



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“EVALUACIÓN DE DISTINTOS ADSORBENTES
BASADOS EN CALCIO EN LA ADSORCIÓN DEL
COLORANTE ÍNDIGO CARMÍN”**

TESIS DE MAESTRIA

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

FEDERICO MANUEL REYES CRUZ

ASESOR:

DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

COASESOR:

DR. JOSÉ ALBERTO GALICIA AGUILAR

BUAP

H. PUEBLA DE Z.

NOVIEMBRE 2019.



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del (de la) estudiante: Federico Manuel Reyes Cruz

Matrícula: 217470555

Nombre del director: DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

Nombre del codirector: DR. JOSÉ ALBERTO GALICIA AGUILAR

Título de la Tesis:

“EVALUACIÓN DE DISTINTOS ADSORBENTES BASADOS EN CALCIO EN LA ADSORCIÓN
DEL COLORANTE ÍNDIGO CARMÍN”



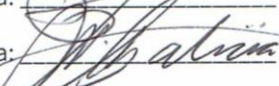

Comisión Revisora:

Presidente: Dr. Dra. Lydia María Pérez Díaz

Secretario(a): Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis

Vocal (1): Dr. José Alberto Galicia Aguilar

Vocal (2): Dr. Manuel Sánchez Cantú

Firma: 
Firma: 
Firma: 
Firma: 

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.**

Fecha de examen: **27 de noviembre de 2019**

Hora: **9:00**

Día de la semana: **miércoles**

Lugar: **FIQ7302**



Revisa y Autoriza: Sello de la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado. - FIQ.- BUAP





BUAP.

Oficio: FIQ/SIEP/078/2019

Mtra. María Elena Ruiz Velasco
Director de la Dirección de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
PRESENTE

Reciba un afectuoso saludo y al mismo tiempo me permito presentar a usted a los integrantes del jurado de examen que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química sustentará el

Ing. Federico Manuel Reyes Cruz

perteneciente a la generación 2017 con número de matrícula 217470555 y cuyo tema de tesis es: "EVALUACIÓN DE DISTINTOS ADSORBENTES BASADOS EN CALCIO EN LA ADSORCIÓN DEL COLORANTE ÍNDIGO CARMIN". Dicho jurado está integrado por:

JURADO


Presidente	Dra. Lydia María Pérez Díaz
Secretario	Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis
Vocal	Dr. José Alberto Galicia Aguilar
Vocal	Dr. Manuel Sánchez Cantú

Asimismo, comunico a usted que el alumno cumple con todos los requisitos para poder llevar a cabo su examen de grado y que los integrantes de este jurado están citados con anticipación para la fecha y lugar indicados a continuación.

FECHA DE EXAMEN: 27 de noviembre de 2019
HORA: 9:00 horas
LUGAR: Facultad de Ingeniería Química FIQ7/302
DÍA: Miércoles

Sin otro particular, me es grato quedar de usted.

Atentamente,
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z. a 30 de octubre de 2019


Dr. Irving Israel Ruiz López
Secretario de Investigación y Estudios de Posgrado



c.c.p. Archivo
E-mail: irving.ruiz@correo.buap.mx

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251



Agradecimientos

Antes que todo quiero agradecer a mi querido padre Dios por el amor que me tiene y por las muchas bendiciones que ha derramado sobre mí y toda mi familia. A mi amado amigo Jesús que siempre está presente como el lo prometió “Yo estaré con ustedes hasta el fin de los tiempos” y que ningún día me ha abandonado derramando sus divinos dones a través de su Santo Espíritu el cual me llena de fuerza y fortaleza, Jesús mío te doy gracias por siempre escucharme y amarme. Aún recuerdo cuando estaba indeciso de recorrer este camino y tú me diste las fuerzas y herramientas para entrar y finalizar esta maestría gracias por fortalecer y aumentar mi fe.

A mi amada madre que ha dado su vida, su sudor y sus lágrimas por muchos años para formar al hombre que soy. Madre mía nunca podré pagarte todo lo que has hecho por mí, ni mil vidas me alcanzarían, pero doy todos los días gracias a mi padre Dios por haberte dado como mi madre. Te amo “mamá”, mi “jefa preciosa” gracias por tu día a día y por siempre hacer oración por mi hermano y por mí, gracias por estar siempre ahí mi bella madre al pie del cañón.

Gracias “ma Costa” mi hermosa viejita que a pesar de no ser una mujer letrada ni de mundo con tu ejemplo y enseñanza, tu esfuerzo y caminar, tu trabajar y las ganas de hacer las cosas con esmero y alegría me has dado las herramientas que necesito para saber cómo levantarme después de caer las veces que sea necesario. Gracias mi vieja chula.

A mi hermano que a pesar de los disgustos y peleas que a veces tenemos como sucede con todos los hermanos siempre nos hemos apoyado y nos queremos a full, gracias carnal por los maravillosos momentos que hemos vivido.

Gracias, tía Chela por todos los buenos consejos, por escucharme apoyarme y por haber contribuido a construir lo que soy hoy.

También te agradezco tío José por todo tu apoyo, preocupación, amor y buenos consejos que me has dado.



Al resto de mi familia por sus palabras de aliento y apoyo gracias por estar siempre en los buenos y malos momentos unidos por el amor que nos tenemos y la oración que rompe fronteras.

Quiero agradecer con profundo cariño al Dr. Manuel Sánchez Cantú por la confianza que puso en mi para el desarrollo de este proyecto y en especial por todo el apoyo brindado en lo profesional y personal. Le agradezco por su guía durante este camino, por compartir sus experiencias y conocimientos, por sus consejos, recomendaciones y enseñanzas que sin querer queriendo los he utilizado en muchos momentos de mi vida los cuales atesoro en mi corazón con mucho amor y cariño. Gracias por alentarme a realizar nuevas cosas y continuar aprendiendo de la vida, que Dios lo preserve y lo siga llenando de muchas bendiciones a usted y a su familia.

Al Dr. José Alberto Galicia Aguilar por su paciencia, consejo, enseñanza y su disposición durante la formación de este proyecto. Gracias por alentarme a ver las cosas desde otra perspectiva.

A mis sinodales el Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis y la Dra. Lydia María Pérez Díaz por sus observaciones y contribución realizada en la mejora de este trabajo de investigación. Gracias Dra Lydia por su cariño y consejos que Dios la cuide y proteja siempre.

A mis compañeros del laboratorio con los cuales compartí muchas vivencias en esta etapa de la maestría. Gracias Erica, Andrea, Isabel, Xiomara, Eloina, David, Dalia, Adrián, Armando, Jorge, Montse, Sandra, Zairet por todas las risas y los entrañables y memorables momentos que tuvimos en laboratorio, sobre todo por los convivios que siempre voy a recordar.

A mis compañeros de maestría: Roberto, Marco, Víctor, Tamara, Giselle, Diana, Miguel, Rodrigo por todo lo vivido en los salones de posgrado y por compartir sus experiencias personales, nunca los olvidaré.

Gracias a los doctores que impartieron su cátedra y compartieron su experiencia durante las clases de maestría.



A mis amigos de Preparatoria, Universidad, Grajales, Fashion-Dance y a todos los nuevos que conocí durante mi estancia en la universidad durante estos últimos años y aunque no escribo sus nombres por falta de renglones siempre tendré en la memoria su agradable recuerdo.

A la Dra. Juana Deisy Santamaria Juarez por las facilidades para traajar en el laboratorio de Análisis instrumental de la facultad.

También quiero agradecer al Dr. Efraín Rubio y al Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis por el acceso CUV y TT y facilidad del uso de los equipos de DRX y MEB

A Everglow por los fantásticos, maravillosos y hermosos momentos vividos; por las risas, confianza y tiempo compartido. Por poner a vibrar a mi corazón y hacerme sentir más que feliz. Por siempre estarás en mí corazón.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado durante el periodo 2017-2019 para la realización de la maestría en Ingeniería Química.



Índice Temático

Agradecimientos	4
Índice Temático	7
Índice de Figuras.....	11
Índice de Tablas	13
Índice de Ecuaciones	14
Resumen.....	15
Introducción	17
Capítulo I. Antecedentes.....	19
1.1 Colorantes.....	20
1.1.1 Origen de los colorantes	21
1.2 Clasificación de los colorantes.....	22
1.3 Estructura química de algunos colorantes.....	22
1.3.1 Colorantes azoicos.....	22
1.3.2 Colorantes antraquinona.....	23
1.3.3 Colorantes nitro y nitroso	23
1.4 Colorantes indigoides.....	24
1.4.1 Índigo.....	25
1.4.2 Púrpura	25
1.4.3 Índigo carmín.....	26
1.4.4 Propiedades físicas y químicas	26
1.4.5 Síntesis.....	27
1.5 Contaminación por colorantes.....	27
1.6 Eliminación de colorantes	28
1.6.1 Tratamiento químico.....	28



1.6.2 Tratamiento biológico.....	29
1.6.3 Tratamiento físico.....	30
1.7 Adsorbentes.....	30
1.7.1 Variables que afectan la adsorción	31
1.8 Adsorbentes usados en la eliminación del azul índigo carmín.....	32
1.9 Adsorbentes utilizados en este trabajo	33
1.9.1 Hidrocalumita	33
1.9.2 Digliceróxido de calcio.....	36
1.9.3 Cal hidratada.....	37
1.9.4 Carbonato de calcio	38
1.10 Isotermas de adsorción	38
1.10.1 Clasificación de las isotermas.....	39
1.10.2 Isoterma “C”	39
1.10.3 Isoterma “L”	40
1.10.4 Isoterma “H”	41
1.10.5 Isoterma “S”	41
1.10.6 Isoterma de Langmuir.....	42
1.10.7 Isoterma de Freundlich	43
1.10.8 Isoterma de Redlich-Peterson.....	43
1.11 Cinética de Adsorción	44
1.11.1 Modelo pseudo primer orden.....	45
1.11.2 Modelo pseudo segundo orden	46
1.12 Bibliografía.....	47
Capítulo II. Metodología.....	54
2.1 Reactivos, Materiales y Equipos	55



2.2 Preparación de agua descarbonatada.....	56
2.3 Preparación de los materiales adsorbentes	56
2.3.1 Preparación de hidróxido de calcio	56
2.3.2 Preparación de digliceróxido de calcio.....	57
2.3.3 Preparación de hidrocalumita	57
2.4 Evaluación de los materiales adsorbentes	58
2.5 Evaluación de hidrocalumita calcinada.....	60
2.6 Evaluación de las variables de adsorción.....	60
2.7 Análisis de los datos experimentales generados mediante el ajuste de isothermas de adsorción	61
2.8 Determinación de la cinética de adsorción a temperatura constante en un reactor por lotes en fase líquida.	62
2.9 Técnicas de caracterización.....	62
2.9.1 Difracción de Rayos X	62
2.9.2 Microscopía Electrónica de Barrido	63
2.9.3 Análisis Termogravimétrico.....	63
2.9.4 Fisisorción de Nitrógeno	64
2.9.5 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible	64
2.10 Bibliografía.....	65
Capítulo III. Resultados y Discusión	67
3.1 Difracción de rayos X	68
3.2 Análisis Termogravimétrico.....	71
3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	73
3.4 Medición de áreas específicas	75
3.5 Caracterización del IC.....	76



3.6 Pruebas de adsorción.....	78
3.6.1 Espectros de UV/Vis de los materiales adsorbentes.....	78
3.6.2 Efecto de la HC tratada térmicamente en la adsorción del colorante IC.....	88
3.6.2.1 Difracción de rayos X.....	88
3.6.2.2 Medición de área específica	90
3.6.3 Espectros de los materiales calcinados	91
3.7 Adsorción y decoloración.....	94
3.8 Efecto del pH.....	98
3.9 Mecanismo de adsorción y decoloración	101
3.10 Cinética e isothermas de adsorción	104
3.11 Difusión intra-partícula	106
3.12 Isoterma de adsorción.....	107
3.11 Etapas teóricas en la remoción del colorante	108
3.12 Bibliografía.....	112
Conclusiones.....	119
Anexos	122
A) Curvas de calibración IC.....	123



Índice de Figuras

Capítulo I. Antecedentes

Figura 1. 1 Naranja de metilo.	23
Figura 1. 2 Amarillo de alizarina.....	23
Figura 1. 3 Cromóforo nitro y nitroso	24
Figura 1. 4 Cromóforo base colorantes índigo.	24
Figura 1. 5 Colorante azul índigo	25
Figura 1. 6 Colorante púrpura de tiro	25
Figura 1. 7 Molécula Índigo Carmín	26
Figura 1. 8 Síntesis índigo carmín	27
Figura 1. 9 Estructura de la brucita.....	34
Figura 1. 10 Estructura arcilla aniónica.....	35
Figura 1. 11 Mecanismo de reacción del DC. Paso 1.....	36
Figura 1. 12 Mecanismo de reacción del DC. Paso 2.....	37
Figura 1. 13 Isoterma tipo “C”	40
Figura 1. 14 Isoterma tipo “L”	40
Figura 1. 15 Isoterma tipo “H”	41
Figura 1. 16 Isoterma tipo “S”.....	42

Capítulo II. Metodología

Figura 2. 1 Descarbonatación de agua desionizada.....	56
Figura 2. 2 Preparación de digliceróxido de calcio.	57
Figura 2. 3 Preparación de hidrocalumita.....	58
Figura 2. 4 Esquema general en la evaluación de los materiales adsorbentes.....	59
Figura 2. 5 Evaluación de los materiales adsorbentes	59
Figura 2. 6 Estudio de los efectos de adsorción	61

Capítulo III. Resultados

Figura 3. 1 Patrón de DRX del HCa.....	69
--	----



Figura 3. 2 Patrón de DRX del DC.....	69
Figura 3. 3 Patrón de DRX de HC.....	70
Figura 3. 4 Patrón de DRX correspondientes a HC.....	70
Figura 3. 5 Patrón de DRX correspondientes a CaCO ₃	71
Figura 3. 6 Análisis termogravimétrico de la CHC.....	71
Figura 3. 7 Análisis termogravimétrico del DC.....	72
Figura 3. 8 Análisis termogravimétrico de la HC.....	73
Figura 3. 9 Micrografía DC.....	74
Figura 3. 10 Micrografía HC.....	74
Figura 3. 11 Micrografía HCa.....	75
Figura 3. 12 Espectro de UV/Vis del colorante índigo carmín.....	77
Figura 3. 13 Espectros de UV/Vis adsorción HCa.....	79
Figura 3. 14 Decoloración del IC con HCa.....	79
Figura 3. 15 Espectros de UV/Vis adsorción DC.....	80
Figura 3. 16 Decoloración del IC con DC.....	81
Figura 3. 17 Espectros de UV/Vis adsorción con HC.....	82
Figura 3. 18 Decoloración de IC con HC.....	82
Figura 3. 19 Espectros de UV/Vis adsorción con CaCO ₃	84
Figura 3. 20 Espectros de adsorción con CaCO ₃	84
Figura 3. 21 Espectros de adsorción con MgO.....	86
Figura 3. 22 Patrón de DRX MgO seco e hidratado.....	87
Figura 3. 23 Patrón de DRX correspondientes a: a) MgO, b) Mg(OH) ₂ , c) CaCO ₃	87
Figura 3. 24 Patrón de DRX HC calcinada.....	89
Figura 3. 25 Patrón de DRX correspondientes a: a) Vaterita, b) Óxido de calcio, c) Mayenita.	89
Figura 3. 26 Espectros de HC300.....	91
Figura 3. 27 Espectros de HC400.....	92
Figura 3. 28 Espectros de HC550.....	93
Figura 3. 29 Espectros de HC650.....	94
Figura 3. 30 Porcentaje de adsorción vs tiempo de adsorción de los materiales adsorbentes	95



Figura 3.31 Porcentaje de decoloración vs tiempo en observados en el DC, HCa, y HC650	98
Figura 3. 32 Monitoreo de pH de las muestras HCa, DC e HC650.	99
Figura 3. 33 Efecto del pH en la formación de intermediarios.....	100
Figura 3. 34 Decoloración de la solución madre por efecto del pH.	101
Figura 3. 35 Intercalación de IC en la región interlaminar.....	102
Figura 3. 36 Generación de intermediarios	103
Figura 3. 37 Cinética de adsorción pseudo-primer orden.....	105
Figura 3. 38 Cinética de adsorción pseudo-segundo orden	105
Figura 3. 39 Cinética de adsorción intra-partícula	106
Figura 3. 40 Ajuste isoterma de adsorción	107
Figura 3. 41 Esquema de las etapas teóricas para remover IC	109
Figura 3. 42 Etapas teóricas para remover IC	109
Figura 3. 43 Esquema de la capacidad máxima teórica para remover IC	110
Figura 3. 44 Capacidad máxima teórica de HC300.....	111

Anexos

Figura A. 1 Curva de calibración concentraciones bajas.....	123
Figura A. 2 Curva de calibración concentraciones intermediarios.....	124
Figura A. 3 Curva de calibración concentraciones alta	124

Índice de Tablas

Capítulo I. Antecedentes

Tabla 1. 1 Colores de la luz visible.	20
Tabla 1. 2 Porcentaje de adsorción reportado utilizando diferentes adsorbentes.....	33

Capítulo III. Resultados

Tabla 3. 1 Área específica de los materiales	76
Tabla 3. 2 Transiciones electrónicas presentes en el colorante IC	78



Tabla 3. 3 Áreas específicas de la HC y sus productos de descomposición.....	90
Tabla 3.4 Porcentaje de remoción de materiales adsorbentes	96
Tabla 3. 5 Constantes cinéticas HC300	104
Tabla 3. 6 Correlaciones de las isothermas de adsorción	108
Tabla 3. 7 Resultados de las etapas teóricas para remover IC.....	110
Tabla 3. 8 Resultados de la capacidad máxima teórica para remover IC	111

Índice de Ecuaciones

Capítulo I. Antecedentes

Ecuación 1. 1 Ecuación de Langmuir	42
Ecuación 1. 2 Ecuación de Freundlich	43
Ecuación 1. 3 Ecuación de Redlich-Peterson	44
Ecuación 1. 4 Redlich-Peterson reducida a Freundlich	44
Ecuación 1. 5 Ecuación cinética de pseudo primer orden	45
Ecuación 1. 6 Ecuación cinética de pseudo primer orden integrada	46
Ecuación 1. 7 Ecuación cinética de pseudo segundo orden	46
Ecuación 1. 8 Ecuación cinética de pseudo segundo orden integrada	46

Capítulo II. Metodología

Ecuación 2. 1 Ecuación de Langmuir	61
Ecuación 2. 2 Ecuación de Freundlich	61
Ecuación 2. 3 Ecuación de Redlich-Peterson	61
Ecuación 2. 4 Ecuación cinética de pseudo primer orden	62
Ecuación 2. 5 Ecuación cinética de pseudo segundo orden	62
Ecuación 2. 6 Ecuación modelo de difusión intra-partícula.....	62



Resumen

En este trabajo de investigación se realizó la preparación y evaluación de materiales que contienen calcio en su estructura: hidróxido de calcio (HCa), hidrocalumita (HC) y digliceróxido de calcio (DC) los cuales se emplearon como adsorbentes del colorante índigo carmín (IC). Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante Difracción de rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (ATG), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C .

Los resultados por DRX mostraron la pureza de los materiales HCa y DC mediante la identificación de sus fases cristalinas y en la HC se evidenció la presencia de carbonato de calcio en su fase calcita. El ATG permitió determinar la pérdida en masa y la estabilidad térmica de los materiales previo a su evaluación en los experimentos de adsorción.

Los espectros de UV/Vis mostraron que la banda del cromóforo localizada en 611 nm disminuyó en los tres materiales. Sin embargo, las bandas localizadas en la región del UV mostraron comportamiento diferente, ya que mientras la HC mostró una disminución en la intensidad de la banda asignada al grupo cromóforo los materiales HCa y DC presentaron la generación de nuevas bandas.

Debido a que la HC fue el único material que funcionó como adsorbente, se evaluó el efecto del tratamiento térmico de la HC en la adsorción del colorante calcinando el material a diferentes temperaturas (300, 400, 550 y 650°C). El tratamiento térmico de la HC reveló adsorción a 300, 400 y 550°C y decoloración a 650°C .

Los resultados de las pruebas de pH demostraron que la decoloración del IC fue debido al efecto del pH de los materiales evaluados favorecieron la decoloración por la ruptura del grupo cromóforo en la región del visible y la generación de intermediarios en la región del UV.

Los datos experimentales generados por la HC calcinada a 300°C se ajustaron a una cinética de pseudo-segundo orden validando su eficiencia en el proceso de adsorción por el coeficiente de correlación obtenido.



El ajuste de las isoterma reveló que la HC300 tuvo un mejor ajuste al modelo de Freundlich la adecuación de este modelo permitió entender la forma en que se llevó a cabo el proceso de adsorción del colorante en el adsorbente, el cual se caracteriza por poseer superficie heterogénea y permite la adsorción multicapa.



Introducción

El agua es uno de los recursos naturales más importantes en el mundo ya que cerca del 70% del planeta es agua, de la cual el 97.5% es agua salada y el 2.5% es agua dulce. Como puede apreciarse, la porción de agua dulce es limitada y se distribuye en todo el mundo en los ecosistemas, agua potable, industria y agricultura, entre otros.

De acuerdo a un informe generado por las Naciones Unidas con motivo del día internacional del agua 2017, se estima que cerca del 80% de los efluentes industriales son descargados en todo el mundo sin ningún tratamiento ocasionando graves daños en los cuerpos de agua superficial y subterráneos viéndose afectadas principalmente la porción de aguas dulces, los ecosistemas naturales, e incluso la salud humana por mencionar algunos

Aunado a esto, la composición de estas aguas de desecho es variada ya que pueden contener mezclas de contaminantes químicos, físicos y biológicos en forma de compuestos orgánicos, detergentes, metales pesados, variaciones de temperatura y cambios de color por mencionar algunos.

Entre la diversa variedad de contaminantes presentes en las aguas, los colorantes son uno de los más comunes contaminantes que se pueden encontrar en las descargas industriales. Se estima que existen más de 100,000 colorantes disponibles comercialmente y se producen más de 700,000 toneladas anualmente; esto es debido a que son muy utilizados en diversas aplicaciones como: la industria textil, papelera, farmacéutica y alimentaria, entre otros. Cabe mencionar que muchos de los colorantes sintéticos no son biodegradables lo cual repercute en los procesos comunes de tratamiento de aguas residuales para su degradación; además de que pueden ser tóxicos, carcinógenos e incluso pueden llegar a ser mutagénicos y se pueden alojar en los cuerpos de animales acuáticos y fácilmente entrar en la cadena alimentaria afectando a los seres humano de manera directa.

Entre los distintos colorantes empleados en la industria textil se destaca al índigo carmín debido a que es un colorante que se emplea desde hace muchos años en el teñido de fibras de algodón, lana y mezclilla. Sin embargo, también se considera un colorante tóxico



ya que puede causar irritaciones en piel y daños permanente en ojos; a pesar de ello, este colorante sigue siendo muy utilizado en la industria textil en todo el mundo.

Actualmente, existen diversos procedimientos para la eliminación de colorantes entre los cuales se pueden mencionar los métodos de tratamiento físicos, químicos y biológicos encontrándose que dentro de esta clasificación la adsorción se ha mostrado superior en la remoción de colorantes en solución debido a sus condiciones de operación, economía y eficiencia.

En la adsorción del colorante índigo carmín, se encuentra reportado el uso de materiales como: hidróxido de magnesio, carbón activo, materiales tipo hidrotalcita, y quitosano mezclado con escamas de pescado, entre otros. A pesar de que se han estudiado una gran variedad de materiales aún se continúa con la búsqueda de materiales sostenibles para la eliminación del colorante ya que el adsorbente debe de ser económico, sencillo de obtener y efectivo.

Con base a lo anterior, este trabajo de investigación tuvo como objetivo evaluar materiales que tienen calcio en su estructura como: cal hidratada, hidrocalumita y digliceróxido de calcio en la adsorción del colorante índigo carmín.



Capítulo I

Antecedentes



"Ten fe, reza y no te preocupes "

Santo Padre Pío

1.1 Colorantes

El término colorante se ha empleado a lo largo de muchos años sin importar su origen o forma de aplicación y se menciona de manera general que todos los compuestos tienen color debido a que los objetos absorben y reflejan la luz dependiendo de sus características físicas. Sin embargo, aunque la palabra colorante es un término coloquial, los colorantes muchas veces son confundidos con los pigmentos.

Los pigmentos se caracterizan por ser compuestos insolubles en el medio en el cual son aplicados, para que puedan ser aplicados estos deben ser unidos al sustrato por medio de compuestos adicionales como el empleo de polímeros para las pinturas o plásticos. Los colorantes en cambio se caracterizan por ser moléculas pequeñas solubles que pueden ser aplicados a diferentes sustratos (materiales textiles, cuero, papel, cabello, etc.) a partir de su disolución en un líquido en el cual el colorante debe tener afinidad por el sustrato. Su color es característico del grupo cromóforo que poseen donde los electrones de valencia π se excitan cuando absorben la luz de la región del visible del espectro electromagnético (Tabla 1. 1), es decir una longitud de onda entre 380 nm (violeta) y 750 nm (rojo) [1].

Tabla 1. 1 Colores de la luz visible.

λ de la luz adsorbida (nm)	Zona del espectro visible	Color observado	λ de la luz adsorbida (nm)	Zona del espectro visible	Color observado
380-420	Violeta	Amarillo-verdoso	520-550	Verde-amarillento	Violeta
420-440	Azul-índigo	Amarillo	550-580	Amarillo	Azul-índigo
440-470	Azul	Naranja	580-620	Naranja	Azul
470-500	Verde-azul	Rojo	620-680	Rojo	Verde-azulado
500-520	verde	Púrpura	680-780	Púrpura	Verde



Las moléculas de los colorantes están formadas por dos componentes principales: cromóforos y auxocromos. Los cromóforos se conocen como el grupo de átomos responsables de la coloración debido a que se presentan electrones en resonancia captando e irradiando energía continuamente a diferentes longitudes de onda, algunos ejemplos incluyen al grupo azo (-N=N-), carbonilo (C=O), metino (-CH=), nitro (-NO₂), entre otros. A su vez, los auxocromos son los responsables de incrementar la intensidad del color ya que presentan uno o más pares de electrones no compartidos que al unirse al cromóforo intensifican y trasladan la longitud de onda haciéndola más larga, en esta clasificación podemos encontrar a los grupos hidroxilo (-OH), amino (NR₂), halógenos (X) y sulfuros (S⁼) [2].

1.1.1 Origen de los colorantes

El hombre a lo largo de los años fue capaz de teñir pieles y dar color a otros objetos utilizando sustancias provenientes de fuentes vegetales (raíces, bayas, cortezas, hojas y madera), animales y minerales; por ejemplo, se sabe del uso de materiales como: carbón, óxidos de hierro y dióxido de manganeso empleados como pigmentos para dar color a lo que hoy se conocen como pinturas rupestres y algunas de las más antiguas datan de hace más de 30,000 años localizadas en Altamira (España) y Grotte Chauvet (Francia). Tiempo después los fenicios dieron lugar al desarrollo de técnicas complejas en la obtención de púrpura ancestral; un colorante muy empleado en vestidos, alfombras, artesanías y arte, etc.

Hasta el siglo XII, colorantes como el púrpura ancestral o el azul índigo eran productos muy raros en Europa, la única fuente de estos colores provenía de India, por lo tanto, los gastos de transporte de estos colorantes era muy caro por lo que años después se comenzó con la formulación, generación y modificación de procesos para la obtención de estos colores [1]. A pesar de que durante muchos años los colorantes se obtuvieron de manera natural hoy en día la mayoría de ellos han sido sintetizados y producidos a gran escala de manera industrial. Se estima que se han preparado más de un millón de diferentes colorantes, de los cuales 100,000 se encuentran disponibles comercialmente y anualmente se producen más de 700,000 toneladas; esto es debido a que son muy utilizados en diversas aplicaciones como: la industria textil, papelera, farmacéutica y alimentaria, entre otros [3].



1.2 Clasificación de los colorantes

Los colorantes se pueden clasificar en relación con su estructura química, uso, aplicación, desempeño industrial y sustrato a teñir, por mencionar algunas. Si bien es cierto que existen diferentes formas de agrupar a los colorantes una clasificación rápida y sencilla es por su método de aplicación y por su estructura química destacando principalmente el grupo cromóforo. Sin embargo, debido a que muchos colorantes poseen la misma estructura química con sustituyentes diferentes al clasificar al colorante por su nombre químico complicaría demasiado la forma de identificar a cada uno, es por ello que existe una base de datos conocida como el “Colour index international” donde en conjunto con la “Society of dyers and colourists” y la “American Association of textile chemists and colorists” clasifican a los colorantes con un número, por ejemplo: el colorante índigo carmín es conocido como C Azul No. 2 [4, 5].

1.3 Estructura química de algunos colorantes

1.3.1 Colorantes azoicos

Los colorantes azoicos se caracterizan por ser colorantes que no se encuentran en la naturaleza así que su obtención se realiza a través de métodos sintéticos, además de que tiene la característica de tener una gran variedad de sustituyentes que pueden enlazarse al grupo azoico. Estos colorantes, se caracterizan por tener hibridación sp^2 , es decir, están unidos por un enlace doble nitrógeno-nitrógeno ($-N=N-$) y pueden tener dos, tres, cuatro o más grupos azo en la estructura. El grupo azoico se encuentra en la forma trans unido a dos grupos funcionales (A y B) con un ángulo de enlace de 120° en el cual al menos un sustituyente es un grupo aromático [6, 7]. En la Figura 1. 1 se presenta el ejemplo del colorante azoico naranja de metilo, este se emplea en el teñido de telas y plásticos, la fabricación de productos de limpieza como detergentes y desengrasantes y como indicador de pH entre otros.



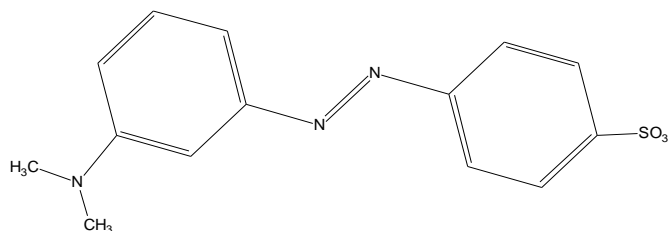


Figura 1. 1 Naranja de metilo.

1.3.2 Colorantes antraquinona

Los colorantes antraquinona están formadas por dos anillos aromáticos unidos a un ciclo hexano unido a dos grupos hidroxilo en su estructura, tiene la característica de tener un grupo cromóforo con una tonalidad amarilla tenue y para que el grupo cromóforo pueda intensificar su color necesita ser sustituido por grupos donantes de electrones como hidroxilo o amino principalmente en las posiciones 1, 4, 5 y 8 ya que aumenta su longitud de onda; sin embargo, también puede ser sustituido en las posiciones 2, 3, 6 y 7 [4]. Un ejemplo de este tipo de colorantes antraquinona es el amarillo de alizarina el cual se presenta en la Figura 1. 2, este tipo de colorantes se emplea en el teñido de cortinas por su resistencia a la luz.

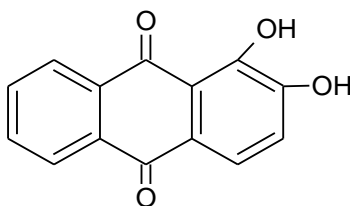


Figura 1. 2 Amarillo de alizarina.

1.3.3 Colorantes nitro y nitroso

Estos colorantes están unidos a uno o más grupos nitro o nitroso conjugados con un grupo donador de electrones a través de un sistema aromático; es decir, algunos átomos se

encuentran unidos por dobles enlaces los cuales los hacen muy estables ya que se ubican en posiciones “orto y para”, ejemplo de ello es el colorante amarillo ácido No. 24 (Figura 1. 3) [7].

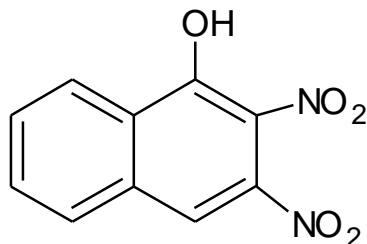


Figura 1. 3 Amarillo ácido No.24

1.4 Colorantes indigoides

Los colorantes indigoides son una de las familias más antiguas de colorantes que se han empleado por mucho tiempo en el proceso de teñido de textiles como lana, lino, algodón y mezclilla destacando principalmente su uso en el teñido de mezclilla. Dentro de esta familia se encuentra el colorante azul índigo, púrpura de tiro e índigo carmín, los cuales se caracterizan por presentar el mismo cromóforo base el cual consiste de un doble enlace C=C sustituido por dos grupos donadores N-H y dos grupos aceptores C=O. (Figura 1. 4) [9].

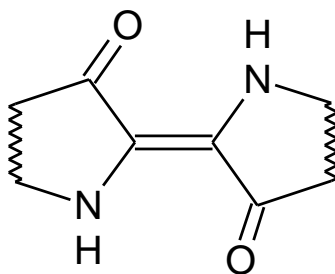


Figura 1. 4 Cromóforo base colorantes índigo.

1.4.1 Índigo

El colorante azul índigo (Figura 1. 5) es el principal colorante que encabeza esta familia ya que por muchos años se obtuvo de manera natural de las plantas *Indigofera tinctoria* e *Isatis tinctoria* endémicas de Asia y Europa respectivamente; hasta que Hemman realizó la primera síntesis de este colorante en 1897. Este se caracteriza por tener una tonalidad azul profundo y por ser insoluble en agua, ácidos y bases acuosas y solventes no polares, pero ligeramente soluble en disolventes polares de alto punto de ebullición como, la anilina, nitrobenzeno, fenol, anhídrido ftálico, dimetil formamida y dimetilsulfóxido [10].

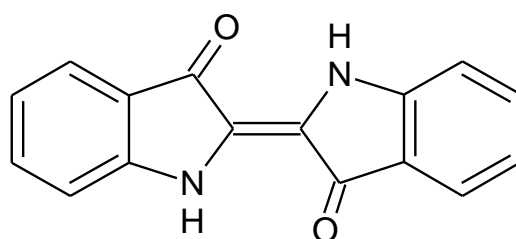


Figura 1. 5 Colorante azul índigo

1.4.2 Púrpura

El colorante púrpura de tiro o también conocido como 6,6-dibromoindigo (Figura 1. 6) el cual se caracteriza por tener una tonalidad color púrpura. Este colorante fue identificado por Paul Friedländer en 1909 y durante mucho tiempo se caracterizó por ser muy costoso ya que se obtenía de las secreciones de caracoles que se encuentran en las costas del Atlántico y el Mediterráneo; al ser un colorante de alto valor comercial y difícil obtención durante muchos años su principal aplicación fue el teñido de telas finas [11].

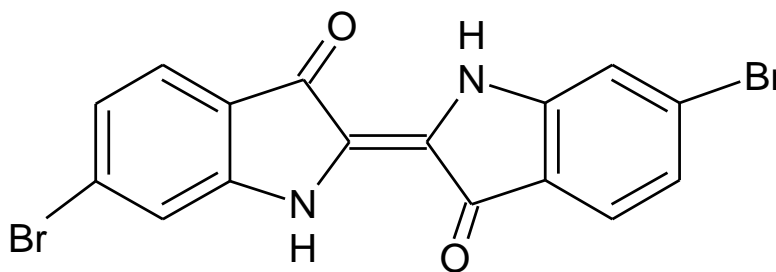


Figura 1. 6 Colorante púrpura de tiro

1.4.3 Índigo carmín

El colorante índigo carmín también conocido como indigotina, azul ácido 74, sal disódica de indigotina, 5, 5' ácido disulfónico o C azul No.2 [12, 13], es un colorante recalcitrante de tonalidad azul y se caracteriza por ser uno de los colorantes más antiguos que se ha empleado principalmente en los procesos de teñido de telas debido a su buena solubilidad (10 g / L a 25 °C). Actualmente este colorante tiene más usos y aplicaciones ya que se emplea en la industria de alimentos, cosméticos y en el diagnóstico médico, por mencionar algunos. A pesar de ser un colorante que tiene muchas aplicaciones se deben de tener ciertos cuidados ya que es considerado un colorante altamente tóxico y al tener contacto directo en piel y ojos produce irritaciones y lesiones permanentes en los ojos afectando la córnea y la conjuntiva respectivamente; además, es considerado como cancerígeno y puede ocasionar toxicidad reproductiva afectando el desarrollo neurológico [14].

1.4.4 Propiedades físicas y químicas

La estructura del colorante índigo carmín se muestra en la Figura 1. 7 la cual está formada por el grupo cromóforo que es un doble enlace C=C el cual se encuentra substituido por dos grupos donadores N-H y dos grupos aceptores C=O los cuales le dan su color característico al compuesto; adicionalmente al grupo cromóforo se encuentra unido a dos anillos aromáticos de benceno los cuales a su vez se enlazan a dos grupos sulfonados con carga negativa convirtiéndola en una molécula estable por lo cual es difícil de degradar y oxidar debido a su estructura, la adición de grupos sulfonados los cuales están rodeados por iones de sodio permite que la molécula tenga la capacidad de ser soluble en solventes polares. [2, 15, 16].

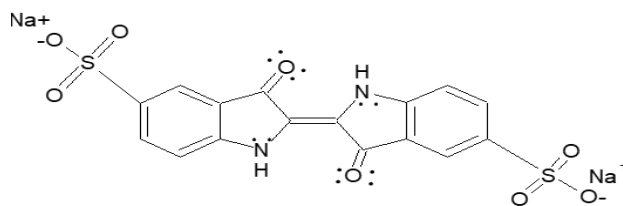


Figura 1. 7 Molécula Índigo Carmín

1.4.5 Síntesis

El colorante índigo carmín se sintetiza a partir de la sulfonación de sales de índigo [10] empleando una solución concentrada de ácido sulfúrico o una solución de ácido sulfúrico concentrado con exceso de trióxido de azufre seguido de un tratamiento con sosa caústica [17] como se muestra en la Figura 1. 8.

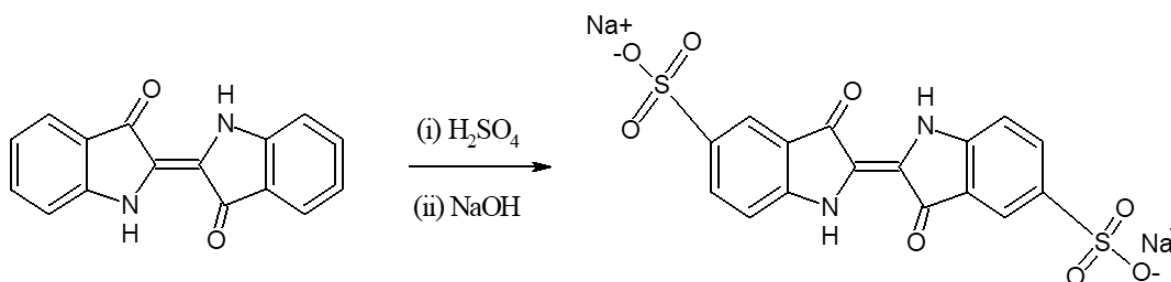


Figura 1. 8 Síntesis índigo carmín

1.5 Contaminación por colorantes

Actualmente, el uso de colorantes en los procesos industriales es importante ya que son utilizados en la industria farmacéutica, alimentaria, papelera, del teñido de piel de animales y en la fabricación de cosméticos, por mencionar algunos. La industria textil es una de las ramas industriales que más genera contaminación en los cuerpos de agua, se estima que para producir 1 Kg de telas se requiere entre 0.08-0.15 m³ de agua y después de haber procesado entre 12 y 20 toneladas por día es liberado un efluente entre 1000-3000 m³ de agua con grandes cantidades de estos pues se estima que entre un 10 % y 15 % se pierden durante el proceso de teñido [18].

Cabe recalcar que el color es el primer contaminante que se puede reconocer en las aguas residuales, pues en cantidades menores a 1 ppm este es visible afectando la estética y transparencia de los cuerpos de agua. Sin embargo, existen otras afectaciones que no se pueden ver a simple vista ya que la presencia de colorantes en las aguas puede interferir en

la solubilidad de los gases y generar cambios en parámetros como la demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO), pH, y temperatura, entre otros; ocasionando problemas como la adsorción y reflexión de la luz solar interfiriendo con el crecimiento de las especies acuáticas y disminuyendo su fotosíntesis [2, 19].

La degradación y eliminación del color en los cuerpos de agua no es la mayor preocupación, si no también disminuir y eliminar la toxicidad que los colorantes pueden ocasionar ya que diversos colorantes son considerados como sustancias químicas genotóxicas [20] ya que pueden llegar a ser carcinógenos inclusive pueden llegar a ser mutagénicos y teratogénicos; estos, pueden alojarse en los cuerpos de animales acuáticos y fácilmente entrar en la cadena alimentaria afectando a los seres humano de manera directa. [21].

1.6 Eliminación de colorantes

Los colorantes empleados en la industria en su mayoría son colorantes sintéticos no biodegradables lo cual repercute en los procesos comunes de tratamiento de aguas residuales para su degradación. En la actualidad los métodos que existen en la remoción o degradación de colorantes de cuerpos de aguas son físicos, químicos, y biológicos o una combinación de ellos [21].

1.6.1 Tratamiento químico

En el tratamiento químico podemos encontrar los procesos de oxidación química los cuales incluyen la ozonización, sales de Fenton, peróxido de hidrógeno, por mencionar algunos; coagulación, floculación, métodos fotoquímicos y la irradiación o procesos electroquímicos. Los procesos de oxidación química se caracterizan por desaparecer el color debido a la ruptura de los anillos aromáticos por el uso de agentes oxidantes como los radicales hidroxilo, peróxido de hidrógeno activado con sales de hierro, ozono y peroxidasa, entre otros. La coagulación y floculación requieren del uso de sales metálicas que contienen en su estructura principalmente iones de calcio, hierro y aluminio logrando la formación de



agregados y precipitados los cuales pueden ser separados mediante una filtración. En relación a los métodos fotoquímicos, requieren del uso de rayos gamma o UV los cuales pueden eliminar una gran variedad de contaminantes orgánicos mediante el uso de catalizadores como el TiO_2 . Finalmente, los métodos electroquímicos logran la decoloración de las aguas mediante electro-oxidación o electrocoagulación empleando ánodos de hierro o de boro dopados con diamante [22–24].

Aunque son técnicas que han tenido buenos resultados también poseen desventajas; por ejemplo, los métodos químicos radican principalmente en el uso de grandes cantidades de químicos lo cual genera un problema secundario de contaminación además de que algunos métodos tienen costos elevados por el uso de equipo especializado [25].

1.6.2 Tratamiento biológico

El tratamiento biológico, se basa principalmente en la presencia o ausencia de oxígeno y se pueden clasificar en métodos aeróbicos, anaeróbicos y anóxicos o facultativos además del uso de otros organismos como hongos y levaduras. La eficiencia de remoción de cada método está influenciada por factores como: la temperatura, concentración de oxígeno y la relación entre la cantidad de microorganismo y la cantidad de colorante, por mencionar algunos.

Los métodos aeróbicos requieren de microorganismos en presencia de oxígeno mientras que los métodos anaerobios se basan en el uso de microorganismos en ausencia de oxígeno. Actualmente, se puede realizar una combinación del método anaeróbico y aeróbico para tratar los efluentes textiles, donde se utiliza el proceso anaeróbico para disminuir la alta demanda química de oxígeno (DQO) seguido del tratamiento aeróbico para tratar las aguas resultantes con baja DQO [26].

Dentro de las ventajas que se pueden mencionar de los métodos biológico es que es son amigables con el medio ambiente, no produce metabolitos tóxicos y requieren de poca cantidad de agua, etc. Algunas de las desventajas radican en que se produce lodo, requieren



de mantenimiento frecuente, la necesidad de grandes cantidades de espacio físico, así como la demanda de energía diaria. [26, 27].

1.6.3 Tratamiento físico

En el tratamiento físico el mecanismo de eliminación del colorante ocurre por procesos de separación los cuales se caracterizan por no modificar la composición química de los contaminantes e incluyen a la sedimentación, adsorción, intercambio iónico y filtración en donde se contempla a la micro, ultra y nanofiltración, osmosis inversa y electrodiálisis [19, 24].

Si bien es cierto que existen diferentes métodos para la eliminación de colorantes, en los últimos años la adsorción se ha considerado una de las técnicas más empleadas debido a que es simple, económica y técnicamente factible para la eliminación de colorantes de las aguas residuales. Esta se ha venido estudiando debido a que los colorantes son altamente solubles y no son fáciles de degradar y remover por las técnicas convencionales de tratamiento de aguas residuales. A pesar de que los adsorbentes poseen diferentes características fisicoquímicas debido a su naturaleza y método de activación en general muestran similares ventajas pues son materiales que tienen buena estabilidad mecánica y química, algunos poseen alta área específica y son resistencia a la degradación causada por microorganismos [27, 28].

1.7 Adsorbentes

Los adsorbentes son materiales que utilizan su superficie para retener uno varios componentes en forma de iones, átomos, partículas o moléculas (adsorbato), los cuales se encuentran en una fase fluida que puede ser gaseosa o líquida, durante la retención de estos componentes se libera energía es por ello que la adsorción se considera una reacción exotérmica y la cantidad de calor que se desarrolla durante la interacción de adsorbato y adsorbente es conocido como calor molar o entalpia molar de adsorción. La unión entre



adsorbato y adsorbente puede ocurrir de dos maneras: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). La fisisorción se produce por fuerzas del mismo tipo que las fuerzas de Van der Waals (como sucede en los líquidos) las cuales fijan al adsorbato sobre la superficie del adsorbente en forma de capas mono o multimoleculares; este tipo de adsorción se caracteriza por poseer un calor de adsorción menor que 80 kJ/mol lo cual hace que la adsorción pueda ser reversible al aumentar la temperatura. La quimisorción considera que la unión de la molécula adsorbida es similar al de un enlace químico y se caracteriza por ser un proceso irreversible debido a que el calor de adsorción generado entre adsorbato y adsorbente es mayor que el de la fisisorción, de esta manera los átomos o moléculas que se unen a la superficie del adsorbente no pueden ser desorbidos tan fácilmente.

Los adsorbentes pueden clasificarse en función de su capacidad, es decir; los gramos de soluto adsorbido por gramo de sólido y de la intensidad con que adsorban una especie determinada (intensidad relativa). La intensidad de adsorción en adsorbentes polares está en función de los grupos polares que presente los cuales a su vez disminuye según el siguiente orden: $-\text{COOH} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > \text{SH} > -\text{CHO} > =\text{C}=\text{O} > -\text{COOR} > -\text{OCH}_3 > -\text{CH}=\text{CH}-$ [29].

1.7.1 Variables que afectan la adsorción

La adsorción es una operación de transferencia de masa y esta puede ser influenciada por variables fisicoquímicas como la interacción del adsorbato y adsorbente, área específica, tamaño de partícula, temperatura, pH y tiempo de contacto [30-33].

- ❖ **Naturaleza del adsorbato y el adsorbente.** Existen muchos sólidos que pueden ser usados como adsorbentes pero la naturaleza fisicoquímica de cada uno de ellos determinará la velocidad y capacidad de adsorción. Un adsorbato debe reducir su energía cinética principalmente para lograr depositarse sobre la superficie del adsorbente. Por su parte, el adsorbente debe tener cargas de superficie afines al adsorbato, para dar lugar a la adsorción [31].



- ❖ **Concentración del adsorbato.** Al incrementar la concentración del soluto se favorecerá la adsorción hasta que se alcance la capacidad máxima de adsorción. Sin embargo, la cantidad relativa de soluto removido de la solución será mayor en soluciones diluidas.
- ❖ **Área superficial del adsorbente.** La adsorción es un fenómeno de superficie y la cantidad de soluto adsorbido dependerá del área superficial disponible, por lo tanto, en algunos casos al reducir el tamaño de partícula del adsorbente se ve favorecido la remoción del adsorbato. No obstante, se deben de considerar aspectos como: la naturaleza del adsorbato (solubilidad del soluto en el disolvente) y adsorbente (sitios funcionalizados).
- ❖ **Temperatura.** La temperatura es una variable que se debe de contemplar en el proceso de adsorción. La adsorción es una función inversa de la temperatura. Así, el aumento de la temperatura disminuye la capacidad de adsorción del adsorbente debido a que las moléculas adsorbidas tienen una mayor energía vibracional lo cual genera la posibilidad de que las moléculas retenidas sean liberadas (desorbidas).
- ❖ **pH de la solución.** Variaciones en el pH pueden ocasionar que las especies adsorbidas pueden ionizarse ocasionando una débil unión a la superficie del sólido.
- ❖ **Cantidad de adsorbente.** El efecto de la dosificación de adsorbente da una idea de la capacidad de adsorción de un colorante para ser adsorbido con la menor cantidad de adsorbente o determinar la cantidad necesaria en condiciones de operación.

1.8 Adsorbentes usados en la eliminación del azul índigo carmín

En la adsorción del colorante índigo carmín, se encuentra reportado el uso de materiales como: hidróxido de magnesio [34], carbón activo [35], materiales tipo hidrotalcita [36], quitosano mezclado con escamas de pescado [37], membranas de nanofibras de (PVA)/SiO₂ [38] e hidróxido de calcio [39]; los cuales lograron diferentes porcentajes de adsorción (Tabla 1. 2).



Tabla 1. 2 Porcentaje de adsorción reportado utilizando diferentes adsorbentes

Material	Porcentaje de adsorción
Hidróxido de magnesio	90
Carbón activado	93
Hidrotalcita	88
Quitozano mezclado con escamas de pescado	85
Nanofibras de (PVA)/SiO ₂	80
Hidróxido de calcio	97.8

1.9 Adsorbentes utilizados en este trabajo

1.9.1 Hidrocalumita

Las arcillas aniónicas también conocidas como hidróxidos dobles laminares o LDHs (por sus siglas en inglés), son un grupo de materiales que exhiben la fórmula general $[M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2](A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ donde: M^{2+} es un catión divalente como Mg^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} , M^{3+} es un catión trivalente como Al^{3+} y Fe^{3+} , A^{n-} representa un anión que reside en la región interlaminares y “m” corresponde a la cantidad de agua. La estructura de las arcillas aniónicas se asemeja a la estructura de la brucita, donde octaedros de $M^{2+}(\text{OH})_6$ comparten sus bordes para construir hojas infinitas de $M(\text{OH})_2$ (Figura 1. 9). La formación de las arcillas aniónicas se debe a la sustitución isomórfica parcial de los cationes divalentes por los cationes trivalentes, donde las capas laminares están cargadas positivamente. Esta carga es equilibrada eléctricamente por especies aniónicas ubicadas en la región interlaminares, junto con las moléculas de agua de hidratación [40].

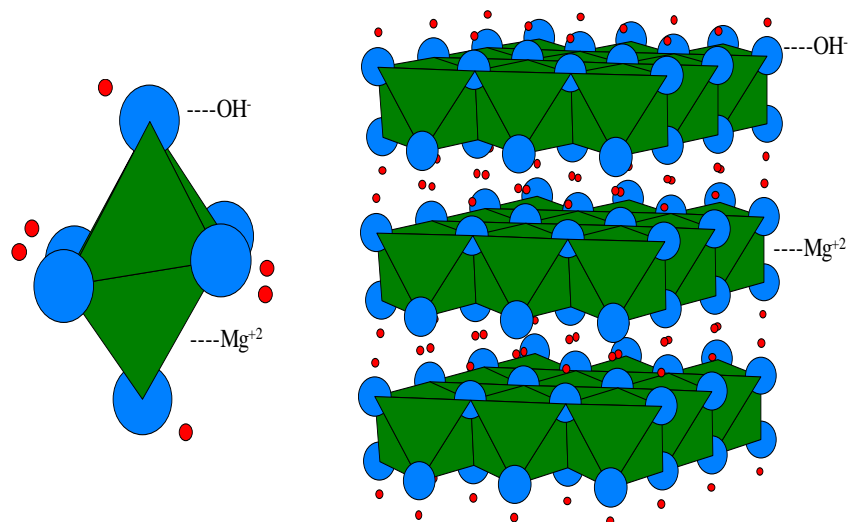


Figura 1. 9 Estructura de la brucita

Estas arcillas presentan características únicas, una de ellas es el conocido efecto memoria; es decir, cuando estos materiales son expuestos a algún tratamiento térmico la estructura laminar se fractura y se pierde; pero ésta se puede recuperar en condiciones de rehidratación siempre y cuando la temperatura de calcinación no sea mayor a la temperatura específica de la arcilla, sin embargo, a temperaturas mayores de 500 °C ya no se puede recuperar la estructura laminar [41]. A nivel industrial, el uso de las arcillas aniónicas es importante debido a sus diferentes aplicaciones en la fabricación de cosméticos, sensores, adsorbentes, medicamentos, materiales antimicrobianos, etc. Este tipo de materiales presentan características como estructura única, distribución uniforme de cationes metálicos, grupos hidroxilo de superficie, estabilidad química y térmica, etc [42].

Dentro de la familia de las arcillas aniónicas pueden encontrarse a los compuestos hidrocalumita o tipo hidrocalumita. La hidrocalumita es un aluminato de calcio hidratado que se puede encontrar en la naturaleza en rocas fonolíticas en Montalto di Castro, Italia o en incrustaciones de piedra caliza en basalto de Bellerberg, cerca de Ettringen (Alemania) y de Boissejour (Francia) [43].

La fórmula general de la hidrocalumita es $[\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6](\text{A}^n)_{(1/n)} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ donde M^{3+} es sustituido generalmente por el catión Al^{3+} . La estructura de este tipo de materiales se caracteriza por un apilamiento periódico de láminas octaédricas corrugadas cargadas

positivamente $[(Ca^{2+}, M^{3+})(OH)_6]$ por ambos lados similares a la brucita la carga positiva es compensada por láminas intermedias cargadas negativamente por aniones (A^{n-}) y moléculas de agua. Para compuestos tipo hidrocalumita existe una relación molar siempre fija de 2, Ca^{2+} / Al^{3+} con número de coordinación de siete y seis, respectivamente; siendo el séptimo ligando del calcio en el poliedro una molécula de agua en la capa intermedia [44], es decir el Ca^{2+} se coordina con 6 grupos (-OH) y a una molécula de agua que se ubica en la región interlaminar, debido a esta coordinación, cada molécula de agua que se encuentra en la región interlaminar ocupa cierta posición generando una región interlaminar ordenada definida [45] (Figura 1. 10).

De los materiales tipo hidrocalumita se encuentra reportado la eliminación de compuestos indeseables en agua como arsénico [46], fósforo [47], zinc [48] en medicina en la fabricación de antiácidos [49] y en la producción de biodiesel [40].

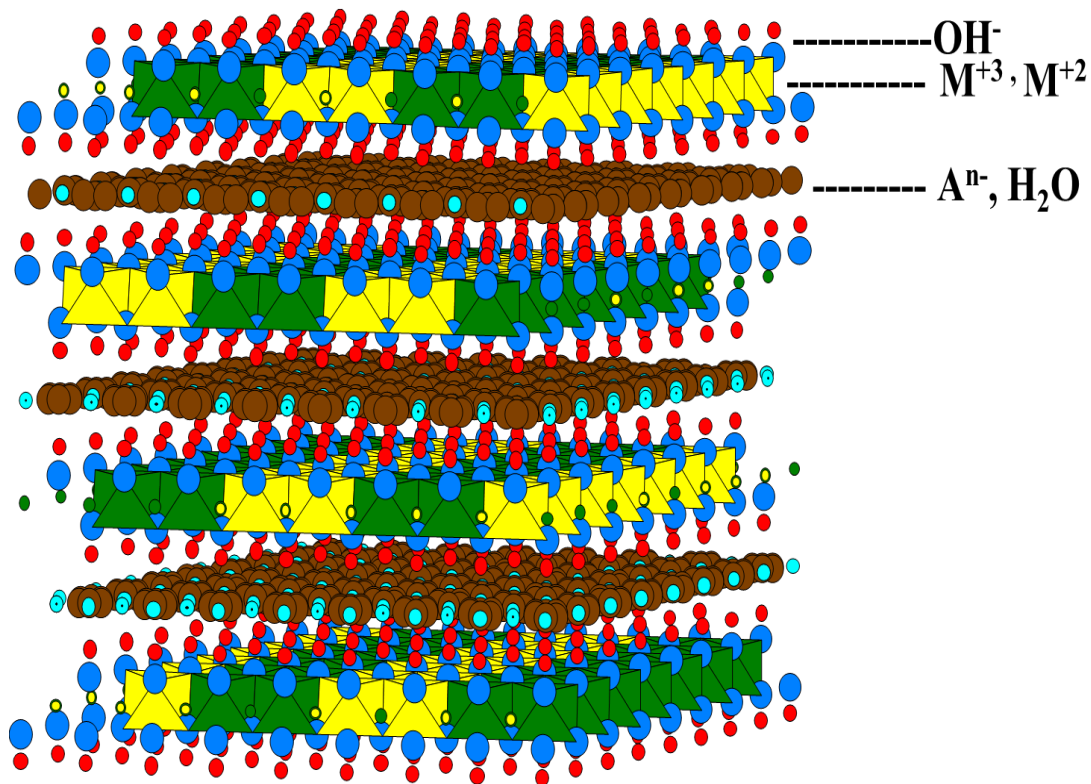


Figura 1. 10 Estructura arcilla aniónica

1.9.2 Digliceróxido de calcio

Grün y Bockish reportaron por primera vez la síntesis del gliceróxido de calcio al obtener la fase trigliceróxido, mientras que Wheeler en 1931 describió la preparación de mono y diglicéridos de calcio calentando óxido de calcio con exceso de glicerol a 60 y 110 ° C. La interacción del óxido de calcio con la glicerina resultó en la formación del monogliceróxido de calcio [Ca(C₃H₆O₃)] y el digliceróxido de calcio [Ca(C₃H₇O₃)₂] a dichas temperaturas [50]. El producto formado por la reacción de glicerina y óxido de calcio ha sido nombrado por los autores de diversas maneras como: gliceróxido, digliceróxido o glicerolato [51].

Se encuentra reportado que la formación del digliceróxido de calcio no solamente sucede con óxido de calcio, si no también se puede llevar a cabo de la reacción de la glicerina con el hidróxido de calcio [Ca(OH)₂] o con la cal hidratada comercial [52]. El mecanismo de reacción ya ha sido reportado por Sánchez-Cantú *et al* [53]. Primero dos moléculas de glicerina reaccionan con la superficie del Ca(OH)₂, los oxígenos del Ca(OH)₂ interactúan con las moléculas de glicerina abstrayendo un protón de cada molécula de la glicerina y generando la formación del anión gliceróxido y la molécula de agua (Figura 1. 11). Posteriormente, el anión gliceróxido reacciona con iones calcio (Ca²⁺) disueltos generando la formación del DC y agua (Figura 1. 12).

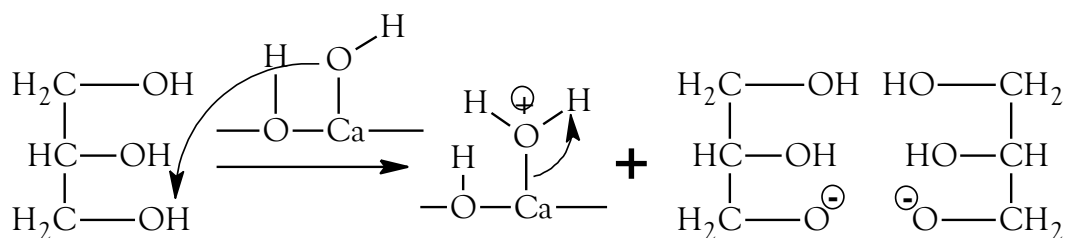


Figura 1. 11 Mecanismo de reacción del DC. Paso 1.

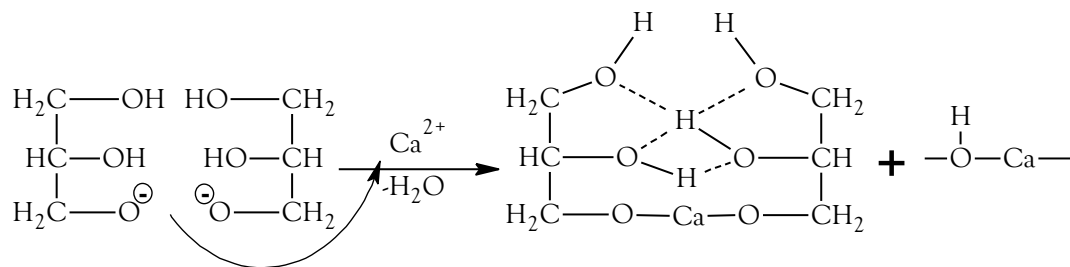


Figura 1. 12 Mecanismo de reacción del DC. Paso 2.

De acuerdo con el trabajo realizado por López Granados *et al.*, el digliceróxido de calcio es una estructura cristalina formada por tetrámeros de calcio moleculares aislados $[Ca_4(C_3H_7O_3)_8]$ los cuales se mantienen unidos por una red de enlaces complejos de hidrógenos [50]. Donde, la actividad catalítica de este material es debida a la interacción entre el gliceróxido y los iones calcio los cuales generan una superficie con sitios hidrofóbicos e hidrofílicos y una red de enlaces de hidrógeno [51].

Actualmente, se sabe que el digliceróxido de calcio es un material que ha sido ampliamente utilizado como catalizador en la reacción de transesterificación en la producción de biodiésel; sin embargo, no se encuentra reportado su uso en algún otro tipo de aplicación. En este trabajo este material se utilizará como adsorbente en la adsorción del colorante índigo carmín.

1.9.3 Cal hidratada

La cal hidratada es un material que tiene muchas aplicaciones por ejemplo se encuentra reportado su uso como floculante y regulador de pH en los procesos de tratamiento de aguas, blanqueador en la fabricación de papel, estabilizante en la construcción y eliminación de ácido fítico en la nixtamalización, entre otros. La obtención de este material contempla tres puntos esenciales: preparación de la materia prima, calcinación e hidratación. La etapa de preparación consiste en la molienda y trituración de la piedra caliza la cual se compone principalmente por carbonato de calcio. La calcinación de este material se realiza a temperaturas entre 800-900 °C generándose cal viva que químicamente es óxido de calcio (CaO); sin embargo, es un material muy sensible ya que puede contaminarse fácilmente por

la presencia de humedad y CO_2 en el medio ambiente. Finalmente, la cal viva es llevada a un proceso de hidratación y el producto que se obtiene es cal hidratada (cal comercial), puede ser nombrada cal apagada o calcio seco, la composición de este material consiste principalmente de hidróxido de calcio. [54, 55].

1.9.4 Carbonato de calcio

El carbonato de calcio es uno de los materiales más abundantes en todo el mundo es un material con baja solubilidad en el agua y es estable a condiciones ambiente, este material se emplea en la fabricación de cosméticos, medicinas, adhesivos, alimentos, cemento, cal, etc. De manera natural se encuentra en rocas calizas en forma de calcita, sin embargo, se puede obtener por la precipitación de cloruro de calcio $[\text{CaCl}_2]$ con carbonato de sodio $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$. Además, como adsorbente se ha utilizado en la eliminación de fluoruro, metales pesados y colorantes como el rojo congo [56, 57].

1.10 Isotermas de adsorción

Para evaluar la capacidad de adsorción de un material se deben de realizar estudios de adsorción donde se establezca la correlación de equilibrio más apropiada en la adsorción, esta correlación de equilibrio es conocida como isoterma de adsorción la cual describe el fenómeno que rige la retención al interactuar el adsorbato o la sustancia a remover con el material empleado como adsorbente a temperatura y pH constantes [58]. Aunque existen diferentes tipos de isotermas de adsorción el estudio de cada isoterma debe de ser específica para cada sistema y aplicación. Además, se deben considerar factores que pueden determinar la forma de la isoterma, por ejemplo: características del material adsorbente, cantidad de compuestos en la solución, concentración inicial, etc. [59]. En relación con lo anterior, las isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson se encuentran reportadas como isotermas mayormente empleadas en sistemas sólido-líquido. El modelo de Langmuir es principalmente empleado debido a que considera que el proceso de adsorción ocurre de manera ideal. No obstante, experimentalmente los adsorbentes presentan desviaciones de esa



idealidad ya que pueden presentar una superficie heterogénea, interacción de moléculas, por mencionar algunas las cuales son corregidas por una serie de ecuaciones empíricas que consideran diferentes factores para corregir las desviaciones a la idealidad [59, 60].

1.10.1 Clasificación de las isotermas

La isoterma de adsorción describe la cantidad de adsorbato que puede ser retenido por un adsorbente, Giles et *al.* en 1960 propusieron que la forma de la isoterma (curva) permite explicar ciertos fenómenos que ocurren al interaccionar el adsorbato y el adsorbente. La forma de la isoterma es empleada para explicar el mecanismo de adsorción y con ello obtener información de la naturaleza física de las moléculas del adsorbato y los posibles modos de interacción entre el adsorbato y el adsorbente debido a naturaleza del adsorbente o también la forma de la isoterma es empleada para realizar la medición del área superficial específica del adsorbente. Las curvas se clasifican en relación con el tipo de pendiente que presenten y las cuatro formas principales son conocidas como curvas “S” o isoterma con orientación vertical, curvas “L” o isotermas normales o de Langmuir, curvas “H” o isotermas de alta afinidad y curvas “C” o isotermas de partición constante [61].

1.10.2 Isoterma “C”

La isoterma “C” que se muestra en la Figura 1. 13 es una curva que muestra una línea recta bien definida que parte del origen, este tipo de curva significa que la relación que existe entre la concentración del compuesto que permanece en solución y la concentración del compuesto adsorbido por el sólido es la misma en cualquier concentración a este tipo de relación se le conoce como "coeficiente de distribución" o "coeficiente de partición": K_d o K_p ($L\ kg^{-1}$). Este tipo de isoterma es empleada principalmente cuando se tiene un intervalo estrecho de concentración o concentraciones muy bajas por ejemplo las concentraciones trazas de contaminantes [62].



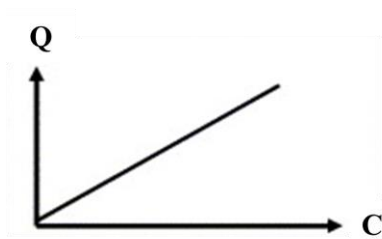


Figura 1. 13 Isoterma tipo “C”

1.10.3 Isoterma “L”

En la isoterma tipo “L” (Figura 1. 14) o también conocida como isoterma normal o isoterma de Langmuir se puede observar que la relación entre la concentración del compuesto en solución y el compuesto adsorbido en el sólido disminuye conforme la concentración del soluto aumenta, lo cual significa que existirá una saturación del sólido, es decir, a mayor concentración de soluto mayor es la adsorción hasta que el número de sitios de adsorción sea limitado lo cual ocasionará una competencia de las moléculas por los sitios disponibles. La saturación de los sitios puede ocurrir de dos maneras. La primera forma es que la curva alcanza una meseta asintótica estricta debido a que el sólido tiene una capacidad limitada de adsorción. Y la segunda forma es que la curva no alcanza ninguna meseta ya que el sólido no muestra una saturación limitada [61, 62].

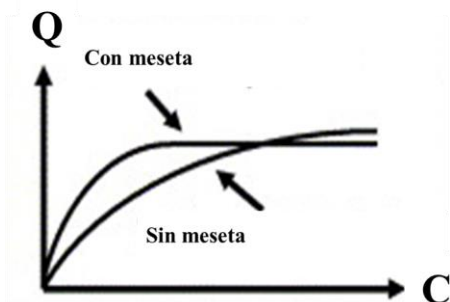


Figura 1. 14 Isoterma tipo “L”

1.10.4 Isoterma "H"

La isoterma "H" se muestra en la Figura 1. 15 y se caracteriza por tener una pendiente inicial muy alta, este tipo de isoterma es diferente a las demás debido a que algunas veces el compuesto muestra una gran afinidad por el sólido. Una característica de este tipo de isoterma es que las especies adsorbidas se caracterizan por ser especies moleculares grandes como micelas iónicas o polímeros, aunque algunas veces también pueden ser iones simples [61, 62].

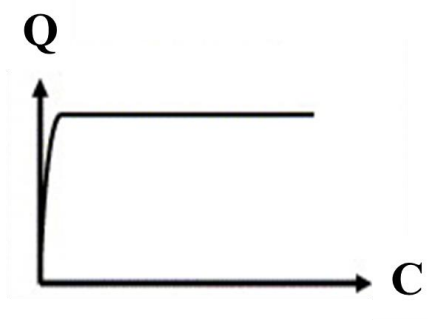


Figura 1. 15 Isoterma tipo "H"

1.10.5 Isoterma "S"

La isoterma tipo "S" la cual se muestra en la Figura 1. 16, se caracteriza por ser una curva sigmoideal la cual inicia con una pendiente inclinada con orientación vertical y presentar un punto de inflexión. Cuando la concentración de adsorbato aumenta, existe la posibilidad de que el adsorbato encuentre un sitio disponible para que pueda ocuparlo, debido a la competencia entre las moléculas de soluto. La curva S generalmente aparece cuando se cumplen tres condiciones: Primero, que la molécula de soluto sea monofuncional; segundo, que exista atracción intermolecular moderada lo que conlleva al acomodo vertical de las moléculas en una matriz regular en la capa adsorbida y tercero, que existe una fuerte competencia para sitios de sustrato de moléculas del disolvente u otra especie adsorbida [61, 62].

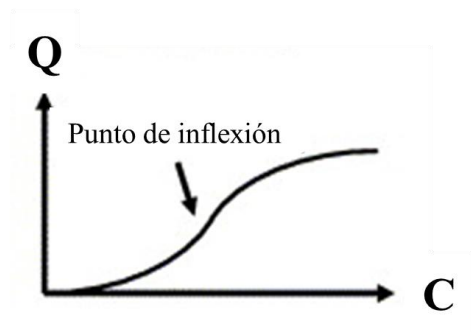


Figura 1. 16 Isoterma tipo “S”

1.10.6 Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir postula algunas consideraciones que describen el proceso de adsorción. En primer lugar, el modelo de Langmuir es una ecuación teórica y considera el caso ideal de la adsorción. Se considera que el adsorbente posee una superficie homogénea energéticamente, donde todos los sitios poseen la misma afinidad por el adsorbato y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas ni desplazamiento en la superficie. La adsorción termina cuando todos los sitios en la superficie son ocupados (cada sitio puede contener una sola molécula de adsorbato) dando lugar a la formación de una monocapa. La ecuación de Langmuir se muestra en la Ecuación 1. 1, donde: C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio (mg/g), k_L es la constante de Langmuir relacionada a la capacidad de adsorción (mg/g), q_m representa la capacidad de adsorción en el equilibrio y q_e la máxima capacidad de adsorción [59, 58, 61, 63].

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$

Ecuación 1. 1 Ecuación de Langmuir

1.10.7 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich describe la adsorción no ideal y considera que el acomodo de las moléculas sobre la superficie del adsorbente puede ocurrir no solo en monocapa sino también en multicapa ya que se considera que el adsorbente posee una superficie energéticamente heterogénea es decir la distribución de la energía de adsorción en la superficie es diferente. En este modelo se considera que la cantidad de material adsorbido es la suma de todos los sitios de adsorción y el mecanismo ocurre primero con la ocupación de los sitios de adsorción más fuertes y la disminución de la energía de adsorción de cada sitio va disminuyendo exponencialmente conforme se van depositando las moléculas del adsorbato en todos los sitios hasta que se ocupan todos los sitios de adsorción y finaliza la adsorción. La Ecuación 1. 2 corresponde a la isoterma de Freundlich donde: q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido al equilibrio por gramo de adsorbente (mg/g), C_e es la concentración de solución del adsorbato en equilibrio de adsorción (mg/L), k_F es la capacidad de adsorción (L/mg) y $(1/n)$ es la intensidad de adsorción la cual indica la distribución relativa de la energía y la distribución de los sitios heterogéneos [58, 61, 63, 64].

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F}$$

Ecuación 1. 2 Ecuación de Freundlich

1.10.8 Isoterma de Redlich-Peterson.

La isoterma de Redlich-Peterson es otra ecuación empírica que combina elementos de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich dando como resultado una ecuación de tres parámetros. El numerador proviene de la isoterma de Langmuir y puede aproximarse a la región de Henry si se tiene una dilución infinita. El mecanismo de adsorción es una mezcla de ambos y no sigue el modelo ideal de adsorción en monocapa.



Esta ecuación se puede aplicar a sistemas energicamente homogéneos y heterogéneos. En la ecuación de Redlich-Peterson (Ecuación 1. 3) C_e es la concentración en equilibrio de la fase líquida del adsorbente (mg/L), q_e es el equilibrio de la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de adsorbente (mg/g), k_{PR} (L/g), a_{PR} (L/mg) y b_{PR} son las constantes de la isoterma de Redlich-Peterson, la constante b_{PR} se encuentra entre los valores de 0 y 1.

$$q_e = \frac{k_{PR}C_e}{1 + a_{PR}C_e^{b_{PR}}}$$

Ecuación 1. 3 Ecuación de Redlich-Peterson

Cuando b_{PR} toma el valor de 1, la ecuación de Redlich-Peterson se convierte en la ecuación de Langmuir (Ecuación 1. 1) donde: a_{PR} se convierte en la constante de adsorción de Langmuir k_L (L/mg) la cual está relacionada a la energía de adsorción, $K_{PR}=q_m k_L$ donde q_m es la capacidad de adsorción máxima del adsorbente (mg/g). Cuando se tienen concentraciones altas la ecuación de Redlich-Peterson se aproxima a la ecuación de Freundlich (Ecuación 1. 2) como se muestra en la ecuación 1.4 donde: k_{PR}/ a_{PR} es igual a k_F y $(1-b_{PR})$ es $(1/n_F)$. Sin embargo, la ecuación de Redlich-Peterson también se puede aproximar a la ley de Henry cuando se tiene bajas concentraciones [61, 63].

$$q_e = \frac{k_{PR}}{a_{PR}} C_e^{1-b_{PR}}$$

Ecuación 1. 4 Redlich-Peterson reducida a Freundlich

1.11 Cinética de Adsorción

Los modelos matemáticos cinéticos determinan el mecanismo de adsorción del adsorbente y el tiempo en que se alcanza el equilibrio, se encuentra reportado en la literatura



que los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden son los principalmente empleados para discutir los datos generados en el proceso de adsorción en sistemas sólido/líquido aunado a que dan información acerca de la dinámica de eliminación del adsorbato. [65].

1.11.1 Modelo pseudo primer orden

La ecuación de pseudo primer orden o también conocida como ecuación cinética de Lagergren plantea algunas consideraciones [66], por ejemplo:

1. La adsorción ocurre en sitios localizados y no tiene interacción con las demás moléculas adsorbidas.
2. La energía de adsorción no depende de la cobertura de la superficie.
3. La adsorción máxima corresponde a la saturación de la monocapa del adsorbente
4. La concentración del adsorbato es constante
5. La adsorción de iones metálicos por carbones activados es regida por una ecuación de velocidad de primer orden.

La ecuación de Lagergren se base en la suposición de que la tasa de cambio de la solución adsorbida con el tiempo es directamente proporcional a la diferencia en la concentración de saturación y la cantidad de solución adsorbida en el tiempo (Ecuación 1. 5). Integrando la ecuación cuando $q_t=0$ al $t=0$ se obtiene la Ecuación 1. 6 donde: q_t es la cantidad de adsorbato adsorbido por gramo de adsorbente (mg/g) al tiempo t , k_1 es la constante de velocidad de pseudo primer orden (1/min) y t es el tiempo de contacto (min). La constante de velocidad (k_1) puede ser calculada a partir de la gráfica de $\log(q_e - q_t)$ en función de t [64].

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

Ecuación 1. 5 Ecuación cinética de pseudo primer orden



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

Ecuación 1. 6 Ecuación cinética de pseudo primer orden integrada

1.11.2 Modelo pseudo segundo orden

La ecuación de pseudo segundo orden que se muestra en la Ecuación 1. 7 fue expresada por Ho y McKay y considera que la velocidad de adsorción y desorción es controlada por la cinética de sorción es decir se asume que la velocidad de intercambio iónico que ocurre en la superficie es responsable de la cinética de eliminación y que el orden cinético de la reacción es dos respecto al número de sitios de adsorción disponibles para el intercambio [67].

Integrando desde $q_t=0$ al $t=0$ y ordenando se obtiene la Ecuación 1. 8 donde: k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg min) [64].

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

Ecuación 1. 7 Ecuación cinética de pseudo segundo orden

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e}$$

Ecuación 1. 8 Ecuación cinética de pseudo segundo orden integrada



1.12 Bibliografía

- [1] H. Zolliger, *Color A multidisciplinary Approach*. Zürich, Switzerland: Wily, 1999.
- [2] S. Sharma and Sanghi R. *Advances in water treatment and pollution prevention*. Springer, 2012.
- [3] G. Z. Kyzas and M. Kostoglou, “Green adsorbents for wastewaters: A critical review,” *Materials (Basel)*., vol. 7, no. 1, pp. 333–364, 2014.
- [4] K. Hunger, *Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications*. Germany: Wily-VCH, 2003.
- [5] F. Geyiki, “Factorial design analysis for adsorption of Indigo Carmine onto Montmorillonite-Evaluation of the kinetics and equilibrium data,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 98, pp. 28–34, 2016.
- [6] G. J. Katritzky, Alan R and Sabongi, *The Chemistry and Application of Dyes*. New York: Springer, 1990.
- [7] M. S. Gürses, Ahmet; Acikyldiz, Metin; Günes, Kübra and Gürses, *Dyes and Pigments*. Springer, 2016.
- [8] D. L. Kostianoy, G.Boer, Jacob De, Garrigues, Philippe, Gu, Ji-dong; Jones, Kevin C, Knepper, Thomas, and N. Alice, *Biodegradation of Azo Dyes*. New York: Springer, 2010.
- [9] R. M. Christie, *Colour Chemistry*, 2nd ed. Inglaterra: The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [10] R. L. Metcalf, “Indigo and Indigo Colorants,” *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, pp. 264–322, 2000.
- [11] J. L. Wolk and A. A. Frimer, “A Simple, Safe and Efficient Synthesis of Tyrian Purple,” *Molecules*, pp. 5561–5580, 2010.
- [12] F. Geyikci, “Factorial design analysis for adsorption of Indigo Carmine onto



- Montmorillonite-Evaluation of the kinetics and equilibrium data,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 98, pp. 28–34, 2016.
- [13] A. Mittal, J. Mittal, and L. Kurup, “Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 1, pp. 591–602, 2006.
- [14] M. A. Ahmed, A. A. and A. A. Mohamed, “Chemosphere An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg / Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route,” *Chemosphere*, vol. 174, pp. 280–288, 2017.
- [15] R. Sharma, Sanjay K., Sanghi, *Advances in water treatment and pollution prevention*. Springer, 2012.
- [16] Y. Hu, X. Chen, Z. Liu, G. Wang, and S. Liao, “Activated carbon doped with biogenic manganese oxides for the removal of indigo carmine,” *J. Environ. Manage.*, vol. 166, pp. 512–518, 2016.
- [17] O.P. Agarwal, *Synthetic Organic Chemistry: (For Honours & Post-Graduate Students of Various Universities)*, 4th ed. New York: Goel Publishing House, 2006.
- [18] M. A. Hassaan and A. El Nemr, “Health and Environmental Impacts of Dyes : Mini Review,” *SciencePG*, vol. 1, no. 3, pp. 64–67, 2017.
- [19] H. A. Arfmann, K. N. Timmis, and R. M. Wittich, *Dyes-Environmental Impact and remediation*, vol. 63, no. 9. 1997.
- [20] C. R.M., *Environmental aspects of textile dyeing*. London, Inglaterra: The textile institute, 2007.
- [21] C. N. Arenas, A. Vasco, M. Betancur, and J. D. Martínez, “Removal of indigo carmine (IC) from aqueous solution by adsorption through abrasive spherical materials made of rice husk ash (RHA),” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 106, no. 1c, pp. 224–238, 2017.



- [22] V. Karthik, K. Saravanan, P. Bharathi, V. Dharanya, and C. Meiaraj, "An overview of treatments for the removal of textile dyes," *J. Chem. Pharm. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 301–307, 2014.
- [23] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, and D. Samuel Suman Raj, "Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 245–273, 2005.
- [24] V. K. Gupta and Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009.
- [25] Y. M. Slokar and A. Majcen Le Marechal, "Methods of decoloration of textile wastewaters," *Dye. Pigment.*, vol. 37, no. 4, pp. 335–356, 1998.
- [26] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, "A critical review on textile wastewater treatments : Possible approaches," *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 351–366, 2016.
- [27] M. S. Nawaz and M. Ahsan, "Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment," *Alexandria Eng. J.*, vol. 53, no. 3, pp. 717–722, 2014.
- [28] A. A. Adeyemo, I. O. Adeoye, and O. S. Bello, "Adsorption of dyes using different types of clay: a review," *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 543–568, 2017.
- [29] W. F. Pickering, *Química Analítica Moderna*. Madrid, España.: Reverte, 1980.
- [30] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001.
- [31] G. Jain, *Theory and Practice of Physical Pharmacy*. Harayana, India, 2012.
- [32] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, 2014.



- [33] D. O. Cooney, *Treatment, Adsorption Design for Wastewater*. United States of America: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2000.
- [34] T. N. Ramesh and V. P. Sreenivasa, "Removal of Indigo Carmine Dye from Aqueous Solution Using Magnesium Hydroxide as an Adsorbent," *Hindawi*, vol. 2015, no. i, 2015.
- [35] J. Zhang, P. Zhang, S. Zhang, and Q. Zhou, "Comparative Study on the Adsorption of Tartrazine and Indigo Carmine onto Maize Cob Carbon," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 6, pp. 877–886, 2014.
- [36] L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, and M. Bakasse, "Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO₃-calcined layered double hydroxides," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 627–632, 2009.
- [37] A. C. M. A. Rocha, I. B. Valentim, and F. C. De Abreu, "Indigo carmine removal from aqueous solution using natural biopolymer : fixed-bed column study," *Eur. Int. J. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–16, 2015.
- [38] M. Li, H. Wang, S. Wu, F. Li, and P. Zhi, "Adsorption of hazardous dyes indigo carmine and acid red on nanofiber membranes," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 3, pp. 900–907, 2012.
- [39] T. N. Ramesh, D. V. Kirana, A. Ashwini, and T. R. Manasa, "Calcium hydroxide as low cost adsorbent for the effective removal of indigo carmine dye in water," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, no. 2, pp. 165–171, 2017.
- [40] M. Sánchez-cantú, L. M. Pérez-Díaz, N. Tepale-Ochoa, V. J. Sánchez-Coronel, M. E. Ramos-Cassellis, D. Machorro-Aguirre and J. S. Valente, "Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and methanol," *Fuel*, vol. 110, pp. 23–31, 2013.
- [41] P. Sipos and I. Pálinkó, "As-prepared and intercalated layered double hydroxides of the hydrocalumite type as efficient catalysts in various reactions," *Catal. Today*, vol. 306, pp. 32–41, 2018.



- [42] G. Mishra, B. Dash, and S. Pandey, “Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 153, no. June 2017, pp. 172–186, 2018.
- [43] C. Forano, U. Costantino, and V. Pre, *Layered Double Hydroxides*, vol. 5. 2013.
- [44] M. Sánchez-Cantú, S. Camargo-Martínez, L. M. Pérez-Díaz, M. E. Hernández-Torres, E. Rubio-Rosas, and J. S. Valente, “Innovative method for hydrocalumite-like compounds’ preparation and their evaluation in the transesterification reaction,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 114, pp. 509–516, 2015.
- [45] X. Qiu, K. Sasaki, Y. Takaki, and T. Hirajima, “Mechanism of boron uptake by hydrocalumite calcined at different temperatures,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 287, pp. 268–277, 2015.
- [46] Y. Takaki, X. Qiu, T. Hirajima, and K. Sasaki, “Removal mechanism of arsenate by bimetallic and trimetallic hydrocalumites depending on arsenate concentration,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 134, pp. 26–33, 2016.
- [47] J. Jia, Yunsheng, Wang, Huoyan, Zhao, Xuesong, Liu, Xiaowei, Wang, Yiliu, Fan, Qunlong, Zhou, “Kinetics , isotherms and multiple mechanisms of the removal for phosphate by Cl-hydrocalumite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 129, pp. 116–121, 2016.
- [48] G. Liu, Qiang, Li, Yajun, Zhang, Jia, Chi, Ying, Ruan, Xiuxiu Liu, Jianyong Qian, “Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite,” *Chem. Eng. J.*, vol. 175, pp. 33–38, 2011.
- [49] C. F. Linares, J. Moscoso, V. Alzurutt, F. Ocanto, P. Bretto, and G. González, “Carbonated hydrocalumite synthesized by the microwave method as a possible antacid,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 61, no. 3, pp. 875–878, 2016.
- [50] M. León-Reina, Laura, Cabeza, Aurelio, Rius, Jordi , Maireles-Torres, Pedro, C. Alba-Rubio, Ana, López Granados, “Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis (2013).pdf,” *J. Catal. J.*, vol. 300, pp. 30–36, 2013.



- [51] D. Lukic´ , Ivana , Kesic´ , Z´eljka, Zdujic´ , Miodrag, Skala, “Calcium diglyceroxide synthesized by mechanochemical treatment, its characterization and application as catalyst for fatty acid methyl esters production,” *Fuel*, vol. 165, pp. 159–165, 2016.
- [52] M. Sánchez-Cantú, F. M. Reyes-Cruz, E. Rubio-Rosas, L. M. Pérez-Díaz, E. Ramírez, and J. S. Valente, “Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hydrated lime and glycerol and its evaluation in the transesterification reaction,” *Fuel*, vol. 138, pp. 126–133, 2014.
- [53] M. Sánchez-cantú, L. M. Pérez-Díaz, I. Pala-Rosas, E. Cadena-Torres, L. Juárez-Amador, E. Rubio-Rosas, M. Rodríguez-Acosta and J. S. Valente, “Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol,” vol. 110, pp. 54–62, 2013.
- [54] J. A. H. Oates, *Lime and Limestone. Chemistry and Technology, Production and Uses*. England: Wiley-Vch, 1998.
- [55] N. K. Wang, Lawrence K., Yung-Tse, Hung, Shammass, *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*. Totowa, New Jersey: Humana Press, 2007.
- [56] K. Y. Chong, C. H. Chia, S. Zakaria, and M. S. Sajab, “Vaterite calcium carbonate for the adsorption of Congo red from aqueous solutions,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 2156–2161, 2014.
- [57] M. M. H. Al Omari, I. S. Rashid, N. A. Qinna, A. M. Jaber, and A. A. Badwan, *Calcium Carbonate*, 1st ed., vol. 41. Elsevier Inc., 2016.
- [58] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 5, pp. 2–10, 2010.
- [59] G. Aguilar, *Adsorción y catalisis*. Universidad Autónoma de Puebla, 1985.
- [60] Y. S. Ho, “Selection of optimum sorption isotherm,” *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 10, pp. 2115–2116, 2004.
- [61] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E. Reynel-Avila, *Adsorption*



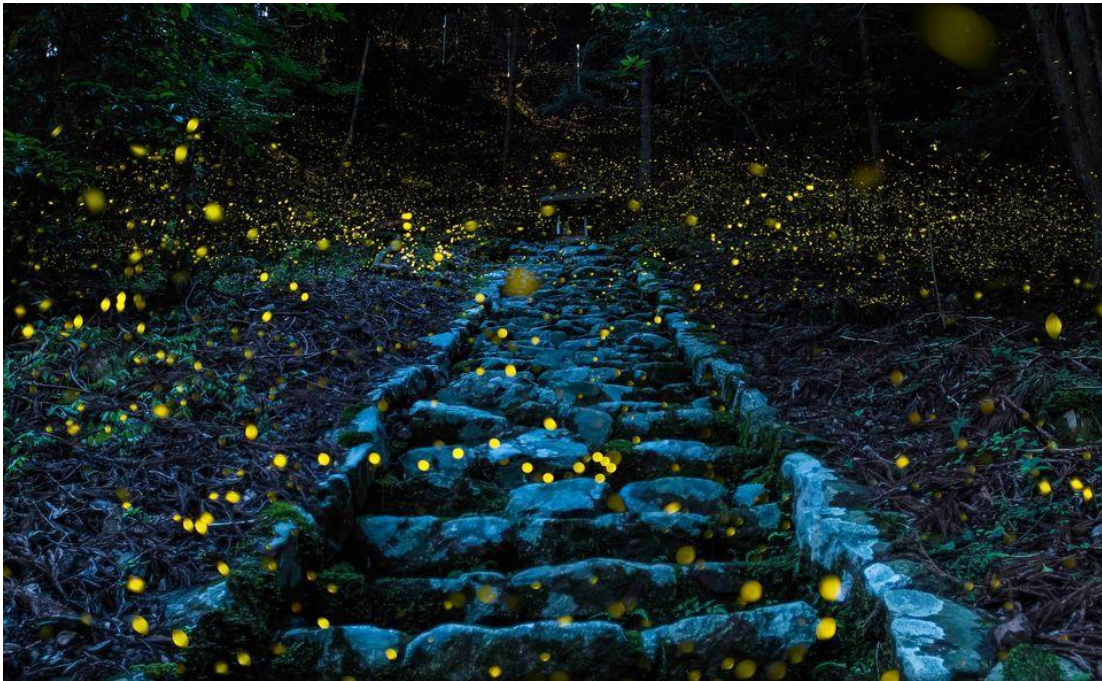
Processes for Water Treatment and Purification. 2017.

- [62] G. Limousin, “Sorption isotherms : A review on physical bases , modeling and measurement,” *Applied Geochemistry*, vol. 22, pp. 249–275, 2007.
- [63] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, and D. Wankasi, “Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms,” *J. Chem.*, vol. 11, pp. 1-11, 2017.
- [64] V. Vimonses, B. Jin, and C. W. K. Chow, “Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 420–427, 2010.
- [65] J. Simonin, “On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics,” *Chem. Eng. J.*, vol. 300, pp. 254–263, 2016.
- [66] L. Largitte and R. Pasquier, “A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 109, pp. 495–504, 2016.
- [67] W. Plazinski, W. Rudzinski, and A. Plazinska, “Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism : A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 152, pp. 2–13, 2009.



Capítulo II

Metodología



“La memoria del corazón elimina los malos recuerdos y magnifica los buenos y gracias a ese artificio, logramos sobrellevar el pasado”

Gabriel García Márquez

El capítulo presente describe el uso de reactivos, materiales y equipos, así como la metodología seguida en este trabajo, junto con las técnicas de caracterización empleadas.

La primera etapa del trabajo consistió en preparar los materiales adsorbentes seguido de la caracterización de estos por Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido, Determinación de área específica y Análisis Termogravimétrico.

Posteriormente, los materiales adsorbentes fueron evaluados bajo las mismas condiciones a diferentes tiempos de contacto y el mejor material adsorbente fue empleado para evaluar el efecto de la concentración del colorante.

2.1 Reactivos, Materiales y Equipos

Para la síntesis de los materiales adsorbentes los reactivos empleados fueron nitrato de calcio $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (Golden Bell) con una pureza del 99.4 %, nitrato de aluminio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})]$ (ACS) con una pureza del 98 % e hidróxido de potasio $[\text{KOH}]$ (Golden Bell) con una pureza del 85 % para la síntesis de hidrocalumita. Cal hidratada comercial proveniente de caleras Bertrán S.A. de C.V. ubicada en la región Tepeaca, Puebla se evaluó sin ningún tipo de purificación previa en los experimentos de adsorción y a su vez este material se empleó como precursor para la preparación de hidróxido de calcio. Glicerina comercial $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3]$ adquirida de una tienda local marca Medina e hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ sintetizado previamente, se emplearon para la preparación de digliceróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2]$. Colorante índigo carmín $[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2]$ marca Sigma-Aldrich grado analítico, agua desionizada suministrada por el laboratorio de operaciones unitarias de la facultad de Ingeniería Química (BUAP) para la obtención de agua descarbonatada y Nitrógeno (N_2) grado industrial suministrado por Infra S.A. de C.V.

Los equipos que se manejaron durante los experimentos fueron los siguientes: parrillas de calentamiento/agitación marca Cimarec, mantas de calentamiento Eseve modelos MCA 302-4, motor de agitación marca Heidolph RZR 2021, la temperatura de calentamiento y enfriamiento de los sistemas se reguló con los recirculadores modelos Eseve FC-10 y Eseve ECO-10 respectivamente, pH-metro marca Sper Cientific, centrifugadora marca Electroquim, bomba de vacío, estufa de calentamiento marca Binder y mufla marca Terlab modelo TE-M12D.



2.2 Preparación de agua descarbonatada

El agua descarbonatada se preparó utilizando agua desionizada, mediante un proceso de ebullición-condensación bajo una atmósfera inerte de nitrógeno (N_2). Agua desionizada fue adicionada en un matraz de bola de tres bocas el cual se colocó sobre una parrilla de calentamiento/agitación el cual fue recubierto con aluminio para homogenizar la temperatura. En una de las bocas del matraz se suministró un flujo de nitrógeno de 5 mL/min con el fin de eliminar el CO_2 presente en el agua desionizada [1] y se dejó a reflujo manteniendo una temperatura de 95 °C durante un tiempo aproximado de 3 horas, en la Figura 2. 1 se muestra el sistema utilizado en la preparación de agua descarbonatada. Por último, el agua fue colocada en un porrón color ámbar para evitar el contacto con el medio ambiente.

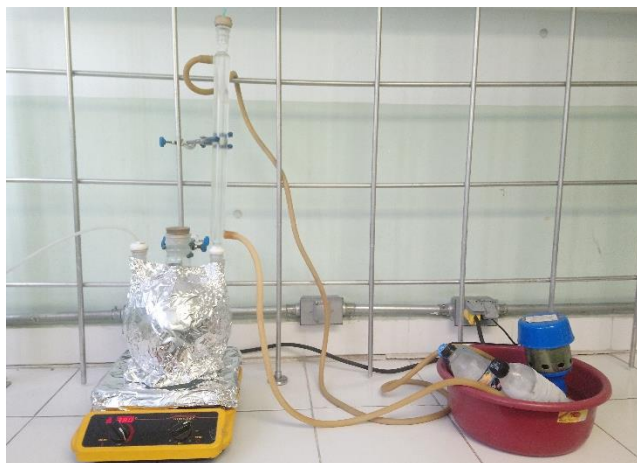


Figura 2. 1 Descarbonación de agua desionizada.

2.3 Preparación de los materiales adsorbentes

2.3.1 Preparación de hidróxido de calcio

En la preparación de hidróxido de calcio se emplearon 10.6 g de cal hidratada comercial los cuales se calcinaron a 800 °C durante 2 horas en una mufla. El material calcinado fue colocado en un matraz de bola con capacidad de 1000 mL y fue hidratado con

800 mL de agua descarbonatada durante 1 hora a temperatura ambiente con agitación vigorosa bajo una atmosfera de nitrógeno. Posteriormente, el material fue filtrado y la pasta resultante fue secada a 120 °C durante 20 minutos en una estufa [2].

2.3.2 Preparación de digliceróxido de calcio

Para la preparación de digliceróxido de calcio se hizo reaccionar 41.9 g de hidróxido de calcio con 200 mL de glicerina a una temperatura de 60 °C durante 2 horas con agitación vigorosa de 400 rpm en un reactor enchaquetado con capacidad de 1000 mL con una atmósfera inerte de nitrógeno (N₂), en la Figura 2. 2 se muestra el sistema empleado. El material resultante fue lavado con 250 mL de agua descarbonatada caliente para eliminar el exceso de glicerina y secado durante 16 horas a 100 °C [3].



Figura 2. 2 Preparación de digliceróxido de calcio.

2.3.3 Preparación de hidrocalumita

La síntesis del material tipo hidrocalumita se realizó por el método de coprecipitación y se utilizaron como materiales precursores 7.56 g de nitrato de calcio [Ca(NO₃)₂*4(H₂O)] y

6.10 g de nitrato de aluminio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})]$ los cuales se disolvieron en 41.7 mL de agua descarbonatada para preparar la solución A. La solución B se preparó disolviendo 6.30 g de hidróxido de potasio $[\text{KOH}]$ en 21.9 mL de agua descarbonatada. El material se preparó empleando el sistema que se muestra en la Figura 2. 3 donde la solución A fue adicionada en un vaso de precipitado y por goteo la solución B fue adicionada hasta tener un pH de 12 a temperatura ambiente bajo un flujo de nitrógeno. El material resultante fue lavado con 625 mL de agua descarbonatada caliente y secado durante 6 horas a 120 °C[4].



Figura 2. 3 Preparación de hidrocalumita.

2.4 Evaluación de los materiales adsorbentes

En primer lugar, se evaluaron los materiales adsorbentes hidrocalumita, digliceróxido de calcio y cal hidratada comercial bajo las mismas condiciones experimentales y el material que presentó los mejores resultados se utilizó en los estudios posteriores. La Figura 2. 4 muestra el esquema general que se siguió en la evaluación de los materiales adsorbentes.

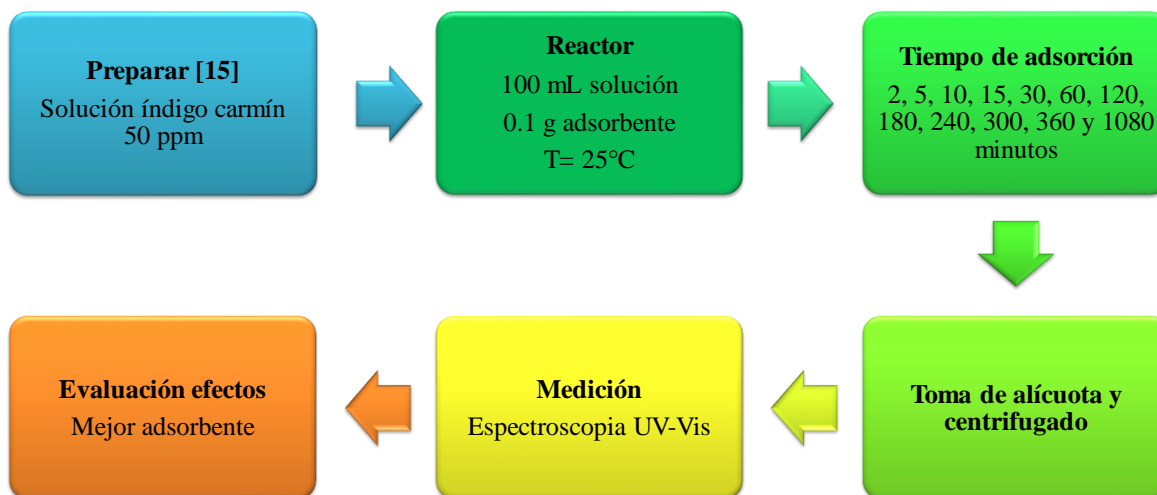


Figura 2. 4 Esquema general en la evaluación de los materiales adsorbentes

Primero se preparó una solución madre de colorante índigo carmín a una concentración de 50 ppm de la cual se adicionaron 10 mL de solución y 0.01 g de adsorbente [5] a un reactor enchaquetado cubierto con aluminio para evitar la interacción con la luz a una temperatura de 25 °C y agitación constante a diferentes tiempos (2, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 y 1080 minutos), en la Figura 2. 5 se muestra el sistema utilizado en la evaluación de los materiales.



Figura 2. 5 Evaluación de los materiales adsorbentes

Se tomaron alícuotas a los diferentes tiempos y se centrifugaron a una velocidad de 2500 rpm por 30 segundos para eliminar el adsorbente y las soluciones resultantes se midieron por espectroscopia de ultravioleta visible donde se generaron diferentes absorbancias que permitieron graficar la isoterma de adsorción, así mismo, los experimentos se realizaron por duplicado.

2.5 Evaluación de hidrocalumita calcinada

Adicionalmente a los experimentos de adsorción se realizó la evaluación del material hidrocalumita a diferentes temperaturas de calcinación (300, 400, 550 y 650 °C) en una mufla durante 2 horas para obtener 0.01 g de material calcinado. Posteriormente, el sólido calcinado fue colocado en un reactor enchaquetado al cual se le adicionaron 10 mL de solución de colorante índigo carmín a una concentración de 50 ppm bajo una temperatura de 25 °C y agitación constante. El sólido calcinado fue evaluado a los mismos tiempos que los materiales anteriores. Después, se tomaron alícuotas a los diferentes tiempos y se centrifugaron a una velocidad de 2500 rpm por 30 segundos para eliminar el adsorbente, las soluciones resultantes se midieron por espectroscopia de ultravioleta donde se generaron absorbancias que permitieron graficar la isoterma de adsorción.

2.6 Evaluación de las variables de adsorción

La evaluación de las variables de adsorción consistió en determinar los mejores parámetros de adsorción del material tipo hidrocalumita como se muestra en la Figura 2. 6 Primero se determinó el tiempo de adsorción a temperatura constante y posteriormente se evaluó el efecto de la concentración del colorante. Las condiciones iniciales de evaluación fueron: 10 mL de solución a una concentración de 50 ppm, 0.01 g de material adsorbente, temperatura de 25 °C y tiempo de 120 minutos.



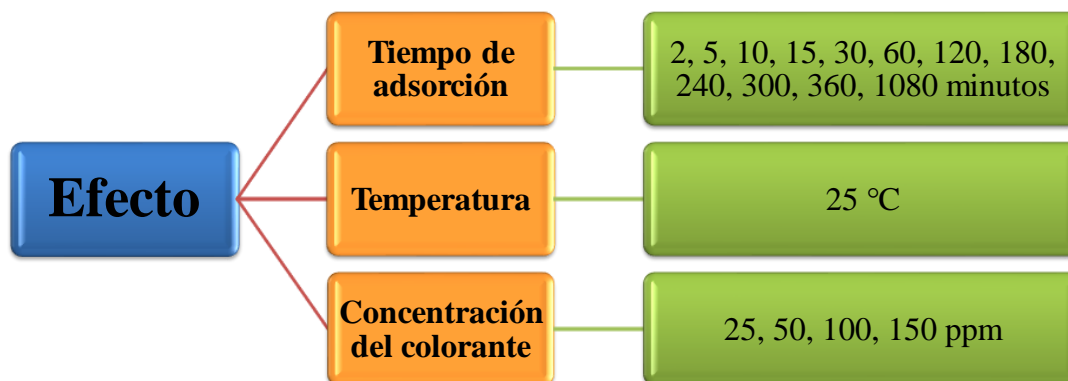


Figura 2. 6 Estudio de los efectos de adsorción

2.7 Análisis de los datos experimentales generados mediante el ajuste de isothermas de adsorción

Se realizó el ajuste de los datos experimentales generados a los modelos de Langmuir [6], Freundlich [7], Redlich–Peterson [8]. La adecuación de estos modelos permitió entender la forma en que se llevó a cabo el proceso de adsorción del colorante en el adsorbente.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

Ecuación 2. 1 Ecuación de Langmuir

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n_F} \log C_e$$

Ecuación 2. 2 Ecuación de Freundlich

$$\ln \left(k_{PR} \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = b_{PR} \ln(C_e) + \ln (a_{PR})$$

Ecuación 2. 3 Ecuación de Redlich-Peterson

2.8 Determinación de la cinética de adsorción a temperatura constante en un reactor por lotes en fase líquida.

Se estudió la cinética de adsorción para determinar la eficiencia en el proceso de adsorción, el ajuste de los datos experimentales a los modelos se realizó mediante el empleo de las ecuaciones de velocidad de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden [9] y al modelo de difusión intra-partícula [10] las cuales permitieron validar el modelo de la isoterma de adsorción.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

Ecuación 2. 4 Ecuación cinética de pseudo primer orden

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e}$$

Ecuación 2. 5 Ecuación cinética de pseudo segundo orden

$$q_t = k_{IPD} t^{1/2} + C$$

Ecuación 2. 6 Ecuación modelo de difusión intra-partícula

2.9 Técnicas de caracterización

2.9.1 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X se empleó para determinar la pureza de los materiales (cal hidratada comercial, hidróxido de calcio, digliceróxido de calcio, hidrocalumita,) mediante la identificación de sus fases cristalinas. Las condiciones de análisis de las muestras se realizaron en un intervalo de 5 a 70° de 2-theta, con un tamaño de paso de



0.04° y un tiempo de paso de 0.6 segundos en un Difractómetro de Rayos X marca Bruker D8 Discover, el cual cuenta con un haz de electrones provenientes de un filamento de cobre con una longitud de onda de 1.54086 Å ($K\alpha$). La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante un proceso de indexación utilizando las fichas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards), las cuales ofrecen información de diferentes patrones de difracción de polvos de compuestos orgánicos e inorgánicos.

2.9.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se utilizó para determinar el tamaño y forma de las partículas de los adsorbentes empleando las señales correspondientes a los electrones secundarios. El análisis se realizó en un microscopio JEOL JSM-6610 LV, equipado con un filamento de tungsteno y con un voltaje de aceleración de 20 KeV. Las muestras se montaron en un porta muestras con ayuda de cinta de carbono doble cara y fueron recubiertas con una capa de oro para mejorar la conductividad eléctrica y la calidad de las micrografías [11].

Adicionalmente la muestra de hidróxido de calcio se sometió a un análisis elemental por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), empleando electrones retrodispersados, con el fin de determinar la composición química de la muestra sintetizada por medio de un detector (INCA x-act Penta F6T precision de Oxford instruments) acoplado al microscopio electrónico de barrido.

2.9.3 Análisis Termogravimétrico.

Mediante este análisis se determinó la estabilidad térmica de los materiales adsorbentes, el análisis de los materiales se realizó en un equipo TGA i1000. Las condiciones de análisis empleadas fueron un flujo de gas nitrógeno (grado industrial) de 20 mL/min, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min en un intervalo de temperatura de 25 a 800 °C.



2.9.4 Fisisorción de Nitrógeno

La medición de área específica de los materiales adsorbentes se realizó mediante fisisorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ por el método BET a un solo punto.

El análisis se realizó en un equipo Chemisorb 2750 de la siguiente manera. Primero las muestras tuvieron un pretratamiento el cual consistió en secarlas durante 12 horas a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una estufa marca Binder modelo FD53-UL para eliminar la humedad. Posteriormente, se realizó el acondicionamiento de cada una de las muestras en el equipo donde cierta cantidad de material fue degasificado bajo un flujo de gas nitrógeno (N_2) de 15 mL/min , a una temperatura de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora. Finalmente, se realizó la medición de área adicionando nitrógeno líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) lo cual permite la adsorción de moléculas de nitrógeno (N_2) en el sólido generando una monocapa de adsorbato. El resultado generado por el equipo es el área del pico de adsorción registrado por el detector de conductividad térmica del equipo.

2.9.5 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible

Para determinar la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes al colorante índigo carmín se realizó el análisis por ultravioleta-visible en un espectrofotómetro UV/Vis Perkin-Elmer-Lamda. Se empleó una longitud de onda máxima de 611 nm correspondiente a la absorción característica del colorante índigo carmín y los porta muestras empleados para medir la absorción del colorante en el equipo fueron celdas de cuarzo.

Se preparó una solución estándar del colorante índigo carmín a una concentración de 50 ppm y a partir de esta solución se realizaron diferentes diluciones con agua desionizada para obtener concentraciones de $1, 3, 5, 10, 20, 30$ y 40 ppm . Acto seguido se generaron dos curvas de calibración, la primera para concentraciones altas ($10, 20, 30, 40$ y 50 ppm) y la segunda para concentraciones bajas ($1, 3$ y 5 ppm) con coeficientes de correlación de 0.999977 y 0.999924 respectivamente.



2.10 Bibliografía

- [1] F. M. Reyes-Cruz, “Elaboración de digliceróxido de calcio y su evaluación en la producción de biodiésel en fase heterogénea,” Benémrita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ingeniería Química, 2014.
- [2] M. de Lourdes Ruiz Peralta, M. Sánchez-Cantú, E. Puente-López, E. Rubio-Rosas, and F. Tzompantzi, “Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation,” *Catal. Today*, vol. 305, pp. 75–81, 2018.
- [3] M. Sánchez-Cantú, F. M. Reyes-Cruz, E. Rubio-Rosas, L. M. Pérez-Díaz, E. Ramírez, and J. S. Valente, “Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hydrated lime and glycerol and its evaluation in the transesterification reaction,” *Fuel*, vol. 138, pp. 126–133, 2014.
- [4] M. Sánchez-Cantú, S. Camargo-Martínez, L. M. Pérez-Díaz, M. E. Hernández-Torres, E. Rubio-Rosas, and J. S. Valente, “Innovative method for hydrocalumite-like compounds’ preparation and their evaluation in the transesterification reaction,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 114, pp. 509–516, 2015.
- [5] T. N. Ramesh, D. V. Kirana, A. Ashwini, and T. R. Manasa, “Calcium hydroxide as low cost adsorbent for the effective removal of indigo carmine dye in water,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, pp. 165–171, 2017.
- [6] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, and D. Wankasi, “Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms,” *J. Chem.*, pp. 1-11, 2017.
- [7] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, pp. 2–10, 2010.
- [8] Y. S. Ho, “Selection of optimum sorption isotherm,” *Carbon N. Y.*, vol. 42, pp. 2115–2116, 2004.
- [9] M. Sánchez-cantú, J. A. Galicia-Aguilar, D. Santamaría-Juárez, and L. E. Hernández-Moreno, “Applied Clay Science Evaluation of the mixed oxides produced from hydrotalcite-like compound ’ s thermal treatment in arsenic uptake,” *Appl. Clay Sci.*,



pp. 146–153, 2016.

- [10] J. A. Galicia-Aguilar, J. D. Santamaría-Juárez, M. López-Badillo, M. Sánchez-Cantú, and J. L. Varela-Caselis, “Synthesis and characterization of AN / EGDMA-based adsorbents for phenol adsorption,” *React. Funct. Polym.*, vol. 117, pp. 112–119, 2017.
- [11] J. R. Goldstein, Joseph I., Newbury, Dale E., Echlin, Patrick, Joy, David C., Lyman, Charles E., Lifshin, Eric, Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd ed. New York: Springer Science, 2007.



Capítulo III

Resultados y Discusión



“Casi todos piensan que una mente brillante es la principal cualidad de un científico. No es cierto: es la actitud”

Albert Einstein

En este capítulo se presentan los resultados de investigación que permitieron consolidar este trabajo. En primer lugar, se muestran los resultados de los materiales empleados como adsorbentes a partir de las técnicas de caracterización: Difracción de rayos X (DRX), Análisis termogravimétrico (ATG), Microscopia electrónica de barrido (MEB) y caracterización textural: adsorción-desorción de nitrógeno (-196 °C).

A continuación, se realizaron los experimentos cinéticos de adsorción empleando hidróxido de calcio (HCa), diglicérido de calcio (DC) e hidrocalumita (HC) como materiales adsorbentes que contienen calcio en su estructura en la remoción del colorante índigo carmín (IC) cuyos resultados obtenidos se compararon con óxido de magnesio (MgO). Con base a los resultados obtenidos del HCa, DC e HC, se realizaron nuevos experimentos cinéticos de adsorción a partir del tratamiento térmico del material HC a diferentes temperaturas. En este sentido, los materiales tratados térmicamente fueron caracterizados por DRX y sus áreas específicas fueron determinadas previamente a su evaluación.

A su vez, se determinó el mecanismo de adsorción de los materiales y el efecto del pH en la adsorción. Finalmente, se determinó el orden de la cinética de adsorción de la HC a 300 °C y se realizó el ajuste a un modelo de isoterma de adsorción a partir de la variación en la concentración del colorante índigo carmín.

3.1 Difracción de rayos X

Previo a los experimentos de adsorción, se realizó la caracterización de los materiales adsorbentes por DRX para conocer la pureza de los materiales sintetizados y asegurar que los adsorbentes no presentaran fases cristalinas secundarias. La aparición de estas fases evidencia la presencia de un material con características diferentes al de interés y en el caso de la adsorción se puede ver reflejado en la competición de los sitios de adsorción presentes en los materiales por el adsorbato. En las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se presentan los patrones de difracción del HCa, DC y HC, respectivamente. Las reflexiones generadas por estos materiales fueron identificadas con ayuda de las fichas cristalográficas JCPDS (Joint Comitee of Powder Diffraction Standards) por sus siglas en inglés con el fin de identificar las fases cristalinas presentes en ellos. De acuerdo con los resultados obtenidos el HCa y el



DC presentaron una sola fase cristalina las cuales fueron identificadas e indexadas con el nombre de portlandita (PDF: 87-0673) y DC (PDF: 21-1544).

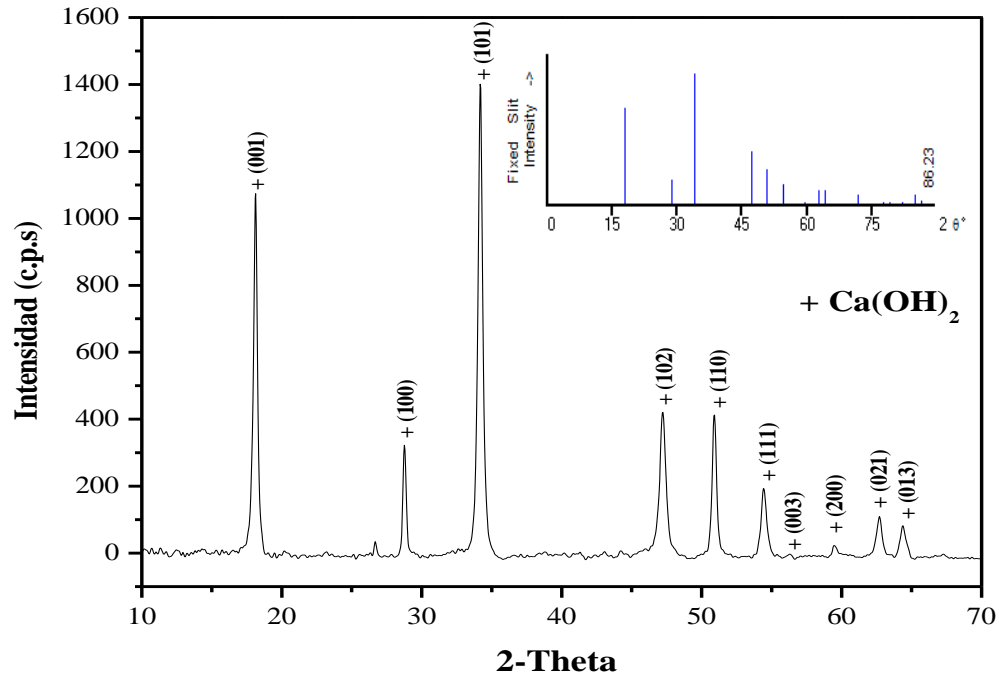


Figura 3. 1 Patrón de DRX del HCa.

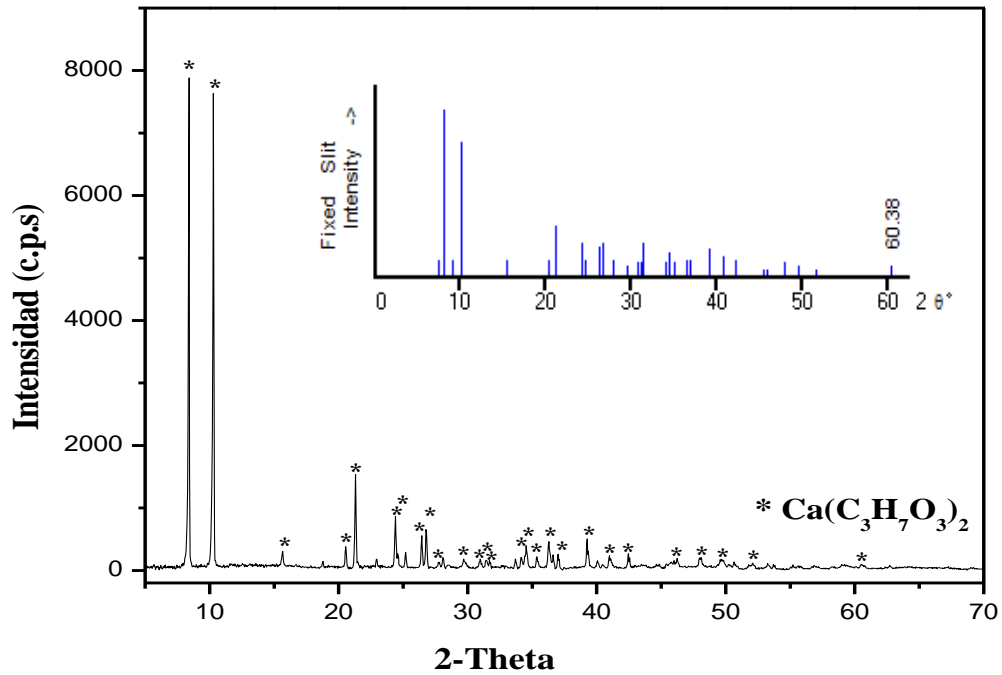


Figura 3. 2 Patrón de DRX del DC.

En el material tipo HC (Figura 3. 3) se identificaron las fases cristalinas HC y calcita como fases principal y secundaria, respectivamente. La identificación se realizó con las fichas PDF: 89-6723 (Figura 3. 4) y PDF: 88-1807 (Figura 3. 5). La presencia de calcita se debió a una reacción química entre los precursores y el CO₂ atmosférico. Los compuestos tipo HC se caracterizan por ser materiales con características básicas y al interactuar con el CO₂ atmosférico se origina la carbonatación del material para formar calcita [1].

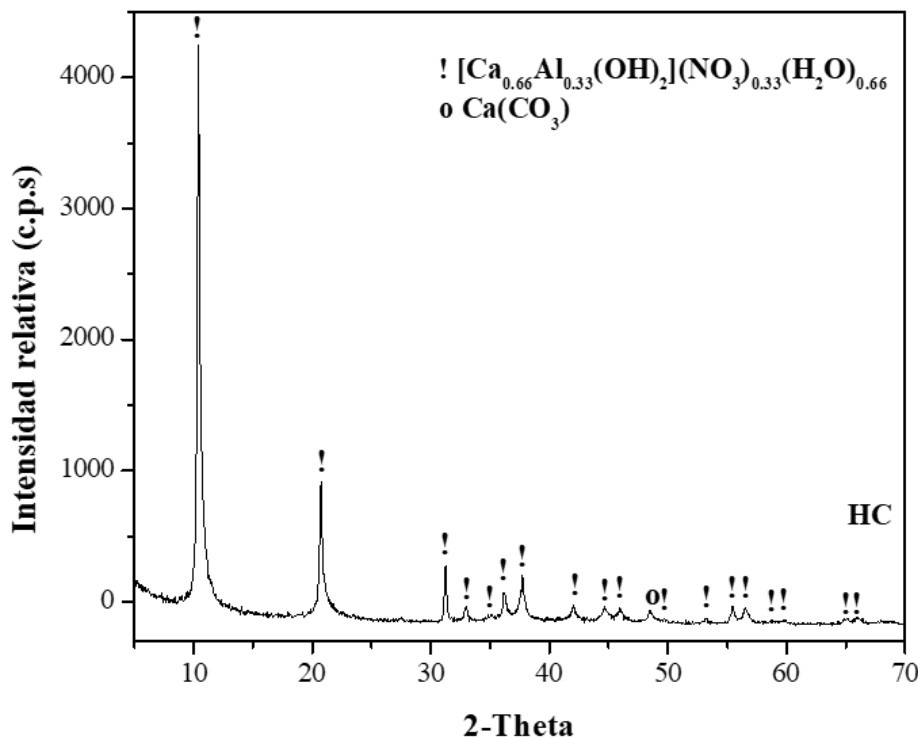


Figura 3. 3 Patrón de DRX de HC.

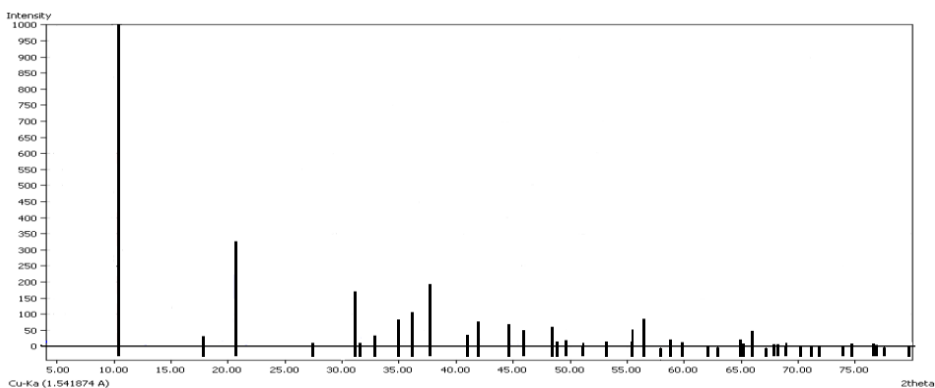


Figura 3. 4 Patrón de DRX correspondientes a HC.

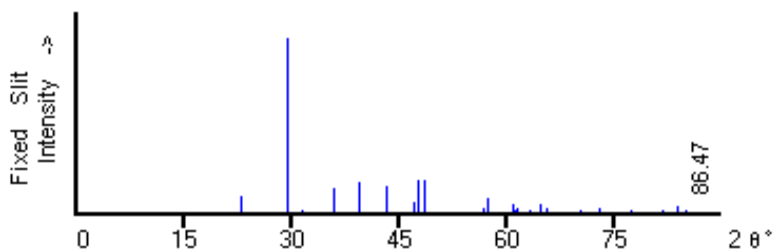


Figura 3. 5 Patrón de DRX correspondientes a CaCO₃.

3.2 Análisis Termogravimétrico

El análisis térmico de los materiales adsorbentes permitió determinar la pérdida en masa y la temperatura de secado de los materiales previo a su evaluación en los experimentos de adsorción con el fin de eliminar las moléculas fisisorbidas en la superficie de estos ya que estas moléculas podrían afectar en la cuantificación del colorante adsorbido. Con el termograma de la cal hidratada comercial (CHC) se determinó la temperatura de calcinación y la pérdida en masa para la obtención de óxido de calcio (CaO) el cual se empleó como material precursor para la preparación de HCa. Todos los termogramas presentan el cálculo de la primera derivada del porcentaje en peso respecto a la temperatura (dP/dT) con la finalidad de visualizar las transiciones térmicas presentes en todos los materiales. A continuación, se presentan los termogramas de la CHC y de los materiales adsorbentes.

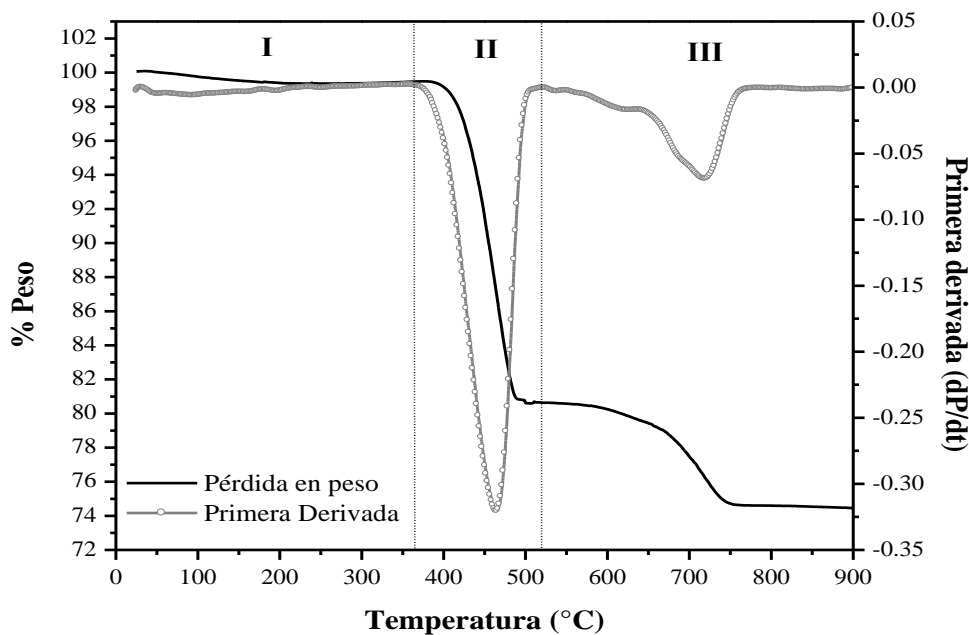


Figura 3. 6 Análisis termogravimétrico de la CHC.

El análisis termogravimétrico de CHC, el cual se muestra en la Figura 3. 6, evidenció que este material presentó tres transiciones térmicas localizadas a intervalos de 25 – 350 °C, 350 – 520 °C y 520 -780 °C las cuales se atribuyen al agua fisisorbida del material, la deshidroxilación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la decarbonatación del CaCO_3 y deshidroxilación completa del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectivamente [2].

En el DC (Figura 3. 7) la primera pérdida se mostró hasta los 308 °C la cual corresponde a la descomposición del digliceróxido de calcio y la formación de calcita (CaCO_3). Por último, la transición localizada entre 579 °C - 800 °C corresponden a la decarbonatación del carbonato de calcio y la formación de CaO [3].

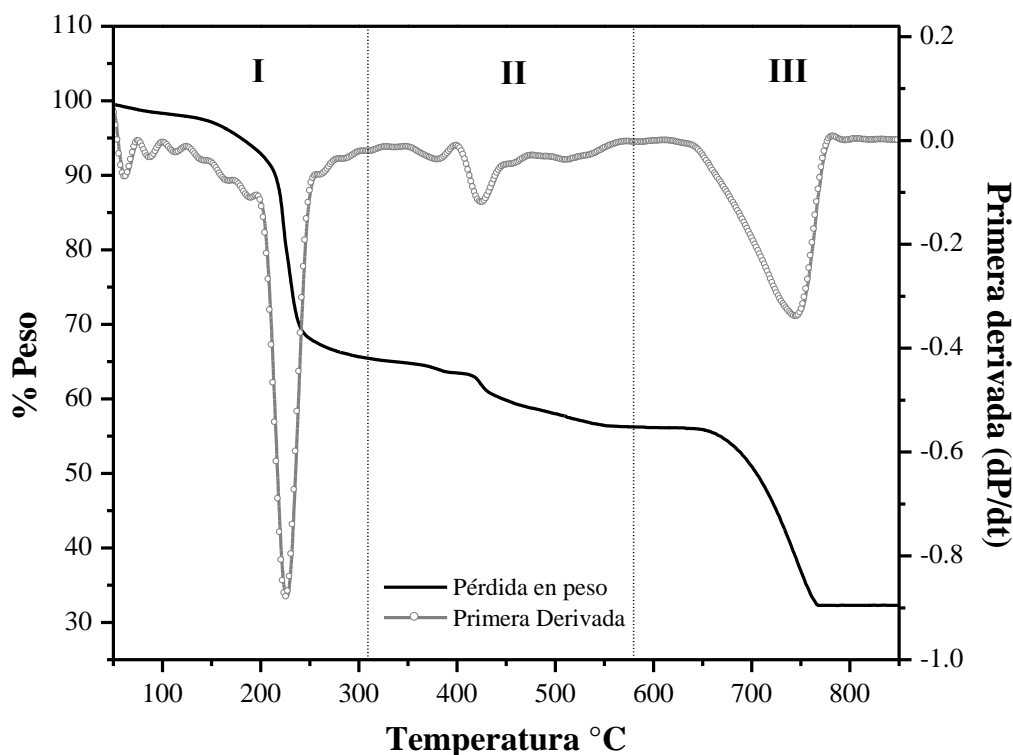


Figura 3. 7 Análisis termogravimétrico del DC.

En la Figura 3. 8 se presenta el termograma de la HC. En este material la primera transición térmica se muestra de los 25 - 180 °C y corresponde a la eliminación del agua de los poros inter e intra partícula formada por la condensación capilar entre los cristales del material y el agua superficial adsorbida en la superficie del material. Las regiones localizadas en los intervalos de 180 - 344 °C y 344 - 487 °C están asignadas a la eliminación de

moléculas de agua unidas al calcio así como la deshidroxilación y desnitrificación de la región interlaminar; finalmente, la región de 487 - 636 °C corresponde a la deshidroxilación y descomposición total de los aniones [4].

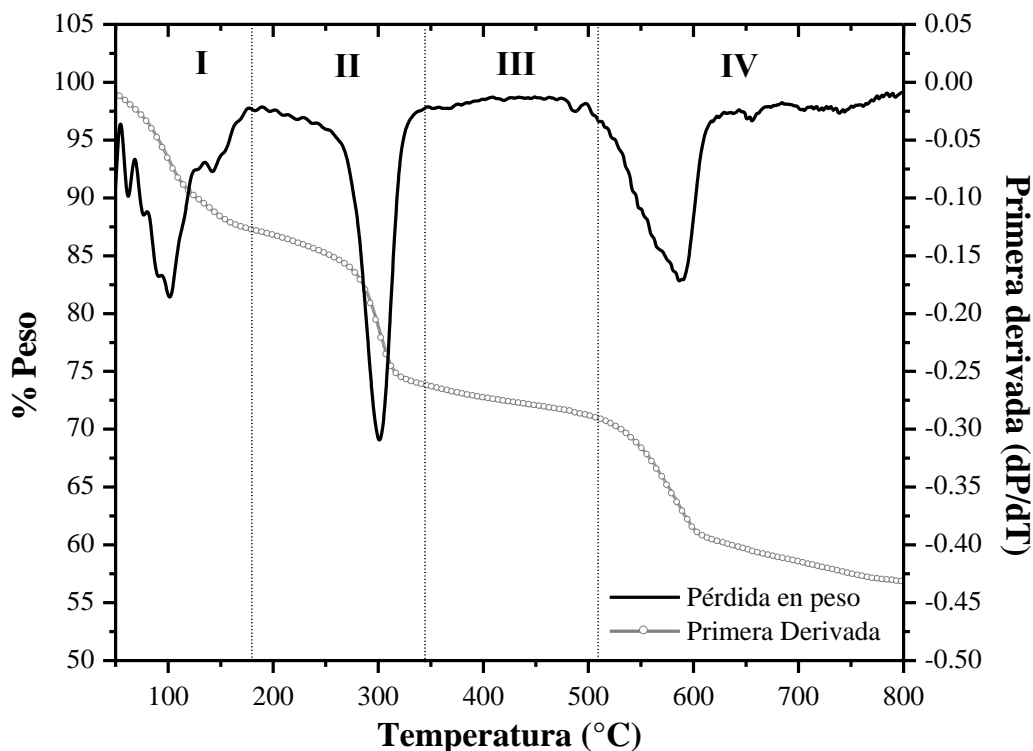


Figura 3. 8 Análisis termogravimétrico de la HC.

3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La MEB se utilizó para ver la distribución, tamaño y forma de las partículas (morfología) de los materiales adsorbentes. Estos parámetros permiten complementar el estudio cinético con el fin de comprender como sucede el proceso de entrada, difusión, retención y eliminación del adsorbato debido a las formas de las partículas (agujas, poliedros, fibras, sólidas, huecas y esféricas, entre otros), distribución (posición, apilamiento y aglomeración, por mencionar algunos) y tamaño (capacidad para adsorber, reaccionar, etc.) el cual está relacionado con el valor del área superficial

En la Figura 3. 9 se muestra la morfología del DC obtenida al hacer reaccionar HCa con glicerina, donde se pudo apreciar que este material presentó morfologías de paralelepípedos bien definidos [5-7] con tamaños promedio de $2.4 \mu\text{m}$ y una desviación estándar de 0.1488.

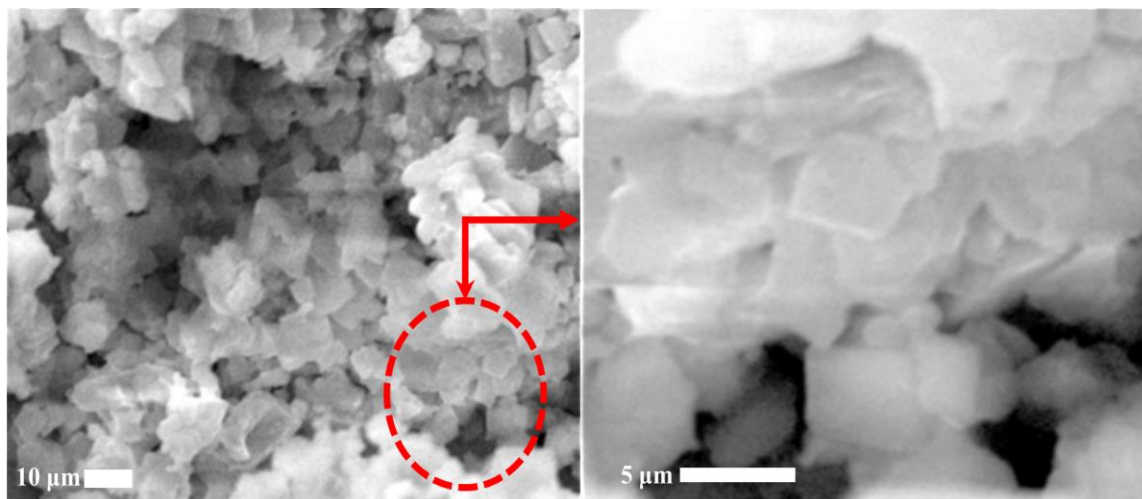


Figura 3. 9 Micrografía DC

En la Figura 3. 10 se presentan las micrografías de la HC, donde pudo observarse la morfología característica de la HC con forma de placas planas y hexagonales [1]. El tamaño promedio de partícula fue de $0.1120 \mu\text{m}$ con $0.0241 \mu\text{m}$ de grosor y una desviación estándar de 0.1144 y 0.1433 respectivamente.

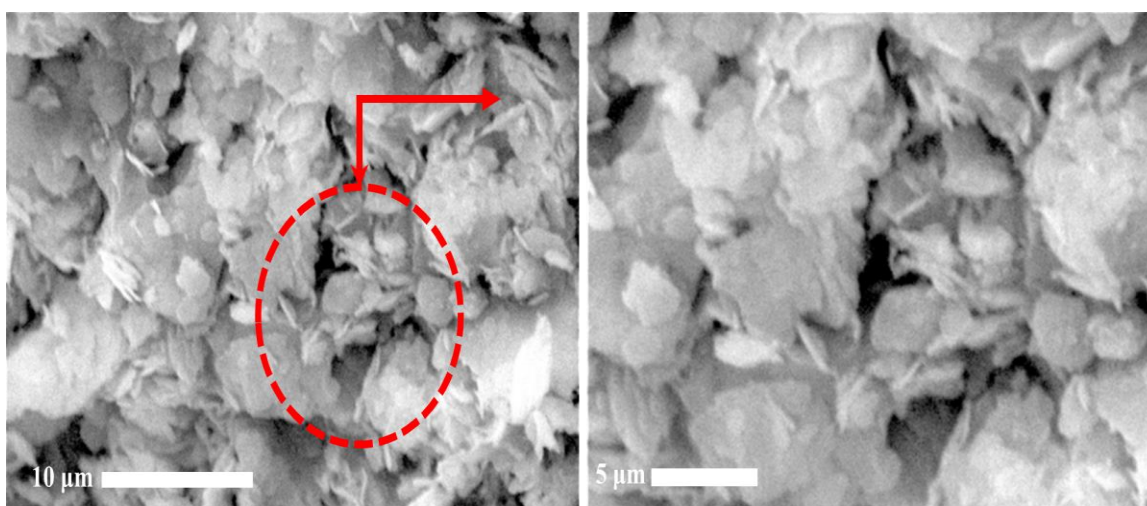


Figura 3. 10 Micrografía HC

La Figura 3. 11 muestra el material HCa, este se obtuvo por un proceso de hidratación controlada de óxido de calcio bajo un flujo de N_2 para evitar la carbonatación. En las micrografías se observa la aglomeración de partículas en forma de placas. Debido a su tamaño y aglomeración no fue posible realizar la determinación de su tamaño.

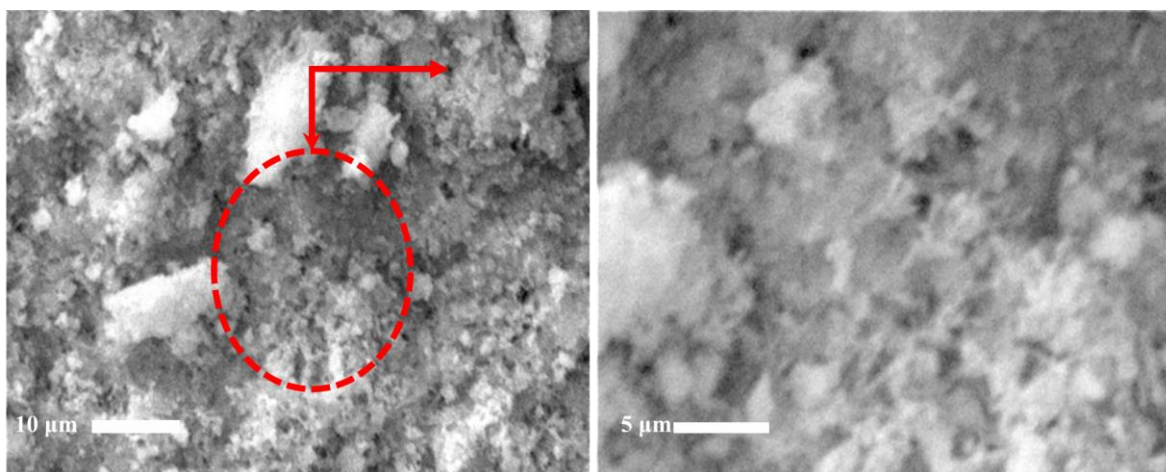


Figura 3. 11 Micrografía HCa

3.4 Medición de áreas específicas

A continuación, se presentan los resultados de la medición de áreas específicas, en la Tabla 3. 1 se muestran los valores de las áreas específicas de los materiales determinadas por el método de BET (Brunauer–Emmett–Teller) siglas que corresponden a los apellidos de los investigadores que desarrollaron el método. El HCa y MgO fueron los materiales que presentaron los mayores valores de área específica. El área específica del HCa se encuentra reportada entre $11.5\text{--}47.65\text{ m}^2/\text{g}$ [8, 9] y la del MgO entre $140\text{--}482\text{ m}^2/\text{g}$ aunque también se puede encontrar áreas por debajo de los $20\text{ m}^2/\text{g}$ que es el caso de muestras comerciales [10, 11]. La variación en la magnitud de área se debe a los métodos de preparación del material en los que variables como temperatura de calcinación, tiempo de calcinación y agua de hidratación, por mencionar algunos, tienen influencia en el área final obtenida. Los valores reportados para el DC oscilan entre $1.2\text{--}38.14\text{ m}^2/\text{g}$ lo cual es acorde con el valor obtenido

[12, 13]. Del material tipo HC se encuentran reportados diversos valores de área entre 2- 25 m² /g Esta diversidad es debida a modificaciones en la relación molar Ca/Al, método de síntesis y materiales precursores, entre otros [14, 15]. Por último, el carbonato de calcio presentó la menor área específica de todos los materiales analizados, el valor obtenido concuerda con lo reportado ya que se caracteriza por ser un material con baja área específica- 0.1 - 2 m² / g [16] aunque también se encuentra reportadas áreas de mayor tamaño 14-30 m² / g por modificación en los métodos de síntesis [16, 17]. Se puede concluir que los materiales que presentaron áreas bajas fue debido a la formación de cristales grandes durante su síntesis [14] lo cual se validó con las imágenes obtenidas por MEB; donde, se apreciaron cristales con formas definidas para el DC y cuyo tamaño promedio de cristal (2.4 μm) es mayor que el obtenido con la HC (0.1120 μm).

Tabla 3. 1 Área específica de los materiales

Muestra	Área específica (m ² / g)
HCa	45
DC	3
HC	9
MgO	25
CaCO ₃	0.7

3.5 Análisis del colorante IC por espectroscopia de UV/Vis

El colorante IC fue analizado por espectroscopia de UV/Vis para identificar las bandas de absorbancia características de éste y poder compararlas con los espectros de UV/Vis obtenidos durante los experimentos de adsorción. En este sentido, a partir del valor



de absorbancia máxima del colorante y empleando diferentes concentraciones se realizó una curva de calibración (ver anexos) para determinar la concentración del adsorbato después de los experimentos de adsorción.

En la Figura 3. 12 se muestra el espectro del colorante índigo carmín en solución (50 ppm) en el intervalo de los 700 nm a los 205 nm. El espectro muestra cuatro bandas de absorbancia, la primera se aprecia en la región de onda larga en 611 nm (banda de absorbancia máxima) y las tres restantes en la región de onda corta en 253, 286 y 340 nm [18, 19].

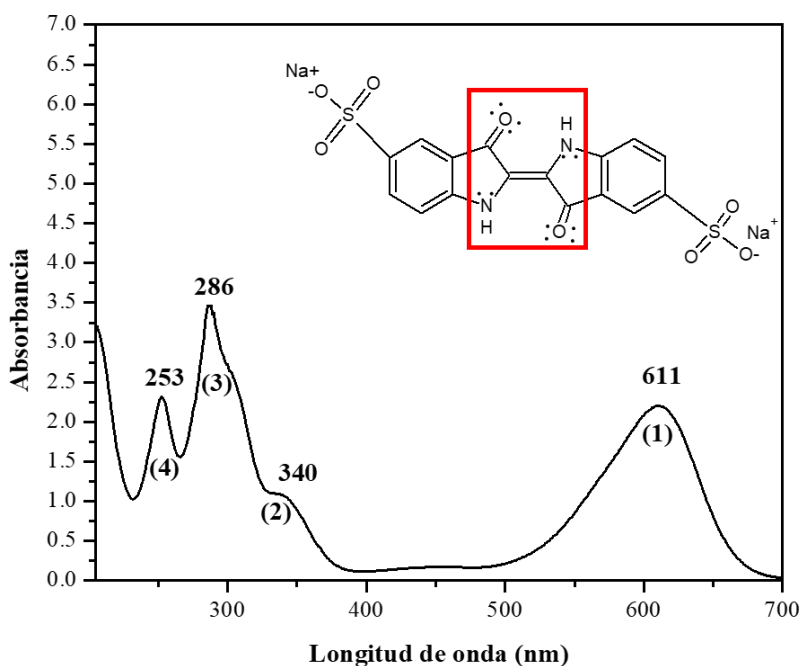


Figura 3. 12 Espectro de UV/Vis del colorante índigo carmín

En la Tabla 3. 2 se presentan las transiciones electrónicas del colorante IC de esta manera, la banda localizada en la región del visible (transición electrónica del orbital “n” no enlazante al orbital “ π^* ” anti enlazante [20]) corresponde al grupo cromóforo causante de la coloración el cual está conformado por un doble enlace C=C substituido por dos grupos donadores N-H y dos grupos aceptores C=O [21, 22]. De esta manera, las bandas localizadas en la región del UV corresponden a los enlaces C=O, C=C, anillo aromático y Na^+SO_3^- debidas a la transición electrónica del orbital “n” no enlazante al orbital “ π ” anti enlazante [23].

Tabla 3. 2 Transiciones electrónicas presentes en el colorante IC

Zona	Longitud de onda (nm)	Tipo de enlace	Tipo de transición
Visible (1)	611	C=C	n a π^*
		C=O	n a π^*
UV (2,3,4)	340, 286 y 253	C=C	π a π^*
		C=O	π a π^*
		Anillo aromático	π a π^*
		Na ⁺ SO ₃ ⁻	π a π^*

3.6 Pruebas de adsorción

3.6.1 Espectros de UV/Vis de los materiales adsorbentes

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de los materiales HCa, DC e HC con el colorante IC (solución de 50 ppm) en función del tiempo. El análisis de los resultados obtenidos se basó en la comparación de las tres bandas de absorbancia características del IC localizadas en la región del UV y Visible en 611, 340, 286 y 253 nm.

En primera instancia, se presentan los resultados obtenidos con el HCa (Figura 3. 13). Los espectros generados con este material muestran una rápida disminución de la banda de absorbancia a 611 nm sin presentar corrimientos donde, esta banda es característica del grupo cromóforo del colorante [22]. La disminución en la intensidad de esta banda se pudo

corroborar visualmente por la rápida desaparición del color llegando a ser completamente transparente a los 30 minutos de experimentación y manteniéndose así hasta los 1080 minutos. (Figura 3. 14).

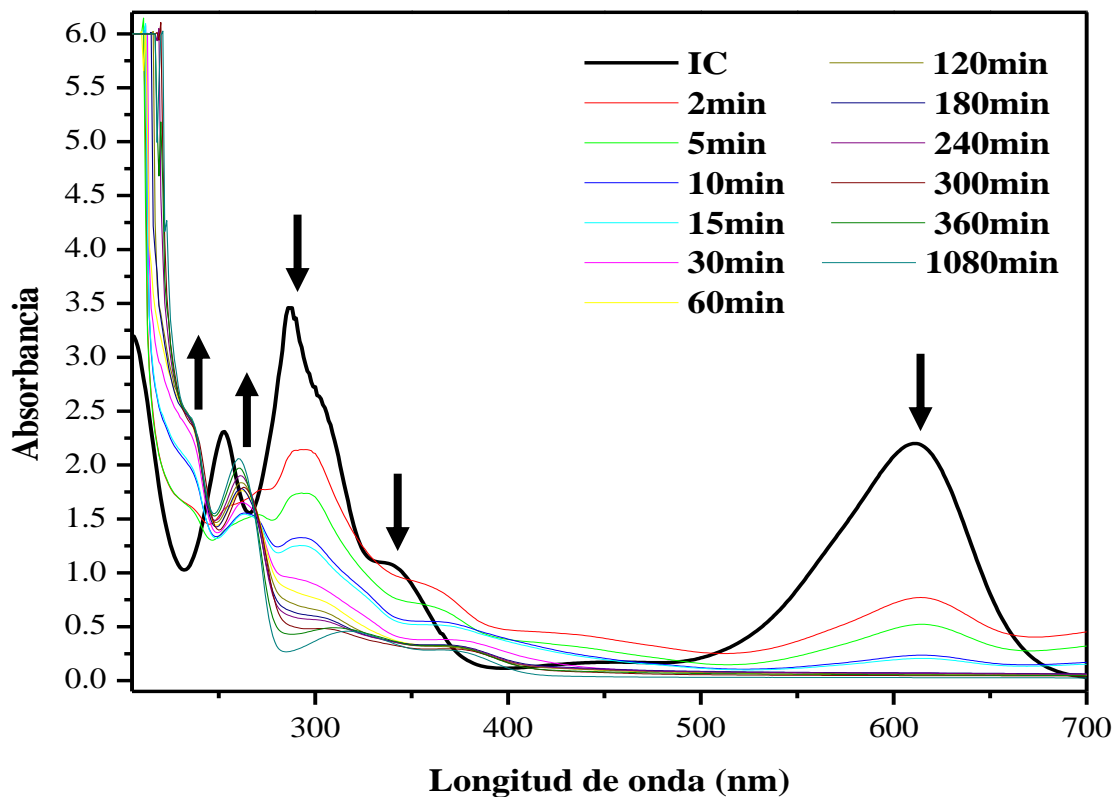


Figura 3. 13 Espectros de UV/Vis de adsorción con HCa.



Madre 2 min 30 min

Figura 3. 14 Decoloración del IC con HCa

Las bandas de absorbancia localizados en la región del UV mostraron un comportamiento diferente a las bandas características del colorante IC [18], ya que la banda localizada a 253 nm disminuyó muy rápido y desapareció después de 5 minutos de evaluación dando lugar a la generación de una nueva banda localizada a 260 nm la cual se va intensificando con el pasar del tiempo. A su vez, la banda localizada a 286 nm presentó un corrimiento marcado hacia la derecha en los primeros 2 minutos generando una meseta la cual dio lugar a la formación de un valle ubicado en 283 nm. De igual manera, la banda localizada a 340 nm fue modificada dando lugar a la generación de dos nuevas bandas en 319 y 376 nm diferentes al colorante IC. Finalmente, en la región entre 200 - 250 nm se apreció la generación de una nueva banda en 236 nm.

Los espectros generados por el DC que se muestran en la Figura 3. 15, presentaron resultados semejantes a la HC en la región del visible aunque estos cambios fueron paulatinos y no tan rápidos, la banda del visible (611 nm) disminuyó de manera similar al HCa; sin embargo, el líquido resultante no llegó a ser completamente transparente como el HCa (Figura 3. 16).

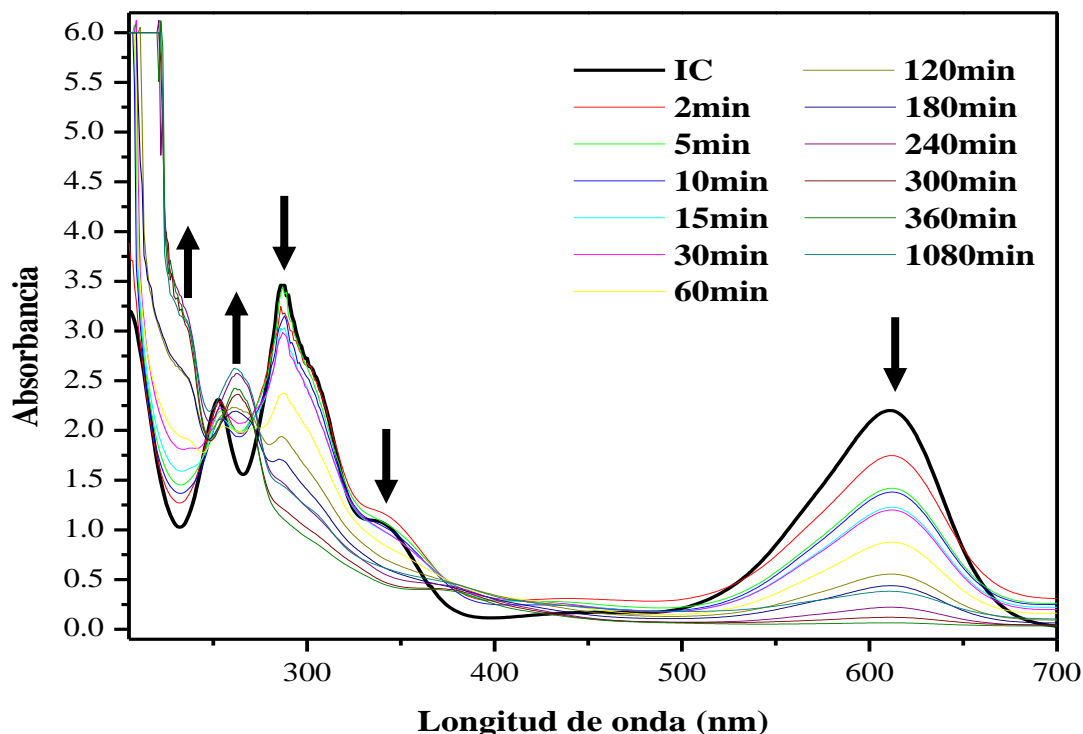


Figura 3. 15 Espectros de UV/Vis de adsorción con DC

En la región del ultravioleta, la banda ubicada en 253 nm mostró disminución y corrimiento apreciable durante los primeros 30 minutos dando lugar a la generación de una nueva banda en 262 nm. La banda localizada en 286 nm solo mostró disminución y desaparición de la señal al igual que la banda localizada a 340 nm que tuvo corrimiento hacia los 376 nm. Adicionalmente, se apreció la generación de una nueva banda en 236 nm similar a la obtenida con el HCa.

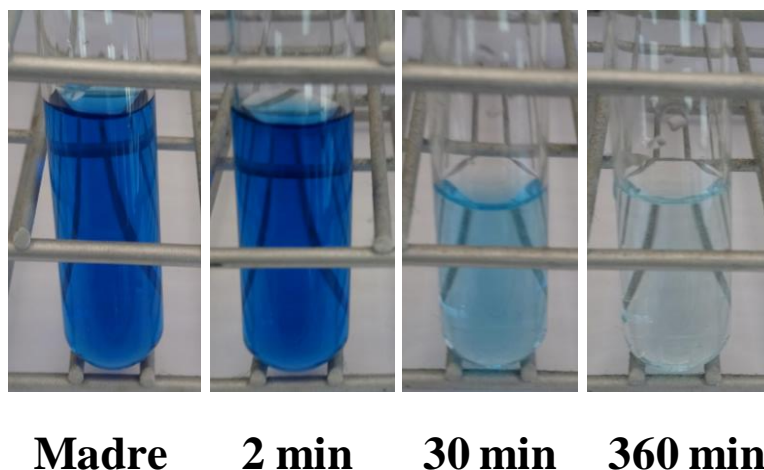


Figura 3. 16 Decoloración del IC con DC.

Por último en la Figura 3. 17 se exhibe los espectros del material tipo HC, se observó que la banda del cromóforo presentó disminución de la señal en su intensidad similar al HCa y DC la cual se relaciona con la pérdida de color (Figura 3. 18). Las bandas ubicadas en la región del UV no presentaron el mismo mecanismo de corrimientos y generación de señales que los materiales anteriores; por el contrario, el único cambio que se observó fue la disminución en la intensidad de las bandas al incrementar el tiempo de evaluación similar a la banda de la región del visible.

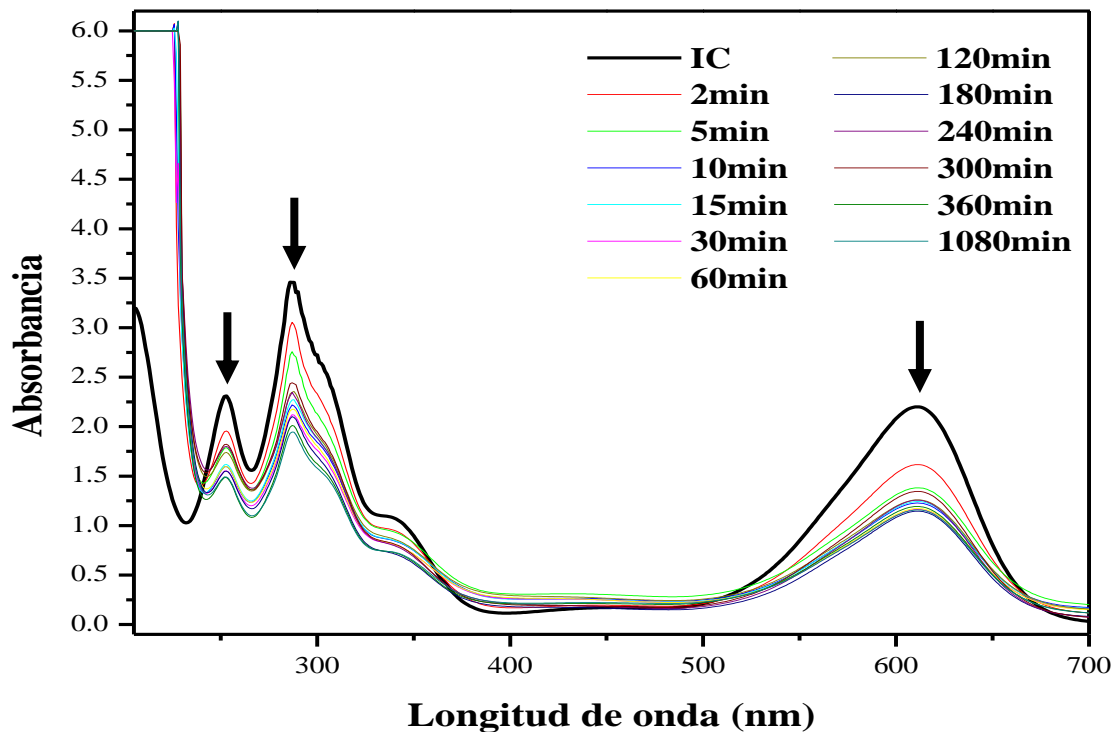
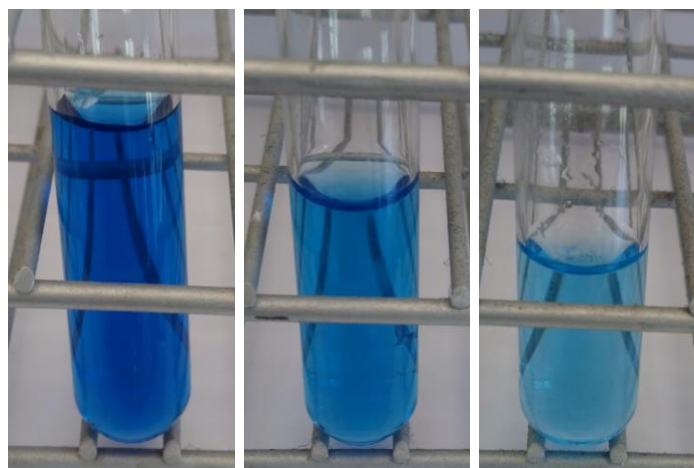


Figura 3. 17 Espectros de UV/Vis de adsorción con HC



Madre 2 min 30 min

Figura 3. 18 Decoloración de IC con HC.

De los tres materiales evaluados la HC exhibió comportamiento diferente al HCa y DC los cuales, por su parte, fueron muy similares. Se encuentra reportado el uso de hidróxido de calcio como adsorbente del colorante IC [24]. El estudio fue realizado en relación a la banda de absorción del cromóforo y el porcentaje de remoción que lograron lo atribuyen a un proceso de adsorción. No obstante, de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, la disminución de la señal a 611 nm no se puede atribuir a una adsorción. La disminución de la señal se debe a la decoloración de la solución por la ruptura del enlace C=C del grupo cromóforo [25]. De esta manera, la ruptura del grupo cromóforo ocasionada por el HCa y DC se debe a que ambos materiales se desempeñan como catalizadores y no como adsorbentes [26] ocasionando la generación de grupos intermediarios los cuales concuerdan con la generación y desaparición de las bandas de absorbancia de los espectros generados por estos materiales. En este sentido dependiendo del tipo de material empleado se pueden generar intermediarios como el leucoíndigo o productos terminados como pueden ser el ácido indolín sulfónico y ácido isatín sulfónico [22, 25, 27], entre otros; inclusive se pueden mostrar cambios de coloración [28].

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que el DC y el HCa no actúan como materiales adsorbentes sino su función es la ruptura del grupo cromóforo y como consecuencia la decoloración o pérdida de color de la solución de IC. El único material que funcionó como adsorbente fue la HC ya que no presentó desplazamiento de las bandas características del colorante. Este tipo de comportamiento se ha observado en la adsorción de otros colorantes como: rojo Congo [29], verde ácido [30] y proflavine [31], por mencionar algunos.

Por otro lado, se determinó la capacidad de adsorción de carbonato de calcio ya que, de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX del material HC (Figura 3. 3) se identificó al CaCO_3 como fase cristalina secundaria; de esta manera, la evaluación se realizó para poder asignar cuál de las dos fases cristalinas presentes en el material funcionan como adsorbente. En la Figura 3. 19 se presentan los espectros de UV/Vis de la solución luego del contacto con el CaCO_3 . Las bandas de absorbancia presentaron disminución mínima comparada con las bandas de la HC. El porcentaje de adsorción de IC con ambos materiales se muestra en la



Figura 3. 20. Los datos fueron realizados por duplicado y se reporta la desviación estándar para cada uno de ellos.

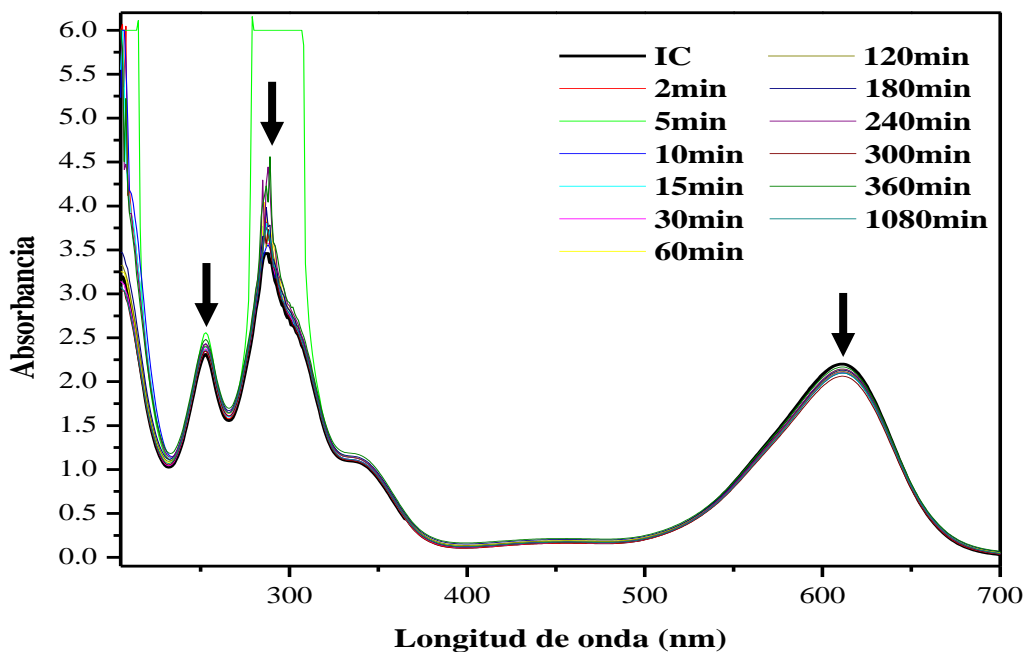


Figura 3. 19 Espectros de UV/Vis de adsorción con CaCO₃

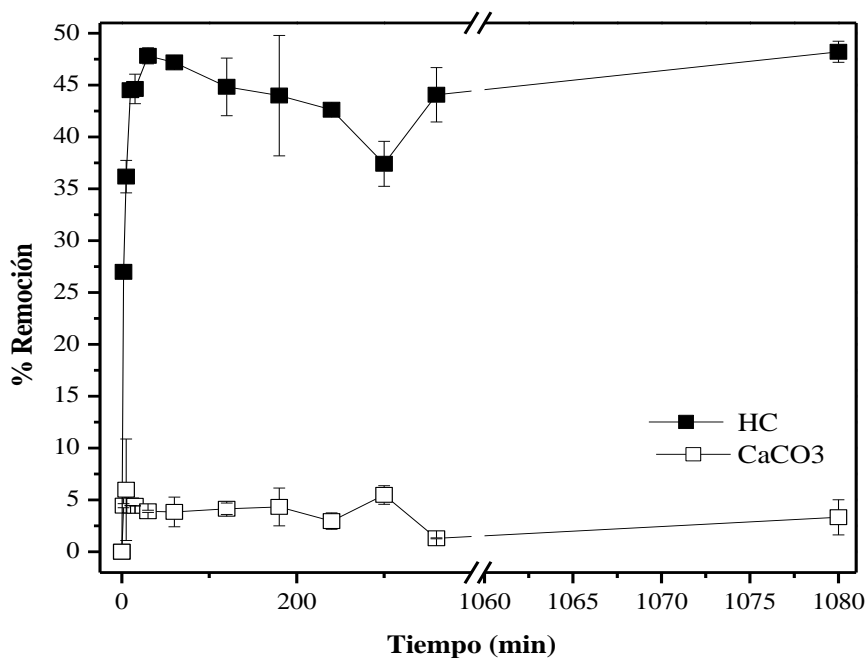


Figura 3. 20 Porcentaje de adsorción del colorante IC utilizando HC y CaCO₃

De esta manera, la HC logró un máximo de remoción de color de 47.19 % durante los primeros 60 minutos. Posteriormente, el incremento fue muy bajo, alrededor del 1.03 %. Por el contrario, el CaCO_3 presentó un porcentaje máximo de remoción de 5.98 % durante los primeros 5 minutos de experimentación el cual disminuyó progresivamente a 3.84 % (60 minutos) y 3.32 (1080 minutos). La baja capacidad de adsorción del carbonato de calcio se puede atribuir a la competición del agua del medio por los sitios activos de superficie [18, 21]. Es decir, el agua ocupa la superficie del material posiblemente impidiendo la adsorción del adsorbato [32]. Del comparativo de estos dos adsorbentes, la HC presenta una mayor adsorción.

Adicionalmente, se evaluó óxido de magnesio en la adsorción del colorante IC con la finalidad de comparar el efecto que tiene el catión en la adsorción del colorante el cual se explicará más adelante. Se encuentra reportado el uso del óxido de magnesio como adsorbente del colorante IC obteniéndose hasta un 93.5 % de eficiencia [33]. Sin embargo, de acuerdo con la literatura revisada todos los óxidos metálicos básicos reaccionan con agua para formar hidróxidos metálicos [34]; de esta manera se puede inferir que el óxido de magnesio que es una sal básica al estar en contacto con la solución de IC pudo formar hidróxido de magnesio. La evaluación de este material se realizó bajo las mismas condiciones que los materiales anteriores y los resultados conseguidos se muestran en la Figura 3. 21. Los espectros generados son similares a los obtenidos con las muestras CaCO_3 y HC apreciándose una disminución progresiva de las bandas de absorción del colorante al incrementar el tiempo de evaluación. De esta manera, el desempeño de este material se puede atribuir a un proceso de adsorción. Sin embargo, para poder asumir qué fase era la responsable de la adsorción del colorante si el MgO o el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ suponiendo su formación [34], se analizó al MgO antes y después de su evaluación por DRX y las muestras se etiquetaron como “ MgO seco” e “ MgO hidratado” respectivamente (Figura 3. 22). Estos materiales se identificaron con las fichas JCPDS que se muestran en la Figura 3. 23. La muestra “ MgO seco” exhibió dos fases cristalinas: óxido de magnesio (PDF: 77-2364) e hidróxido de magnesio (PDF: 78-0316) siendo el óxido de magnesio la fase cristalina principal. La presencia de hidróxido de magnesio en la muestra se puede atribuir a la hidratación de óxido de magnesio al interactuar con el agua presente en el medio ambiente [34]. Y la muestra etiquetada como



“MgO hidratado” presentó las mismas fases cristalinas que el “MgO seco” aunque fue evidente que la fase hidróxido de magnesio se convirtió en la fase cristalina principal y el óxido de magnesio en la fase cristalina secundaria. En ambas muestras se encontró carbonato de magnesio en su fase magnesita (PDF: 03-0788).

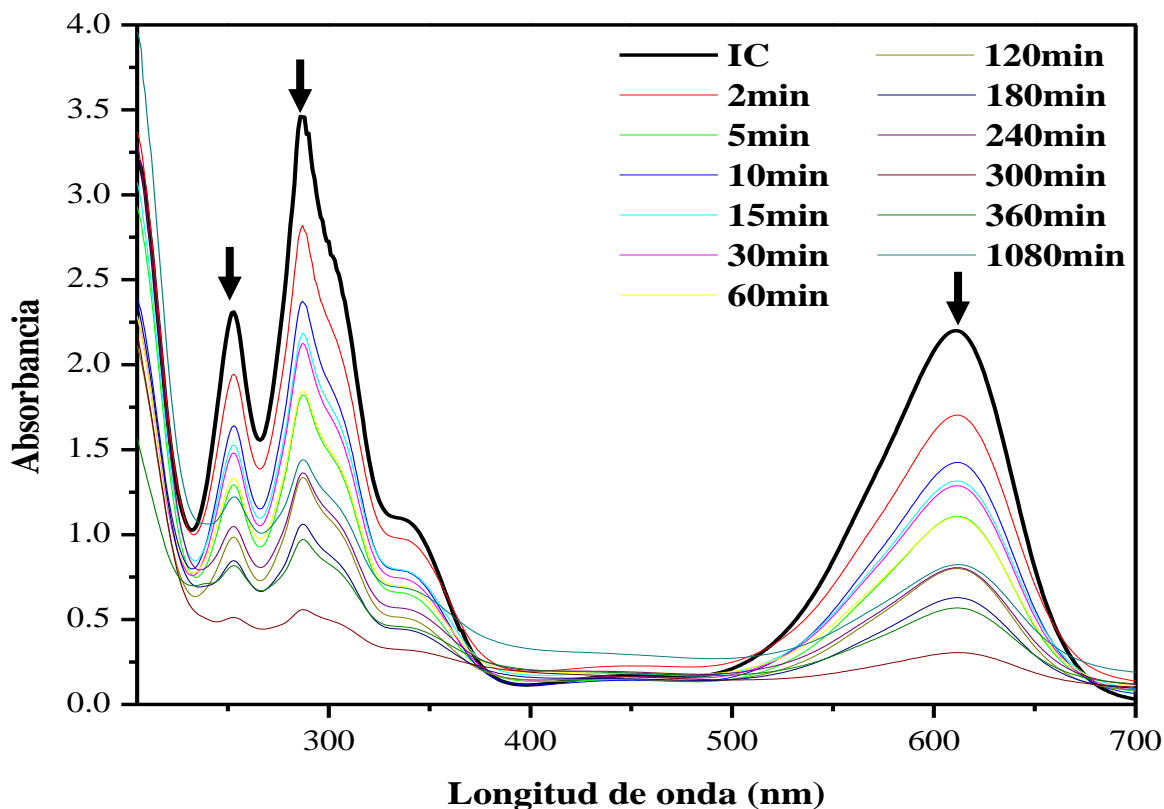


Figura 3. 21 Espectros de UV/Vis adsorción con MgO

El incremento marcado en la intensidad de las reflexiones del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se puede atribuir a un proceso de disolución, nucleación y crecimiento de cristal sobre la superficie del óxido de magnesio [34]. Aunado a esto, la conversión incompleta del óxido de magnesio se puede deber a que los cristales de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que crecen sobre la superficie del óxido de magnesio impiden la difusión de las moléculas de agua al interior de la partícula es decir la velocidad de formación del hidróxido de magnesio es mayor que la velocidad de separación de la superficie del óxido de magnesio [35, 36]. De esta manera, de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX se puede asegurar que la fase activa que favoreció la adsorción del colorante no fue el óxido de magnesio sino el hidróxido de magnesio formado.

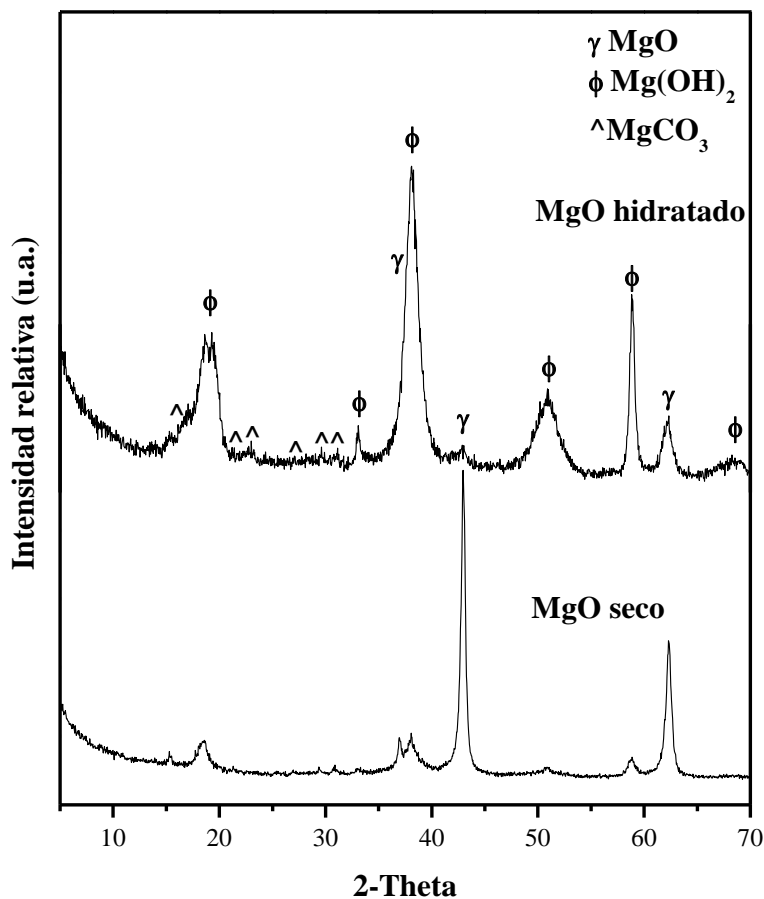


Figura 3. 22 Patrón de DRX MgO seco e hidratado

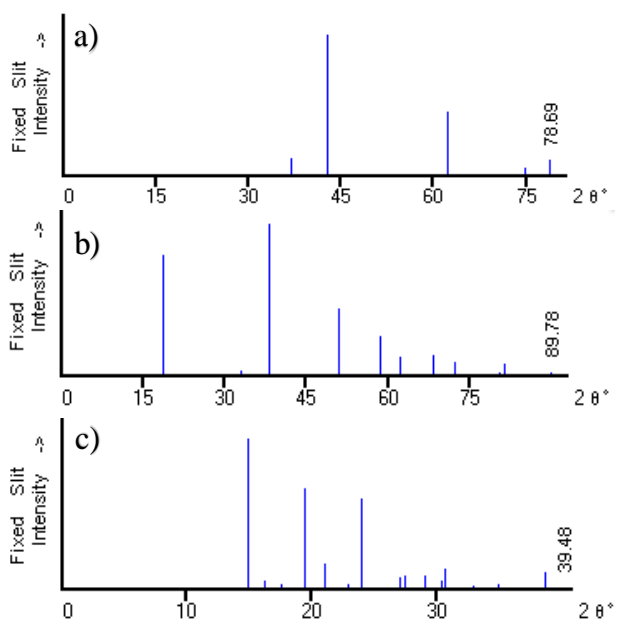


Figura 3. 23 Patrón de DRX correspondientes a: a) MgO, b) Mg(OH)₂, c) MgCO₃.

3.6.2 Efecto de la HC tratada térmicamente en la adsorción del colorante IC

Con relación a los resultados anteriores, aunque se esperaba que los tres materiales presentaran adsorción la HC fue el único material que funcionó como adsorbente. La hipótesis de este trabajo fue reforzada con un estudio adicional donde se evaluó el efecto del tratamiento térmico de la HC en la adsorción del colorante calcinando el material a diferentes temperaturas (300, 400, 550 y 650 °C). De forma similar a los materiales anteriores previo a su evaluación se realizó el análisis por DRX y se determinó el área específica de los materiales calcinados.

3.6.2.1 Difracción de rayos X

En la Figura 3. 24 se presentan los resultados de difracción de rayos X de las muestras calcinadas a 300, 400, 550 y 650 °C las cuales fueron etiquetadas como HC300, HC400, H550 e HC650, respectivamente. En el difractograma se observó que al incrementar la temperatura de calcinación de la HC fueron observados diferentes cambios. De esta manera, en las muestras calcinadas a 300 y 400 °C se observó la desaparición de la fase HC permaneciendo el carbonato de calcio en su fase calcita (PDF: 88-1807) y vaterita (PDF: 74-1867), ambos polimorfos del carbonato de calcio. La desaparición de la fase HC concuerda con lo reportado por López Salinas *et al.* [37] y se puede atribuir al colapso de la estructura laminar debido a la pérdida agua y aniones $-\text{NO}_3$ presentes en la región interlaminar lo cual concuerda con la pérdida en peso del material (Figura 3. 8). Como ya se mencionó anteriormente los compuestos tipo HC se caracterizan por ser compuestos con características básicas y cuando son calcinados tienden a aumentar su basicidad favoreciendo su carbonatación con el CO_2 atmosférico para formar CaCO_3 [1]. Es por ello que todos los materiales tratados térmicamente presentaron al CaCO_3 .

La muestra calcinada a 550 °C evidenció la generación de nuevas fases cristalinas: óxido de calcio (PDF: 78-0649) y mayenita (PDF: 78-0910) (Figura 3. 25) las cuales también se observaron en la muestra calcinada a 650 °C; estas fases cristalinas son conocidas como óxidos mixtos y su aparición concuerda con lo reportado en bibliografía [1, 37].



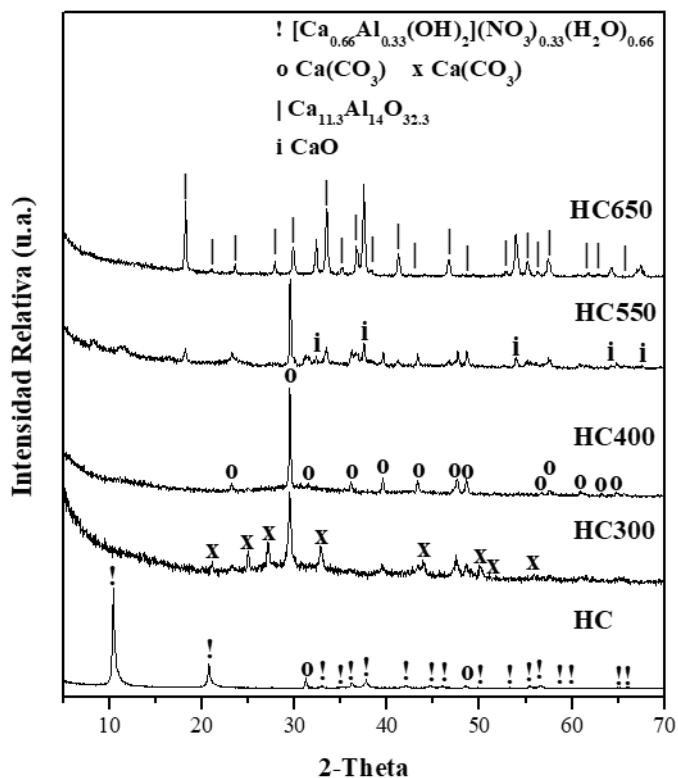


Figura 3. 24 Patrón de DRX HC calcinada

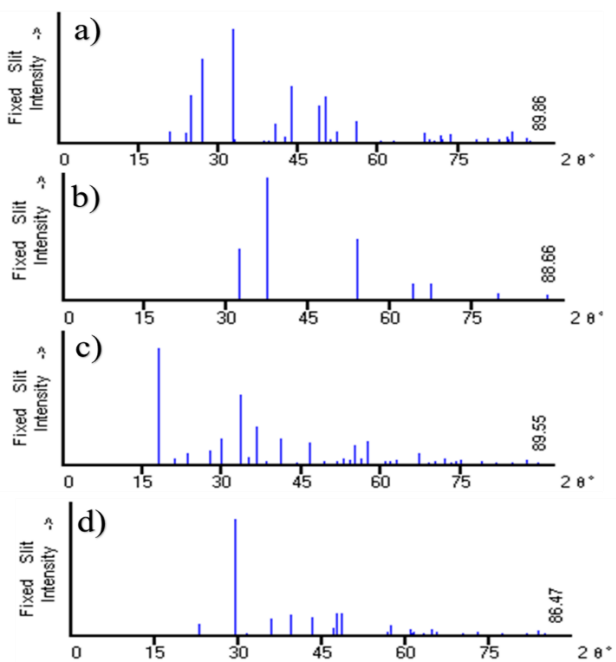


Figura 3. 25 Patrón de DRX correspondientes a: a) Vaterita, b) Óxido de calcio, c) Mayenita, d) Calcita.

3.6.2.2 Medición de área específica

Los resultados obtenidos de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras calcinadas se presentan en la Tabla 3. 3. Como puede verse, el tratamiento térmico generado sobre la HC favoreció el incremento en el área específica del material, la muestra calcinada a 400 °C exhibió el mayor valor de área. No obstante al incrementarse la temperatura de tratamiento se verificó una disminución en los valores. Este comportamiento se puede atribuir a que al tratar térmicamente la muestra fresca se observó una destrucción de su estructura (obtención de CaCO₃) y, por ende, una disminución del tamaño de partícula alcanzando el mínimo a los 400 °C. Acto seguido, se apreció por difracción de rayos X la aparición de nuevas fases cristalinas (CaO y Mayenita) con mayores tamaños de cristal que las muestras obtenidas a menores temperaturas disminuyendo por consecuencia los valores de las áreas específicas [38].

Tabla 3. 3 Áreas específicas de la HC y sus productos de descomposición

Muestra	Área específica (m ² / g)
HC fresca	9
HC300	12
HC400	13
HC550	11
HC650	9

3.6.3 Espectros de UV/Vis de los materiales calcinados

En las Figuras 3.26 – 3.29 se presentan los espectros del colorante IC que se obtuvieron al evaluar la HC calcinada. Los espectros de las muestras HC300 y HC400 presentaron una disminución progresiva de las 4 bandas características de absorción sin corrimientos similar a lo obtenido con la HC sin calcinar (Figura 3. 17); sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX de estas muestras se sabe que la estructura laminar desaparece ya que se colapsa la estructura laminar al ser tratada térmicamente [37]. Las arcillas aniónicas poseen la característica de recuperar su estructura laminar por el fenómeno conocido como “efecto memoria” donde la estructura es recuperada por la reincorporación de aniones que compensen la carga positiva de la lámina. En este sentido, se encuentra reportado que cuando el material calcinado se pone en contacto con una muestra líquida como agua, la estructura es reconstruido por aniones hidroxilo (-OH) y carbonato (CO_3^{-2}) presentes en la solución incorporándose en la región interlaminar y compensando las cargas positivas de las láminas y en nuestro caso al reconstruirse la forma de la arcilla aniónica esta funcionó como adsorbente como la HC sin calcinar [39-42].

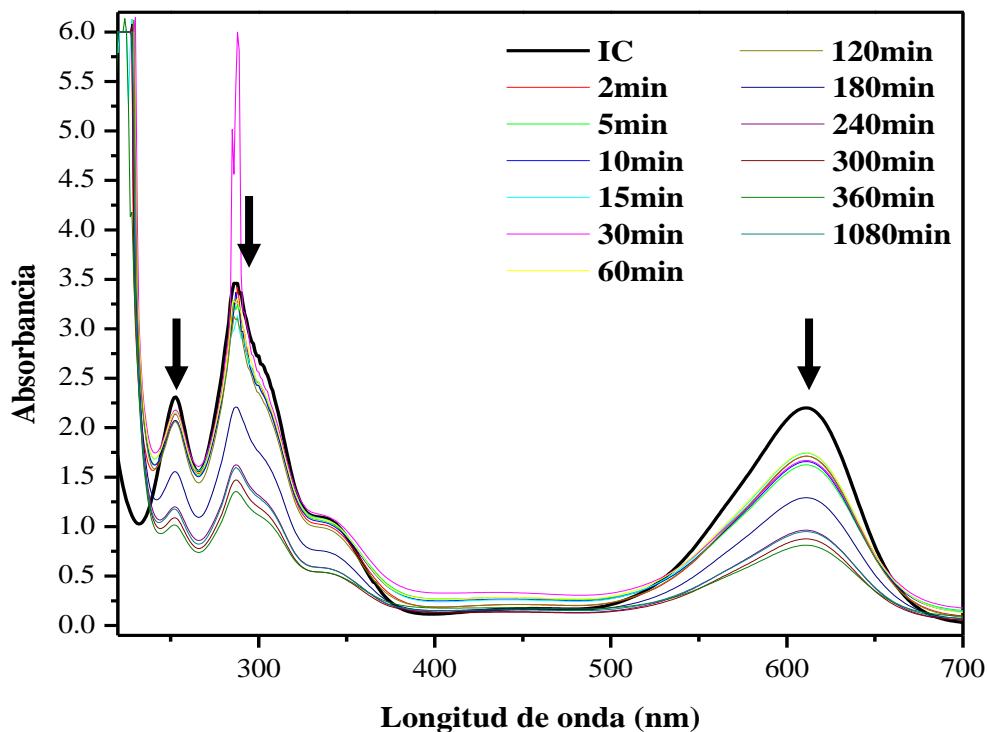


Figura 3. 26 Espectros de UV/Vis de adsorción con HC300.

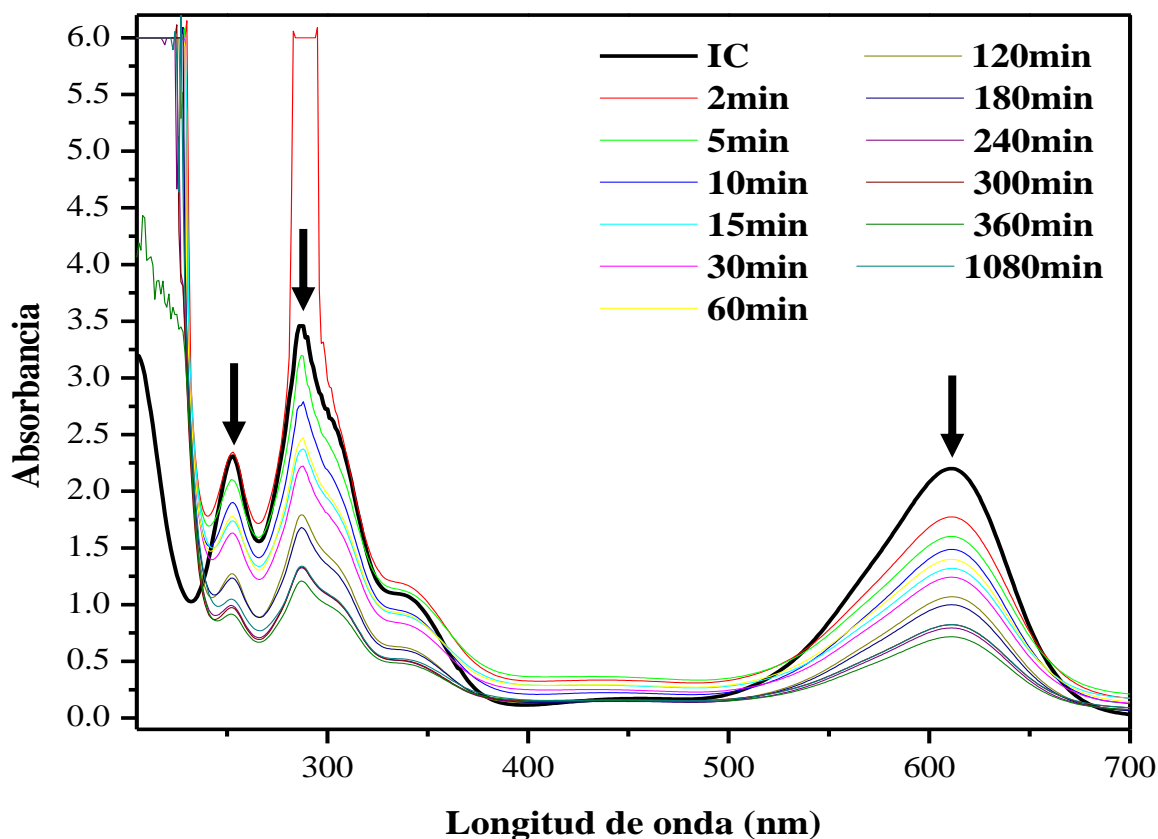


Figura 3. 27 Espectros de UV/Vis de adsorción con HC400.

El material tratado a 550 °C (Figura 3. 28) tuvo el mismo comportamiento que la HC300 e HC400 sin embargo, a diferencia de los materiales anteriores el mecanismo de remoción del colorante fue diferente ya que primero se observó la disminución rápida de las bandas de absorbancia en los primeros 30 minutos a tal punto de perderse la forma del espectro. Sin embargo, al pasar de los 30 minutos los experimentos mostraron la reaparición de las señales del colorante lo cual demuestra que la adsorción es reversible; esto se puede atribuir a la modificación de los sitios de adsorción por el tratamiento térmico generado al material lo cual se puede corroborar por la desaparición y generación de nuevas fases cristalinas (Figura 3. 24) ocasionando una débil unión del adsorbato en la superficie.

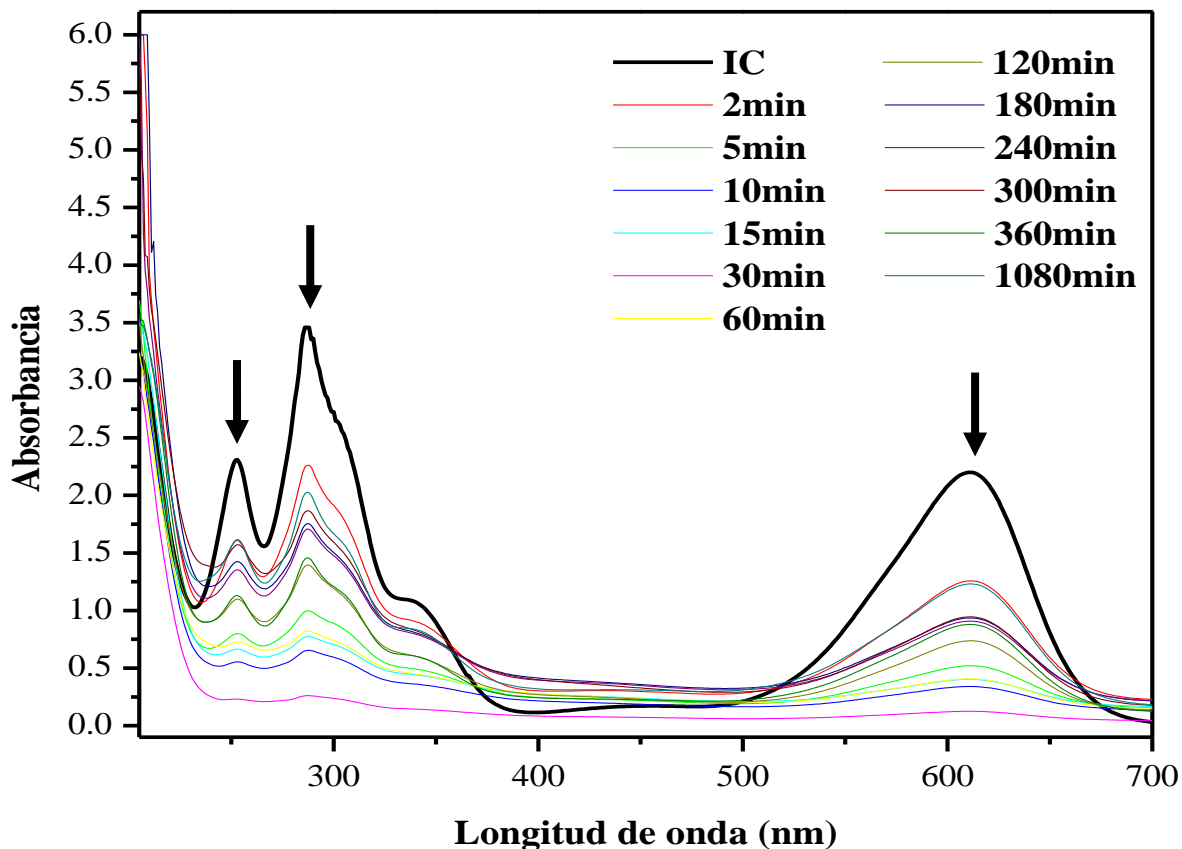


Figura 3. 28 Espectros de UV/Vis de adsorción con HC550.

El material tratado térmicamente a 650 °C (Figura 3. 29) se puede apreciar que durante los primeros 10 minutos las señales características del colorante IC disminuyen como si se tratara de un proceso de adsorción al igual que las otras muestras calcinadas; no obstante, después de 10 minutos en la región del UV se pudo apreciar el corrimiento y aparición de nuevas señales las cuales se fueron haciendo más intensas con el incremento del tiempo. Lo anterior puede atribuirse a la generación de sitios básicos cuando la HC se calcina a alta temperatura [39] lo que propicia la producción de intermediarios como sucedió con el DC y HCa.

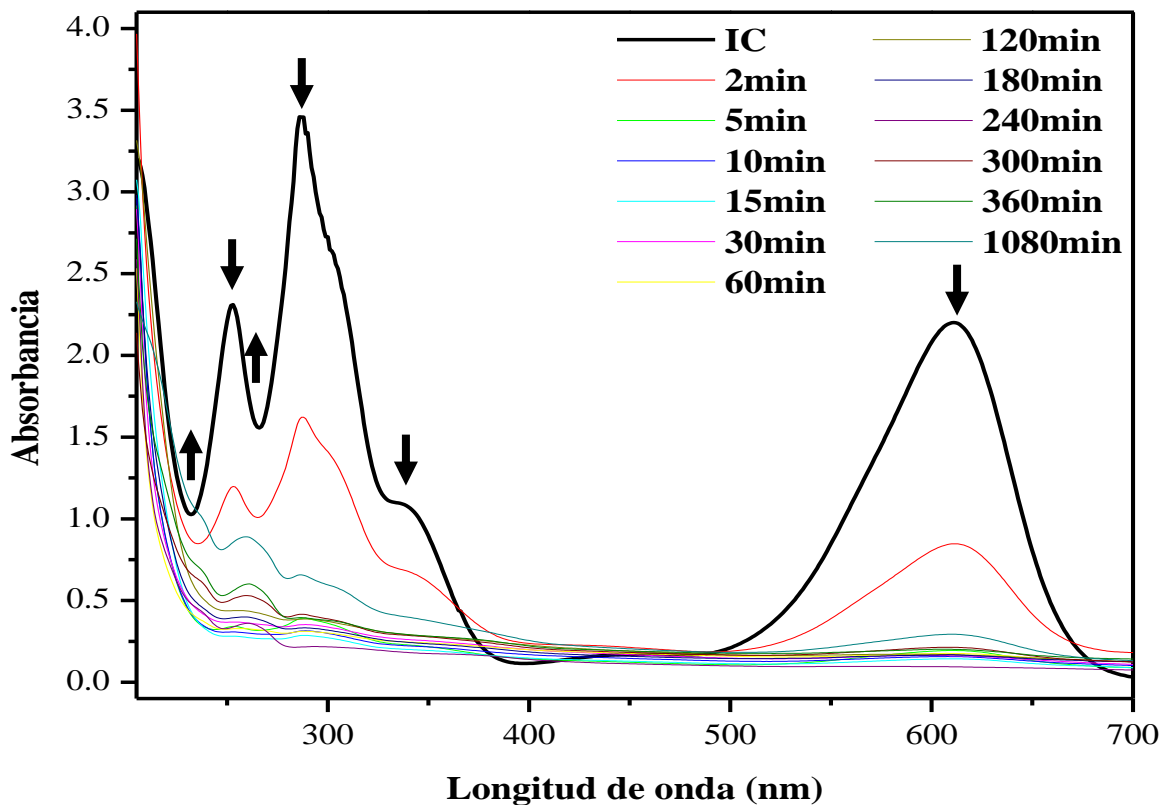


Figura 3. 29 Espectros de UV/Vis de adsorción con HC650.

3.7 Adsorción y decoloración

Los resultados obtenidos de los materiales evaluados como adsorbentes del colorante IC demostraron que algunos materiales funcionaron como adsorbentes y otros decoloraron la solución por la ruptura del grupo cromóforo. Así, las muestras HC, HC300, HC400 y HC550 se desempeñaron como adsorbentes en tanto que HCa, DC y HC650 decoloraron la solución.

En las Figuras 3.30 y 3.1 se graficó el tiempo de adsorción en función del porcentaje de remoción, donde cada punto representa el promedio de 3 experimentos y la barra de error indica su desviación estándar.

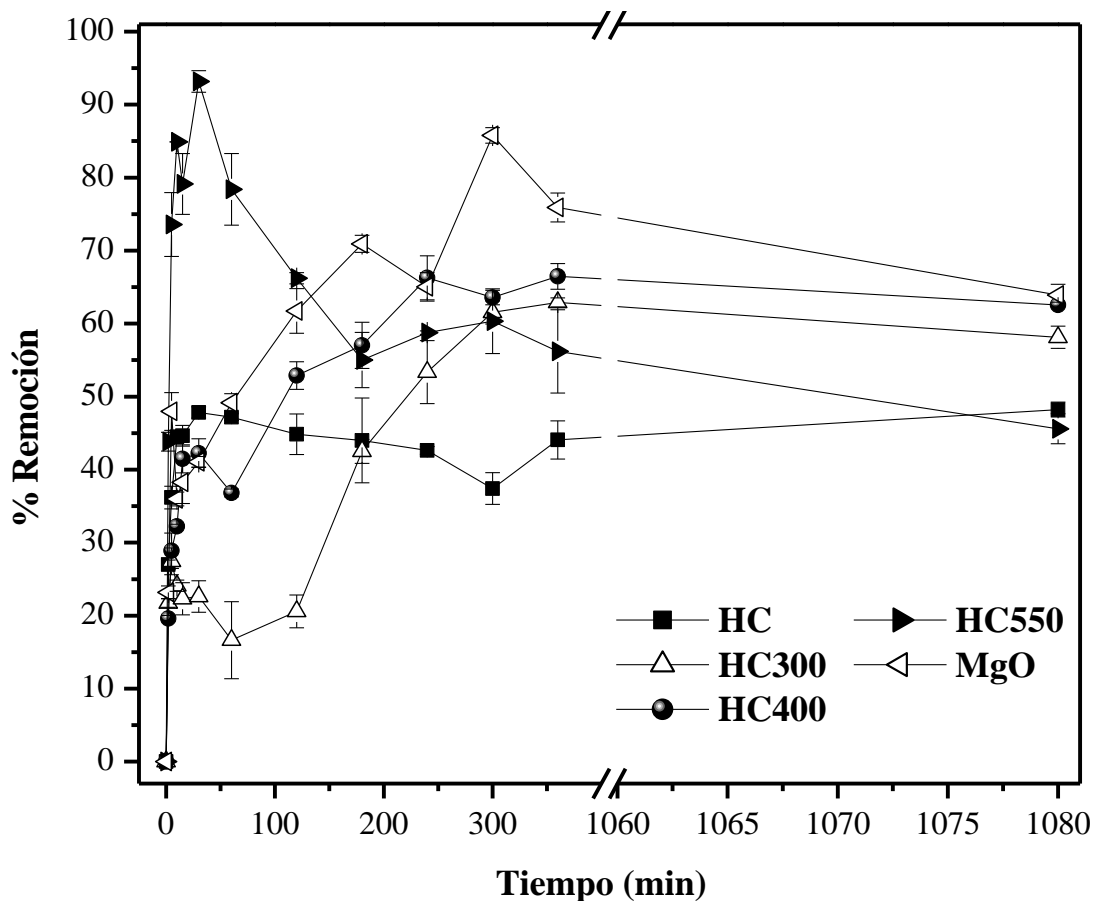


Figura 3. 30 Porcentaje de adsorción vs tiempo de adsorción de los materiales adsorbentes

Para el análisis del desempeño de los materiales adsorbentes se dividió el tiempo de estudio en tres secciones. En la primera sección (0-30 min) se observó que todos los materiales presentaron el mismo comportamiento al remover el colorante por la formación de pendientes pronunciadas, la generación de este tipo de pendientes indica que la cinética de adsorción es rápida en los primeros minutos lo cual se asocia a un régimen puramente cinético. En la Tabla 3.4 se presentan los diferentes porcentajes de remoción logrados a diferentes tiempos y se observó que casi todos los materiales presentaron los mismos porcentajes de remoción aunque la HC550 presentó el doble de remoción durante los primeros 30 minutos. En la sección 2 (30 a 240 min) los materiales HC300, HC400 y MgO se destacaron por presentar un incremento paulatino y continuo en el porcentaje de remoción siendo el MgO el que logró el mayor porcentaje de remoción de 70.91 % (180 min). La HC

presentó una ligera disminución sin embargo mantuvo la misma magnitud en porcentaje removido. Caso contrario mostrado en la HC550 ya que disminuyó 34.40 %. En La última sección (>240 min), se observó que algunos adsorbentes alcanzaron el equilibrio después de los 360 minutos de contacto entre el adsorbato y el adsorbente.

Tabla 3.4 Porcentaje de remoción de materiales adsorbentes

Sección	Tiempo (min)	Porcentaje de remoción %				
		HC	HC300	HC400	HC550	MgO hidratado
1	30	47.82	22.61	42.25	93.15	41.07
2	240	42.63	53.35	66.26	58.75	65.03
3	1080	48.22	58.13	62.56	45.59	63.90

Los porcentajes de remoción logrados con MgO hidratado son similares a los reportados por Thimmasandra Narayan *et al.*[43] a un tiempo de 50 minutos donde se reporta una remoción de aproximadamente 40 % empleando 20 mg de Mg(OH)₂ en 10 mL de solución de IC (25 ppm). En este trabajo, se obtuvo una remoción de 49.15 % empleando 10 mg de Mg(OH)₂ en 10 mL de solución de IC (50 ppm); el resultado que se obtuvo fue mejor al reportado y esto se puede atribuir al área superficial específica presente en el material evaluado (Tabla 3. 1) otorgando una mayor cantidad de sitios activos.

La evaluación de óxido de magnesio se realizó con la finalidad de comparar el efecto de los cationes Ca²⁺ y Mg²⁺ en el proceso de adsorción. Se puede observar que las muestras HC300, HC400 y MgO presentan la misma tendencia de remoción, una etapa muy rápida de remoción con incremento lineal en los primeros minutos, seguido de una adsorción lenta hasta alcanzar el equilibrio. Se encuentra reportado que la función que tienen los iones Ca²⁺



y Mg^{2+} es la misma en los procesos de adsorción [44]; lo anterior se debe a las cargas de superficie que incrementan la afinidad del adsorbato y del adsorbente. De esta manera, los grupos hidrófobos o hidrófilos presentes en la superficie desempeñan un papel importante reteniendo al material en la superficie.

Los resultados obtenidos con los materiales que decoloraron la solución de IC se presentan en la Figura 3.31. La velocidad de decoloración de HCa y HC650, fue bastante rápida ya que desde los 15 minutos de evaluación el porcentaje de decoloración de ambos materiales se encontró por arriba del 90 % y el cual es estable hasta los 360 minutos. Por el contrario, el DC exhibió una decoloración lenta comparada con el HCa logrando su máximo porcentaje de decoloración a los 360 minutos (97.35 %), lo cual se asignó a su baja área específica comparada con los otros materiales evaluados. Si bien es cierto que estos materiales no actuaron como adsorbentes durante su evaluación, a excepción de la HC650 la cual presentó un fenómeno combinado de catálisis y adsorción; se puede decir, que éstos son muy buenos materiales que se pueden emplear para decolorar la solución de IC.

Sin embargo, a pesar de tener buenos resultados para decolorar la solución se deben de tener cuidado ya que durante el proceso de decoloración se pueden generar especies químicas no biodegradables las cuales pueden generar complejos químicos tóxicos con metales y otros compuestos presentes en el agua dañando la flora y fauna del ecosistema. Aunado a esto, también se encuentran reportados problemas de dermatitis, trastornos del sistema nervioso y cáncer, entre otros; por la ingesta de estos a través de la cadena alimentaria y una vez en el cuerpo estos pueden ser transformados y retenidos por la acción enzimática de la flora intestinal [43].



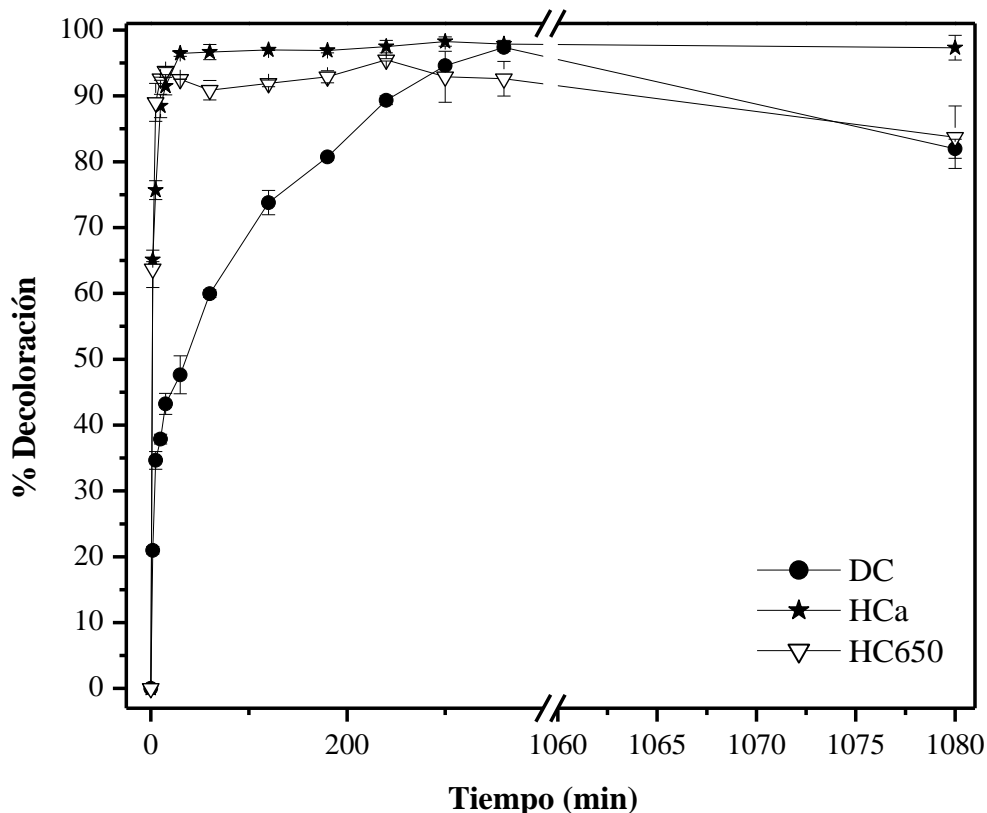


Figura 3.31 Porcentaje de decoloración vs tiempo en observados en el DC, HCa, y HC650

3.8 Efecto del pH

El pH es un parámetro importante en el proceso de adsorción/decoloración ya que su modificación durante el proceso de evaluación puede generar efectos como: protonación / desprotonación del adsorbato, ionización y disociación de las moléculas adsorbidas y modificaciones en la superficie del adsorbente, por mencionar algunas [33, 45].

Se determinó el pH de las muestras HCa, DC y HC650 al inicio y final de la prueba de adsorción. El pH inicial de la solución de IC fue de 8.6 y como se observa en la Figura 3.32 los valores de pH después de la evaluación son más altos que la solución madre. La modificación del pH puede atribuirse a las características básicas de los materiales.

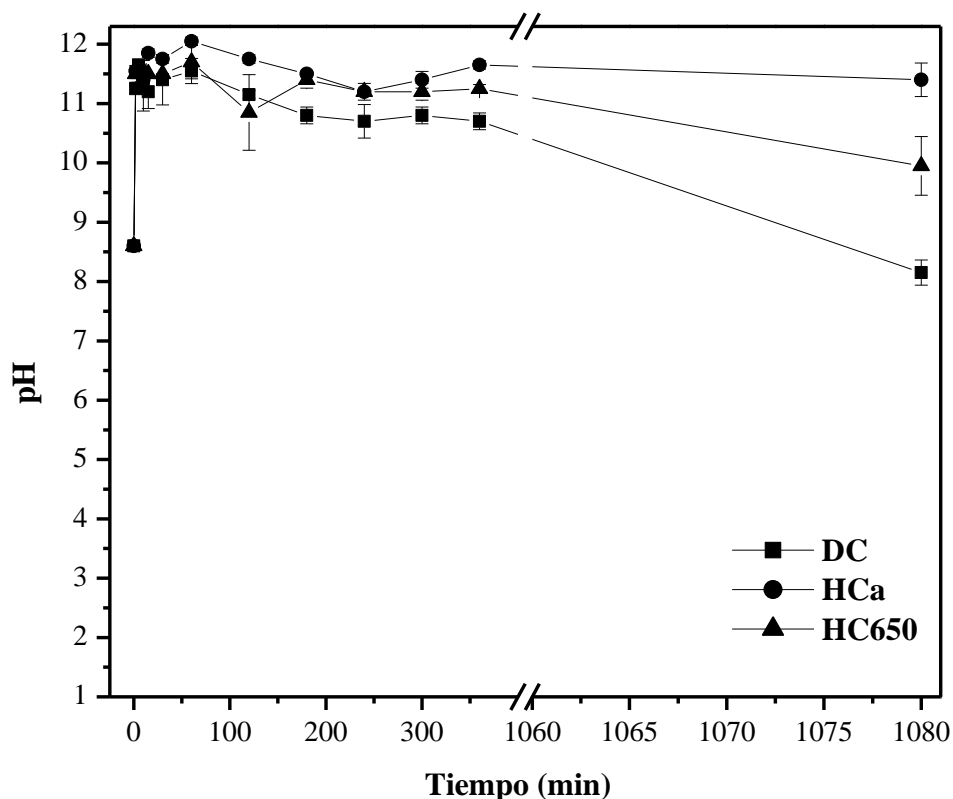


Figura 3. 32 Monitoreo de pH de las muestras HCa, DC e HC650.

Para corroborar este resultado, se realizó una titulación ajustando el pH de la solución de IC con hidróxido de sodio (0.1 M) a diferentes valores. En la Figura 3. 33 se presenta el espectro de la solución de IC (pH=8.6) y los modificados con NaOH. Se puede apreciar que no hay modificación del espectro y este se mantiene estable a valores de pH de 11.2 a 11.4; sin embargo, cuando el pH se ajustó a 11.6 comenzó la modificación de las bandas características del colorante teniendo mayor impacto en la banda del cromóforo al incrementar el valor de pH, esto se puede atribuir al incremento de iones hidroxilo en la solución los cuales pueden ocasionar la degradación oxidativa del colorante [19, 26]. Adicionalmente, los valores de absorbancia se ven modificados de manera significativa en la región del UV lo cual se relaciona con la formación de posibles intermediarios o productos terminados tal es el caso del leucoíndigo, ácido indolín sulfónico y ácido isatín sulfónico, por mencionar algunos [22, 25, 27].

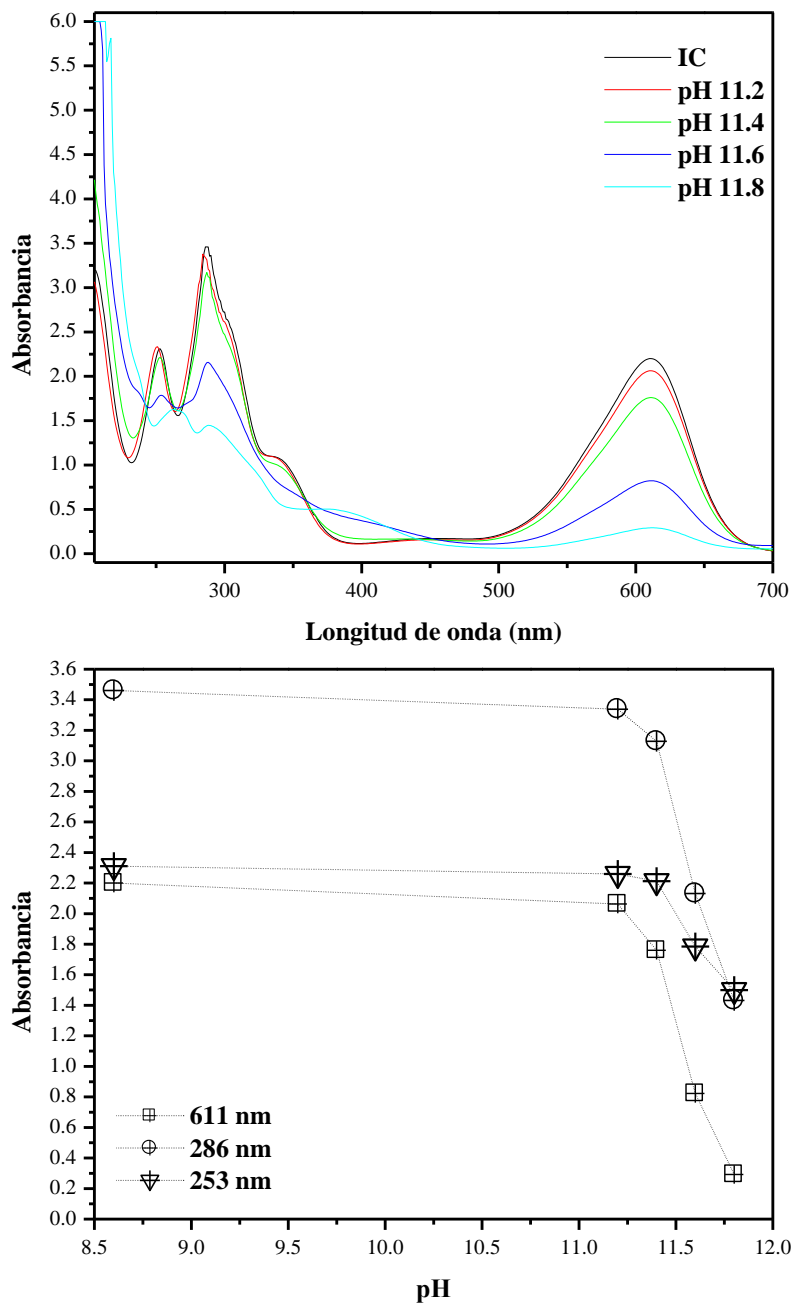


Figura 3. 33 Efecto del pH en la formación de intermediarios

Los resultados anteriores se obtuvieron durante los primeros 2 minutos de evaluación. Para corroborar el efecto del pH a diferentes tiempos se ajustó la solución madre a pH=11.8, el cual corresponde al pH del HCa en solución. En la Figura 3. 34 se presenta el

comparativo del porcentaje de decoloración con el HCa y mediante el ajuste del pH de la solución madre. En ambos casos el porcentaje de decoloración es alto y aumenta fuertemente durante los primeros 15 minutos. No obstante, la solución madre requiere más tiempo para lograr los porcentajes logrados por el HCa, lo cual puede atribuirse al número de sitios activos presentes en el HCa los cuales favorecen la ruptura del cromóforo y la pérdida de color de la solución.

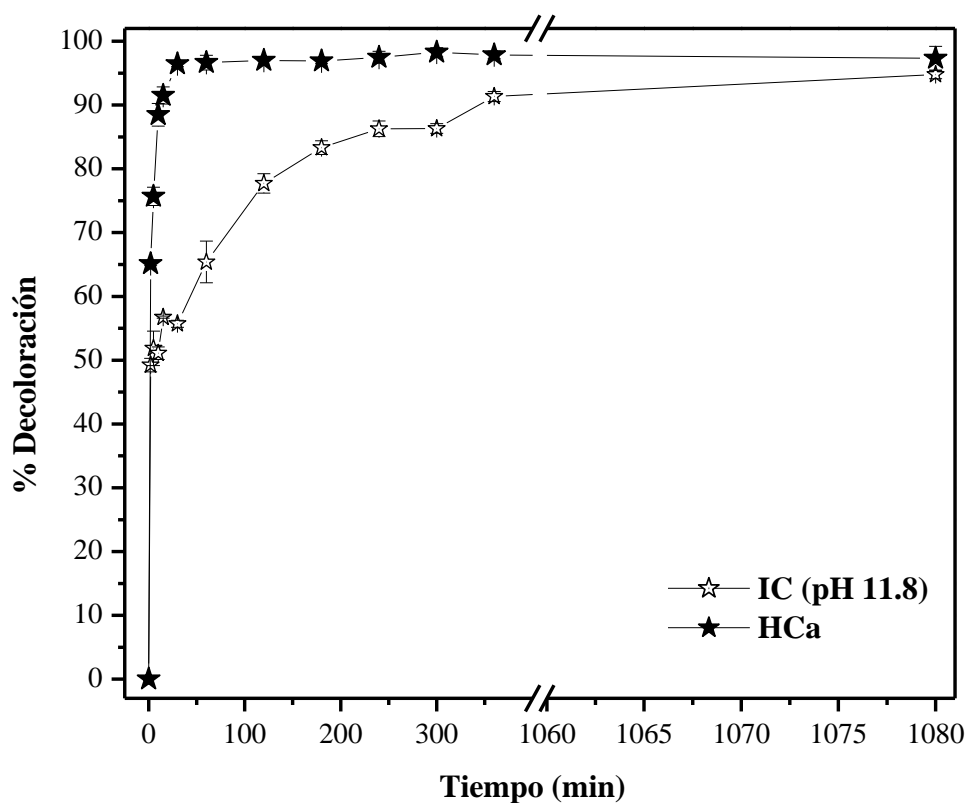


Figura 3. 34 Decoloración de la solución madre por efecto del pH.

3.9 Mecanismo de adsorción y decoloración

En la literatura se encuentran reportados diversos materiales para remover el colorante IC, aunque, solo algunos autores reportan que el mecanismo de adsorción es debido a la interacción del colorante índigo carmín con los grupos hidroxilo superficiales presentes en estos materiales tal es el caso de hidróxido de magnesio [43], carbón activado [46],

quitosano mezclado con escamas de pescado [47], membranas de nanofibras de (PVA)/SiO₂ [48] e hidróxido de calcio [24]. Se encuentra reportado que cuando las arcillas aniónicas son tratadas térmicamente la estructura se colapsa, la cual puede ser reconstruida nuevamente por la incorporación de diferentes tipos de moléculas que compensen la carga de las láminas colapsadas. Los materiales tipo hidrotalcita (Mg-Al-CO₃) han sido empleados en la remoción de colorantes por la intercalación de éste en la región interlaminar en arcillas calcinadas: Mg/Al [41] o sin calcinar: Mg/Al, Zn/Al [42], lo cual fue comprobado por la técnica de difracción de rayos X mediante la generación de una señal en valores menores de 2-Theta. Para verificar el mecanismo de adsorción de las HC's tratadas térmicamente se analizó por DRX el adsorbente después de su evaluación. En la Figura 3. 35 se muestran las reflexiones del material antes (HC300i) y después de su evaluación (HC300f). Se observó que no existió la intercalación de la molécula de IC ya que no hubo generación de reflexiones hacia valores menores de 2-theta. De esta manera, se puede concluir que el proceso de remoción del colorante IC fue debido a la interacción del IC con los grupos hidroxilos superficiales del material y no por intercalación de la molécula en la región interlaminar de la HC.

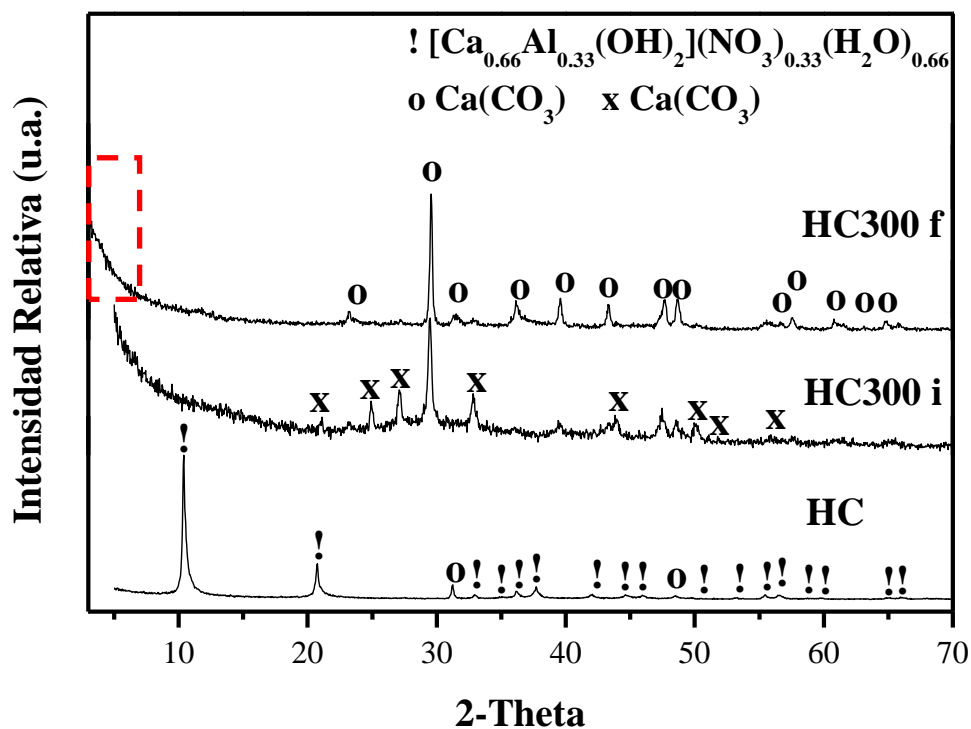


Figura 3. 35 Intercalación de IC en la región interlaminar

De los materiales HCa, DC e HC650 se sabe que estos materiales no funcionaron como adsorbentes dado que hubo modificación del espectro del colorante durante su evolución y la aparición de nuevas señales se puede atribuir a la generación de intermediarios. En este sentido dependiendo del tipo de medio y material empleado en la adsorción o del tipo de reacción se pueden generar intermediarios diferentes tipos de intermediarios como el leucoíndigo, ácido indolín sulfónico, ácido isatín sulfónico, ácido maleico y ácido glicólico por mencionar algunos [22, 25, 27, 49].

En la Figura 3. 36 se presentan el posible mecanismo para la generación del ácido isatín sulfónico; en este sentido el espectro reportado en la literatura [49] es similar a los espectros obtenidos con HCa, DC e HC650; sin embargo no se descarta la posibilidad que las bandas generadas sea una mezcla de leucoíndigo carmín y el ácido ísatín sulfónico ya que ambos intermediarios comparten bandas similares en la región del UV.

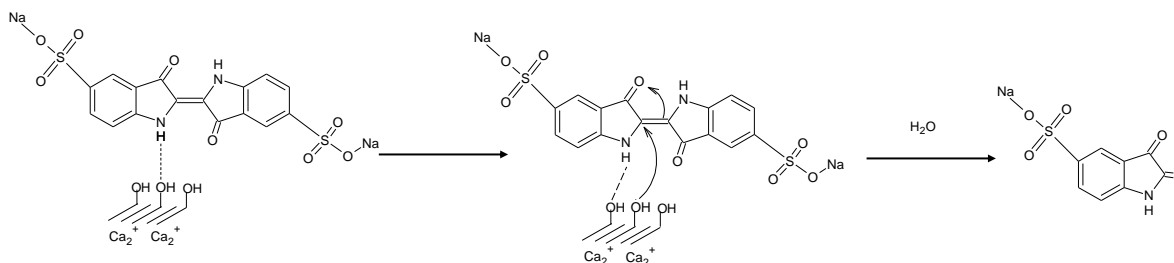


Figura 3. 36 Generación de intermediarios

3.10 Cinética e isotermas de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción se realizó para determinar las características del proceso de adsorción. Los datos experimentales se correlacionaron con los modelos de pseudo-primero orden [50] y pseudo-segundo orden [51]. Adicionalmente, se determinó la difusión intra-partícula [52]. En la Tabla 3. 5 se resumen los valores de las constantes determinadas.

Tabla 3. 5 Constantes cinéticas HC300

Modelo	Constantes			R ²
Pseudo-primero orden	k ₁	0.1222	l /min	0.9294
	q ₁ ^{cal}	1.3247	mg / mg	
Pseudo-segundo orden	k ₂	2.4758	mg / mg min	0.9922
	q ₂ ^{cal}	0.0098	mg / mg	
Difusión intra-partícula	k ₃	0.0063	mg min ^{1/2} / mg	0.9849
	C	0.0005	mg / mg	

El modelo de Lagergren de pseudo-primero orden no ajustó los datos experimentales, y presentó un bajo coeficiente de correlación. Por el contrario, el modelo de Ho y McKay de pseudo-segundo orden, describió de manera adecuada los datos cinéticos como lo muestran las Figuras 3.37 y 3.38. El ajuste de los datos experimentales al modelo de Lagergren indicaría que la adsorción se lleva a cabo en los sitios superficiales del material. Los datos generados en los primeros cinco minutos pueden ajustarse a este modelo, lo cual corresponde a la saturación de la monocapa del adsorbente [53]. Por otra parte, el modelo de pseudo-segundo orden mostró el mejor ajuste a los datos experimentales, como lo indica el coeficiente de correlación. El ajuste de los datos a un modelo de segundo orden indica que el



fenómeno que se presenta requiere de una mayor energía permitiendo que la cobertura de la superficie sea multicapa y no en sitios localizados.

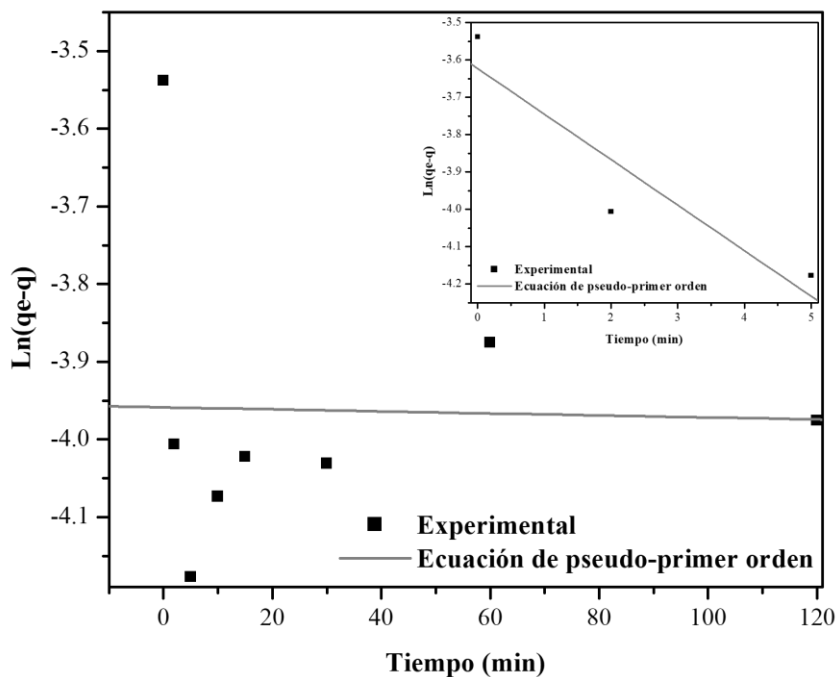


Figura 3. 37 Cinética de adsorción pseudo-primer orden

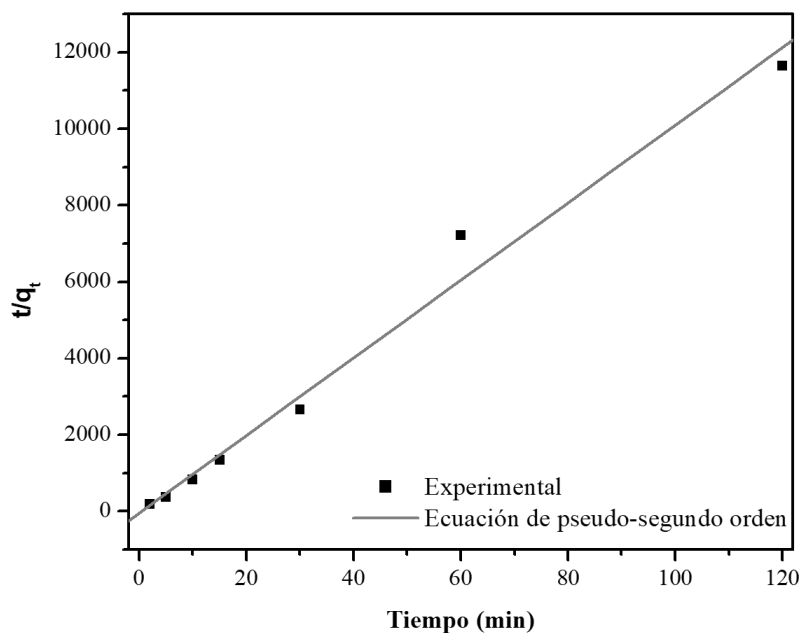


Figura 3. 38 Cinética de adsorción pseudo-segundo orden

3.11 Difusión intra-partícula

Con objeto de determinar la etapa limitante en el fenómeno de adsorción, se utilizó el modelo de Weber-Morris para la difusión intra-partícula (Figura 3. 39). Es importante mencionar que la adsorción se lleva a cabo en tres pasos. Difusión de película, difusión al interior de los poros y transporte intra-partícula, donde la etapa más lenta controla la velocidad del proceso y se conoce como etapa limitante. Se encuentra reportado que la difusión de película es la etapa limitante más común en sistema de flujo continuo, en tanto que la difusión de poros, la difusión intra-partícula o la difusión inter partícula es la que gobierna el proceso en un sistema por lotes [54, 55]. A partir de datos cinéticos, el modelo de Webber permite el ajuste de los datos para realizar esta determinación. Sin embargo, los datos generados no se ajustan al modelo, indicando que la difusión intra-partícula no es la etapa limitante de la velocidad de adsorción. Este resultado concuerda con lo presentado en las caracterizaciones previas y con los estudios realizados a diferentes condiciones, donde se demostró que el adsorbato no modifica el espectro de DRX, y por lo tanto, no se adsorbe en la región interlamilar del adsorbente.

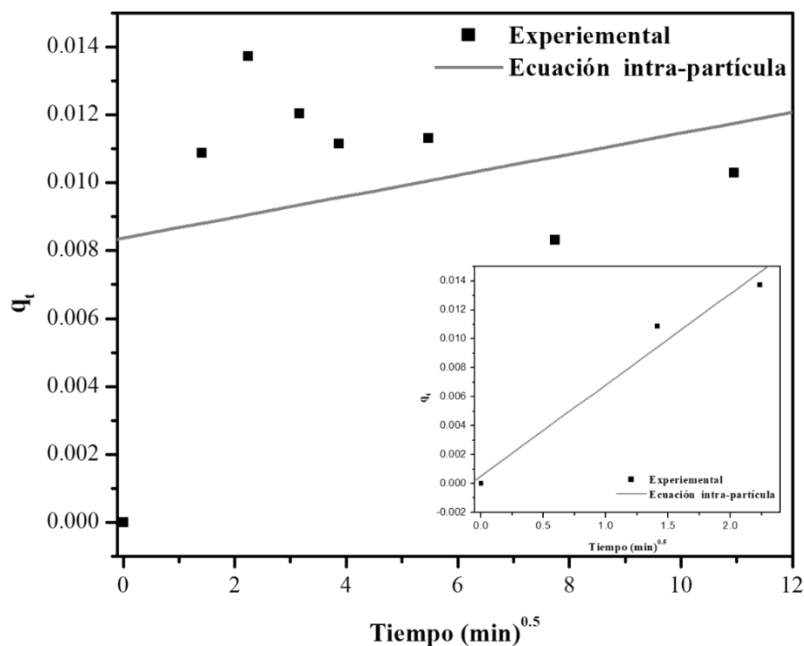


Figura 3. 39 Cinética de adsorción intra-partícula

3.12 Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción describe el equilibrio entre una fase fluida y una estacionaria. Existen diferentes isotermas de adsorción, no obstante, cada una es específica para un sistema y el ajuste de los datos experimentales refleja las características del fenómeno de adsorción. Los datos experimentales generados al equilibrio se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich–Peterson (Figura 3. 40) [56]. En la Tabla 3. 6 se reportan los datos de las constantes calculadas y el valor del coeficiente de correlación. Basados en el coeficiente de correlación, el modelo de Freundlich ajusta mejor los datos experimentales. El modelo indica que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea y se lleva a cabo en multicapas. Por su parte, el valor del coeficiente $n_F = 1.4$, asociado a la intensidad de la adsorción, indica la distribución de la energía y la distribución de los sitios heterogéneos. Es importante destacar que el modelo de Langmuir reproduce los datos experimentales pero con un menor ajuste. Esto indica que el llenado de la superficie del adsorbente no se lleva a cabo en monocapas, tal como lo sugieren los datos cinéticos presentados en la sección anterior.

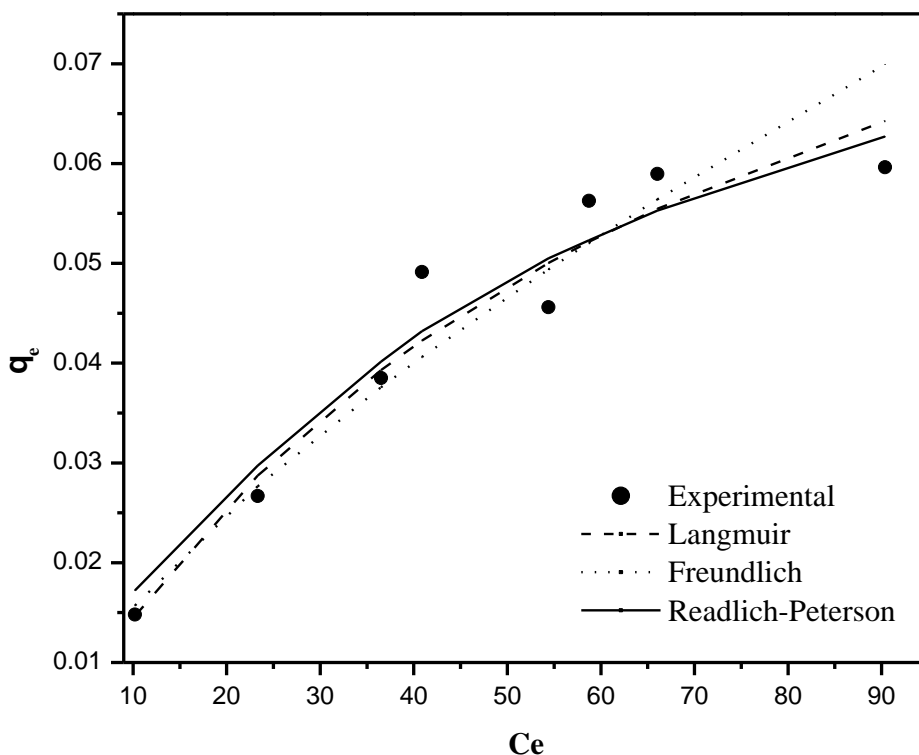


Figura 3. 40 Ajuste isoterma de adsorción

Tabla 3. 6 Correlaciones de las isotermas de adsorción

Isoterma	Constantes		r^2
Langmuir	Q°	0.1127	0.97439
	K	0.0146	
Freundlich	n_F	1.4604	0.99493
	K_F	0.0032	
Redlich-Peterson	A	0.0022	0.97047
	B	0.0549	
	g	0.8164	

3.11 Etapas teóricas en la remoción del colorante

Como se vio en la sección anterior (sección 3.8) el ajuste de los datos experimentales a diferentes modelos de isoterma se empleó para describir el comportamiento entre el colorante IC y el adsorbente. Las constantes calculadas con las ecuaciones se pueden utilizar para el diseño de equipo de transferencia de masa [54]. A partir de los parámetros calculados con la isoterma de Freundlich se determinó el número de etapas teóricas de adsorción para remover la solución de IC (Figura 3. 42) y la capacidad máxima teórica de remoción que puede soportar el adsorbente [57] (Figura 3. 44).

De esta manera, para disminuir la concentración de la solución de IC de 150 ppm a <1 ppm se requieren tres etapas teóricas, como se muestra en la Figura 3. 42, trazada con datos de la curva de equilibrio y la línea de operación. Las primeras dos etapas requieren una

relación masa de adsorbente/volumen de solución de 1000 mg/L y la última de 452 mg/L ($HC_{300} / S_{IC} = 452 \text{ mg / L}$). Los valores numéricos se resumen en la Tabla 3. 7.

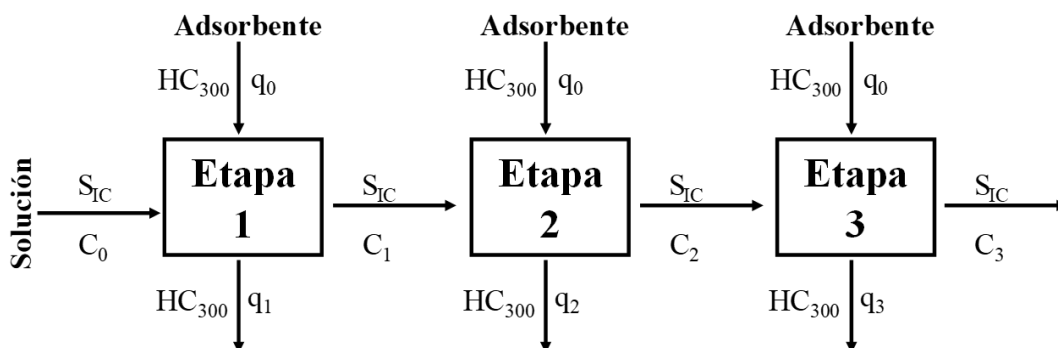


Figura 3. 41 Esquema de las etapas teóricas para remover IC

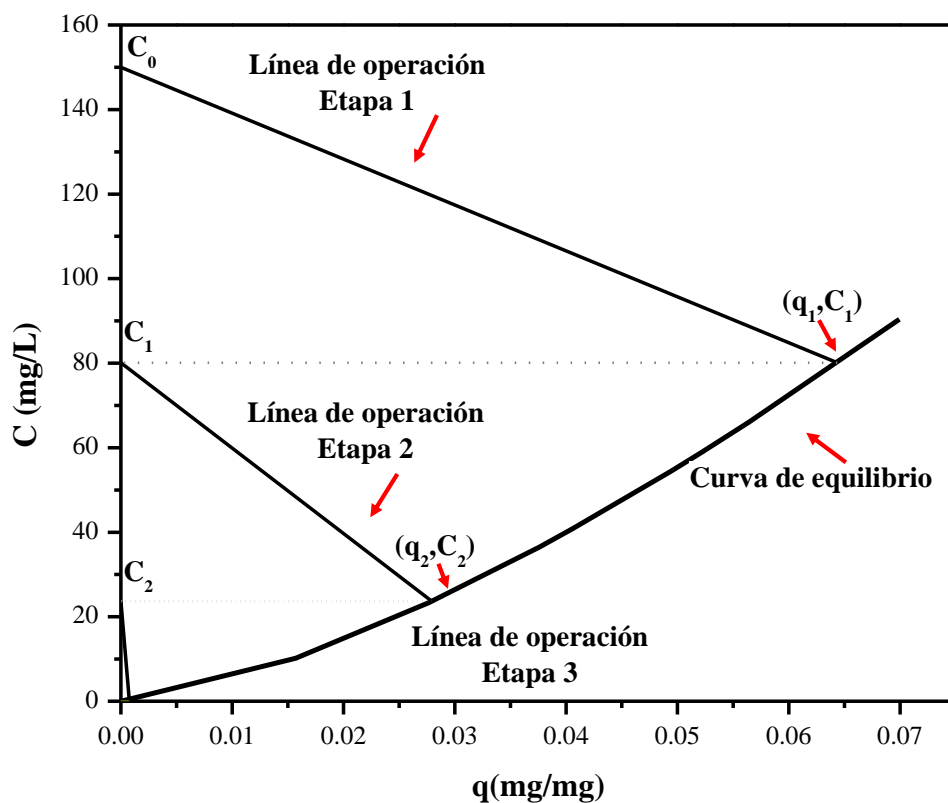


Figura 3. 42 Etapas teóricas para remover IC

Tabla 3. 7 Resultados de las etapas teóricas para remover IC

Pendiente de la línea de operación HC ₃₀₀ / S _{IC} (mg / L)	Etapas i	C _i (mg / L)	q _i (mg / mg)
	0	150	0
1000	1	80.07	0.0643
1000	2	23.65	0.0279
452	3	0.12	0.0007

Por otra parte, es posible calcular el número de etapas teóricas antes de llegar a la saturación del adsorbente a partir de los datos de equilibrio calculados con la isoterma de adsorción, como lo muestra la Figura 3.46. A partir de la curva de equilibrio, es posible trazar la línea de operación para determinar las etapas teóricas que puede soportar el adsorbente. Para remover el colorante IC se requiere de dos ciclos de operación (Figura 3. 44), a partir de una concentración inicial de 150 mg/L de IC. Los valores numéricos se presentan en la Tabla 3. 8 y muestran que la superficie del material HC300 se satura en dos ciclos de operación removiendo el 56.1 % del colorante.

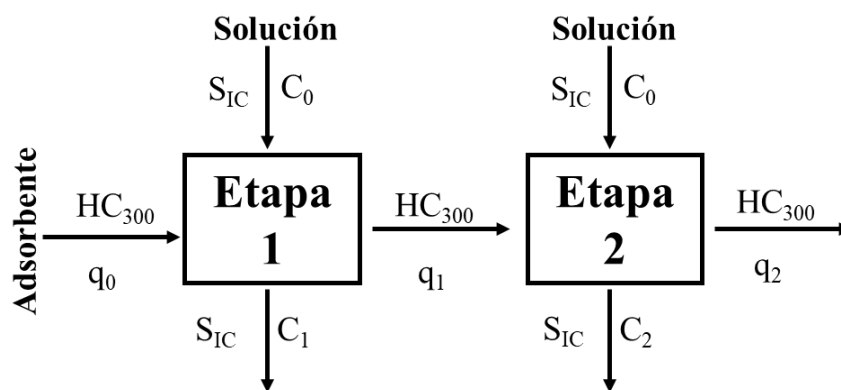


Figura 3. 43 Esquema de la capacidad máxima teórica para remover IC

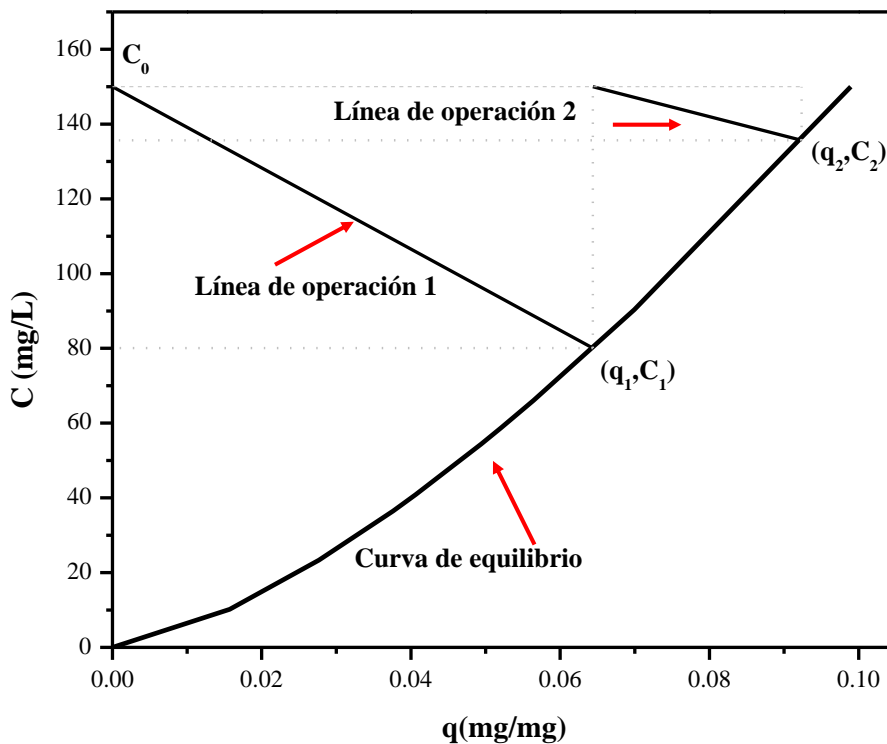


Figura 3. 44 Capacidad máxima teórica de HC300

Tabla 3. 8 Resultados de la capacidad máxima teórica para remover IC

Pendiente de la línea de operación HC ₃₀₀ / S _{IC} (mg / L)	Etapas i	C _i (mg / L)	q _i (mg / mg)	% Remoción
	0	150	0	
1000	1	80.07	0.0643	46.6
514	2	135.63	0.0923	9.5

3.12 Bibliografía

- [1] M. Sánchez-Cantú, L. M. Pérez-Díaz, N. Tepale-Ochoa, V. J. Sánchez-Coronel, M. E. Ramos-Cassellis, D. Machorro-Aguirre and J. S. Valente, “Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and methanol,” *Fuel*, vol. 110, pp. 23–31, 2013.
- [2] M. Sánchez-Cantú, L. M. Pérez-Díaz, R. Rosales, E. Ramírez, A. Apreza-Sies, E. Rubio-Rosas, M. Aguilar-Franco and J. S. Valente, “Commercial Hydrated Lime as a Cost-Effective Solid Base for the Transesterification of Wasted Soybean Oil with Methanol for Biodiesel Production,” *Energy and Fuels*, vol. 25, pp. 3275–3282, 2011.
- [3] D. Lukic´ , Ivana , Kesic´ , Z´eljka, Zdujic´ , Miodrag, Skala, “Calcium diglyceroxide synthesized by mechanochemical treatment, its characterization and application as catalyst for fatty acid methyl esters production,” *Fuel*, vol. 165, pp. 159–165, 2016.
- [4] M. Sánchez-Cantú, S. Camargo-Martínez, L. M. Pérez-Díaz, M. E. Hernández-Torres, E. Rubio-Rosas, and J. S. Valente, “Innovative method for hydrocalumite-like compounds’ preparation and their evaluation in the transesterification reaction,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 114, pp. 509–516, 2015.
- [5] M. Kouzu, J. Hidaka, K. Wakabayashi, and M. Tsunomori, “Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters,” *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 390, no. 1–2, pp. 11–18, 2010.
- [6] M. Sánchez-Cantú, F. M. Reyes-Cruz, E. Rubio-Rosas, L. M. Pérez-Díaz, E. Ramírez, and J. S. Valente, “Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hydrated lime and glycerol and its evaluation in the transesterification reaction,” *Fuel*, vol. 138, pp. 126–133, 2014.
- [7] C. Rodriguez-Navarro, E. Hansen, and W. S. Ginell, “Calcium Hydroxide Crystal Evolution upon Aging of Lime Putty,” *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 34, pp. 3032–3034, 1998.
- [8] M. C. Mai and T. F. Edgar, “Surface Area Evolution of Calcium Hydroxide During



- Calcination and Sintering,” *AICHE*, vol. 35, no. 1, 1989.
- [9] H. Shin, H. Kim, Y. Kim, and H. Lee, “Preparation and characterization of high surface area calcium hydroxide sorbent for SO₂ removal,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 3, pp. S276–S279, 2009.
- [10] V. Kempter and M. Brause “Adsorption by Metal Oxides,” *Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites.*, vol 77, no. 3, pp. 249–259, 2009.
- [11] J. K. Bartley, C. Xu, R. Lloyd, D. I. Enache, D. W. Knight, and G. J. Hutchings, “Simple method to synthesize high surface area magnesium oxide and its use as a heterogeneous base catalyst,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 128, pp. 31–38, 2012.
- [12] L. León-reina, A. Cabeza, J. Rius, P. Maireles-torres, A. C. Alba-rubio, and M. López, “Structural and surface study of calcium glyceroxide , an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis,” *Journal of Catalysis.*, vol. 300, pp. 30–36, 2013.
- [13] A. R. Gupta and V. K. Rathod, “Calcium diglyceroxide catalyzed biodiesel production from waste cooking oil in the presence of microwave : Optimization and kinetic studies,” *Renew. Energy*, vol. 121, pp. 757–767, 2018.
- [14] E. Pérez-barrado, M. C. Pujul, M. Aguiló, Y. Cesteros, F. Díaz, J. Pallares, L. F. Marsal and P. Salagre “Fast aging treatment for the synthesis of hydrocalumites using microwaves,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 80–81, pp. 313–319, 2013.
- [15] J. Granados-reyes, P. Salagre, and Y. Cesteros, “Effect of microwaves , ultrasounds and interlayer anion on the hydrocalumites synthesis,” *Microporous and mesoporous Materials*, vol. 199, pp. 117–124, 2014.
- [16] D. V Okhrimenko, H. Fordsmand, and S. L. S. Stipp, “High surface area calcite,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 371, pp. 34–38, 2013.
- [17] J. Bang, Y. N. Jang, W. Kim, K. S. Song, C. W. Jeon, S. C. Chae, S. W. Lee, S. J. Park, and M. J. Lee, “Specific surface area and particle size of calcium carbonate precipitated by carbon dioxide microbubbles,” *Chem. Eng. J.*, vol. 198–199, pp. 254–



- 260, 2012.
- [18] R. Tavares and A. A. Leit, "Intercalation of indigo carmine anions into zinc hydroxide salt : A novel alternative blue pigment," *Dyes and Pigments*, vol. 128, pp. 158–164, 2016.
- [19] E. L. Roberts, S. Burguieres, and I. M. Warner, "Spectroscopic Studies of Indigo Carmine Dye in Organized Media," *Applied Spectroscopy*, vol. 52, no. 10, pp. 1305–1313, 1998.
- [20] M. Zaied, E. Chutet, S. Peulon, N. Bellkhal, B. Desmaizieres, M. Dachraoui and A. Chausse, "Spontaneous oxidative degradation of indigo carmine by thin films of birnessite electrodeposited onto SnO₂," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 107, pp. 42–51, 2011.
- [21] A. Lelong, A. Sakli, A. Zeinert, and M. Lejeune, "Carbon copper thin films for discoloration of indigo carmine," *Vacuum*, vol. 11, pp. 1-13, 2017.
- [22] M. Vautier, C. Guillard, and J. Herrmann, "Photocatalytic Degradation of Dyes in Water : Case Study of Indigo and of Indigo Carmine," *Journal of Catalysis*, vol. 59, pp. 46–59, 2001.
- [23] L. D. S. Yadav. *Organic Spectroscopy*. Springer, 2012.
- [24] T. N. Ramesh, D. V. Kirana, A. Ashwini, and T. R. Manasa, "Calcium hydroxide as low cost adsorbent for the effective removal of indigo carmine dye in water," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, no. 2, pp. 165–171, 2017.
- [25] H. Li, B. Xu, L. Tang, J. Zhang, and Z. Mao, "Reductive decolorization of indigo carmine dye with Bacillus," *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 103, pp. 30–37, 2015.
- [26] J. Terres, R. Battisti, and J. Andreaus, "Decolorization and degradation of Indigo Carmine dye from aqueous solution catalyzed by horseradish peroxidase," *Biocatalysis and Biotransformation*, vol. 32, no. October 2013, pp. 64–73, 2014.



- [27] A. Hernández-Gordillo, V. Rodríguez-González, and S. Oros-Ruiz, “Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs,” *Catal. Today*, vol. 266, pp. 27–35, 2016.
- [28] S. Ben Younes and S. Sayadi, “Detoxification of Indigo carmine using a combined treatment via a novel trimeric thermostable laccase and microbial consortium,” *Journal Mol. Catal. B, Enzym.*, vol. 87, pp. 62–68, 2013.
- [29] M. Zhao, Z. Chen, X. Lv, K. Zhou, J. Zhang, X. Tian, X. Ren and X. Mei “Preparation of core-shell structured CaCO₃ microspheres as rapid and recyclable adsorbent for anionic dyes,” *R. Soc. Open Sci.*, vol. 4, no. 9, p. 170697, 2017.
- [30] W. A. Amer, M. M. Omran, A. F. Rehab, and M. M. Ayad, “Acid green crystal-based in situ synthesis of polyaniline hollow nanotubes for the adsorption of anionic and cationic dyes,” *RSC Adv.*, vol. 77, pp. 22536–22545, 2018.
- [31] N. R. Saha, D. Rana, T. K. Ghosh, and D. Mandal, “Studies of the kinetics and mechanism of the removal process of proflavine dye through adsorption by graphene oxide,” *J. Mol. Liq.*, pp. 1-22, 2017.
- [32] A. V. B. A. S. Kale, “Calcined eggshell as a cost effective material for removal of dyes from aqueous solution,” *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 8, pp. 4255–4268, 2017.
- [33] T. N. Ramesh, D. V Kirana, T. N. M. Kumari, and A. Ashwini, “Adsorption studies of indigo carmine dye by magnesium oxide,” *International Journal of Science Research*, vol. 1, pp. 495–501, 2013.
- [34] M. E. Aphane, E. M. Van Der Merwe, and C. A. Strydom, “Influence of hydration time on the hydration of mgo in water and in a magnesium acetate solution,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 96, pp. 987–992, 2009.
- [35] J. Szczerba and R. Prorok, “An experimental study on hydration of various magnesia raw materials,” *Ceramics*, vol. 59, no. 1, pp. 48–58, 2015.
- [36] G. L. Smithson and N. N. Bakshi, “The Kinetics and Mechanism of the Hydration of Magnesium Oxide in a Batch Reactor,” *The Canadian Journal of Chemical*



- Engineering*, vol. 47, pp. 509-513 1969.
- [37] E. Lopez-Salinas, M. E. L. Serrano, and M. A. C. Jacome, “Characterization of Synthetic Hydrocalumite-Type $[Ca_2Al(OH)_6]NO_3 \cdot mH_2O$: Effect of the Calcination Temperature,” *Journal of Porous Materials*, vol. 297, pp. 291–297, 1996.
- [38] M. Sánchez-Cantú, M. E. Hernandez-Torres, A. Castillo-Navarro, E. Cadena-Torres, E. Rubio-Rosas, J. M. Gracia-Jiménez and F. Tzompantzi, “Evaluation of hydrotalcite-like compounds with distinct interlaminar anions as catalyst precursors in methylene blue photodegradation,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 135, pp. 1–8, 2017.
- [39] J. S. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, and J. Besse, “Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions,” *Journal of Catalysis*, vol. 381, pp. 370–381, 2000.
- [40] F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari “Hydrotalcite-type anlonlc clays preparation, properties and applications” *Catalysis today*, vol. 11, pp. 173-301, 1991.
- [41] L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, and M. Bakasse, “Removal of indigo carmine dye from water to Mg-Al-CO₃-calcined layered double hydroxides,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 627–632, 2009.
- [42] L. El Gaini, M. Lakraimi, and M. Bakasse, “Dye-Interleaved Nanocomposite : Indigo Carmine And Methyl Orange in the Lamella of Zinc-Aluminium-Layered Double Hydroxide,” *Conf. Transparent Opt. Networks*, pp. 1–4, 2011.
- [43] T. N. Ramesh and V. P. Sreenivasa, “Removal of Indigo Carmine Dye from Aqueous Solution Using Magnesium Hydroxide as an Adsorbent,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 2015, pp. 627-632, 2015.
- [44] T. Ngulube, J. R. Gumbo, V. Masindi, and A. Maity, “Calcined magnesite as an adsorbent for cationic and anionic dyes : characterization , adsorption parameters , isotherms and kinetics study,” *Heliyon*, pp. 1-31, 2018.
- [45] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E. Reynel-Avila, *Adsorption*



Processes for Water Treatment and Purification. Springer, 2017.

- [46] J. Zhang, P. Zhang, S. Zhang, and Q. Zhou, “Comparative Study on the Adsorption of Tartrazine and Indigo Carmine onto Maize Cob Carbon,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 6, pp. 877–886, 2014.
- [47] A. C. M. A. Rocha, I. B. Valentim, and F. C. De Abreu, “Indigo carmine removal from aqueous solution using natural biopolymer : fixed-bed column study,” *Eur. Int. J. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–16, 2015.
- [48] M. Li, H. Wang, S. Wu, F. Li, and P. Zhi, “Adsorption of hazardous dyes indigo carmine and acid red on nanofiber membranes,” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 3, pp. 900–907, 2012.
- [49] M. Vautier, C. Guillard and J. M. Herrman “Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine,” *Journal of catalysis.*, vol. 201, no. 1, pp. 46-59, 2001.
- [50] V. Vimonses, B. Jin, and C. W. K. Chow, “Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 420–427, 2010.
- [51] M. Sánchez-Cantú, J. A. Galicia-aguilar, D. Santamaría-juárez, and L. E. Hernández-moreno, “Applied Clay Science Evaluation of the mixed oxides produced from hydrotalcite-like compound ’ s thermal treatment in arsenic uptake,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 121–122, pp. 146–153, 2016.
- [52] J. A. Galicia- Aguilar, J. D. Santamaría-Juárez, M. López-badillo, M. Sánchez-cantú, and J. L. Varela-caselis, “Synthesis and characterization of AN / EGDMA-based adsorbents for phenol adsorption,” *React. Funct. Polym.*, vol. 117, pp. 112–119, 2017.
- [53] L. Largitte and R. Pasquier, “A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 109, pp. 495–504, 2016.
- [54] P. Thilagavathy and T. Santhi, “Chinese Journal of Chemical Engineering Kinetics ,



Isotherms and Equilibrium Study of Co (II) Adsorption from Single and Binary Aqueous Solutions by Acacia nilotica Leaf Carbon,” *CJCHE*, vol. 22, no. 11–12, pp. 1193–1198, 2014.

- [55] N. Kannan and M. M. Sundaram, “Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons — a comparative study,” vol. 51, pp. 25–40, 2001.
- [56] Y. S. Ho, “Selection of optimum sorption isotherm,” *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 10, pp. 2115–2116, 2004.
- [57] S. E. Jprgensen, *Industrial waste water management*. Elsevier, 1979.



Conclusiones



“Por qué tengo miedo si nada es imposible para ti”

Hermana Glenda

Con base en los resultados alcanzados en este trabajo se tienen las siguientes conclusiones:

- ◆ Se sintetizaron los materiales DC, HCa e HC en sus fases puras las cuales fueron corroboradas por DRX. El análisis termogravimétrico determinó la estabilidad térmica de los materiales y las temperaturas se secado previo a los experimentos de adsorción.
- ◆ Las imágenes obtenidas por MEB permitieron calcular el tamaño promedio de partícula de los materiales y observar la morfología característica del DC (paralelepípedos), HC (placas planas hexagonales) e HCa (placas).
- ◆ El área específica de los materiales se encontró en el intervalo de los reportado en bibliografía, además conforme incrementa el área superficial específica disminuye el tamaño de cristal.
- ◆ Por espectroscopia de UV/Vis se demostró que la HC fue el único material que presentó adsorción del colorante y los materiales HCa y DC decoloraron la solución por la ruptura del grupo cromóforo del colorante.
- ◆ Los espectros de UV/Vis de la HC tratada térmicamente mostraron que a las temperaturas de 300, 400, y 550 °C el material funciona como adsorbente y a 650 °C tiene un mecanismo combinado de decoloración-adsorción.
- ◆ Los resultados de DRX revelaron que la adsorción del colorante no sucede por intercalación en la región interlamilar del material calcinado a 300 °C, de esta manera la remoción se debe por los grupos hidroxilos presentes en la superficie del material.
- ◆ El estudio de pH reveló que la decoloración de la solución de IC se debe a las características básicas de los materiales, donde los sitios activos presentes en estos favorecieron la descomposición del colorante por la ruptura del grupo cromóforo presente en el material.
- ◆ Los datos cinéticos de adsorción generados validaron el modelo de la isoterma de adsorción, la cinética de adsorción fue rápida durante los primeros 30 minutos lo cual se asoció a un régimen cinético y el equilibrio de adsorción se logró después de 360 minutos
- ◆ El modelo de pseudo-segundo orden mostró el mejor ajuste a los datos cinéticos experimentales el cual fue validado por el coeficiente de correlación obtenido.

- ◆ El ajuste de las isoterma reveló que la HC300 tuvo un mejor ajuste al modelo de Freundlich el cual se caracteriza por poseer superficie heterogénea y permite la adsorción multicapa.
- ◆ Los parámetros cinéticos generados se pueden incorporar en ecuaciones de transferencia de masa para el diseño de reactores por lotes y flujo.
- ◆ El cálculo de las etapas teóricas reveló que para disminuir la concentración de la solución de IC de 150 ppm a <1 ppm se requieren tres etapas teóricas con diferentes cargas de adsorbente y manteniendo la misma cantidad de adsorbente solamente se puede retirar el 56.1 % del colorante (150ppm).

Anexos



“Y cada ola quisiera ser la última, quedarse congelada
en la boca de sal y arena que mudamente le está
diciendo siempre: adelante”

José Emilio Pacheco

A) Curvas de calibración IC

Se realizaron tres curvas de calibración a diferentes concentraciones para determinar la concentración de IC después de los experimentos de evaluación, en la figura 1 se presenta la curva para concentraciones en el intervalo de 1 a 5 ppm las cuales fueron denominadas para fines prácticos como concentraciones bajas, en la figura 2 se muestra la curva para concentraciones de 5 a 50 ppm (concentraciones intermedias) y por último la figura 3 exhibe la curva para concentraciones de 50 a 100 ppm (concentraciones altas). En estas figuras se presentan los puntos de concentración del colorante IC junto con el ajuste lineal realizado a los puntos de concentración y validado por su coeficiente de correlación.

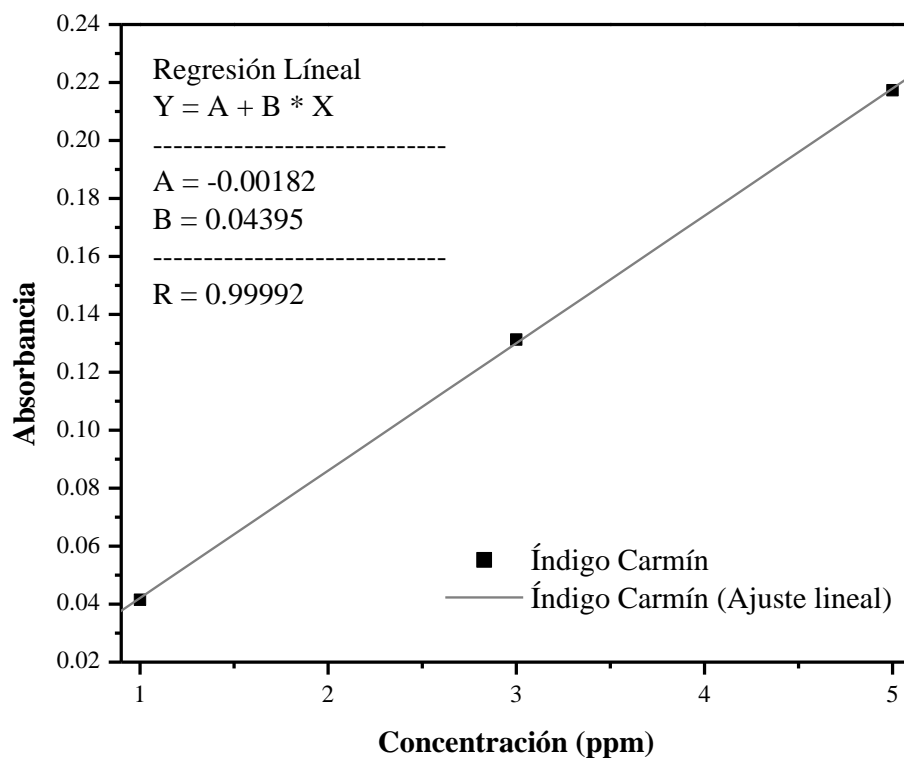


Figura A. 1 Curva de calibración concentraciones bajas

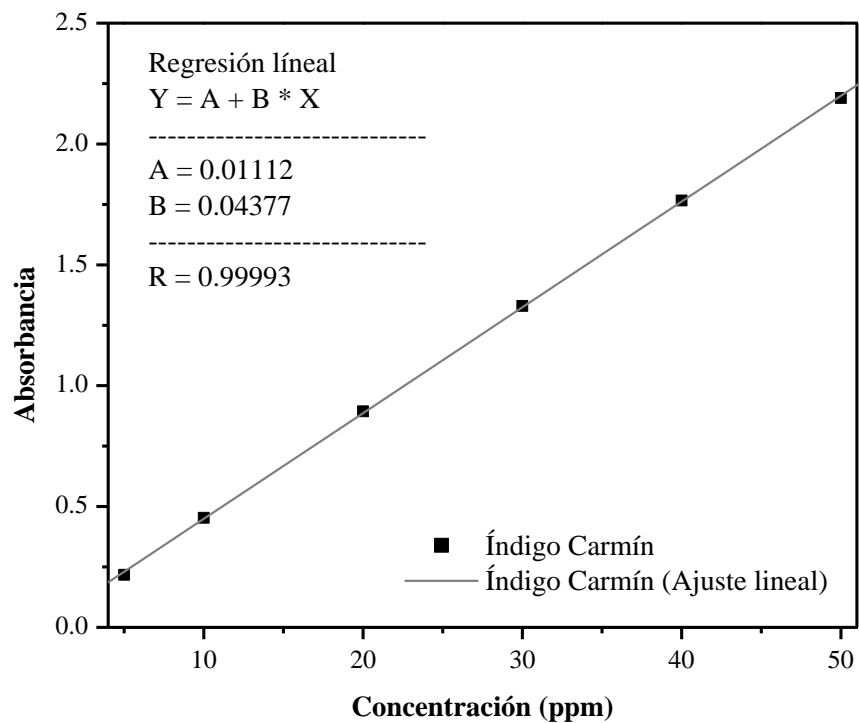


Figura A. 2 Curva de calibración concentraciones intermedios

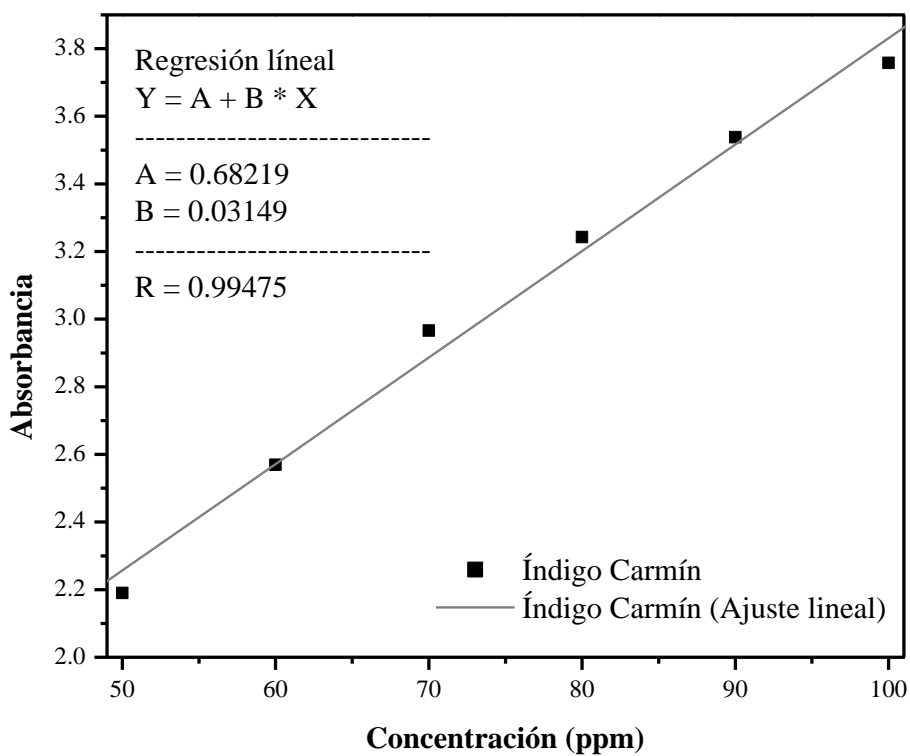


Figura A. 3 Curva de calibración concentraciones alta