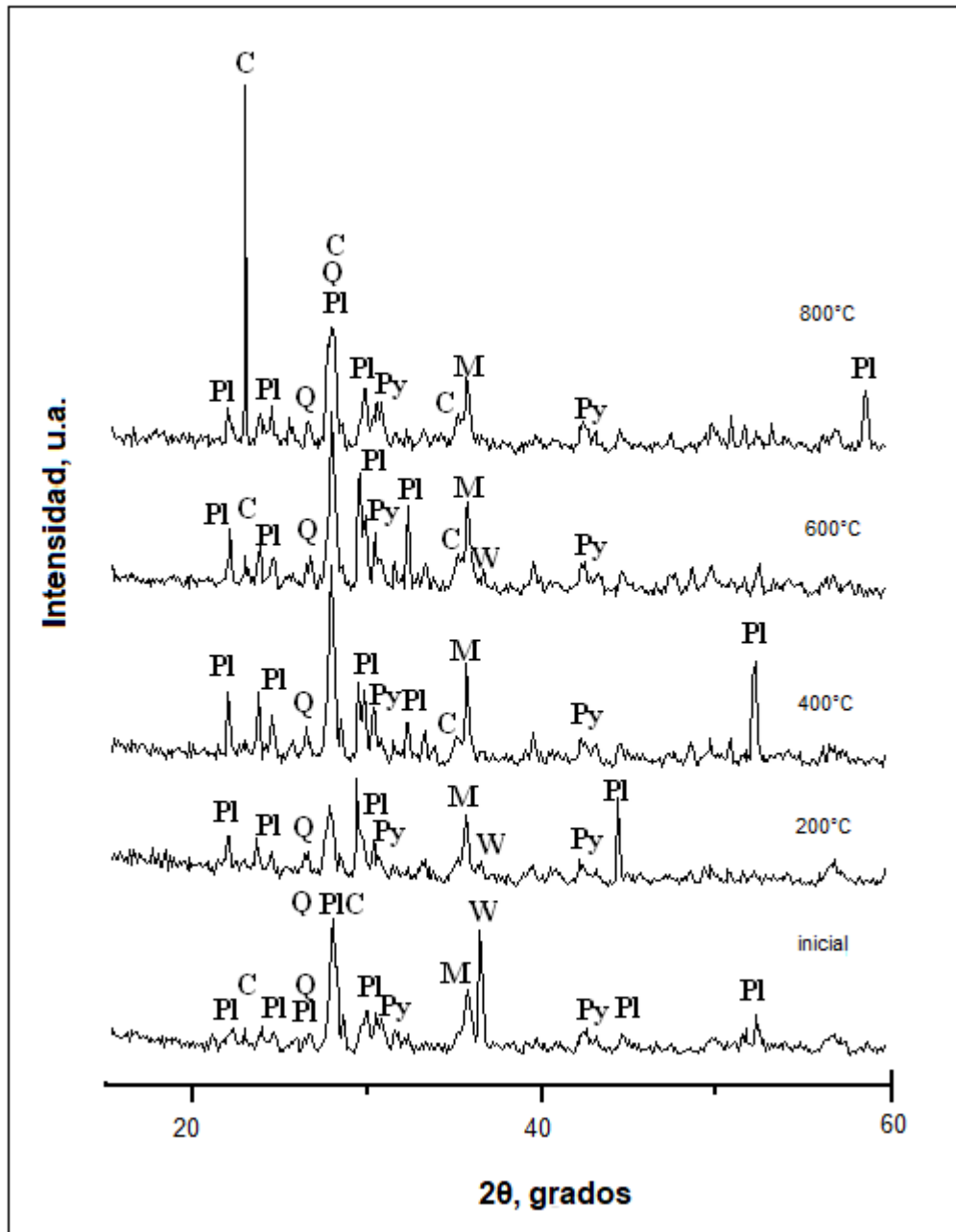


Figura. VI.2. Los patrones de difracción de rayos X de difractogramas de DRX de tezontle inicial (a) y muestras tratadas en diferentes Temperaturas. (PI) diferentes plagioclasas; (Py) diferentes piroxenos; (C) cristobalita; (Q) cuarzo; Magnetita (M); (W) wustita.

Los espectros de IR del tezontle examinado se presentan en la Figura VI.3. y en la Tabla VI.1. En el tezontle inicial el espectro IR es similar al espectro de piroxeno [78]. También está presente la banda a 1581 cm^{-1} , que pertenece a las vibraciones de flexión de agua adsorbida, y la banda a 1400 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los iones del carbono monodentado. Tales iones se forman por adsorción de CO_2 atmosférico sobre la superficie de la muestra [79].

Con un aumento de la temperatura de tratamiento las principales bandas de absorción se amplían y el espectro se convierte poco a poco en el espectro de una fase amorfa [80]. En los espectros se pueden detectar bandas débiles de absorción estrechas correspondientes a cristobalita y cuarzo. Las bandas de absorción seleccionadas de los grupos CO y H_2 adsorbidos se reducen debido a la reducción del contenido de agua de las partículas. Sin embargo, la absorción de CO_2 aumenta (ver Figura VI.3.).

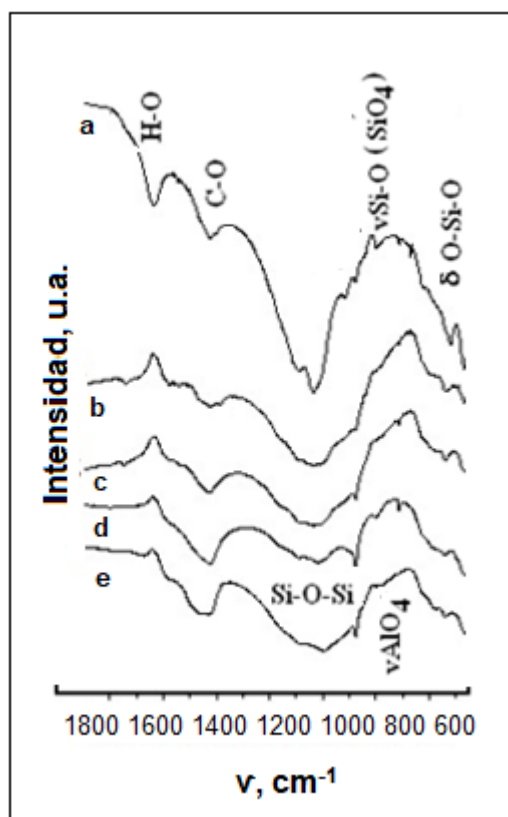


Figura VI.3. Espectros de IR-tezontle inicial (a) y después del tratamiento a 200 °C, (b), 400 °C (c), 600 °C (d) y 800 °C (e).

La transformación gradual de los espectros IR del material cristalino amorfizado (vidrio) y el registro de fases cristalinas (según datos de DRX) sugieren una compleja estructura de las partículas tratadas térmicamente del tezontle. Como es evidente lo espectros de infrarrojo muestran que con el aumento de la temperatura de tratamiento en las partículas de tezontle se forma una capa gruesa de piroxeno vidrio. La evolución de las partículas de tezontle al aumentar la temperatura de tratamiento se muestra en la Figura VI.4.

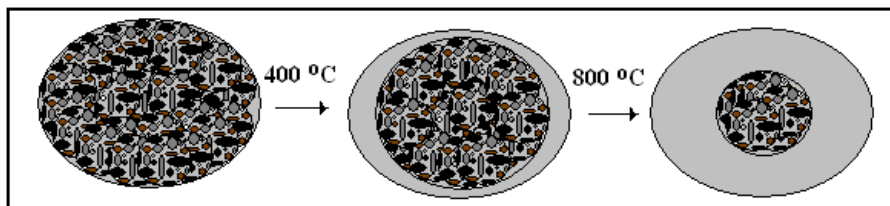


Figura VI.4. Esquema simplificado de la capa de formación de vidrio en la superficie de tezontle.

La investigación de los cambios de temperatura en el tezontle es necesaria para la comprensión de los procesos que ocurren durante la carbonización de sacarosa en los poros de la superficie del tezontle.

VI. 3. Las investigaciones de Tezontle carbonizado.

El proceso de degradación térmica de sacarosa estudiado en detalle por el método de EPR [81-84]. Se demostró que en la degradación térmica se produce la formación y crecimiento de las regiones aromáticas de policonjugados, es decir, la formación de estructuras de carbono bidimensionales con enlaces libres. Dichos enlaces libres son los más activos en los procesos de adsorción [85-88]. Esta etapa de la reorganización es acompañada por la aparición de la señal de EPR. Resultados similares fueron obtenidos en este trabajo. Se observan dos tipos de señales EPR (ver en la Figura V.5 parte superior). La señal estrecha con $g \sim 2,0025$ y una anchura de una línea de resonancia $\Delta B \sim 10 \cdot 10^{-4} \text{ Tl}$ (la señal 1) es característica de la de tamaño pequeño regiones poli conjugación. Señal más amplia (la señal 2) aparece en las regiones de integración poli conjugación. Como puede verse en la Figura VI.5a., al aumentar la temperatura de procesamiento hasta el (600-800) °C el número de bonos libres de carbono aumenta. Cuando $T > 800$ °C la disminución de la señal de intensidad 1 indica una reducción en el contenido de enlaces libres de carbono (y por tanto la disminución de la actividad de carbono como un adsorbente) debido al aumento regiones de poli

conjugación. La diferencia entre las mediciones en el aire y en el vacío refleja una alta actividad a la adsorción física de oxígeno atmosférico con fragmentos de carbono de pequeño tamaño.

En la destrucción térmica de la sacarosa en la superficie y en el tezontle poros Figura VI.5b. señala "la inhibición" del proceso de consolidación de las regiones poli conjugación. El rango de temperatura de la existencia de bonos de carbono "activos" se expande y cubre el rango (400-900)°C. De los datos obtenidos del tratamiento de temperatura de las muestras de tezontle impregnados con caramelo sacarosa ~ se llevó a cabo a 600 °C ya que a esta temperatura se ha registrado señal máxima de carbono. La disminución de la intensidad de la señal de carbono 1 en $T_{tr.} > 600$ °C puede ser debido a varias razones, a saber, la mayor consolidación de las regiones policonjugado, y con el desarrollo de la reducción carbotérmica de óxidos y otros.

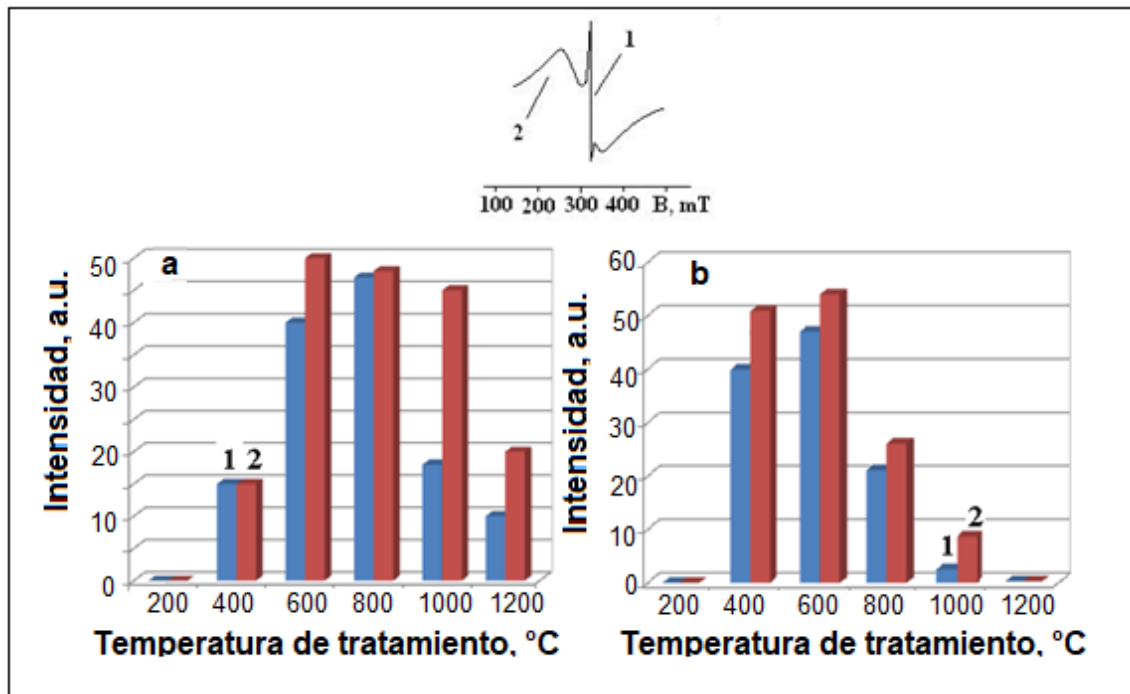


Figura VI.5. Cambio de la intensidad de las señales EPR 1 de la sacarosa carbonizada pura (a) y sacarosa carbonizado en tezontle (b) dependiente de la temperatura de tratamiento. (1) Inscripción en el aire; (2) en el vacío.

Cuando se comparan las superficies de fractura de las muestras antes y después de la carbonización tezontle (Figura VI.1b., VI.1c y la Figura VI.6b. y VI.6c.), muestran que una parte sustancial de la superficie está cubierta con una capa de carbono. Y también el carbón está presente dentro de los poros. Esto muestra el microanálisis Figura VI.6c.

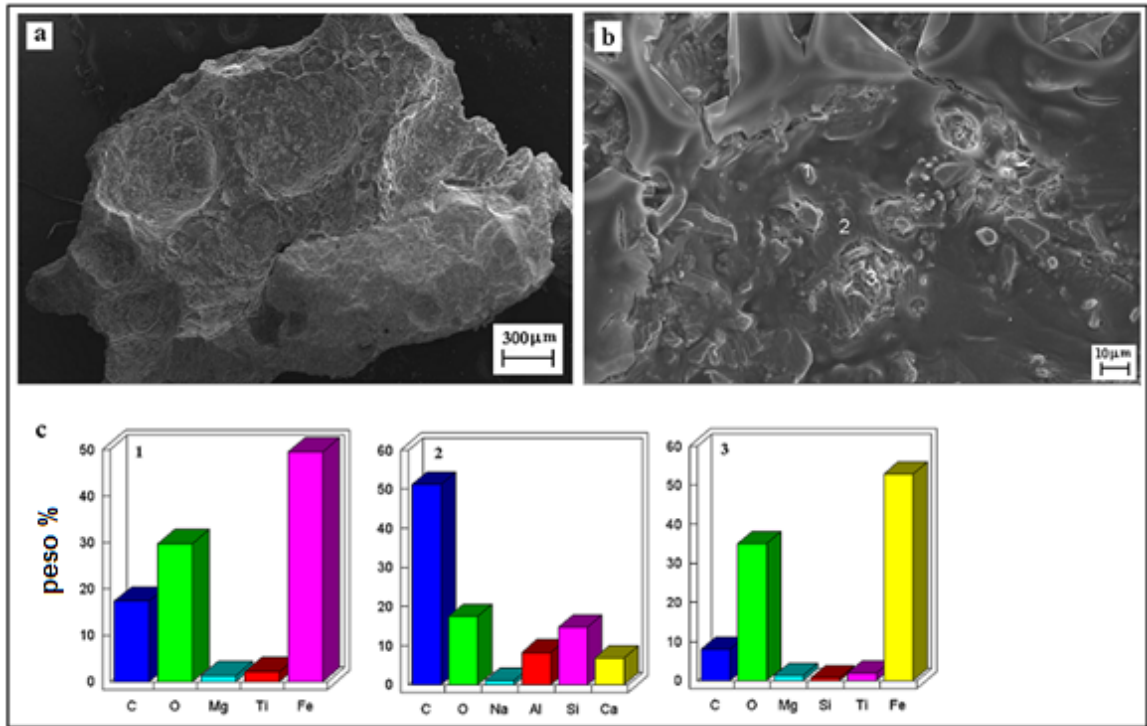


Figura VI.6. Microfoto de la muestras carbonizadas (a, b) y el contenido de elementos (c) marcados en la Figura. VI.1b. los lugares.

En los patrones de difracción de muestras carbonizadas Figura VI.7. se puede encontrar en $2\theta = 26.6^\circ$ un pico débil perteneciente al carbono. Al aumentar la temperatura de carbonización la intensidad de este pico se reduce debido al agotamiento de carbono.

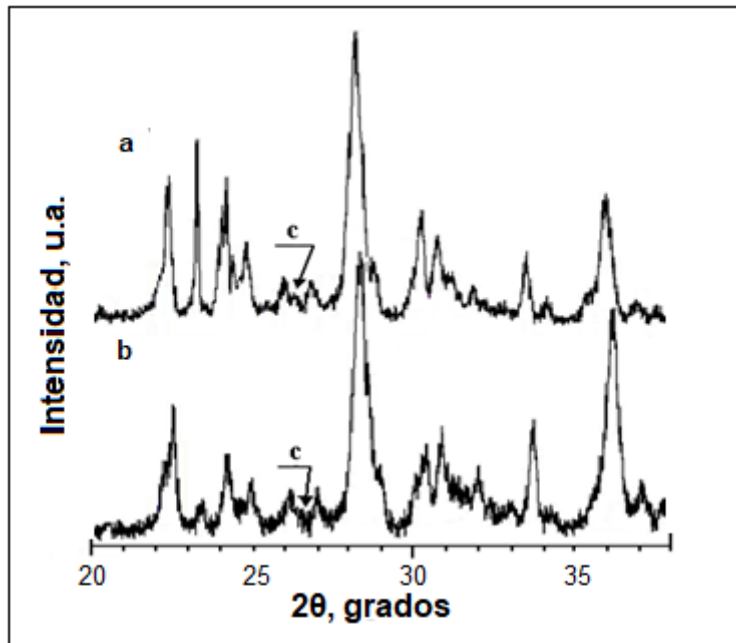


Figura VI.7. Patrones de difracción de rayos X de tezontle carbonizados obtenidos a 600 °C (a), y 800 °C (b). En la Figura VI.7. la flecha indica carbono.

Teniendo en cuenta la especificidad del método de IR, lo que da principalmente información sobre las capas superficiales, es posible concluir que los cambios observados en los espectros de las muestras carbonizadas Figura VI.8a. reflejan el blindaje de la superficie de tezontle con una capa de carbono. Es por ello que la intensidad de las bandas de absorción a $\nu \sim 1019 \text{ cm}^{-1}$ en el tezontle carbonizado es menor que en el tezontle inicial Figura VI.8b. A su vez, la diferencia en la intensidad de la banda después de la carbonización a diferentes temperaturas Figura VI.8b1. y VI.8b2. indica que con el aumento de $T_{\text{carb.}}$ el recubrimiento de carbono en las capas decrece y el espectro de infrarrojo de tezontle se observa mejor. Por lo tanto, los datos obtenidos por DRX, IR, EPR y SEM son consistentes e indican que la temperatura más adecuada de la carbonización es de 600 °C.

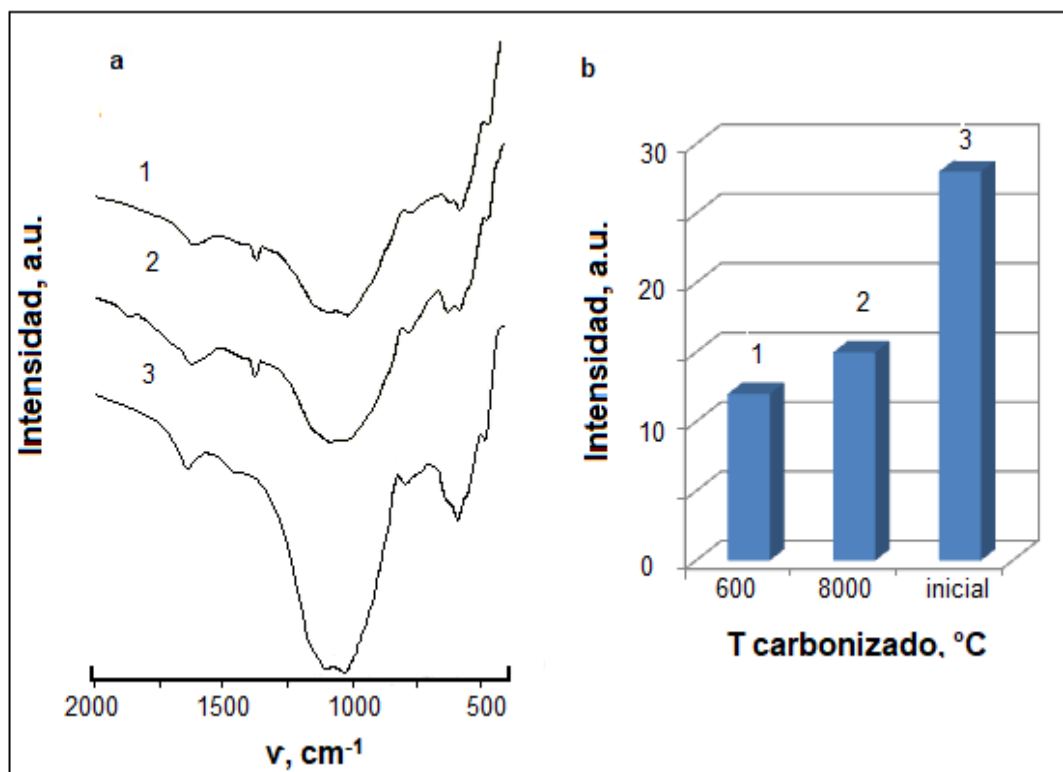


Figura VI.8. Espectros de IR-tezontle (a) y el cambio de intensidad de la banda de absorción a $\nu \sim 1019 \text{ cm}^{-1}$ (b). (1) después de la carbonización a $600 \text{ }^\circ\text{C}$; (2) $800 \text{ }^\circ\text{C}$; (3) tezontle inicial.

VI. 4. Las investigaciones de propiedades de adsorción de Tezontle carbonizado.

En el análisis de los espectros UV-visible de MB determino que el tezontle carbonizado tiene propiedades de adsorción. Así, dependiendo del tiempo de adsorción de las muestras carbonizadas en solución MB la intensidad de las bandas en $\lambda_1 \sim 280 \text{ nm}$ y $\lambda_2 \sim 660 \text{ nm}$ y la concentración de MB en solución están disminuyendo Figura VI.9. El mismo efecto también se observa con el aumento de contenido de la muestra carbonizada en la solución MB Figura VI.10. La Figura VI.11. muestra que para la eliminación eficaz de MB de la solución requiere una relación específica entre el volumen de una solución

acuosa MB y el contenido de tezontle carbonizado. Como resultado, la adsorción se produce la decoloración de la solución Figura VI.12.

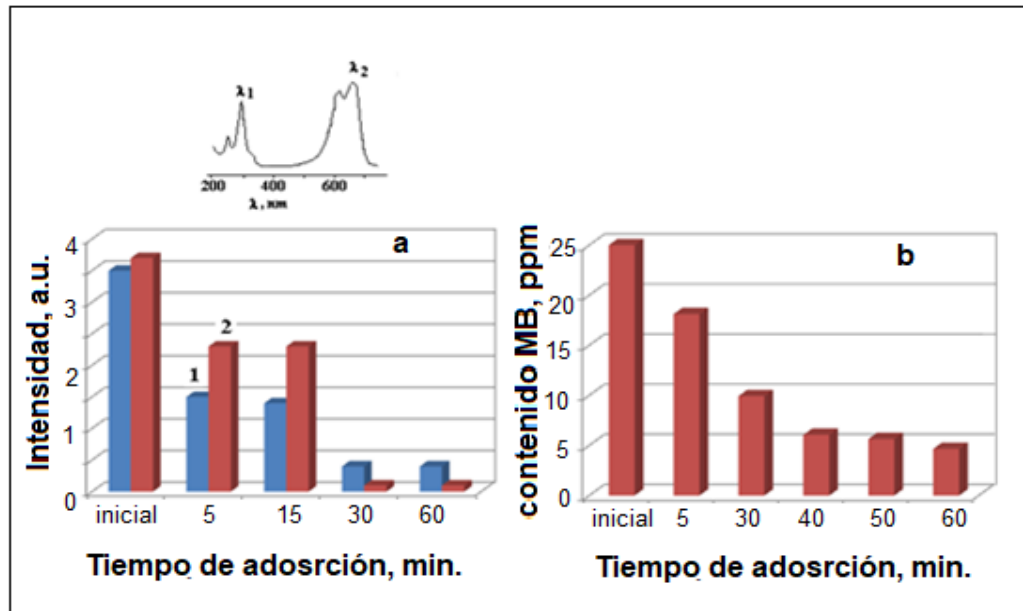


Figura VI.9. Cambio de la intensidad de las bandas UV-visible de la absorción de MB (a) y la concentración de MB (b) en función del tiempo de adsorción. Para una: (1) $\lambda \sim 280$ nm, (2) $\lambda \sim 660$ nm. MB. Contenido de la solución 20 ml, peso de 2 g tezontle carbonizado.

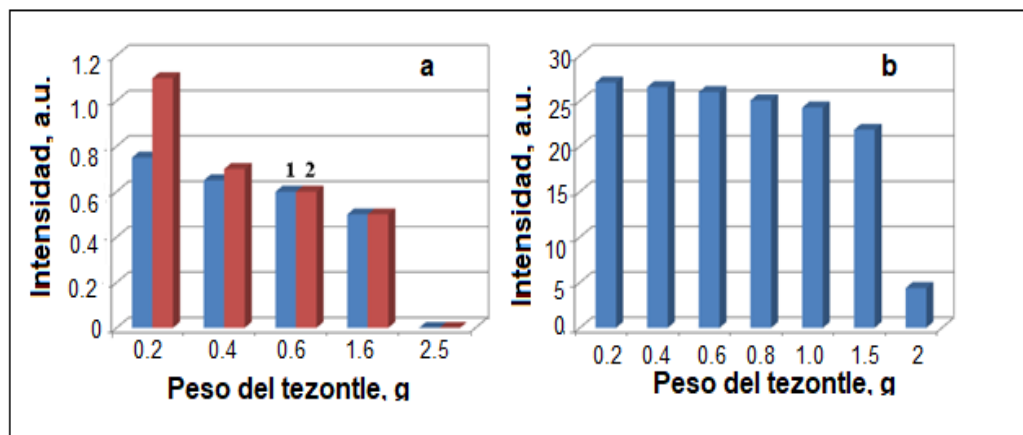


Figura VI.10. Cambio de la intensidad de las bandas UV-visible de la absorción MB (a) y la concentración de MB (b) en función del peso de tezontle carbonizado utilizado. Para una: (1) $\lambda \sim 280$ nm, (2) $\lambda \sim 660$ nm. Contenido de 20 ml de solución. Tiempo de 60 min.

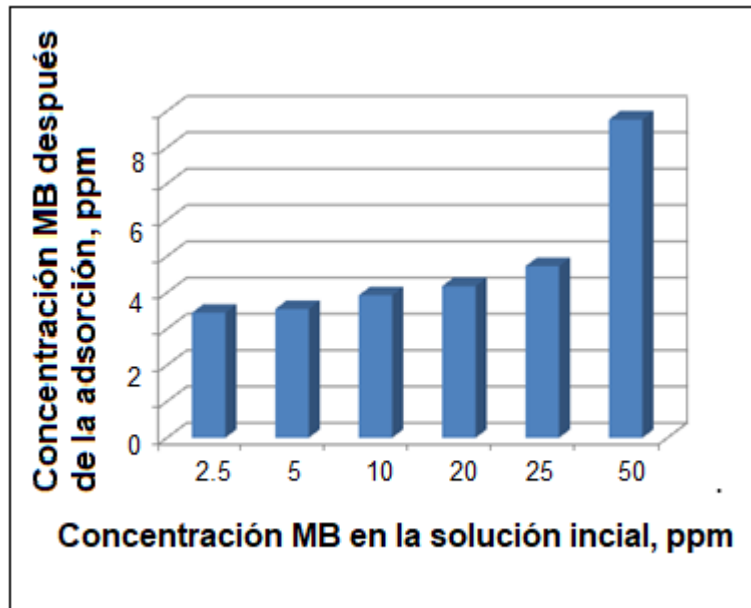


Figura VI.11. Modificación de la concentración de MB en solución después de la adsorción en función de MB de concentración en la solución inicial. Peso de utilizado tezontle carbonizado 2 g. Volumen de 20 ml de solución. Tiempo de adsorción de 60 min.

Los estudios de DQO muestran que dependiendo del tiempo de contacto con tezontle carbonizado el contenido de materia orgánica (MB) Figura VI.12. disminuye.

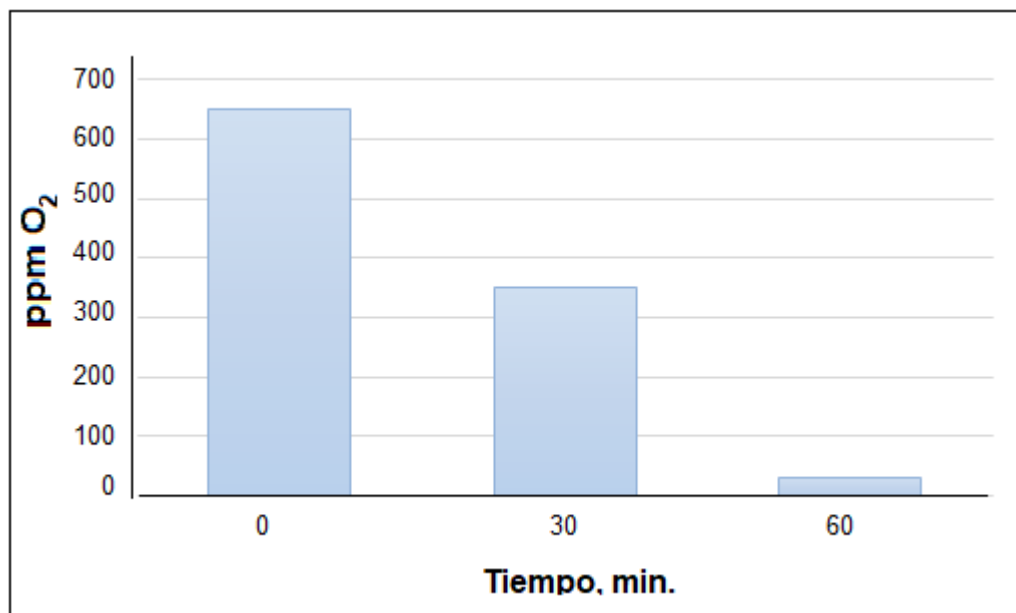


Figura VI.12. Cambio del contenido de O₂ dependiente del tiempo de adsorción del colorante azul de metileno.

VI. 5. Análisis de adsorción.

Para los estudios cinéticos realizados para el colorante azul de metileno se analizaron mediante los modelos cinéticos anteriormente descritos en donde de acuerdo a la Tabla VI.1. se consideró el que mejor se ajuste a los datos experimentales con el coeficiente de determinación.

Tabla VI.1. R^2 *ajustado* resultados de los modelos cinéticos propuestos para la absorción del azul de metileno en el tezontle.

Modelo	Tezontle
Pseudo primer orden	0.9621
Pseudo segundo orden	0.9694
Elovich	0.9190
Difusión parabólica	0.9190
Doble constante	0.8064
Doble logaritmo	0.8064

De acuerdo a los resultados se muestra una mayor correlación con el modelo de pseudo segundo orden para la muestra de tezontle. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente cuando los valores de los modelos sean superiores a 0.90 se realiza un análisis de discriminación para poder elegir el mejor modelo.

Los siguientes datos fueron obtenidos:

$$\frac{(L_{\text{pseudo primer orden}})_{\text{max}}}{(L_{\text{pseudo segundo orden}})_{\text{max}}} = 2.6231$$

En base a estos resultados, ninguna hipótesis cumple con los criterios establecidos por lo que se analiza por el Método de parámetros no intrínsecos anteriormente descrito Figura VI.13.

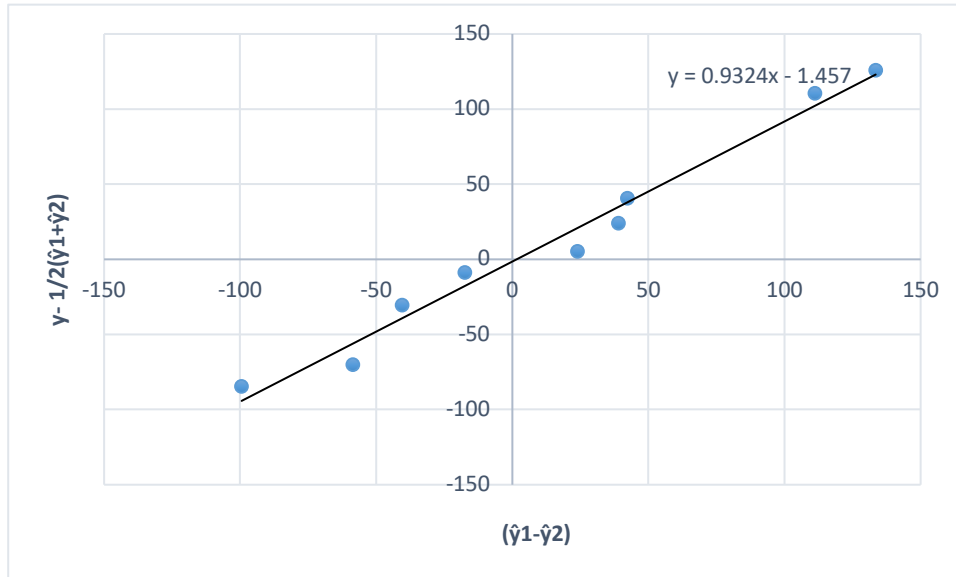


Figura VI.13. Comparación de los parámetros no intrínsecos entre pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

De acuerdo a los resultados obtenidos el modelo de primer orden puede seleccionarse para representar la capacidad cinética de azul metileno sobre los materiales estudiados como se muestra en la Figura VI.14 que correlaciona la masa absorbida del azul de metileno ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) en un instante dado donde asume que la etapa controlante en el proceso de adsorción es la transferencia de masa o sea que la variación de la velocidad de adsorción en función del tiempo es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de equilibrio del colorante en la solución y la concentración del adsorbato sobre la superficie del adsorbente. La ecuación de pseudo primer orden se basa en la capacidad de adsorción del sólido, donde a cada especie química presente en disolución se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente.

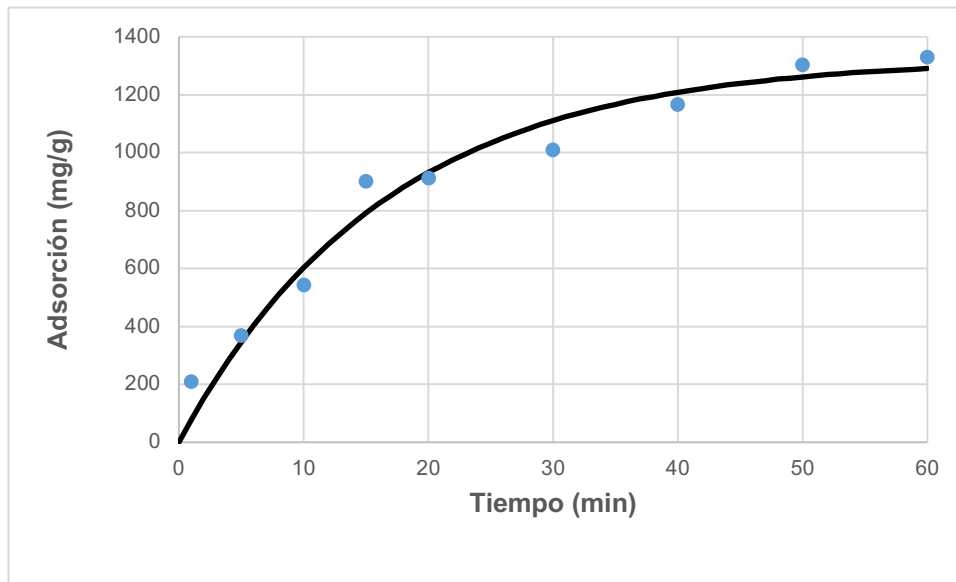


Figura VI.14. Datos experimentales ajustados con el modelo de pseudo primer orden de las muestras de tezontle.

Los parámetros obtenidos del modelo de pseudo primer orden son descritos en la Tabla VI.2.

Tabla VI.2. Parámetros cinéticos del modelo de pseudo primer orden para la adsorción del azul de metileno para el tezontle.

Material absorbente	q_e (mg colorante/g absorbente)	k (g/mg·min)
Tezontle	1325.8799 ± 168.6824	0.0605 ± 0.0213

Los modelos isotérmicos que fueron utilizados para describir la absorción del colorante azul de metileno fueron los de e Langmuir y Freundlich y su coeficiente de correlación obtenido se muestra en la Tabla VI.3.

Tabla VI.3. R^2 *ajustado* de los modelos isotérmicos propuestos para la absorción del azul de metileno en el tezontle.

Modelo	Tezontle
Langmuir	0.9372
Freundlich	0.9599

Los cuales muestran que el modelo que obtuvo mejor coeficiente de correlación es el modelo de la isoterma de Freundlich. Debido a que los coeficientes de correlación muestran un valor de 0.92 se llevó a cabo un análisis de discriminación descrito anteriormente.

$$\frac{(L_{Langmuir})_{max}}{(L_{Freundlich})_{max}} = 2.4574$$

En base a estos resultados, ninguna hipótesis cumple con los criterios establecidos por lo que se analiza por el Método de parámetros no intrínsecos anteriormente descrito Figura VI.15.

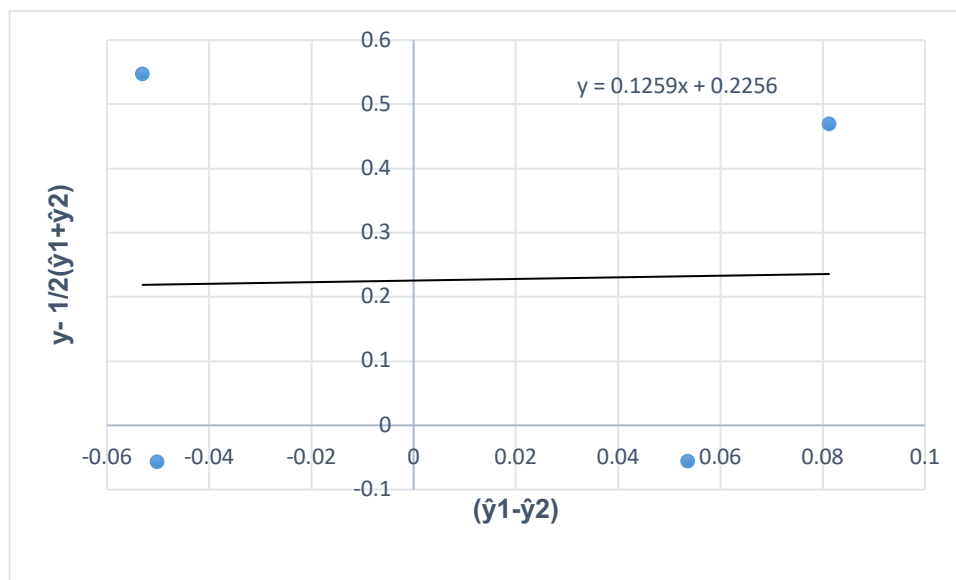


Figura VI.15. Comparación de los parámetros no intrínsecos entre Langmuir y Freundlich.

Los resultados obtenidos muestran que el modelo con mejor ajuste es el de Langmuir donde la adsorción ocurre en sitios localizados sobre una superficie y cada sitio puede retener una sola molécula adsorbida formando una monocapa; la energía de adsorción es la misma en todos los sitios de unión y no existe interacción entre las especies adsorbidas y su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí, los valores de los parámetros isotérmicos del modelo de Langmuir se muestra en la Tabla VI.4.

Tabla VI.4. Parámetros isotérmicos del modelo de Langmuir para la adsorción del azul de metileno en el tezontle.

Material absorbente	K_L	q_0
Tezontle	3.3746 ± 3.8123	0.1305 ± 0.3154

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES.

1.- Se ha establecido que el resultado de la preparación de organoarcilla mediante el tratamiento de la arcilla de montmorillonita en NaOH, y luego la introducción de QAC, aumenta significativamente el espacio entre capas en el que están presentes los cationes intercambiables y el agua. Con la introducción de dicha arcilla en una solución acuosa de colorantes, estos últimos ingresan en el espacio de la capa intermedia de montmorillonita, desplazando las moléculas QAC.

2.- Dependiendo del tamaño de las moléculas de los colorantes, d_{001} cambia debido a un cambio en el espacio entre capas.

3.- Los resultados de la adsorción de los colorantes indicaron la eliminación efectiva del tinte de la solución acuosa.

4.- La capacidad cinética de Rojo Drimarene sobre la organoarcilla y la organoarcilla tezontle se basa en la capacidad de absorción del sólido y establece la quimisorción como paso de control de la velocidad en el proceso de adsorción. Los resultados de los estudios isotérmicos muestran que el proceso de adsorción sigue el modelo de la isoterma de Freundlich donde describe que el colorante está unido a una superficie heterogénea con distribución no lineal de calor de adsorción sobre la superficie.

5.- En base a estos resultados obtenidos en el proceso de remoción del colorante amarillo hispasol en la organoarcilla y la organoarcilla tezontle muestran que el modelo de pseudo primer orden puede seleccionarse para representar la capacidad cinética de amarillo hispasol, el cual para sistemas homogéneos propone un proceso de adsorción física. El modelo de la isoterma que presenta mejor ajuste es el de Freundlich donde describe la adsorción sobre una superficie energéticamente heterogénea; en el modelo propuesto aparecen constantes que relacionan la capacidad de adsorción multicapas y la intensidad de la adsorción. Adsorción son ocupados primero por enlaces

fuerzas y después decrece la fuerza de enlace al incrementar la ocupación de los sitios de adsorción. Los valores DQO obtenidos indican que utilizando este tipo de carbono, es posible eliminar de manera eficiente el material orgánico de una solución acuosa.

6.- Teniendo en cuenta la necesidad de utilizar bentonita activada después del proceso de adsorción, se desarrolló un material, que tiene como finalidad la generación de la síntesis de cerámicas porosas utilizando como materia prima la bentonita activada. Se establece que las propiedades de adsorción del compuesto corresponden a las propiedades de adsorción de la arcilla activada.

7.- Los resultados de la adsorción de la cerámica obtenida del tinte indicaron la eliminación efectiva del tinte de la solución acuosa. El modelo de pseudo segundo orden puede seleccionarse para representar la capacidad cinética de azul metileno sobre los materiales estudiados que sugiere que la adsorción está por la quimisorción de las moléculas de azul de metileno en la superficie de los cerámicos.

8.- En cuanto a los estudios isotérmicos la isoterma de Freundlich es la que presenta mejor ajuste, donde describe que la adsorción inicial es baja y aumenta a medida que aumenta la concentración de colorante en solución sin un límite aparente de adsorción máxima; considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y después decrece la fuerza de enlace al incrementar la ocupación de los sitios de adsorción. Los valores DQO obtenidos indican que utilizando este tipo de cerámica, es posible eliminar de manera eficiente el material orgánico de una solución acuosa.

9.- Teniendo en cuenta la estructura altamente porosa de tezontle con un sistema desarrollado de poros abiertos, se desarrolló la tecnología para producir tezontle carbonizado. Consistió en la impregnación de la solución con una solución saturada de sacarosa y el posterior tratamiento térmico en

condiciones de deficiencia de oxígeno en la región de 600-900 ° C durante 15 minutos.

10.-Se establece que a 600°C se forma el número máximo de formas bidimensionales de carbono con enlaces libres activos y reactivos responsables de los procesos de adsorción.

11.-El valor de DQO indica que utilizando este tipo de carbono, es posible eliminar de manera eficiente el material orgánico de una solución acuosa.

12.- El modelo de primer orden puede seleccionarse para representar la capacidad cinética de azul metileno sobre el tezontle donde asume que la etapa controlante en el proceso de adsorción es la transferencia de masa o sea que la variación de la velocidad de adsorción en función del tiempo es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de equilibrio del colorante en la solución y la concentración del adsorbato sobre la superficie del adsorbente. Los resultados obtenidos muestran que el modelo con mejor ajuste es el de Langmuir donde la adsorción ocurre en sitios localizados sobre una superficie y cada sitio puede retener una sola molécula adsorbida formando una monocapa; la energía de adsorción es la misma en todos los sitios de unión y no existe interacción entre las especies adsorbidas y su adsorción es independiente de la ocupación de las posiciones vecinas.

13.- Los resultados indican el uso prometedor de este tipo de adsorbentes para la purificación del agua de los tintes a gran escala. En este caso, es posible resolver parcialmente el problema del ahorro de energía y la preservación del medio ambiente.

REFERENCIAS

- 1.- Mazari, M., & Mackay, D. M. (1993). Potential for groundwater contamination in Mexico City. *Environmental science & technology*, 27(5), 794-802.
- 2.- Urquidi, V. L., & Egea, A. N. (2007). *Desarrollo sustentable y cambio global*. El Colegio de Mexico AC.
- 3.- Mansilla, Héctor, Lizama, Cristian, *Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil*. Comisión Nacional de Energía, Cap. 13, 2010.
- 4.- Doğan, M.; Abak, H.; Alkan, M; 2008. Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms. *Water Air Soil Pollut* (2008) 192:141–153.
- 5.- Namasivayam, C. ; Muniasamy, N.; Gayatri, K.; Rani, M.; Ranganathan, K.; 1996. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology*. Volume 57, Issue 1, July 1996, Pages 37-43.
- 6.- Han, R.; Wang Y.; Han, P.; Shi, J.; Yang; J.; Lu, Y.; 2006. Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode. *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 550–557.
- 7.- Nigam, P.; Armour, G.; Banat, I.M.; Singhb, D.; Marchant, R.; 2000. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology* 72 (2000) 219±226.
- 8.- Hameed, B.H.; Ahmad, A.L.; Latiff, K.N.A.; 2007. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes and Pigments* 75 (2007) 143-149.
- 9.-Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P.; 2002. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource Technology* 85 (2002) 119–124.
- 10.- GIL, Edison, Quintero, Luisa, *Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺*, Universidad EAFIT, vol. 43, 2007.
- 11.- YANG, Sheng-Tao, et al, “Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide”, *Journal of Colloid and Interfase Science*, 359, 24-29, 2011.
12. ZHANG, Wenjie, et al, “Fast and Cosiderable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide”, *Bull Environ Contam Toxicol* 87:86-90, 2011.
- 13.- Barrer RM (1971) Intracrystalline diffusion. In: Gould RF (ed) *Molecular sieve zeolites-II*. Am Chem Soc, Washington, pp 1–36.

- 14.- Moreno-Castill C. and Pérez-Cadenas A. F. 2010. Carbon-Based Honeycomb Monoliths for Environmental Gas-Phase Applications. *Materials*. 3. P. 1203-1227.
- 15.- Heck R. M., Gulati S. and Farrauto, R. J. 2001. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chem. Eng. J.*, 82. P.149–156
- 16.- Radovic L.R., Moreno-Castilla C. and Rivera-Utrilla J. 2001. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In *Chemistry and Physics of Carbon*; Radovic, L.R., Ed.; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 27. P. 227–406.
- 17.- Yates M., Martín J. A., Martín-Luengo M. A. and Blanco J. 2007. Study of the efficiency of monolithic activated carbon adsorption units. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 160. P. 583–590.
- 18.- Salmang H. 1954. *Die Physicalischen and Chemischen Grundlagen der Keramik*, Dritte verbesserte Auflage, Berlin-Gottingen-Heidelberg.
2. Budnikov P. P. 1964. *The Technology of Ceramics and Refractories*, The M.I.T. Press. Cambridge Mass.
- 19.- Vlasova, M., Parra Parra, A., Marquez Aguilar, P. A. and Kakazey, M. 2011. Purification of sewage by porous materials obtained with using different types of waste. *J. Applied Sciences in Environmental Sanitation*. 6 (2). P. 165-179.
- 20.- Yakub I., Plappally A., Leftwich M., Malatesta K., Friedman K. C., Obwoya S., Nyongesa F., Maiga A. H., Soboyejo A.B.O., Logothetis S. and Soboyejo W. 2013. Porosity, Flow, and Filtration Characteristics of Frustum-Shaped Ceramic Water Filters. *J. Environmental Engineering*, 139 (7). P.987-994.
- 21.- Sharmiwati M. S., Mizan R. M., and Noorhelinahani A. B. 2014. Preparation and characterization of ceramic sponge for water filter. *Intern. J. Scientific and Technology Research*. 3 (6). P. 103-106.
- 22.- Vlasova M., Rosales I., Kakazey M., Parra Parra A. and Guardian R. 2011. Formation of porous ceramics using cullet and biological waste of water purification. *Sci. of Sintering*. 43. P. 81-94.
- 23.- Simonis J. J. and Basson A. K. 2012. Manufacturing a low-cost ceramic micro porous filter and filter system for elimination of common pathogenic bacteria. *Phys. Chem. Earth*. 50–52. P. 269–276.

- 24.- Simonis J., Ndwandwe M., Basson A and Selepe T. 2014. Removal of selected microorganisms using silver-impregnated and coated, low-cost, micro-porous, ceramic water filters. *J. Water, Sanitation and Hygiene for Development*, 4 (1). P. 37- 42.
- 25.- G. Yáñez-Ocampo , E. Sánchez-Salinas, and M. L. Ortiz-Hernández, 2011, Removal of methyl parathion and tetrachlorvinphos by a bacterial consortium immobilized on tezontle-packed upflow reactor, *Biodegradation*, 22 (6), 1203-1213.
- 26.- B. E. López Muñoz, J. M. Durán Blanco, J. L. Iturbe García, and M. T. Olgúin Gutiérrez, 2009, Uranium Sorption on "Tezontle" Volcanic Rock, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53 (4), 239-242. Catalina BustosRivera-Bahena et al. *International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology [IJRSSET]*
- 27.- K. Bloomfield, 1973, the age and Significance of the Tenango Basalt, Central Mexico, *Bulletin Volcanologique*, 37 (4), 586-595.
- 28.- Allen, R. L. M. (1971). *The chemistry of azo dyes*. In *Colour Chemistry* (pp. 21-36). Springer, Boston, MA.
- 29.- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 77(3), 247-255.
- 30.- Klein, C., & Hurlbut, C. S. (1996). *Manual de mineralogía (Vol. 2)*. Reverté.
- 31.- Mott, C. J. B. (1988). *Clay minerals-an introduction*. *Catalysis today*, 2(2-3), 199-208..
- 32.- Sanfeliu, T., & Jordan, M. M. (2009). Geological and environmental management of ceramic clay quarries: a review. *Environmental geology*, 57(7), 1613-1618.
- 33.- Bala, P., Samantaraya, B. K., & Srivastava, S. K. (2000). Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds. *Materials Research Bulletin*, 35(10), 1717-1724.
- 34.- Moore, D. M., & Reynolds, R. C. (1989). *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals (Vol. 322, p. 321)*. Oxford: Oxford university press.
- 35.- Vargas-Rodríguez, Y. M., Gómez-Vidales, V., Vázquez-Labastida, E., García-Bórquez, A., Aguilar-Sahagún, G., Murrieta-Sánchez, H., & Salmón, M. (2008). Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades

superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 25(1), 135-144.

36.- Adams, J. M. (1987). Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts—A review. *Applied Clay Science*, 2(4), 309-342.

37.- Chitnis, S. R., & Sharma, M. M. (1997). Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, 32(1), 93-115.

38.- Tyagi, B., Chudasama, C. D., & Jasra, R. V. (2006). Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(2), 273-278.

39.- Chitnis, S. R., & Sharma, M. M. (1997). Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, 32(1), 93-115.

40.- Olphen, H. V. (1977). *An introduction to clay colloid chemistry, for clay technologists, geologists, and soil scientists* (No. 2nd edition).

41.- Ocelli, M. L., & Finseth, D. H. (1986). Preparation and characterization of pillared hectorite catalysts. *Journal of Catalysis*, 99(2), 316-326.

42.- Barna, G. Y., Dunai, A., Makó, A., Tóth, Z., Barton, G., & Lamorski, K. (2013). Comparative analysis of the organic liquid conductivity of soil samples treated with cationic surfactant. *Georgikon for Agriculture*, 18, 41-55.

43.- Panday, K. K., Prasad, G., & Singh, V. N. (1985). Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, 19(7), 869-873.

44.- Silva, R. A., Teixeira, S. R., Souza, A. E., Santos, D. I. D., Romero, M., & Rincón, J. M. (2011). Nucleation kinetics of crystalline phases from a kaolinitic body used in the processing of red ceramics. *Applied Clay Science*, 52(1-2), 165-170.

45.- Güeto, J. M. (2005). *Tecnología de los materiales cerámicos*. Ediciones Díaz de Santos.

46.- Ponce Lira, B., Ortiz Polo, A., Otazo Sánchez, E. M., Reguera Ruiz, E., Acevedo Sandoval, O. A., Prieto García, F., & González Ramírez, C. A. (2013). Physical characterization of an extensive volcanic rock in México: "red tezontle" from Cerro de la Cruz, in Tlahuelilpan, Hidalgo. *Acta Universitaria*, 23(4).

47.- S. Badui (2013). *Química de los Alimentos*, Editorial Pearson, 4 edición. Pág 401- 402.

- 48.- A. Madid. (2000). Los aditivos en los alimentos, Editorial AMV Ediciones MundiPrensa. Pág. 15-19
- 49.- N. Cubero, A. Monferrer, J. Villalta. (2002). Aditivos alimentarios. Editorial AMV Ediciones Mundi-Prensa, España, Pág. 21-25.
- 50.- Garello, M. (2018). Efectos dañinos de los colorantes artificiales a nuestra salud. Vida Lucida. Recuperado de: <https://www.lavidalucida.com/efectos-daninoscolorantes-artificiales-nuestra-salud.html>.
- 51.- Ho, Y.S., McKay, G. (2002). Application of kinetic models to the sorption of Copper (II) on to peat. Adsorption Science & Technology. Vol. 20 No.8, 797-815.
- 52.- Vlasova, M., Leon, I., Méndez, Y. E., Dominguez-Patiño, G., Kakazey, M., Dominguez-Patiño, M., ... & Ristic, M. M. (2007). Monitoring of transformations in bentonite after NaOH-TMA treatment. Ceramics international, 33(3), 405-412.
- 53.- Tuesta, E. G., Vivas, M., Sun, R., & Gutarra, A. (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. Revista de la Sociedad Química del Perú, 71(1), 26-36.
- 54.- Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 162(2-3), 317-322.
- 55.- G. M. Froment, L. Hosten. In CATALYSIS - Science and Technology; Anderson, J. R., and M Boudart, Eds.; Springer-Verlag Berlin, Germany, Vol. 2 (1981) 97.
- 56.- Mori, C., Maldonado, G., Guzman, L., Eyra, M. C., Bernardelli, C. E., Viera, M., & Donati, E. R. (2013). Estudio cinético e isotérmico de la biosorción de zinc (II) y cadmio (II) para un sistema monometálico-bimetálico por *Undaria pinnatifida*.
- 57.- Traslaviña, A., Bibiana, L., Torres Romero, L. J., & Blanco Martínez, D. A. (2016). Adsorption Kinetics of 2-Nitrophenol from Aqueous Solution on Activated Carbon. Revista de Ciencias, 20(2), 65-75.
- 58.- Penedo Medina, M., Cutiño, M., Michel, E., Vendrell Calzadilla, F., & Salas Tort, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. Tecnología Química, 35(1), 110-124

- 59.-Flores, R., & Espinoza, S. (2017). Kinetics Studies on the Process of Zn Removal from Wastewater Using Ultrasonically Activated Sorbents. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 31(1), 123-130.
- 60.- Vlasova M., Kakazey M., Dominquez-Patiño M., Rodriguez Martinez A. and Ocampo G. 2009. Low Temperature Synthesis of Art Ceramics by Addition of Glass Powder. *Silicate Industriels*, 74 (7-8). P. 217-223.
- 61.- Froment G. M. and Hosten L. 1981. Catalytic kinetics: modeling, in *Catalysis: Science and Technology*, J. R. Anderson, and M. Boudart, Eds., 2, pp. 97-170. Berlin, Springer-Verlag.
- 62.- Enríquez Méndez Y., Vlasova M., Kakazey M., Dominguez-Patiño M., Isaeva L. and Tomila T. 2007. Low temperature synthesis of porous ceramics. *Sci. Sintering*, 39. P. 39-49.
- 63.- Enríquez Méndez Y. M., Vlasova M., Leon I., Trejo M. and Kakazey M. 2010. Properties of Low-Temperature Porous Ceramics on the Base of Clay-Fusible Glass Mixtures. *J. Australian Ceramic Society*, 46 (1). P. 53-62.
- 64.- Vlasova M., Kakazey M., Dominquez-Patiño M., Rodriguez Martinez A. and Ocampo G. 2009. Low Temperature Synthesis of Art Ceramics by Addition of Glass Powder. *Silicate Industriels*, 74 (7-8). P. 217-223.
- 65.- Data Base of FTIR-spectra <http://www.chem.uni-postdam.de/tools/index.html>.
- 66.- Plusnina I.I. 1967. *Infra-red spectra of silicate*, Publishing house MSU, Moscow, 189 p.
- 67.- Sevilla M., Fuertes A.B. 2009. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry*, 15(16). P. 4195-203.
- 68.- Deschanel X., Herault D., Arrachart G., Rey C., Grandjean A., Toquer G., Podor R., Zemb T., Cerveau G. and Corriu R. 2013. Comparison of two soft chemistry routes for the synthesis of mesoporous carbon/b-SiC nanocomposites. *J Mater Sci.*, DOI 10.1007/s10853-013-7222-z.
- 69.- Zhongxin Chen, Ting Huang, Bo Cheng Jin, Jiantong Hu, Hongbin Lu and Steven Nutt. 2014. High yield synthesis of single-layer graphene microsheets with dimensional control. *Carbon*, 68. P. 167–174.

- 70.- Fang M., Wang K.G., Lu H.B., Yang Y.L. and Nutt S. 2010. Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains, *J. Mater. Chem.* 20 , pp. 1982–1992.
- 71.- Zhao Y., Li W., Zhao X., Wang D. P. and Liu S. X. 2013. Carbon spheres obtained via citric acid catalysed hydrothermal carbonisation of cellulose. *Materials Research Innovation*, 17 (7). P. 546-551.
- 72.- Yufeng Tang, Fuqiang Huang, Wei Zhao, Zhanqiang Liu and Dongyun Wan. 2012. Synthesis of graphene-supported Li₄Ti₅O₁₂ nanosheets for high rate battery application, *J. Mater. Chem.*, 22. P. 11257-11260.
- 73.- Shubhda Srivastava, Kiran Jain, Singh V. N., Sukhvir Singh, Vijayan N., Nita Dilawar, Govind Gupta and Senguttuvan T. D. 2012. Faster response of NO₂ sensing in graphene–WO₃ nanocomposites, *Nanotechnology*, 23 (20). P. 205501-205508.
- 74.- Dissanayake K. T., Rohini de Silva W., Kumarasinghe A., and Nalin de Silva K.M. 2014. Synthesis of graphene and graphene oxide based nanocomposites and their characterization. SAIMM Research Symposium on Engineering Advancements (SAITM – RSEA 2014). P. 75-78.
- 75.- Bustos-Ramires K., Martinez-Ernandez A. L, Martinez-Barrera G., de leaza M., Castaño V. M., and Velasco-Santos C. 2013. Covalently Bonded Chitosan on Graphene Oxide via Redox Reaction. *Materials*, 6. P. 911-920.
- 76.- Shaw Yong Toh, Kee Shyuan Loh, Siti Kartom Kamarudin, Wan Ramli and Wan Daud. 2014. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization. *Chemical Engineering Journal*, 235. P. 422–434.
- 77.- Sun-Kou, M. D. R., & Lazo, J. C. (2009). Estudio del efecto de la fuerza iónica en la adsorción de fenol con arcillas organofílicas: Equilibrio y cinética. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 75(1), 17-25.
- 78.- I. Plyusnina, *Infrared spectra of silicates*, Moscow, Pub. Moscow University, 1967.
- 79.- A. Davydov, *IR-spectroscopy in the chemistry of oxide surfaces*, Novosibirsk, Nauka, 1984.

- 80.- M. Krylova, and C. Lebedeva, "Structural features of basaltic glasses in region of triple junction Bouvet(South Atlantic)", in Materials of the V-th International School on the Earth, s Science ISES-2009, 2009, pp. 1-20.
- 81.- M.V. Vlasova, N. P. Pavlenko, L.M. Zivkovic, and M.M. Ristic, 1991, The influence of procedure parameters on the formation of SiC in silica - highly dispersive graphite system, Journal of Serbian Chemical Society, 56 (11), 641-651.
- 82.- M.V. Vlasova, and V.S. Sinelnikova, 1991, Carbon thermal reduction of high dispersed mixture of chromium and silicium oxides, Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 30 (1), 52-56.
- 83.- M.V. Vlasova, L.T. Domasevich, N.G. Kakazey, N.P. Pavlenko, T.V. Tomila, S. Yu. Artykh, V. I. Ivchenko, A. A. Kilimnik, and Yu.I. Lezhnenko, 1993, Effect of the initial state of synthesis components in the reaction of carbothermal reduction of silica on the structure of silicon carbide particles. 1. Aerosil-carbon black system, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 32 (4), 340- 349.
- 84.- M.V. Vlasova, L.T. Domasevich, N.G. Kakazey, N. P. Pavlenko, T. V. Tomila, S. Yu. Artykh, V. I. Ivchenko, A. A. Kilimnik, and Yu. I. Lezhnenko, 1993, Effect of the initial state of synthesis components in the reaction of carbothermal reduction of silica on the structure of silicon carbide particles. II. Aerosil-sacharose system, Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 32 (7), 606-613.
- 85.- M. Vlasova, A. Parra Parra, P. A. Marquez Aguilar, and M. Kakazey, 2011, Purification of sewage by porous materials obtained with using different types of waste. Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation, 6 (2), 165-179.
- 86.- M. F. R.Pereira, S. F. Soares, J. J. M. Orfao, and Figueiredo J. L., 2003, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, Carbon, 41 (4), 811-821.
- 87.- T. D.Khokhlova, and Le Thi Hien, 2007, Adsorption of dyes on activated carbon and graphitic thermal carbon black, Moscow University Chemistry Bulletin. 62 (3), 128-131.
- 88.- Yogesh C. Sharma, Uma, and Siddh N. Upadhyay, 2009, Removal of a cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir, Energy and Fuels. 23 (6), 2983–2988.