



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

---

---

**“Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre  
nanotubos de haloisita modificados con ácido  
clorhídrico”**

TESIS

Que para obtener el título de:

QUÍMICO

Presenta:

Omar Martínez Díaz

Asesora: Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

Cuautitlán Izcalli, Estado de México.

2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN  
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
Jefa del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos la: Tesis

Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre nanotubos de haloisita modificados con ácido clorhídrico

Que presenta el pasante: Omar Martínez Díaz  
Con número de cuenta: 305796071 para obtener el Título de: Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 17 de mayo de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia	
VOCAL	I.Q Graciela Ruth Delgadillo García	
SECRETARIO	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
1er. SUPLENTE	Q. Juana Cabrera Hernández	
2do. SUPLENTE	M. C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo	

NOTA: los sinodales supientes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

HHA/pm

## DEDICATORIAS

A Dios por permitirme terminar uno de mis grandes sueños en la vida, agradezco que haya puesto a las personas correctas en mi camino y que me ayudara a vencer los obstáculos del camino.

A mis padres Enrique y Margarita por todo su apoyo y amor en cada una de las etapas de mi vida. Gracias por ser mis guías en la vida, por creer en mí, por hacer de mí el hombre que soy ahora y por tener confianza en mis decisiones y en mis proyectos. Los amo.

A mi hermana Fer que siempre me anima a seguir adelante y me enseña a disfrutar la vida sin aburrirme ni amargarme. Te quiero.

A mis abuelitos y abuelitas por compartir su sabiduría conmigo a través de sus consejos y experiencias. Los quiero.

A mis tíos y tías que siempre han estado cuando los necesito y me han tratado como a un hijo más. Los quiero.

A mis primos y primas que han compartido consejos y momentos alegres conmigo. Los quiero como si fueran mis hermanos.

A mis amigos, por escucharme y aportar pequeñas enseñanzas y experiencias a mi vida. Espero que yo también haya aportado algo bueno a sus vidas.

A mis profesores y sinodales, en especial a la Dra. Marina, que más que mis profesores en un aula se han convertido en mis guías y me han dado lecciones de vida, que son las más importantes. Gracias por creer y confiar en mí.

A todos ustedes sólo puedo decirles GRACIAS porque este logro no es solo mío sino también de ustedes y para ustedes. Gracias por su apoyo y cariño.

Omar Martínez Díaz

## INNUENDO DE LA QUÍMICA

Mientras existan galaxias diminutas,  
Y el hombre en oro su futuro quiera forrar,  
Mientras la imaginación de la humanidad no muera  
Y mucho menos llegue a su fin la curiosidad.

Mientras las pequeñas mentes gigantes  
Sigam preguntando lo olvidado,  
Y mientras alguien quiera dar respuesta a las incógnitas  
Que no se han podido responder en el pasado.

¡Sí! Yo siempre estaré esperando  
Para poder saciar el hambre de saber,  
Sobre cómo llegar de plomo a oro  
Y responder siempre el por qué.

Mientras el tiempo no se detenga  
Y el calor aumente su intensidad,  
Mientras la presión sobre el mundo caiga  
Y a la verdad se quiera llegar.

Mientras la mente humana  
La energía quiera manipular,  
Para beneficio propio  
O para dañar a los demás.

¡Sí, yo siempre estaré ahí!  
Tratando de ayudar al pensador  
Que sueña en hacer mejor el mañana  
O que busca su propia destrucción.

Mientras los seres vivos del mundo  
Sigán siendo Carbono, Hidrógeno y Oxígeno;  
Mientras los otros elementos de la naturaleza  
Sigán sorprendiendo al hombre con su grandeza.

Y si es que en algún punto de la historia  
Alguien se atreve a ir más allá de lo establecido,  
Rompiendo el límite de sus capacidades  
Por mi será favorecido.

¡Sí! Yo siempre estaré al lado  
Del hombre audaz y atrevido,  
Que busca respuestas en los océanos,  
Montañas y abismos, desafiando el peligro.

Mientras la piedra tenga dureza,  
Y el agua fluya para dar vida,  
Y mientras el aire fresca transmita  
Al hombre que tenga una razón para sentir.

Mientras a alguien le siga interesando  
Conocer los ladrillos que componen su alrededor,  
Y mientras sigan intentado obtener la respuesta  
A las preguntas que tienen necesidad de preguntar.

¡Sí! Yo siempre estaré formando  
El camino para llegar al entendimiento  
De este universo inmenso  
Que el tiempo ha estado transformando.

¡Sí, soy la grandiosa Química!  
La humilde y soberbia musa de la ciencia,  
Que busca y espera la mente audaz  
Que de la naturaleza quiera saber la verdad.

Omar Martínez Díaz.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de tesis se desarrolló en el laboratorio de **Nanomateriales y Catálisis** (Laboratorio 11) de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México.

### **Investigación realizada gracias al Programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IT 103912-3**

Se agradece el apoyo técnico del Dr. Antonio Gómez Cortés y del Q. Adán Giovanni Villavicencio González.



## ÍNDICE

ÍNDICE.....	I
GLOSARIO .....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVOS .....	4
HIPÓTESIS .....	5
1. GENERALIDADES .....	6
1.1 COLORANTES.....	6
1.1.1 COLORANTES NATURALES.....	7
1.1.2 COLORANTES ARTIFICIALES.....	12
1.2 HALOISITAS.....	18
1.2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS ARCILLAS .....	18
1.2.2 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LAS HALOISITAS.....	20
1.2.3 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS HALOISITAS.....	22
1.3 ADSORCIÓN .....	22
1.3.1 TIPOS DE ADSORCIÓN .....	23
1.3.2 EQUILIBRIO E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	25
1.3.2.1 MODELO DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR.....	30
1.3.2.2 MODELO DE ADSORCIÓN DE FREUNDLICH .....	31
1.3.2.3 MODELO DE ADSORCIÓN DE BET.....	32
1.3.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN .....	33
1.3.3.1 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN DE ADSORCIÓN.....	34
1.3.3.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN DE ADSORCIÓN.....	35
1.3.3.3 MODELO CINÉTICO DE SEGUNDO ORDEN DE ADSORCIÓN .....	36
1.4 ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE .....	37
1.4.1 LA REGIÓN UV-VISIBLE DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO .....	37
1.4.2 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA.....	38
1.4.3 ESPECTROS DE ABSORCIÓN.....	40
1.4.4 LEY DE LAMBERT-BEER .....	40

1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN TEXTURAL.....	42
1.5.1 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO. DETERMINACIÓN DEL ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO DE BET .....	43
1.5.2 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO. DETERMINACIÓN DE LA FORMA, DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PORO POR EL MÉTODO BJH.....	46
2. MÉTODOS Y MATERIALES .....	50
2.1 HIDRATACIÓN DE LA HALOISITA Y TRATAMIENTO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO.....	51
2.1.1 HIDRATACIÓN DE LA HALOISITA.....	52
2.1.2 TRATAMIENTO DE HALOISITAS CON ÁCIDO CLORHÍDRICO .....	52
2.2 CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIE DE LAS HALOISITAS. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.....	53
2.2.1 DESGASIFICACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE HALOISITA .....	54
2.2.2 ADSORCIÓN - DESORCIÓN DE NITRÓGENO.....	54
2.3 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DEL AZUL DE METILENO....	54
2.3.1 DETERMINACIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA MÁXIMA DE ADSORCIÓN DEL AZUL DE METILENO.....	55
2.3.2 CURVA DE CALIBRACIÓN DE AZUL DE METILENO .....	55
2.4 DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	56
2.4.1 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE LAS MUESTRAS DE HALOISITA .....	57
2.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	58
2.5.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE LAS MUESTRAS DE HALOISITA.....	59
2.6 TRATAMIENTO DE RESIDUOS .....	60
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	61
3.1 HIDRATACIÓN DE LA HALOISITA NATURAL Y TRATAMIENTO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO .....	61
3.1.1 HALOISITA NATURAL .....	61
3.1.2 PRIMERA MUESTRA DE HALOISITA TRATADA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO. HALOISITA H-001.....	62
3.1.3 SEGUNDA MUESTRA DE HALOISITA TRATADA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO. HALOISITA H-002.....	62
3.2 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LAS HALOISITAS.....	63
3.2.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO. CICLOS DE HISTÉRESIS ADSORCIÓN-DESORCIÓN .....	63

3.2.2	ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL. MÉTODO DE BET .....	66
3.2.3	DISTRIBUCIÓN ESTADÍSTICA DE TAMAÑO DE PORO. MÉTODO BJH .....	69
3.3	DETERMINACIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA MÁXIMA DE ABSORCIÓN DEL AZUL DE METILENO.....	72
3.4	CURVA DE CALIBRACIÓN DE AZUL DE METILENO .....	73
3.5	CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO .....	76
3.5.1	PSEUDO-PRIMER ORDEN DE REACCIÓN.....	82
3.5.2	SEGUNDO ORDEN DE REACCIÓN.....	86
3.5.3	PSEUDO-SEGUNDO ORDEN DE REACCIÓN .....	90
3.6	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	94
3.6.1	ISOTERMAS DE LANGMUIR .....	98
3.6.2	ISOTERMAS DE FREUNDLICH.....	107
3.6.3	PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DE ADSORCIÓN .....	115
3.6.3.1	VARIACIÓN DE LA ENTALPÍA Y LA ENTROPÍA DE ADSORCIÓN .....	115
3.6.3.2	VARIACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE ADSORCIÓN .....	119
	CONCLUSIONES.....	120
	PROSPECTIVAS.....	123
	REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA.....	124
	ANEXO A .....	128
	ANEXO B.....	133
	ANEXO C.....	134

## GLOSARIO

%	Por ciento
°C	Grado centígrado o Celsius
1/n	Factor de heterogeneidad
A	<b>A</b> bsorbancia
a	<b>A</b> bsortividad
Å	<b>A</b> rmstrong (unidad de medida equivalente a $10^{-10}$ m)
$A_{\text{BET}}$	<b>Á</b> rea de <b>BET</b>
Al	<b>A</b> luminio
$a_m$	Cantidad máxima de adsorción (Langmuir)
Ar	<b>A</b> rgón
$A_s$	<b>Á</b> rea superficial
b	Longitud de trayecto de luz
BET	<b>B</b> runauer- <b>E</b> mmett- <b>T</b> eller
BJH	<b>B</b> arret- <b>J</b> oiner- <b>H</b> alenda
C	<b>C</b> oncentración
c	<b>C</b> onstante de BET
$C_0$	Concentración inicial
$C_{\text{eq}}$	Concentración al <b>e</b> quilibrio
Cl	<b>C</b> loro
$\text{Cl}^-$	Ión <b>c</b> loruro
cm	<b>C</b> entímetro
$\text{cm}^3$	<b>C</b> entímetro cúbico
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono

$\cos \theta$	Coseno del ángulo
$C_t$	Concentración al tiempo "t"
D	Diámetro de poro
EPA	Agencia de Protección Ambiental, por sus siglas en inglés <b>Enviromental Protection Agency</b>
FDA	Administración de Alimentos y Fármacos, por sus siglas en inglés <b>Food and Drugs Administration</b>
g	<b>Gramo</b>
H	<b>Hidrógeno</b>
H <sub>2</sub> O	Agua
IMAO	Inhibidores de <b>MonoAmino Oxidasa</b>
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés <b>International Union of Pure and Applied Chemistry</b>
J	<b>Joule</b>
K	<b>Kelvin</b>
$k_2$	Constante de rapidez de segundo orden
$k_D$	Coefficiente de distribución
$k_f$	Constante de Freundlich
$k_J$	<b>Kilojoule</b>
$k_L$	Constante de Langmuir
$k_{p1}$	Constante de rapidez de pseudo-primer orden
$k_{p2}$	Constante de rapidez de pseudo-segundo orden
Kr	<b>Kripton</b>
L	<b>Litro</b>
ln	<b>Logaritmo natural</b>

log	<b>Logaritmo</b> base 10
m	<b>Metro</b>
M	<b>Molar</b> (unidad de concentración)
m <sup>2</sup>	<b>Metro cuadrado</b>
mg	<b>Miligramo</b>
min	<b>Minuto</b>
mL	<b>Mililitro</b>
mol	<b>Mol(es)</b>
N	<b>Nitrógeno</b>
N <sub>2</sub>	<b>Nitrógeno molecular</b>
N <sub>A</sub>	<b>Número de Avogadro</b> (6.022x10 <sup>23</sup> unidades/mol)
Na	Sodio
Na <sup>+</sup>	Ión sodio
NFPA	Asociación Nacional de Protección contra Incendios, por sus siglas en inglés <b>National Fire Protection Association</b>
nm	<b>Nanómetro</b>
nm <sup>2</sup>	<b>Nanómetro cuadrado</b>
NTH's	<b>NanoTubos de Haloisita</b>
O	<b>Oxígeno</b>
O <sup>-2</sup>	Iones óxido
OH <sup>-</sup>	Ión hidroxilo o hidróxido
P	<b>Presión</b>
P <sub>0</sub>	<b>Presión de saturación</b>
pH	<b>Potencial de Hidrógeno</b>
POA	<b>Procesos de Oxidación Avanzada</b>

ppm	<b>Partes por millón</b>
q	Cantidad adsorbida por masa de adsorbente
q <sub>e</sub>	Cantidad adsorbida por masa de adsorbente al equilibrio
q <sub>t</sub>	Cantidad adsorbida por masa de adsorbente al tiempo "t"
R	Constante universal de los gases (8.314 J/K·mol)
r <sub>c</sub>	Radio de poro
R <sub>L</sub>	Factor de separación
rpm	<b>Revoluciones por minuto</b>
S	Azufre
s	<b>Segundo</b>
Si	<b>Silicio</b>
T	<b>Temperatura</b>
t	<b>Tiempo</b>
UV	<b>Ultravioleta</b>
V <sub>p</sub>	<b>Volumen de poro</b>
W <sub>m</sub>	Volumen molar
X	Volumen adsorbido
X <sub>m</sub>	Volumen máximo de adsorción
γ	Tensión superficial
ΔG	Variación de energía libre de Gibbs
ΔH	Variación de entalpía
ΔS	Variación de entropía
ε	Coefficiente de absortividad molar
λ	Longitud de onda

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Lista de material, equipo y reactivos para el tratamiento de haloisitas. ....	51
Tabla 2.2 Lista de material, equipo y reactivos para la caracterización textural de las haloisitas.....	53
Tabla 2.3 Lista de material, reactivos y equipo para las pruebas espectrofotométricas. ...	54
Tabla 2.4 Lista de material, reactivos y equipo para la determinación de la rapidez de reacción. ....	56
Tabla 2.5 Lista de reactivos, material y equipo para el estudio del equilibrio de adsorción. ....	58
Tabla 3.1 Parámetros de caracterización superficial obtenidos a partir de la ecuación lineal de BET para cada una de las muestras de haloisita. ....	68
Tabla 3.2 Datos utilizados de concentración de azul de metileno y absorbancia para curva de calibración. ....	74
Tabla 3.3.A Resultados experimentales y dato cinéticos calculados para la haloisita natural. ....	77
Tabla 3.3.B Resultados experimentales y dato cinéticos calculados para la muestra H-001. ....	78
Tabla 3.3.C Resultados experimentales y dato cinéticos calculados para la muestra H-002. ....	79
Tabla 3.4 Valores de las variables correspondientes para la función de pseudo-primer orden de reacción.....	83
Tabla 3.5 Parámetros correspondientes a la ecuación de pseudo-primer orden.....	85
Tabla 3.6 Valores de las variables correspondientes a la función de segundo orden de reacción. ....	87
Tabla 3.7 Parámetros correspondientes a la ecuación de segundo orden. ....	89
Tabla 3.8 Valores de las variables correspondientes para la función de pseudo-segundo orden de reacción.....	91
Tabla 3.9 Parámetros correspondientes a la ecuación de pseudo-segundo orden.....	93
Tabla 3.10 Resultados experimentales de la metodología para el estudio del equilibrio de adsorción. ....	95
Tabla 3.11 Valores de las variables correspondientes para la función de Langmuir. ....	99
Tabla 3.12 Parámetros correspondientes a la ecuación de Langmuir. ....	105



Tabla 3.13 Valores de factor de separación calculados para los sistemas de adsorción estudiados. ....	107
Tabla 3.14 Valores de variables correspondientes para la función de Freundlich. ....	108
Tabla 3.15 Parámetros correspondientes a la ecuación de Freundlich. ....	114
Tabla 3.16 Valores de variables para la función correspondiente a la entalpía y la entropía. ....	116
Tabla 3.17 Valores de entalpía y entropía. ....	118
Tabla 3.18 Valores de energía libre de Gibbs. ....	119

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura del amarillo manteca o p-Dimetilaminoazobenceno. ....	7
Figura 1.2 Estructura del ácido carmínico o Ácido 2,5,6,8-tetrahidroxi-4-metil-7-ribofuran-9,10-dioxoantracen-1-carboxílico. ....	9
Figura 1.3 Estructura del Índigo (indigotina) o (E)-2-(3-oxoindolin-2-iliden)indolin-3-ona. ....	10
Figura 1.4 Estructura de la trans-Bixina que es el éster monometílico del ácido 6,6'-diapo- $\psi,\psi$ -carotenodioico (norbixina). ....	11
Figura 1.5 Estructura ceto (la más estable) de la curcumina o 1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadien-3,5-diona.....	11
Figura 1.6 Estructura de la mauveína o 3-Amino-2,9-dimetil-5-fenil-7-(p-tolilamino)fenazina, el primer colorante artificial sintetizado a escala industrial. ....	13
Figura 1.7 Formas oxidada y reducida (o leuco) del índigo.....	14
Figura 1.8 Estructura del ácido pícrico o 2,4,6-Trinitrofenol. ....	14
Figura 1.9 Estructura del rojo congo o 3,3'-[(1,1'-Bifenil)-4,4'-diilbis(azo)]bis(4-aminonaftaleno-1-sulfonato) de disodio. ....	15
Figura 1.10 Estructura del violeta de metilo o 4-((4-(dimetilamino)fenil)(4-fenilimino)ciclohexa-2,5-dieniliden)metil)-N,N-dimetilbencenammina. ....	15
Figura 1.11 Estructura del azul de metileno o Cloruro de 3,7-bis(dimetilamino)fenazationio. ....	17
Figura 1.12 Estructura básica de las capas que componen a las arcillas: las láminas tetraédricas de óxido de silicio y las láminas octaédricas de óxido de aluminio. En esta imagen se toma en cuenta la estructura de una caolinita (Haloisita).....	19
Figura 1.13 Estructura cristalina y microscópica de las haloisitas. A la derecha se muestra el ordenamiento de los átomos dentro de las láminas de sílice y alúmina, en el centro se muestra la forma ideal de los nanotubos de haloisita, y a la derecha se muestra la imagen de SEM de nanotubos de haloisita. ....	21
Figura 1.14 Adsorción en monocapa (izquierda) y adsorción en multicapa (derecha). ....	23
Figura 1.15 Isotherma de adsorción tipo I.....	27
Figura 1.16 Isotherma de adsorción tipo II.....	27
Figura 1.17 Isotherma de adsorción tipo III.....	28
Figura 1.18 Isotherma de adsorción tipo IV. ....	28
Figura 1.19 Isotherma de adsorción tipo V. ....	29

Figura 1.20 Isotherma de adsorción tipo VI. ....	29
Figura 1.21 Representación gráfica del espectro electromagnético donde se muestran las diferentes técnicas de caracterización derivadas de cada región de luz. ....	38
Figura 1.22 Ejemplo de espectros de absorción espectrofotométrica característicos del permanganato de potasio. ....	40
Figura 1.23 Etapas de la adsorción de gases en técnicas de caracterización textural. ....	43
Figura 1.24 Ciclo, curva o lazo de histéresis de adsorción-desorción. ....	44
Figura 1.25 Etapas de la adsorción en cada punto del ciclo de histéresis. ....	46
Figura 1.26 Tipos de curvas de histéresis de adsorción-desorción. ....	48
Figura 1.27 Las distintas formas que pueden tener los poros de los materiales. ....	48
Figura 2.1 Haloisita natural. ....	52
Figura 2.2 Determinación de longitud de onda máxima para el azul de metileno. ....	55
Figura 2.3 Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 para el estudio espectrofotométrico con azul de metileno. ....	56
Figura 2.4 Balanza analítica digital Ohaus PA214 para medir la cantidad de haloisita en cada experimento. ....	57
Figura 2.5 Centrífuga Hettich Rotofix 32 A para separar la fase sólida de haloisita de la fase líquida de azul de metileno. ....	59
Figura 2.6 Tratamiento de residuos de azul de metileno. ....	60
Figura 3.1 Halisita natural hidratada. ....	61
Figura 3.2 Muestra de haloisita H-001. ....	62
Figura 3.3 Muestra de haloisita H-002. ....	63
Figura 3.4 Ciclo de histéresis adsorción-desorción de nitrógeno para la haloisita natural. ....	64
Figura 3.5 Ciclo de histéresis adsorción-desorción de nitrógeno para la muestra H-001. ....	64
Figura 3.6 Ciclo de histéresis adsorción-desorción de nitrógeno para la muestra H-002. ....	65
Figura 3.7 Gráfica lineal de adsorción de BET para la haloisita natural. ....	66
Figura 3.8 Gráfica lineal de adsorción de BET para la muestra H-001. ....	67
Figura 3.9 Gráfica lineal de adsorción de BET para la muestra H-002. ....	67
Figura 3.10 Gráfica de la derivada de volumen de gas adsorbido relativo al diámetro de poro, en función del diámetro de poro para la haloisita natural. ....	69

Figura 3.11 Gráfica de la derivada de volumen de gas adsorbido relativo al diámetro de poro, en función del diámetro de poro para la muestra H-001.....	70
Figura 3.12 Gráfica de la derivada de volumen de gas adsorbido relativo al diámetro de poro, en función del diámetro de poro para la muestra H-002.....	70
Figura 3.13 Espectro de absorción del azul de metileno. ....	73
Figura 3.14 Curva de trabajo de azul de metileno y ecuación de tendencia lineal. ....	74
Figura 3.15 Cinética de adsorción representada por el aumento de la cantidad de colorante adsorbido en función del tiempo.....	80
Figura 3.16 Cinética de adsorción representada por la disminución de la concentración de colorante en solución al avance del tiempo de reacción a 20°C.....	81
Figura 3.17 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-primer orden para la haloisita natural. ....	84
Figura 3.18 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-primer orden para la muestra H-001. ....	84
Figura 3.19 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-primer orden para la muestra H-002. ....	85
Figura 3.20 Representación gráfica de datos para ecuación de segundo orden para la haloisita natural.....	88
Figura 3.21 Representación gráfica de datos para ecuación de segundo orden para la muestra H-001.....	88
Figura 3.22 Representación gráfica de datos para ecuación de segundo orden para la muestra H-002. ....	89
Figura 3.23 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-segundo orden para la haloisita natural. ....	92
Figura 3.24 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-segundo orden para la muestra H-001. ....	92
Figura 3.25 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-segundo orden para la muestra H-002. ....	93
Figura 3.26 Avance del proceso de adsorción para la haloisita natural.....	96
Figura 3.27 Avance del proceso de adsorción para la haloisita H-001. ....	96
Figura 3.28 Avance del proceso de adsorción para la haloisita H-002.....	97
Figura 3.29 Experimentación para el estudio del equilibrio de adsorción.....	97

Figura 3.30 Representación gráfica de datos para la ecuación de Langmuir para la haloisita natural a 20°C. ....	100
Figura 3.31 Representación gráfica de datos para la ecuación de Langmuir para la haloisita natural a 40°C. ....	100
Figura 3.32 Representación gráfica de datos para la ecuación de Langmuir para la haloisita natural a 60°C. ....	101
Figura 3.33 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-001 a 20°C. ....	101
Figura 3.34 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-001 a 40°C. ....	102
Figura 3.35 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-001 a 60°C. ....	102
Figura 3.36 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-002 a 20°C. ....	103
Figura 3.37 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-002 a 40°C. ....	103
Figura 3.38 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-002 a 60°C. ....	104
Figura 3.39 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la haloisita natural a 20°C. ....	109
Figura 3.40 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la haloisita natural a 40°C. ....	109
Figura 3.41 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la haloisita natural a 60°C. ....	110
Figura 3.42 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-001 a 20°C. ....	110
Figura 3.43 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-001 a 40°C. ....	111
Figura 3.44 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-001 a 60°C. ....	111
Figura 3.45 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-002 a 20°C. ....	112

Figura 3.46 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-002 a 40°C. ....	112
Figura 3.47 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-002 a 60°C. ....	113
Figura 3.48 Representación gráfica de valores de $1/T$ vs $\ln k_D$ para la haloisita natural... ..	116
Figura 3.49 Representación gráfica de valores de $1/T$ vs $\ln k_D$ para la muestra H-001.....	117
Figura 3.50 Representación gráfica de valores de $1/T$ vs $\ln k_D$ para la muestra H-002.....	117

## INTRODUCCIÓN

Los colorantes son utilizados en muchas industrias, tanto en la textil, la del papel y la de los plásticos. Estas industrias utilizan una gran cantidad de agua en sus procesos. Como resultado de esto, los efluentes de estas industrias son generalmente coloridos debido a la presencia de estos compuestos orgánicos. El agua con color no solo es estéticamente indeseable, sino que también bloquea el paso de la luz solar que es esencial para muchos procesos fotoquímicos en la vida marina. Debido a su buena solubilidad, los colorantes sintéticos son los contaminantes más comunes encontrados en los desechos acuosos provenientes de la industria. La contaminación de los cuerpos de agua comienza a ser un problema serio debido al hecho de que el 2% de los colorantes producidos son descargados directamente en efluentes acuosos. Debido al severo impacto ambiental y a las restricciones de la EPA (Environmental Protection Agency) en el contenido de sustancias orgánicas en efluentes industriales, es necesaria la eliminación de colorantes de las aguas residuales antes de ser descargadas; estas medidas son necesarias debido a que muchos colorantes son tóxicos e incluso cancerígenos. Los colorantes son compuestos que difícilmente se pueden tratar por digestión aerobia. [1]

Frente a la dificultad de degradar ciertos contaminantes como los colorantes y las especies metálicas, se han estudiado distintos fenómenos con la finalidad de aplicarlos a la remoción de estos agentes contaminantes. La adsorción es un proceso de separación y un método efectivo de descontaminación de aguas [1]. La adsorción ha sido encontrada muy superior en comparación con otras técnicas de reutilización de aguas en términos de costo inicial, flexibilidad y simplicidad de diseño, facilidad de operación e insensibilidad hacia contaminantes tóxicos. [2]

Dentro de los adsorbentes de mayor eficacia y de bajo costo que podemos encontrar, están las arcillas minerales. Las arcillas minerales son compuestos que tienen una estructura cristalina definida y sus propiedades superficiales las hacen excelentes materiales para la adsorción de agentes contaminantes. [2]

Dentro de las arcillas minerales encontramos el grupo de las haloisitas. Las haloisitas son arcillas minerales con una estructura octaédrica 1:1 en las cuales una lámina octaédrica de alúmina está unida a una lámina tetraédrica de sílice. Estas láminas se unen entre sí por medio de enlaces covalentes, formando así varias capas. La formación de esta estructura característica de las haloisitas se produce gracias a que los grupos hidroxilo de una capa se unen a los iones  $O^{2-}$  por medio de puentes de hidrógeno. Las haloisitas difieren de la caolinita, otra arcilla mineral 1:1, por la presencia de capas intermedias de agua y por la morfología de los cristales que pueden ser curvos o enrollados. La fórmula general de las haloisitas es  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$  y se presenta en 2 morfologías principalmente: la forma anhidra con un espacio interlaminar de 7 Å, y la forma hidratada con un espacio interlaminar extendido de 10 Å debido a la incorporación de agua en los espacios interlaminares. [3]

Los nanotubos de haloisita (NTH's por sus siglas en español, aunque en la literatura también se pueden encontrar como HNT's por sus siglas en inglés) han sido estudiados debido a su gran capacidad adsorbente para remover agentes contaminantes de efluentes acuosos. Algunos ejemplos particulares de esto, son la adsorción de los colorantes azul de toluidina [1], azul de metileno [4], verde de malaquita [5] y violeta de metilo [6] de soluciones acuosas o efluentes contaminados. Existen otros contaminantes como las especies metálicas que también pueden ser adsorbidas por NTH's como los iones Cu(II) [7], Cr(VI) [8] y Pb(II) [9].

En distintas investigaciones, los NTH's han sido tratados por medio de diferentes métodos para modificar sus propiedades fisicoquímicas y mejorar su eficiencia en los distintos procesos en los que serán incluidas. En algunos casos, se pueden tratar térmicamente para disminuir su tamaño de partícula y mejorar sus propiedades adsorbentes [9], se pueden tratar con ácidos o álcalis para aumentar su área superficial [10] y se pueden tratar con ácidos específicos para estudiar el cambio de su estructura cristalina y poder mejorar sus propiedades superficiales como distribución del tamaño de poro y área superficial específica [11].



En el presente trabajo se estudia el fenómeno de adsorción del colorante azul de metileno, uno de los colorantes más utilizados en la vida cotidiana e investigación científica por ser un contaminante común en cuerpos acuíferos, sobre un material arcilloso clasificado como haloisita, un compuesto perteneciente a las caolinitas y con una morfología pseudotubular característica de dicho mineral.

## OBJETIVOS

### Objetivo General

Incrementar el área superficial específica de nanotubos de haloisita naturales por medio del tratamiento de éstos con ácido clorhídrico y evaluar su superficie activa por medio de la adsorción de azul de metileno, con el fin de utilizarlos en estudios futuros como catalizadores.

### Objetivos particulares

- Caracterizar la superficie de las partículas de nanotubos de haloisita, mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno.
- Obtener halositas modificadas con ácido clorhídrico.
- Determinar el área superficial específica, volumen, distribución y tamaño de poro de los materiales modificados.
- Estudiar el fenómeno de la adsorción de azul de metileno sobre las muestras de haloisita natural y las modificadas con ácido.
- Determinar la rapidez de adsorción de azul de metileno sobre los NTH's utilizando los modelos cinéticos de adsorción.
- Determinar los parámetros termodinámicos de adsorción ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ ) de cada sistema.

## HIPÓTESIS

Por medio del tratamiento con ácido clorhídrico, los nanotubos de haloisita aumentarán su área superficial específica, así como su capacidad adsorbente y la rapidez de adsorción de colorante sobre los nanotubos.

## 1. GENERALIDADES

### 1.1 COLORANTES <sup>12</sup>

Se le da el nombre de colorante a toda sustancia coloreada que es capaz de teñir fibras vegetales y/o animales. Para que un colorante sea útil, debe ser capaz de unirse fuertemente a la fibra, y por lavado no debe perder su color. Debe ser estable químicamente y soportar bien la acción de la luz. Es importante mencionar que un colorante no es lo mismo que un pigmento, aunque muchos autores los toman como sinónimos. Un pigmento es una sustancia que tiene color pero no puede teñir otra sustancia debido a que no forma enlaces químicos con los materiales.

Un colorante no solo debe presentar color, sino que él (o su enlace con la fibra) debe también ser resistente – según la finalidad de su utilización – a la luz, a los detergentes, al sudor, a los gases, al agua del mar, al cloro (debido a que generalmente el agua potable esta clorada), a los ácidos, a las bases, a los disolventes orgánicos y debe resistir los procedimientos bastante agresivos que en parte se utilizan hoy para hacer un tejido plisado, inarrugable o repelente a la suciedad.

Toda sustancia colorante está constituida por un grupo cromóforo, que es el grupo funcional o enlaces que ocasionan que una sustancia tenga color. El cromóforo está integrado en el grupo cromógeno, que es la parte de la molécula donde está contenido el cromóforo, pero al estar unido al cromóforo puede alterar la banda de energía y, por lo tanto, el tono del color generado, aunque estrictamente no es el causante del color.

En la mayoría de las moléculas de los colorantes existen, además, grupos auxiliares llamados auxocromos, que confieren al colorante la propiedad de fijarse sobre la fibras textiles, al tener carácter ácido o básico. Los auxocromos alteran tanto la longitud de onda como la intensidad del máximo de absorción.

Para ilustrar lo dicho, se puede usar la molécula del p-Dimetilaminoazobenceno (llamado comúnmente Amarillo de manteca).

-N = N - es el grupo cromóforo.

$C_6H_5 - N = N - C_6H_5$  es el grupo cromógeno.

- N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es el grupo auxocromo.

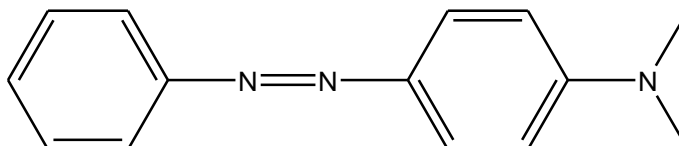


Figura 1.1 Estructura del amarillo manteca o p-Dimetilaminoazobenceno.

El grupo cromóforo, o que le confiere color a la molécula es el grupo “azo”. El grupo cromógeno es el “diazobenceno” en el que los anillos bencénicos no confieren color a la molécula, sin embargo, la resonancia de sus electrones conjugados pueden influir en la tonalidad del color. El grupo auxocromo es el “dimetilamino”, que puede ayudar al colorante a unirse a las fibras o al material a teñir.

### 1.1.1 COLORANTES NATURALES <sup>13, 14, 15, 16, 17</sup>

Desde las primeras civilizaciones hasta mediados del siglo XIX, los colorantes naturales (tanto los de origen vegetal como mineral) tuvieron una gran importancia, debido a que eran las únicas fuentes de agentes colorantes para teñir o pigmentar. Antes de la aparición de la mauveína (el primer colorante sintetizado a escala industrial), las plantas, animales o minerales colorantes o pigmentos, eran materias primas de gran importancia comercial. Existen cientos de colorantes y pigmentos naturales alrededor del mundo, sin embargo, solo unos cuantos son utilizados aún a escala industrial sin que algún colorante artificial pueda reemplazarlos efectivamente. Algunos de los colorantes naturales más importantes (ya que constituyeron o constituyen una gran fuente de ingresos a través de su comercialización) se mencionan a continuación.

- Carmín o carmín de cochinilla: es un colorante extraído principalmente del tratamiento del parásito *Dactylopius coccus* costa (o llamado vulgarmente cochinilla) que infecta al cactus *Opuntia picus* cactil y es originaria de México y Perú (aunque también existe este colorante en otros insectos de la familia dactiloidea y en las flores de la *Nonarda dydina*). La hembra de este parásito contiene ácido carmínico (desde 12 hasta 25% en peso de este compuesto dependiendo de la calidad), que es el activo que da color a la molécula, sin embargo necesita formar un complejo con un ión metálico para tal fin. El color carmín característico se obtiene desecando la cochinilla y mezclando la laca con alguna sal hidrolizable, que generalmente es alumbre (sulfato de aluminio y potasio) y con esto se forma un polvo insoluble en agua pero soluble en medios con un pH ligeramente básico (entre 7.5 y 9). Con otros iones metálicos forma complejos que van desde el rosado, el rojo pardo, rojo grisáceo, el carmín y el carmesí, el rojo intenso hasta el violeta; pero a pesar de esta gama de tonos, el color que se comercializa es el tono obtenido con el aluminio y potasio. La importancia de este colorante a lo largo de la historia abarca desde su uso en las civilizaciones prehispánicas y preincaicas para teñir lana, pieles y algodón, siguiendo por su exportación a Europa en los siglos de la conquista, hasta nuestros días. Los usos actuales del carmín son variados. En la industria farmacéutica se utiliza para dar color rojo-rosado a grageas, tabletas, jarabes, enjuagues bucales, pastas dentales, entre otros. En la industria cosmética, se utiliza en labiales, lápices y polvos cosméticos. En la industria de los alimentos se utiliza para casi cualquier producto al que se necesite resaltar el color rojo como mermeladas, lácteos, gelatinas, sales colorantes para carnes, bebidas, jaleas, helados, cerezas, embutidos, etc. Debido a que es un colorante inocuo para los seres humanos, es el único colorante permitido por la FDA (Food & Drugs Administration) para utilizar en alimentos, bebidas y cosméticos, incluso aquellos que se apliquen en zonas cercanas a los ojos.

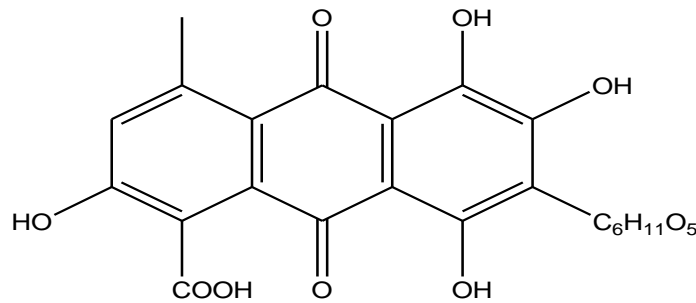


Figura 1.2 Estructura del ácido carmínico o Ácido 2,5,6,8-tetrahidroxi-4-metil-7-ribofuran-9,10-dioxoantracén-1-carboxílico.

- Índigo, azul de índigo o añil: este colorante se extrae de la planta *Índigo tinctoria* e *Isatis tinctoria* en Europa central, y de la *Indigófera suffruticosa* en América central; también se puede extraer de otras especies de la familia de las indigóferas, pero estas son las que presentan mayor rendimiento. El índigo se conoce desde hace más de 4000 años, y vestigios indican que era utilizado por los egipcios para teñir vestiduras y sarcófagos de momias; por los chinos, japoneses y otros pueblos asiáticos como tinte textil y de imprenta; aunque el mayor comerciante de índigo en el mundo antiguo era la India, el cual proveía este pigmento a Europa en la era Greco-romana, donde se consideraba un producto de lujo. En América, los pueblos prehispánicos lo utilizaban para colorear telas; aunque su auge fue específicamente con los mayas, ya que el índigo es la base del colorante llamado “Azul maya”, un colorante compuesto de una mezcla de índigo, paligorskita e incienso copal, el cual consideraban sagrado y con él pintaban los murales de sus templos, los cuerpos de los sacerdotes en las ceremonias, alfarería, ofrendas, e incluso los cuerpos de los prisioneros y doncellas que se sacrificaban a los dioses; este colorante ha atraído la atención de muchos científicos alrededor del mundo, ya que el azul maya es virtualmente indestructible a los efectos de la luz, el agua, los ácidos y bases, el paso del tiempo y gases corrosivos. Regresando al índigo, el proceso antiguo de tinción de telas era bastante complicado ya que la planta tenía que ser fermentada y tratada con orina, posteriormente la fibra era introducida en el baño aun incoloro de índigo y finalmente se sacaba la fibra a secar al sol para

que el índigo adquiriera su color azul. Actualmente el índigo para uso industrial se obtiene de forma artificial y su proceso de tinción es acelerado utilizando químicos (este proceso y su síntesis se verán más adelante), aunque algunos pueblos y comunidades aún utilizan índigo natural para sus telas y es importante mencionarlo debido a su origen primordialmente natural.

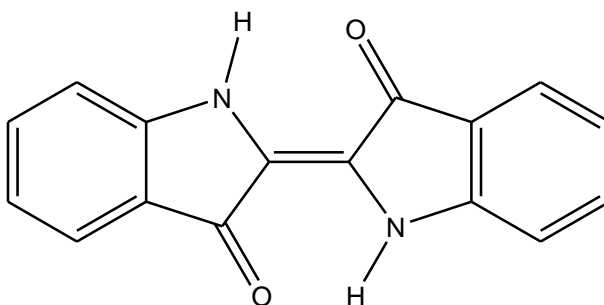


Figura 1.3 Estructura del Índigo (indigotina) o (E)-2-(3-oxoindolin-2-iliden)indolin-3-ona.

- Axiote o achiote: es el nombre común para la especie botánica *Bixa Orellana* L. el color que contiene es de un tono rojizo y se encuentra en las semillas de dicha planta (aproximadamente 3%). El uso de este colorante es principalmente para alimentos, dándoles un color anaranjado a rojizo dependiendo de la cantidad. En la antigüedad, los indios americanos lo utilizaban como tinte textil, pintura para cerámica y pintura de guerra (se pintaban la cara y el cuerpo de rojo con el achiote antes de las batallas). El activo colorante del achiote es la bixina. Las semillas del achiote contienen la cis-bixina y pequeñas cantidades de trans-bixina, si se calientan, la cis-bixina se isomeriza a su forma trans que es más estable pero insoluble en agua, y si se aplica la hidrólisis alcalina se obtiene la norbixina que es soluble en agua. La bixina para grado alimenticio se obtiene mediante extracción alcalina de las semillas seguida de una precipitación del extracto con ácido mineral. Los usos actuales del achiote son principalmente alimenticios en sazonadores, quesos y ciertos platillos regionales, aunque también se utiliza en cosméticos y fármacos. Su importancia comercial radica en que está desgravado de arancel por lo que puede ser importada o exportada sin ningún problema.



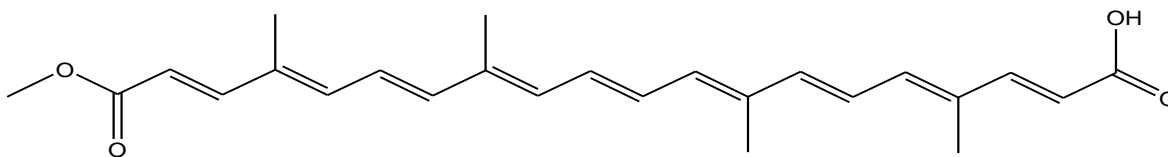


Figura 1.4 Estructura de la trans-Bixina que es el éster monometílico del ácido 6,6'-diapo- $\psi,\psi$ -carotenodioico (norbixina).

- Curcumina: es un colorante entre amarillo y naranja que se extrae del rizoma de la planta *Cúrcuma longa* L. conocida comúnmente como palillo o cúrcuma (aunque hay otras especies distribuidas en distintas regiones del mundo que también contienen curcumina). Esta planta es originaria de la India, aunque actualmente está propagada por casi todo el mundo. Este colorante fue comercializado para teñir lana, seda y algodón, aunque su uso actual está básicamente limitado a su uso alimenticio (principalmente en Asia subtropical al ser uno de los principales ingredientes del “curry”). El principio colorante es la curcumina y varios curcuminoides que también contiene la planta y su uso industrial es darle color a condimentos y alimentos como las mostazas, mantequillas, margarinas, quesos, licores, cremas pasteleras, sustituto del azafrán, barnices, lacas, etc.

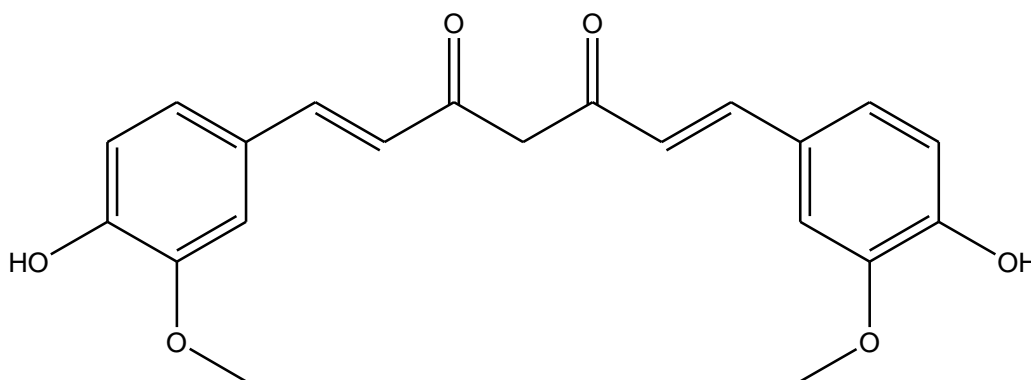


Figura 1.5 Estructura ceto (la más estable) de la curcumina o 1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadien-3,5-diona.

Aún quedan cientos de colorantes naturales que pudieran mencionarse, sin embargo, muchos han perdido su importancia comercial e industrial a causa de que han sido sustituidos por colorantes artificiales.

### 1.1.2 COLORANTES ARTIFICIALES <sup>13, 16, 17</sup>

En la actualidad, los colorantes que se utilizan para dar color a telas, plásticos o pinturas son en su gran mayoría producto de síntesis química. A partir de la síntesis del primer colorante artificial, los químicos siguieron buscando nuevas alternativas para sustituir a las materias primas naturales que se usaban en ese entonces para dar color ya que tenían un alto precio, además de una disponibilidad limitada dependiendo de la región y de la temporada estacional. Es importante decir que la síntesis de colorantes artificiales es relativamente joven, sin embargo, ya se han sintetizado colorantes para casi todas las aplicaciones y necesidades existentes en la industria, la investigación y la vida diaria.

Existen cientos de colorantes artificiales, pero al igual que los colorantes naturales, existen algunos que tienen mayor importancia debido a su demanda, algunos de estos colorantes se mencionan a continuación.

- Mauveína o malva: En 1856 el inglés William H. Perkin, discípulo del químico alemán Hofmann, experimentaba para sintetizar quinina a través de la oxidación de un derivado de la anilina, pero descubrió que el producto que obtenía de la reacción estaba mezclado con una sustancia violeta, que al añadirle alcohol, adquirió un tono azul púrpura. Posteriormente utilizó este nuevo colorante para teñir seda y descubrió que tenía las características deseables de los colorantes. Al darse cuenta de la posibilidad de su comercialización, comenzó a producirlo a escala industrial y tuvo una gran popularidad entre los tintoreros de Lyon, quienes lo llamaron “mauvein” o “mauve” (malva). Durante esa década fue el color de moda, a tal grado que llegó a tener el mismo costo que el platino. Su síntesis se dio por fusión oxidante de cuatro moléculas de anilina, formando un sistema policíclico. A pesar de que hace apenas dos siglos el malva era tan costoso, en la

actualidad no tiene aplicación industrial, pero es importante mencionar este colorante porque a partir de su descubrimiento, los químicos siguieron buscando nuevas fuentes de color.

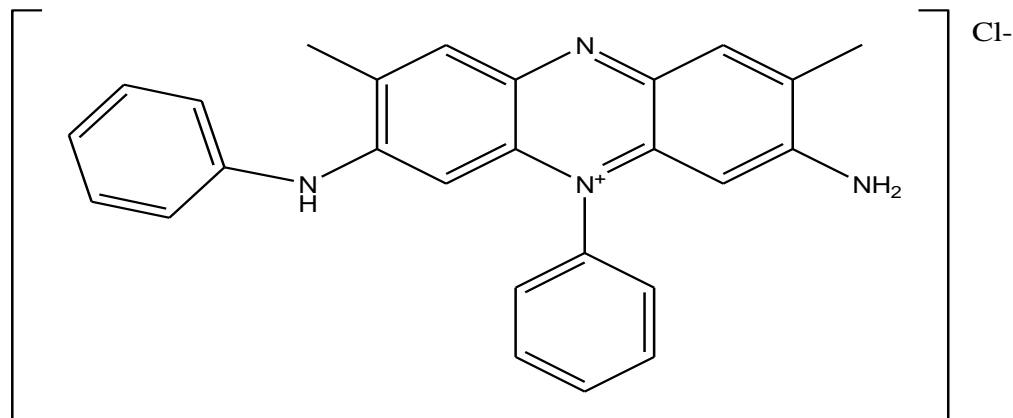


Figura 1.6 Estructura de la mauveína o 3-Amino-2,9-dimetil-5-fenil-7-(p-tolilamino)fenazina, el primer colorante artificial sintetizado a escala industrial.

- **Índigo:** ya se habló del índigo como colorante natural, sin embargo, el logro de su síntesis a escala industrial lo ha mantenido como uno de los colorantes preferidos por los fabricantes de telas a base de algodón, ya que es uno de los colorantes más estables para estas fibras. El primero en proponer una síntesis para el índigo fue Adolph von Baeyer en 1870, pero no fue hasta después que Heumann logro proponer una síntesis práctica para su producción industrial, que posteriormente fue perfeccionada por Pfleger en 1901. También se modernizó la tinción con índigo usando sustancias químicas. En la actualidad se forma una suspensión con índigo en un medio básico y se añade hidrosulfito de sodio para reducir el índigo a su forma leuco (que es ligeramente amarilla y soluble), se calienta la solución y se introduce la tela a colorear, se deja en la solución calentando algunos minutos y posteriormente se agrega un agente oxidante, en este caso perborato sódico, para que el índigo regrese a su forma oxidada e insoluble pero que ahora está “atrapado” en la fibra. Se utiliza este método, principalmente en la fabricación de pantalones de mezclilla tipo vaqueros.

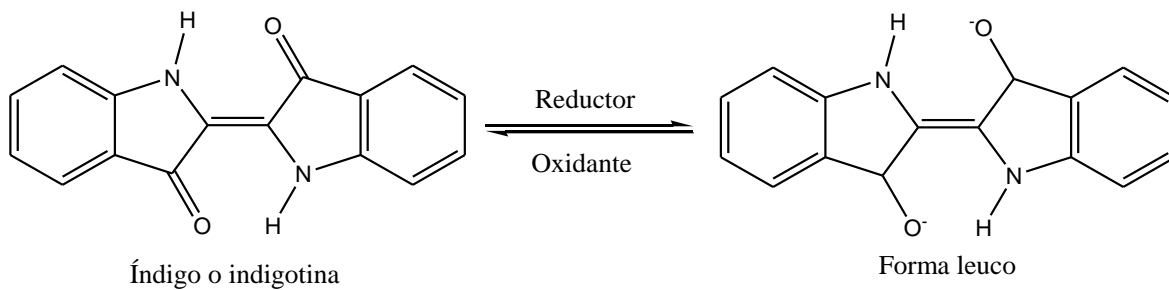


Figura 1.7 Formas oxidada y reducida (o leuco) del índigo.

- Ácido pícrico: se sintetizó por primera vez en 1771 por Peter Woulfe y fue el primer colorante sintético, aunque no se le dio importancia industrial hasta 1873 cuando Hermann Sprengel descubre sus propiedades explosivas y las potencias militares lo empiezan a usar en sus armas. A pesar de las propiedades explosivas del ácido pícrico, su uso como colorante de telas y como tinte para pinturas sigue siendo vigente hasta nuestros días, ya que es excelente para teñir seda y lana de forma directa. Su forma de tinción es sencilla, solo se tiene que calentar agua y agregar el ácido pícrico, posteriormente se introduce la prenda a teñir y se deja calentar unos minutos más, finalmente se retira la prenda del baño caliente y se deja secar. Otro uso del ácido pícrico es en preparaciones para tinción de células.

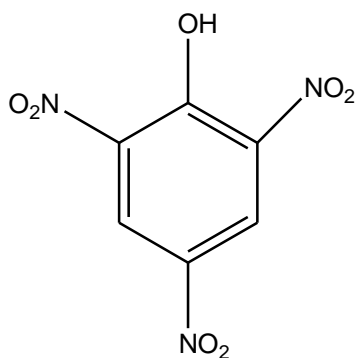


Figura 1.8 Estructura del ácido pícrico o 2,4,6-Trinitrofenol.

- Rojo congo: como su nombre lo dice, es un colorante de color rojo intenso utilizado para teñir fibras a base de algodón. Se sintetizó en 1884 y por acción de ácidos toma un color azul-violeta por lo que en la actualidad es más usado como indicador y en preparaciones para tinción de células. La tinción de fibras con rojo

congo es directa. Su importancia como colorante textil no es alta en la actualidad, pero es importante mencionarlo ya que fue uno de los primeros azo-compuestos sintéticos, que son los productos químicos predilectos en la industria de los colores.

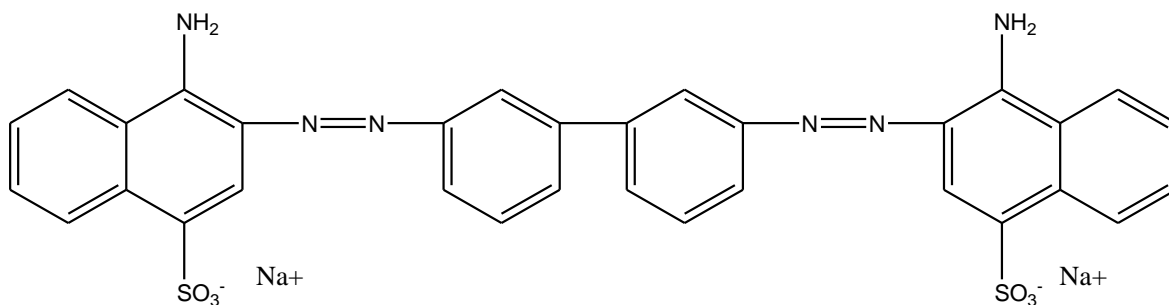


Figura 1.9 Estructura del rojo congo o 3,3'-[[1,1'-Bifenil)-4,4'-diilbis(azo)]bis(4-aminonaftaleno-1-sulfonato) de disodio.

- Violeta de metilo: es un colorante violeta muy estable, muy difícil de retirar, por lo que es utilizado como materia prima en tinturas para ropa, lápices indelebles, pinturas violetas o con tonos negros brillantes, cintas de impresión (como las que se utilizaban en las máquinas de escribir), tintes para cabello, indicador ácido-base, tinturas de células y demás productos que requieran un color intenso y alta durabilidad. Su síntesis es a base de oxidar la dimetilamulina con cloruro cuproso.

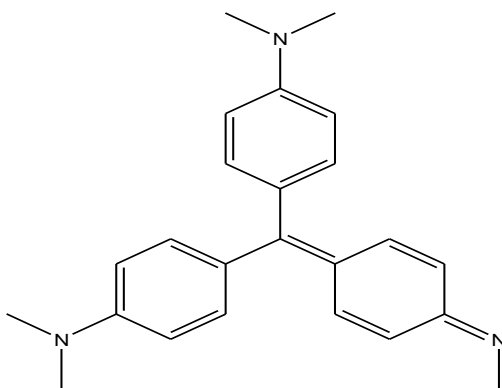


Figura 1.10 Estructura del violeta de metilo o 4-((4-(dimetilamino)fenil)(4-fenilimino)ciclohexa-2,5-dieniliden)metil)-N,N-dimetilbencenamina.

- Azul de metileno: el azul de metileno también llamado azul básico 9 o solvente azul 8, fue en otros tiempos, un colorante importante en la industria textil para teñir seda y algodón. La primera síntesis de este colorante fue de N. Caro, pero la síntesis industrial fue propuesta por Bernthsen en 1888 a partir de p-Fenildiamina. Tiempo después, se descubrió que este colorante tiene una afinidad para las bacterias, a las que tiñe selectivamente en el tejido normal por lo que se utiliza para reconocer y diagnosticar infecciones bacterianas. En solución de pocas partes por millón, tiene propiedades como cicatrizante interno y antiséptico en cirugías, en la acuicultura se usa como desinfectante de estanques y como tratamiento para algunas infecciones de los peces. Es uno de los colorantes más populares en la industria farmacéutica. En medicina, se utiliza para el tratamiento de metahemoglobinemia, síndrome vasopléjico, encefalopatía inducida por ifosfamida y envenenamiento por cianuro; además que es un inhibidor potente y reversible de monoamino oxidasa (IMAO) por lo que también se utiliza en ciertos medicamentos antidepresivos. De acuerdo a la FDA, las contraindicaciones del uso del azul de metileno como medicamento es el uso simultáneo con serotoninérgicos ya que provoca altos niveles de este neurotransmisor causando cambios mentales, espasmos musculares, escalofríos, temblores, sudoración excesiva, diarrea, problemas de coordinación y/o fiebre.

El azul de metileno es un sólido granulado de color verde oscuro con brillo cobrizo, inodoro. Su fórmula química general es  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$  (por lo general  $x=3$ ), con un peso molecular de 319.85 g/mol, su punto de fusión es de 180°C, se descompone a temperaturas arriba de su punto de fusión, es muy soluble en agua con una solubilidad reportada de 40 g/L a 20°C. Es tóxico en altas cantidades ya sea por ingestión, inhalación, contacto con la piel y ojos. Su ingestión puede causar irritación gastrointestinal, vómito, diarrea y náuseas. Al contacto con los ojos provoca irritación y ardor. Si entra en contacto con la piel, ésta puede presentar irritación y enrojecimiento. Por último, su inhalación continua es peligrosa debido

a que irrita las vías tractorespiratorias, además de que podría desencadenar metaglobinemia, cianosis, taquicardia, y en casos extremos la muerte. De acuerdo a la clasificación de productos químicos por medio del diamante de la norma NFPA (National Fire Protection Association) 704, que es la norma en la que se basa el sistema certificado para la identificación de los riesgos en los materiales para emergencias, el azul de metileno se clasifica como una sustancia poco peligrosa para la salud, es decir que su exposición causa irritación pero solo daños residuales menores aún en ausencia de tratamiento médico (código azul: 1); inflamabilidad superior a los 93°C y que deben ser precalentados antes de que ocurra una ignición (código rojo: 1); muy estable, aún en condiciones de incendio y que no reacciona violentamente con el agua (código amarillo: 0). Véase el anexo A para ver las propiedades y riesgos del azul de metileno.

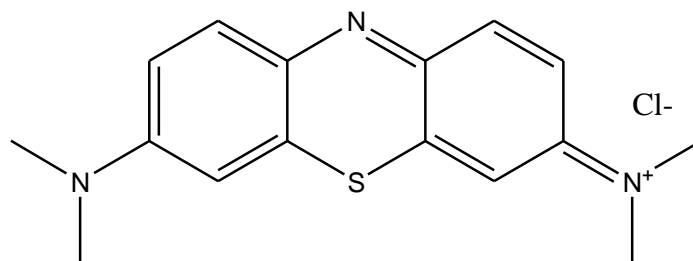


Figura 1.11 Estructura del azul de metileno o Cloruro de 3,7-bis(dimetilamino)fenazationio.

Los colorantes artificiales, a diferencia de los colorantes naturales, tienen mejor resistencia a los efectos de la luz, el agua, los ácidos y bases, etc., sin embargo, la desventaja que presentan este tipo de colorantes, es que por ser sintéticos tienen una baja capacidad de ser degradados naturalmente por los organismos y no pueden reinsertarse en el ciclo natural, por lo que causan una gran contaminación (especialmente en el agua), además de que algunos son dañinos para la salud de los seres vivos (incluso mortales para algunas especies de fauna marina). Debido a estas desventajas y las medidas estrictas impuestas en las auditorías ambientales en la industria, se han buscado alternativas para el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes como la adsorción de estos compuestos en arcillas y productos de desecho, biorremediación, los

procesos de oxidación avanzada (POA) como la ozonólisis, la fotocatalisis y el método Fenton. Por otro lado, a raíz de los problemas de contaminación tan graves, en ciertos países se ha retomado el uso de colorantes naturales debido a su baja toxicidad, y su alta capacidad de degradación y reinsertión a la naturaleza, además de que no causan efectos negativos en la salud de los seres vivos.

## 1.2 HALOISITAS

### 1.2.1 CLASIFICACIÓN DE LAS ARCILLAS <sup>18, 20</sup>

La palabra arcilla proviene del latín “argilla”, y ésta del griego “argos” o “argilos” que significa blanco, por el color del material usado en cerámica. El término arcilla no tiene un origen unitario, ya que, dependiendo de la disciplina de estudio, puede ser un depósito sedimentario, un producto de meteorización, un producto hidrotermal o ser el resultado de una síntesis. En general, las arcillas son compuestos inorgánicos predominantes de la mayoría de los suelos como un grupo de minerales secundarios microcristalinos que consisten en silicatos de aluminio hidratados con una forma microscópica de hoja o lámina, es decir, no se refiere a un solo compuesto o sustancia específico. Muchas arcillas contienen grandes cantidades de sodio, potasio, magnesio, calcio y hierro, así como cantidades traza de otros metales.

La estructura en capas de las arcillas consiste en láminas de óxido de silicio que alternan con láminas de óxido de aluminio. Las láminas de óxido de silicio están constituidas por tetraedros en los que cada átomo de silicio está rodeado por cuatro átomos de oxígeno; de los cuatro átomos de oxígeno en cada tetraedro, tres son compartidos con otros átomos de silicio que son componentes de otro tetraedro. Esta lámina u hoja se denomina lámina tetraédrica. El óxido de aluminio está contenido en una lámina octaédrica, así llamada porque cada átomo de aluminio está rodeado por seis átomos de oxígeno en una configuración octaédrica. La estructura es tal que algunos de los átomos de oxígeno son compartidos entre los átomos de aluminio y otros son compartidos con la lámina tetraédrica.



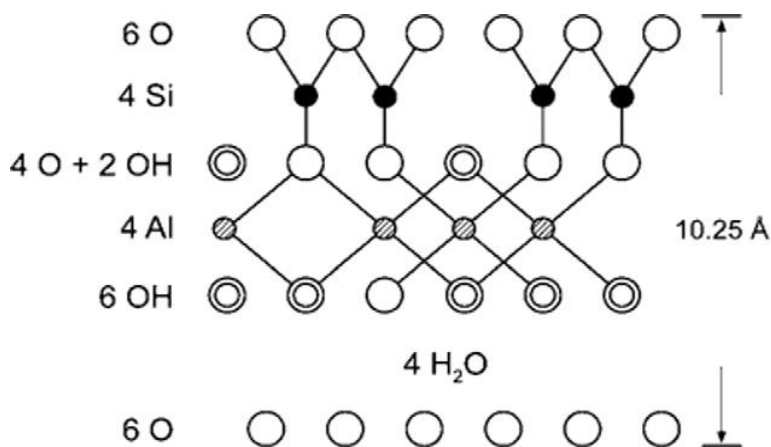
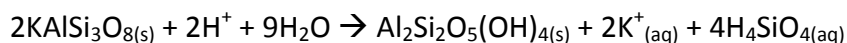


Figura 1.12 Estructura básica de las capas que componen a las arcillas: las láminas tetraédricas de óxido de silicio y las láminas octaédricas de óxido de aluminio. En esta imagen se toma en cuenta la estructura de una caolinita (Haloisita).

Físicamente, las arcillas consisten en granos muy finos. Los minerales arcillosos se distinguen unos de otros por su fórmula química general, la estructura y las propiedades químicas y físicas. Los tres grupos principales de minerales arcillosos son los siguientes:

- Grupo de la montmorillonita,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$
- Grupo de la illita,  $\text{K}_{0-2}\text{Al}_4(\text{Si}_{8-6}\text{Al}_{0-2})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
- Grupo del caolín,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

El grupo del caolín o minerales kandíticos son un grupo de arcillas compuestas por silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas principalmente. Un ejemplo es la formación de caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) a partir del feldespato de potasio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).



Dentro de las arcillas del caolín, la que predomina es la caolinita que es materia prima para cerámicos y otros productos comerciales, sin embargo es importante mencionar los otros caolines que se encuentran en menor proporción y que raramente forman depósitos explotables comercialmente que son la dikrita, la nacrita y la haloisita.

En este caso particular se enfocará la atención en hablar de la haloisita, ya que es el mineral de interés en este estudio.

### 1.2.2 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LAS HALOISITAS<sup>3, 20, 21, 22, 23</sup>

Dentro de las arcillas del caolín las más comunes son la caolinita y la haloisita. La haloisita es una mineral frecuente en suelos de origen volcánico y también en lugares con un clima que presenta periodos secos y húmedos. El nombre haloisita para este mineral es en honor al Barón Omalius d'Halloy que fue el primero en observar este mineral.

Las haloisitas son minerales con una estructura de doble capa 1:1, o sea que están compuestas de una capa octaédrica de alúmina unida a una capa tetraédrica de sílice, las cuáles se enrollan para formar tubos que pueden estar fracturados. Estas capas están unidas entre sí por medio de enlaces covalentes, formando así varias láminas. La formación de la estructura característica de las haloisitas se produce gracias a que los grupos hidroxilo (OH) de una capa se unen a los iones óxido ( $O^{2-}$ ) de la otra capa por medio de las denominadas fuerzas de Van del Waals. La estructura cristalina de las haloisitas está bien definida y los átomos están ordenados en una red de tipo monoclinico. El espacio aproximado entre ambas capas es de 2.9 Å.

Las haloisitas se diferencian del resto de los caolines por su estructura tubular, aunque también se han reportado morfologías en forma laminares, tubos parcialmente desenrollados, y haloisita esferoidal, sin embargo son de baja estabilidad y muy poco comunes. Los tubos de haloisita no tienen una forma cilíndrica como tal, sino que tienen una forma pseudo hexagonal.

Las haloisitas tienen la misma fórmula general de la caolinita ( $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ ) pero con la diferencia de que en el espacio interlaminar hay capas intermedias de agua. La cantidad de agua en la estructura de la haloisita puede formar hasta 3 tipos de haloisita:

- Haloisita o haloisita hidratada (también llamada endelita o hidrohaloisita por algunos autores): esta haloisita contiene 4 moléculas en su composición ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ ), o un valor de contenido de agua "m" de 1.5 a 2.0 en su fórmula estructural ( $Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot mH_2O$ ).

- Metahaloisita: esta haloisita contiene 2 moléculas de agua en su composición ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), o un valor de contenido de agua “m” de 0.25 a 0.75 en su fórmula estructural ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ).
- Haloisita deshidratada: esta haloisita es la más estable termodinámicamente pero no es la más abundante en la naturaleza. Esta haloisita no tiene moléculas de agua en su composición ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) y un valor de contenido de agua “m” igual a 0 en su fórmula estructural ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ).

Los valores de contenido de agua y nombres de las distintas variantes de las haloisitas dependen de la nomenclatura usada por el autor.

La haloisita y la metahaloisita tienen en común un espacio interlaminar de 10.1 a 10.2 Å, conocida como haloisita 10 Å; mientras que la forma deshidratada tiene un espacio interlaminar de 7.2 Å, conocida como haloisita 7 Å. Estas variaciones en el espacio interlaminar son causados por la incorporación de agua.

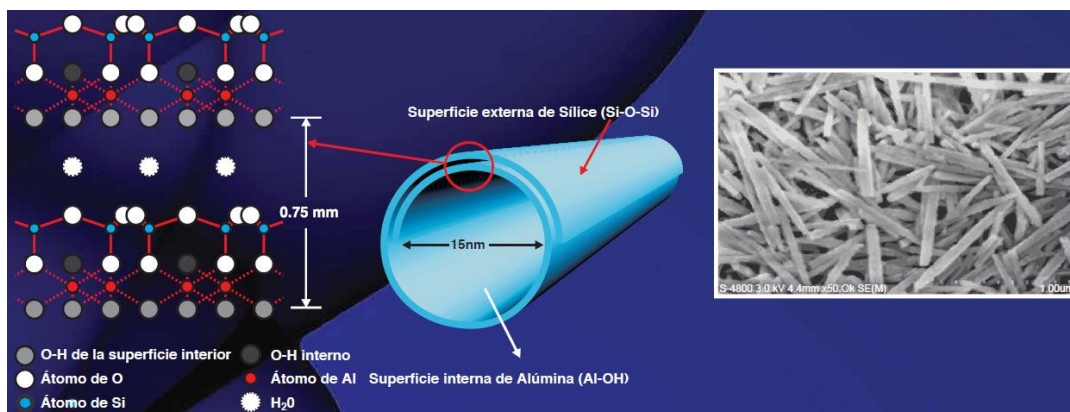


Figura 1.13 Estructura cristalina y microscópica de las haloisitas. A la derecha se muestra el ordenamiento de los átomos dentro de las láminas de sílice y alúmina, en el centro se muestra la forma ideal de los nanotubos de haloisita, y a la derecha se muestra la imagen de SEM de nanotubos de haloisita.

### 1.2.3 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS HALOISITAS<sup>19, 23</sup>

Las haloisitas tienen un aspecto físico de polvo con granos de color blanco, aunque a veces pueden estar ligeramente teñidos de color marrón o amarillo, dependiendo de las impurezas que pudiera tener.

En cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, su dureza está en un valor promedio de 2-2.5 en la escala de Mohs, que es muy parecido al del yeso.

Su densidad calculada es de  $2.57 \text{ g/cm}^3$ , aunque las reportadas experimentalmente son de valores entre  $2.55$  y  $2.565 \text{ g/cm}^3$ .

En cuanto a sus propiedades ópticas, las haloisitas son semitransparentes, de color blanco pero puede variar del contenido de impurezas, con un brillo aperlado o mate, con un índice de refracción de 1.55-1.56.

Químicamente, tiene una composición donde predominan el óxido de silicio con el 43 a 45% de su masa, y el óxido de aluminio con el 39 a 41% de su masa, su contenido en agua puede llegar al 16% dependiendo de si es metahaloisita o haloisita hidratada, impurezas de hierro, calcio, magnesio, titanio, sodio y potasio, que en conjunto no rebasan el 3% de la masa total, y por último trazas de otros metales. Es tan resistente a ataques ácidos y básicos que solo puede dañarse a pH's menores de 4 y mayores a 9. La capacidad de intercambio de cationes de la metahaloisita es de 8-15 meq/100g, mientras que la de la haloisita hidratada es de 10-50 meq/100g, esto se debe a que los cationes a intercambiar se ubican en la capa exterior de la haloisita y no es espacio entre éstas. El área superficial específica de las haloisitas oscila en un valor promedio de  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 1.3 ADSORCIÓN<sup>24, 25</sup>

En 1777, Carl W. Scheele observó que el carbón tomaba varias veces su propio volumen de aire y que el fenómeno era reversible: al calentar, el aire era expulsado del carbón y al enfriar, éste volvía a ser adsorbido.

La adsorción es el fenómeno en el que un adsorbato, que puede ser un gas, un fluido, un compuesto en solución o un sólido en suspensión, se fija en la superficie de un adsorbente, que es un material sólido.

La adsorción se da en la superficie del adsorbente, y por lo tanto, algunas variables que afectan este fenómeno son el área superficial del adsorbente, la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, el tamaño de poro del adsorbente, la existencia de cargas electrostáticas en la superficie, la posibilidad de intercambio iónico, la temperatura y la presión.

La adsorción de una sustancia puede darse como una monocapa, es decir, el adsorbato forma una capa de una molécula de espesor sobre la superficie del adsorbente; o en forma de multicapa, donde el adsorbato puede formar 2 o más capas sobre la superficie del adsorbente.

Existen dos tipos de adsorción: la adsorción química o quimisorción y la adsorción física o fisorción.

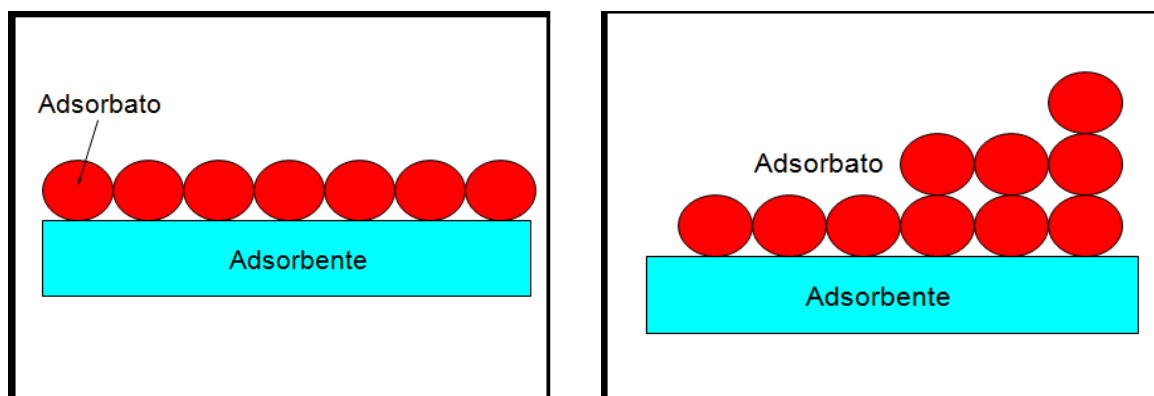


Figura 1.14 Adsorción en monocapa (izquierda) y adsorción en multicapa (derecha).

### 1.3.1 TIPOS DE ADSORCIÓN<sup>24, 27, 28, 29</sup>

La adsorción física o fisorción se debe a fuerzas de atracción secundarias o de Van der Waals, como las interacciones dipolo-dipolo. La adsorción física tiene un gran interés en la

catálisis por sólidos, pues proporciona un método de medida de áreas superficiales de catalizadores y de determinación de tamaño de poros y de la distribución de los mismos.

La quimisorción o adsorción química implica la formación de enlaces químicos. Se asemeja a una reacción química y, por lo tanto, requiere una transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato. La importancia de este tipo de adsorción es capital pues casi todas las reacciones catalizadas por un sólido, tienen como etapa intermedia en el proceso global, la quimisorción de uno o más reactantes. El identificar y conocer cómo se comportan las especies adsorbidas es fundamental para comprender los mecanismos catalíticos reales. Asimismo, este proceso es la base de una técnica de determinación del área específica de un componente particular del catalizador, por ejemplo un metal, a diferencia del área específica total que se determina por adsorción física.

Además de la forma en la que se unen adsorbato y adsorbente, la fisorción y la quimisorción tienen otras características que nos permiten diferenciarlas entre sí. Estas características son:

- Efectos térmicos: en la adsorción física, la entalpía molar de adsorción por formación de una monocapa de vapor adsorbido es, normalmente, entre 1 y 2 veces la entalpía molar de licuefacción (para moléculas pequeñas es del orden de los 10 KJ/mol). La entalpía molar de quimisorción, frecuentemente, es comparable a la de una reacción química (80 a 200 KJ/mol), incluso mayor. No obstante, en algunas ocasiones, este proceso puede tener efectos térmicos comparables a los de una adsorción física.
- Velocidad de adsorción: la energía de activación de la adsorción física es muy pequeña, casi nula. Tiene lugar a gran velocidad en un intervalo de temperaturas grande, incluso a temperaturas bajas. Por el contrario, muchos tipos de adsorción química tienen una energía de activación elevada y, por tanto, la quimisorción tiene lugar solo por encima de la temperatura mínima. Sin embargo, en algunos casos la adsorción química tiene lugar a temperaturas criogénicas, se dice entonces que la adsorción química es no activada (energía de activación pequeña).

- Tipo del recubrimiento del material adsorbido: en la fisisorción, la capa de material adsorbido no es regular debido a que depende de interacciones intermoleculares y fuerzas secundarias, por lo tanto pueden existir espacios sin recubrimiento y áreas con una capa polimolecular o monomolecular, esto en función a la intensidad de las fuerzas de Van der Waals. Para la adsorción química se produce siempre una monocapa, ya que el adsorbato y el adsorbente se unen por medio de enlaces químicos y, por lo tanto, solo se pueden crear un número limitado de enlaces en la superficie del adsorbente.
- Reversibilidad: la fisisorción es completamente reversible, y el equilibrio se establece muy rápido, a menos que haya problemas de difusión en poros muy estrechos. Pueden llevarse a cabo varios ciclos de adsorción-desorción de forma repetida, aumentando y disminuyendo de forma alternada la temperatura y la presión sin cambiar la naturaleza del adsorbato. La adsorción química puede ser reversible o irreversible, aunque para la catálisis es preferible que la adsorción sea reversible.
- Especificidad: la adsorción física es relativamente inespecífica, sin embargo la cantidad adsorbida depende de las condiciones experimentales y de la naturaleza del adsorbato y adsorbente. La adsorción química es específica, ya que solo ocurre si el adsorbato es capaz de formar enlaces con el adsorbente, y la cantidad adsorbida depende de la naturaleza de la superficie y de su tratamiento previo.

### 1.3.2 EQUILIBRIO E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN <sup>24, 25, 26, 28, 29</sup>

En un sistema donde están presentes un adsorbato y un adsorbente se inicia una condición de equilibrio de adsorción, este equilibrio proviene de la relación entre la separación del soluto de la solución o de la concentración del gas en la superficie del adsorbente, y de la concentración del soluto o presión de gas libre en el medio, hasta que se forma un equilibrio dinámico en la superficie del sólido. En el equilibrio, existe una distribución bien definida de soluto o gas entre las fases líquida o gaseosa y sólida. Si la constante de equilibrio es alta, se cumple una distribución mayor de adsorbato en la

superficie del adsorbente y que la unión es muy fuerte; por el contrario, si la constante de equilibrio es baja, existe una mayor distribución de soluto o gas libre en el medio y la fuerza de unión entre adsorbato y adsorbente es débil por lo que puede darse la desorción, que es el proceso contrario a la adsorción en el que el material adsorbido regresa al medio de solución.

Para estudiar esta condición de equilibrio entre el proceso de adsorción-desorción se utilizan las isotermas de adsorción.

La isoterma de adsorción es una función de la variación de la adsorción con la concentración de adsorbato en la masa principal de la solución, manteniendo la temperatura constante. La forma preferida de expresar esta distribución consiste en expresar la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente sólido como una función de la concentración del soluto que permanece en solución en el equilibrio a una temperatura fija.

En 1940, Brunauer, Deming, Deming y Teller hicieron la primera propuesta para interpretar isotermas de adsorción; estos autores las clasificaron en 5 tipos, posteriormente se introdujo una sexta. Los 6 tipos de isotermas están bien definidos y aceptados por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Los tipos de adsorción que se pueden obtener se muestran a continuación:

- El tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Característica de los materiales microporosos. Estas isotermas muestran un aumento muy rápido de adsorción al aumentar la presión hasta alcanzar un valor límite. El adsorbato cubre al adsorbente, el cual tiene una superficie uniforme, hasta que se forma una monocapa y entonces el proceso se detiene, por lo que esta isoterma también se conoce como isoterma de Langmuir. La gran mayoría de los procesos de quimisorción muestra este tipo de isoterma.



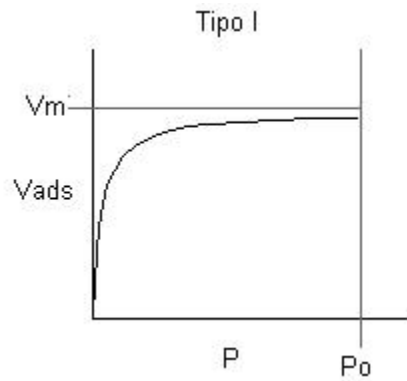


Figura 1.15 Isotherma de adsorción tipo I.

- El tipo II es característico de materiales macroporosos y no porosos. El adsorbato cubre al adsorbente hasta que forma una monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas sobre sólidos no porosos. Se llaman normalmente isothermas sigmoides. Es un perfil frecuente en procesos de adsorción física en los cuales las interacciones son poco específicas. Para que se produzca este tipo de comportamiento es necesario que la afinidad del adsorbato por el adsorbente sea algo mayor que la afinidad del adsorbato por sí mismo. La adsorción física en sólidos microporosos también puede dar como resultado este tipo de isoterma. La primera parte de la isoterma representa la adsorción de una monocapa en la superficie en conjunto y la condensación en los poros pequeños. El resto de la curva representa la adsorción en multicapas como para los materiales no porosos.

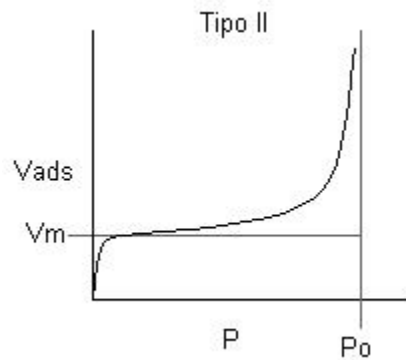


Figura 1.16 Isotherma de adsorción tipo II.

- El tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. El adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, o es ligeramente más afín a sí mismo que al adsorbente, por lo cual una vez que se ha adsorbido una molécula, ésta actúa también como sitio activo para que otra molécula se adsorba. Esto conduce a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa. Este tipo de isoterma puede ajustarse al modelo de BET en ciertos casos.

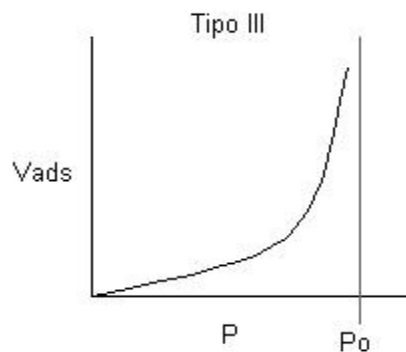


Figura 1.17 Isoterma de adsorción tipo III.

- El tipo IV es típico de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. Estas isothermas dejan de crecer cerca de la presión de saturación y se cree reflejan la condensación capilar en sólidos porosos. El límite superior de adsorción está regido principalmente por el volumen total de los poros.

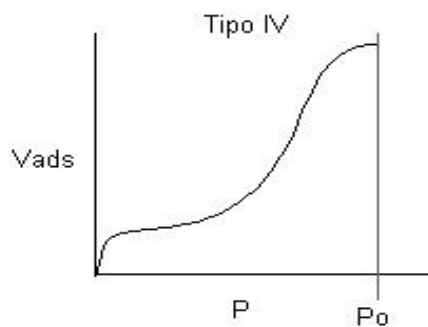


Figura 1.18 Isoterma de adsorción tipo IV.

- El tipo V, al igual que el tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. En este caso el comportamiento inicial consiste en formar una multicapa hasta alcanzar un “espesor de multicapa” máximo. Este comportamiento se justifica postulando un adsorbente poroso, como en el caso IV, y un adsorbente que interactúa débilmente con el adsorbente. Tanto la isoterma III como la V son poco frecuentes.

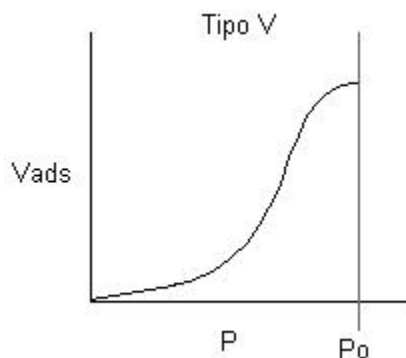


Figura 1.19 Isotherma de adsorción tipo V.

- El tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre solo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

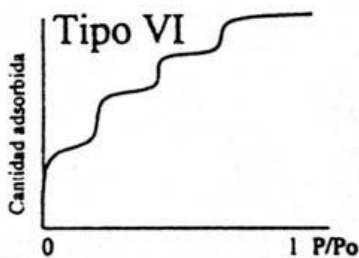


Figura 1.20 Isotherma de adsorción tipo VI.

Pueden ocurrir varios tipos de relaciones isotérmicas de adsorción. La relación más común entre cantidad adsorbida y concentración se obtiene para los sistemas en que la adsorción desde la solución da lugar a la deposición de una capa simple aparente de moléculas de soluto sobre la superficie del sólido. Ocasionalmente, pueden formarse capas

multimoleculares de soluto. Entonces, para una descripción rigurosa del proceso debemos recurrir a modelos de adsorción más complejos.

### 1.3.2.1 MODELO DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR <sup>24, 28, 29</sup>

Propuesto por Irving Langmuir en 1918, es el modelo teórico más antiguo y más simple dado que habla de una monocapa uniforme, por lo tanto el más útil como herramienta conceptual ya que se apega más a un modelo ideal. A pesar de ser uno de los primeros modelos formales para interpretar el proceso de adsorción, en la actualidad se aplica extensamente en los estudios de catálisis permitiendo una mejor comprensión de los procesos cinéticos.

Este modelo se desarrolla bajo 4 hipótesis:

- La superficie del adsorbente posee una uniformidad y homogeneidad tal que todos los centros son equivalentes.
- Se considera que no existen interacciones entre las moléculas de adsorbato y por ello se puede tratar como un sistema ideal.
- Existe una interacción despreciable entre las moléculas adsorbidas, de modo que la capacidad de las moléculas de adsorbato por adsorberse en un centro activo es independiente de que haya o no próximos a ella centros ocupados.
- Las moléculas se adsorben sobre la superficie

La isoterma de Langmuir, en la forma de ecuación lineal es, en general, más acertada para la interpretación de datos que otros modelos, siempre que se forme una monocapa.

La ecuación de adsorción de Langmuir, en su forma lineal es:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} C_{eq}$$

Donde  $C_{eq}$  es la concentración del adsorbato libre en la solución al equilibrio,  $q$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente,  $a_m$  es la cantidad máxima que se puede adsorber por unidad de masa de adsorbente, y  $K$  es la constante de

Langmuir asociada a la energía de adsorción (esta constante es experimental). La representación gráfica de la relación de  $C_{eq}/q$  contra  $C_{eq}$  nos da una recta cuando tenemos un sistema de adsorción de monocapa, donde el inverso recíproco de la pendiente nos da la cantidad máxima de adsorbato que se puede fijar en la superficie y la ordenada al origen nos ayuda a obtener la constante de Langmuir. Los sistemas que obedecen al modelo de Langmuir, tienen por lo general una forma física de tipo I. Desde el punto de vista práctico, la ecuación de Langmuir es muy útil porque facilita la estimación de la capacidad máxima de adsorción de un sólido.

### 1.3.2.2 MODELO DE ADSORCIÓN DE FREUNDLICH <sup>26, 27, 28</sup>

La isoterma de Freundlich fue el primer modelo formal propuesto para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución. Fue propuesta en 1909, originalmente como una expresión empírica sin fundamento teórico. Es una ecuación utilizada para describir sistemas heterogéneos donde se considera que la adsorción es reversible y que no está restringida a la formación de una monocapa. La ecuación de Freundlich es:

$$q = K_f C^{\frac{1}{n}}$$

Donde  $q$  es la cantidad de masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente,  $K_f$  es la constante de Freundlich que algunos investigadores han asociado con la capacidad o afinidad del adsorbente, y  $1/n$  es el factor de heterogeneidad que se ha asociado a la intensidad de la adsorción o de cómo la capacidad de adsorbente varía con la concentración de equilibrio del soluto. Utilizando logaritmos, la ecuación de Freundlich se puede presentar de forma lineal de la siguiente manera:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C$$

De esta forma la ecuación de Freundlich queda de forma lineal donde la variable dependiente es  $\log q$  y la variable independiente es  $\log C$ . El modelo de Freundlich es

usado frecuentemente debido a su sencillez, aun así no puede ser utilizado para todos los sistemas por 2 razones:

- Es útil a presiones moderadas (cuando se trabaja con gases) por lo que no puede ser utilizada para sistemas con altas presiones o saturación excesiva de soluto.
- Este modelo considera que la superficie del adsorbente es homogénea, por lo que provoca cierto error en algunos materiales.

Dado que este modelo no está limitado a una monocapa es equivalente a la ecuación de Langmuir en un intervalo moderado de grados de recubrimiento intermedios, por este motivo no puede utilizarse para determinar la cantidad máxima de adsorción de un adsorbente pero es una buena herramienta en sistemas de fisorción.

### 1.3.2.3 MODELO DE ADSORCIÓN DE BET <sup>26, 28, 29</sup>

Brunauer, Emmett y Teller propusieron en 1938 un modelo de adsorción multicapas conocido como isoterma de BET (por las siglas de sus autores). Esta propuesta corresponde a un modelo semejante al de Langmuir extendido a una adsorción en multicapas y ha tenido su mayor éxito en la determinación de volúmenes de la monocapa superficial. El modelo de BET está basado en ciertas suposiciones:

- Supone que se forman varias capas de moléculas de adsorbato en la superficie y que la ecuación de Langmuir se aplica en cada capa.
- Se estima además que una capa determinada no necesita completarse para que se inicien las capas siguientes; por lo tanto, la condición de equilibrio implicara varios tipos de superficies en el sentido de números de capas moleculares en cada recinto superficial.
- Todas las capas formadas después de la primera tienen energía de adsorción idéntica.

Ni la ecuación de Langmuir ni la de Freundlich son capaces de representar isotermas con forma sigmoide, que se obtienen cuando la adsorción se estudia a presiones de vapor

relativamente elevadas (próximas a la saturación). La ecuación de BET se reduce a la de Langmuir cuando en la adsorción, solo se ha alcanzado la monocapa. Cuando se dan multicapas, la forma lineal de la ecuación de BET es:

$$\frac{p/p_0}{x(1 - p/p_0)} = \frac{1}{x_m c} + \frac{(c - 1)}{x_m c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Donde  $x$  es la cantidad de vapor adsorbido a la presión parcial  $p$ ,  $p_0$  es la presión de saturación del gas,  $x_m$  es la cantidad de vapor que se requiere para formar una capa monomolecular sobre la superficie, y  $c$  es una constante relacionada con la energía de adsorción de la monocapa ( $\Delta H_1$ ) y la energía de licuefacción del gas ( $\Delta H_L$ ).

$$c \cong e^{[\Delta H_L - \Delta H_1]/RT}$$

Las áreas totales específicas deducidas de esta isoterma coinciden extraordinariamente bien con la reales, por esto es la herramienta más importante y casi de uso universal para obtener superficies específicas de materiales, especialmente sólidos reducidos a polvo.

### 1.3.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN <sup>30</sup>

La retención y liberación de moléculas por partículas adsorbentes es, en la mayoría de los casos, bimodal; ocurre en dos etapas, una rápida y una lenta, siendo la distinción entre ambas, inevitablemente arbitraria.

En 1990, Koskinen y Harper vieron cómo la cinética de la adsorción está controlada por la velocidad de difusión molecular y la energía de activación de la reacción en la interfase sólido-solución o sólido-gas. La reacción de adsorción en sí suele ser relativamente rápida. Los procesos de difusión a través del medio y de la interfase también son relativamente rápidos, especialmente teniendo en cuenta que la metodología empleada en la mayoría de los experimentos de adsorción asegura un contacto bastante efectivo entre el medio y la superficie del sólido. Estos procesos generarían lo que podríamos llamar “adsorción rápida”. Por otro lado, la “adsorción lenta”, en la que el tiempo necesario para alcanzarse el equilibrio puede llegar a ser de varios días o incluso meses, puede deberse a la existencia de sitios de adsorción de elevada energía de activación. La distinción entre

ambas etapas también es aplicable a la desorción, que suele ser además un proceso activado.

### 1.3.3.1 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN DE ADSORCIÓN <sup>31, 32</sup>

En 1898, Lagergren presentó la ecuación de primer orden para la adsorción de ácido oxálico y ácido malónico sobre carbón. La ecuación cinética de Lagergren fue la primera en describir la adsorción en sistemas líquido-sólido basada en la capacidad del sólido.

Con el fin de distinguir esta ecuación cinética que se basa en la concentración de la solución y la capacidad de adsorción del sólido, la ecuación de primer orden de adsorción reversible de Lagergren ha sido llamada de pseudo-primer orden. Este modelo matemático se utiliza para sistemas de adsorción en los que el adsorbato se encuentra en solución acuosa. El modelo del pseudo-primer orden de Lagergren ha tenido un auge durante las últimas décadas debido a que describe a la perfección numerosos sistemas de adsorción de contaminantes en solución acuosa como especies metálicas, colorantes y varias sustancias orgánicas sobre varios adsorbentes.

La ecuación original de primer orden de adsorción reversible propuesta por Lagergren en su trabajo publicado en 1898 es:

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x)$$

Donde X y x son las capacidades de adsorción al equilibrio y al tiempo t respectivamente, y k es la constante de pseudo-primer orden del sistema de adsorción en cuestión. Posteriormente esta propuesta fue integrada matemáticamente para condiciones t=0 a t=t y x=0 a x=x para obtener una forma lineal de este modelo, que es la siguiente:

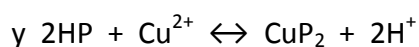
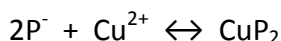
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2.303} t$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  son las cantidades de materia adsorbida al equilibrio y al tiempo t respectivamente, y  $k_{p1}$  es la constante de adsorción de pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ).



### 1.3.3.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN DE ADSORCIÓN <sup>32, 33, 34, 35</sup>

En 1995, Ho y McKay describieron un proceso cinético de la adsorción de iones metálicos divalentes sobre desechos de cosecha, en el cual la formación de enlaces químicos entre los iones metálicos y los grupos funcionales polares de los desechos como los aldehídos, cetonas, ácidos y fenoles son los responsables de la capacidad de intercambio catiónico del adsorbente. Por lo tanto, la reacción de adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  (que fue el metal utilizado por los autores) sobre desechos orgánicos se puede representar como:



Donde  $\text{P}^-$  y  $\text{HP}$  son los sitios activos sobre la superficie del adsorbente.

Suponiendo que las ecuaciones de la adsorción obedecen a un orden de reacción 2 y que la rapidez esté limitada a la formación de enlaces químicos metal-adsorbente, entonces la ecuación que defina la rapidez es dependiente de la cantidad de metal en la superficie del adsorbente al tiempo  $t$ , por lo que la ecuación de rapidez sería:

$$\frac{dP_t}{dt} = k_{p2}[P_0 - P_t]^2$$

$$\text{o } \frac{dHP_t}{dt} = k_{p2}[HP_0 - HP_t]$$

Donde  $P_0$  y  $HP_0$  representan los sitios activos en el adsorbente al equilibrio,  $P_t$  y  $HP_t$  representan los sitios activos disponibles al tiempo  $t$  y  $K_{p2}$  es la constante de rapidez de pseudo-segundo orden.

Dado que la cantidad de adsorbato en la superficie es proporcional a los sitios activos desocupados, entonces la ecuación de rapidez queda de la siguiente manera:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2$$

Integrando la ecuación a condiciones de  $q_t=0$  y  $t=0$  hasta  $q_t=q_t$  y  $t=t$ , y reorganizando obtenemos su forma lineal:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2}q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

Donde  $q_t$  es la cantidad adsorbida al tiempo  $t$ ,  $q_e$  es la cantidad adsorbida al equilibrio, y  $k_{p2}$  es la constante de rapidez de pseudo-segundo orden (g/mg·min).

### 1.3.3.3 MODELO CINÉTICO DE SEGUNDO ORDEN DE ADSORCIÓN <sup>32, 36</sup>

En 1995, Ho publicó en su tesis de doctorado un estudio acerca de la adsorción de metales pesados sobre desechos orgánicos de cosecha, y dentro de este estudio propuso un modelo cinético de segundo orden que se basaba en la capacidad de adsorción del sólido para sistemas en solución. Esta propuesta era la siguiente:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_2C_t^2$$

Donde  $C_t$  era la concentración del adsorbato en la solución al tiempo  $t$  y  $K_2$  es la constante de segundo orden (L/mg·min). Integrando la ecuación a condiciones límite  $t=0$  a  $t=t$  y  $C_t=0$  a  $C_t=C_t$  se obtiene la forma lineal:

$$\frac{1}{C_t} = k_2t + \frac{1}{C_0}$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial del soluto en el sistema. Cabe mencionar que la ecuación de segundo orden de adsorción que se presenta es la forma propuesta para sistemas en solución, sin embargo existen otras formas propuestas para sistemas gas-sólido y sólido-líquido donde se lleva a cabo intercambio iónico.

Existen muchos otros modelos cinéticos propuestos para describir la cinética de un sistema de adsorción, pero están ajustados para sistemas de intercambio iónico, adsorción de gases, mezclas de solutos o bioadsorción, por lo que no los mencionaremos ya que no son aplicables a los sistemas que estamos estudiando.

## 1.4 ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE <sup>37</sup>

La espectroscopía es una serie de técnicas sustentadas en el estudio y análisis de la interacción de la energía de ondas electromagnéticas con la materia. Estas técnicas nos sirven para conocer aspectos moleculares, atómicos y estructurales de los materiales y sustancias químicas. Cada técnica permite conocer solo algunas características de nuestros materiales, y esto depende de la región del espectro electromagnético que estemos utilizando para dicho estudio.

### 1.4.1 LA REGIÓN UV-VISIBLE DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO <sup>37</sup>

El espectro electromagnético es una representación de todas las radiaciones electromagnéticas posibles. El espectro electromagnético se extiende desde las altas longitudes de onda usadas en las ondas de radio hasta los rayos gamma con longitudes de onda del tamaño de una fracción de átomo. Dentro de todo el espectro electromagnético se encuentran las regiones de luz Ultravioleta (UV) y de luz visible.

La luz ultravioleta comprende longitudes de onda entre 4 y 380 nm, aunque la luz ultravioleta utilizada en la espectroscopía comprende solamente la región del ultravioleta cercano, es decir con longitudes de onda entre 180-380 nm. La luz ultravioleta es altamente energética por lo que puede romper enlaces químicos o, cambiar el comportamiento de las moléculas al hacerlas más reactivas o ionizándolas. La luz ultravioleta puede, además de lo anterior, excitar electrones en niveles de energía altos como los electrones en dobles y triples enlaces, electrones no enlazantes o en resonancia, entre otros.

Por otro lado, la luz de la región visible comprende longitudes de onda entre 380 y 780 nm. La luz visible no es tan energética como la luz ultravioleta por lo que no puede romper enlaces químicos, sin embargo tiene la suficiente energía para excitar electrones de la capa de valencia de un nivel a otro de energía, por lo que puede absorberse por moléculas con color. La luz visible es la responsable de que podamos ver los colores y sus tonalidades en los objetos.

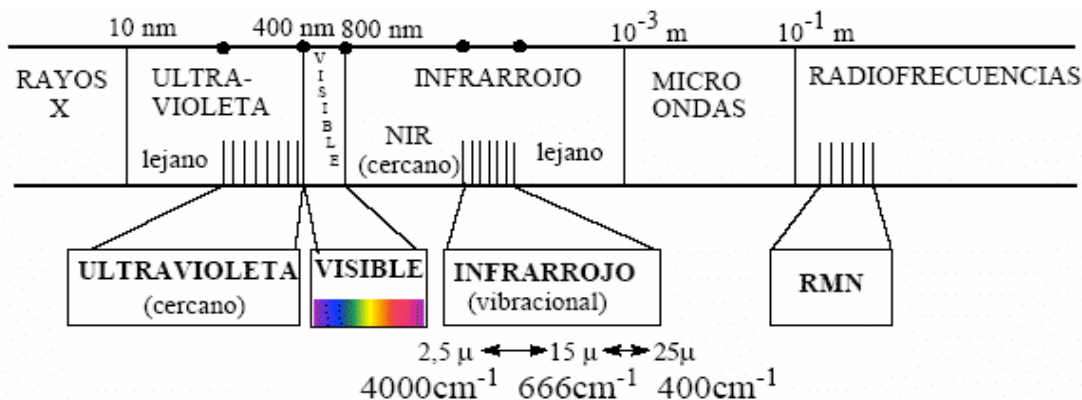


Figura 1.21 Representación gráfica del espectro electromagnético donde se muestran las diferentes técnicas de caracterización derivadas de cada región de luz.

#### 1.4.2 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA <sup>37</sup>

Existen diversas interacciones de la energía con la materia que son de nuestro interés para el estudio de compuestos químicos. Algunas interacciones están relacionadas con transiciones entre niveles de energía electrónicos de ciertas especies químicas. Otras están relacionadas con propiedades generales de la materia, como son la reflexión, la refracción, la dispersión elástica, la interferencia, la difracción, solo por mencionar algunas. Para el estudio de especies químicas en espectroscopia UV-Visible, las interacciones que nos interesan son la absorción, la transmisión y, en casos especiales, la reflexión de la radiación a través de la materia.

La absorción de radiación o absorbancia es el fenómeno que resulta cuando se hace pasar radiación a través de la materia. Cuando dicha radiación pasa a través del analito o compuesto absorbente, se atenúa la intensidad del haz de luz que pasó a través del compuesto que se está analizando. La medida de dicha absorción en espectroscopia UV-visible nos permite cuantificar especies químicas de interés. La absorbancia está representada en la siguiente expresión matemática:

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

Donde A es la absorbancia,  $P_0$  es la fuerza radiante o intensidad inicial del haz de luz que incide sobre la muestra y, P es la fuerza radiante o intensidad del haz emergente.

La transmitancia o porcentaje de transmisión es la medida de la fracción de radiación que pasa a través de la materia y que no es absorbida por ésta. La transmitancia se expresa matemáticamente como:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Donde T es la transmitancia,  $P_0$  es la fuerza radiante o intensidad inicial del haz de luz que incide sobre la muestra y, P es la fuerza radiante o intensidad del haz emergente. Esta transmitancia también puede expresarse en porcentaje con la siguiente fórmula matemática:

$$\%T = \frac{P}{P_0} * 100\%$$

La absorbancia y la transmitancia son magnitudes que se relacionan inversamente, es decir, si aumenta la absorbancia de una solución entonces su transmitancia disminuye y viceversa. Esto se puede relacionar mediante la siguiente relación matemática:

$$A = -\log T$$

La reflectancia o reflexión difusa de radiación se da cuando un haz de luz choca con las superficies planas de un polvo finamente dividido. En este caso, como las superficies están orientadas aleatoriamente, la radiación es reflejada en todas direcciones. Por lo general, la espectroscopía UV-visible funciona para analitos puros líquidos o especies en solución, sin embargo ya hay accesorios para los espectrofotómetros UV-visible que les permiten medir la reflectancia en muestras sólidas pulverizadas.

### 1.4.3 ESPECTROS DE ABSORCIÓN <sup>37</sup>

Un espectro de absorción es una gráfica donde se presenta la absorbancia en función de la longitud de onda. La absorbancia también podría representarse frente al número de onda o frecuencia. En ocasiones los barridos o espectros se pueden construir con datos de transmitancia (T) o por ciento de transmitancia (%T) en función de la longitud de onda. Estos espectros se emplean a veces en la identificación o confirmación de un compuesto, dado que los espectros de absorción son únicos en forma para ciertos compuestos químicos. El color de la solución se relaciona con su espectro de absorción.

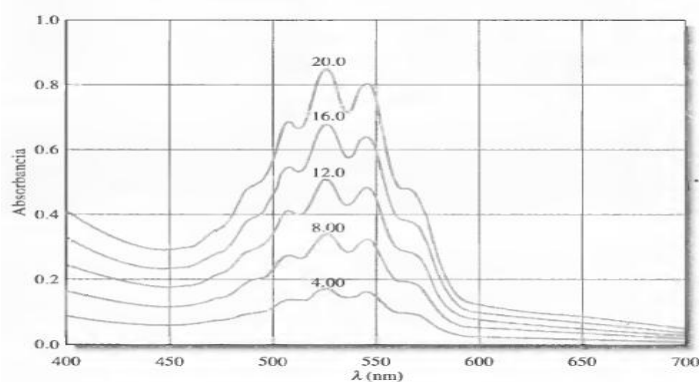


Figura 1.22 Ejemplo de espectros de absorción espectrofotométrica característicos del permanganato de potasio.

### 1.4.4 LEY DE LAMBERT-BEER <sup>37, 38</sup>

La ley de absorbancia, también llamada ley de Lambert-Beer o simplemente ley de Beer, indica cuantitativamente la forma en que el grado de atenuación depende de la concentración de especies absorbentes y de la longitud del trayecto en el que ocurre la absorción. Cuando la luz atraviesa un medio que contiene un analito absorbente, disminuye su intensidad como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto más largo sea el medio por el que pasa la luz (longitud del trayecto de la luz), en el caso de una solución del analito de concentración dada, existirán más moléculas o átomos absorbentes en el trayecto y, por tanto, mayor será la atenuación o la absorción. Además,

para una longitud de trayecto dada de la luz, mientras mayor sea la concentración de átomos o moléculas absorbentes, tanto mayor será la atenuación.

Según la ley de Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente y la longitud de trayecto, por una constante de proporcionalidad llamada coeficiente de absortividad molar que es característica de cada especie química. Esto se representa en la siguiente ecuación:

$$A = \epsilon bC$$

Donde A es la absorbancia de luz del analito,  $\epsilon$  es la absortividad molar de la especie que se está estudiando ( $L/mol \cdot cm$ ), b es la longitud de trayecto de la luz (cm) y C es la concentración molar del analito en la solución (mol/L).

Si ahora se define la concentración C del soluto como g/L, la expresión se transforma en:

$$A = abC$$

Donde a es la absortividad y consecuentemente relacionada con la absortividad molar mediante la siguiente expresión:

$$\epsilon = aM$$

Donde M es el peso molecular del soluto.

La ley de Beer puede emplearse de muchas formas. Es posible calcular la absortividad molar de especies cuando se conoce la concentración. Puede emplearse el valor medido de la absorbancia para obtener la concentración si se tienen los valores de absortividad y longitud de trayecto; sin embargo, la absortividad está en función de variables como el disolvente, la composición de la solución y la temperatura por lo que no es recomendable depender de valores de absortividad en la literatura para trabajos cuantitativos, así pues se utiliza una solución patrón del analito en el mismo disolvente y a temperatura similar para obtener la absortividad en el momento del análisis. Lo más recurrente en análisis cuantitativos es preparar una serie de soluciones patrón del analito para preparar una curva de calibración o de trabajo de la absorbancia de las soluciones en función de la concentración la cual, si el analito cumple la ley de Beer, tiene una forma lineal. Cabe

mencionar que esta aseveración se cumple de forma lineal solo para soluciones diluidas, es decir de baja concentración.

### 1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN TEXTURAL <sup>39</sup>

La caracterización es el aspecto más importante en la investigación y desarrollo de nuevos materiales. El conocimiento de las propiedades de los materiales tales como su estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, etc., son importantes para la aplicación específica de los mismos. En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no solo de las propiedades de los compuestos de partida, sino también de su morfología, sus características interfaciales, su área superficial, su composición química, su estructura, sus propiedades químicas, etc., por lo que es importante el estudio de la caracterización. La caracterización es tan indispensable, que el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología no sería posible sin la caracterización de los nuevos compuestos por medio de técnicas tales como la microscopía electrónica de barrido, de transmisión o de fuerza atómica.

Cada técnica de caracterización nos da información específica de alguna propiedad del material a estudiar. Por ejemplo, la espectroscopía nos ayuda a visualizar la estructura y composición química de nuestro compuesto, mientras que la microscopía nos da una idea de la morfología y el tamaño de las partículas del material que se está estudiando.

Existen muchas técnicas y métodos de caracterización cualitativos y cuantitativos para estudiar los materiales, no obstante en este estudio solo nos enfocaremos en algunas técnicas de caracterización textural es decir, aquellas que nos hablan de las propiedades de la superficie de los compuestos sólidos.



### 1.5.1 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO. DETERMINACIÓN DEL ÁREA ESPECÍFICA POR EL MÉTODO DE BET<sup>39</sup>

El conocimiento de la adsorción de gas por los materiales es importante para determinar el área específica y la distribución de tamaño de poro en materiales tales como catalizadores, adsorbentes industriales, pigmentos, cerámicos y materiales de construcción. La medición de adsorción en la interfase sólido-gas usualmente forma parte esencial de muchas investigaciones fundamentales y aplicadas que determinan la naturaleza y comportamiento de las superficies.

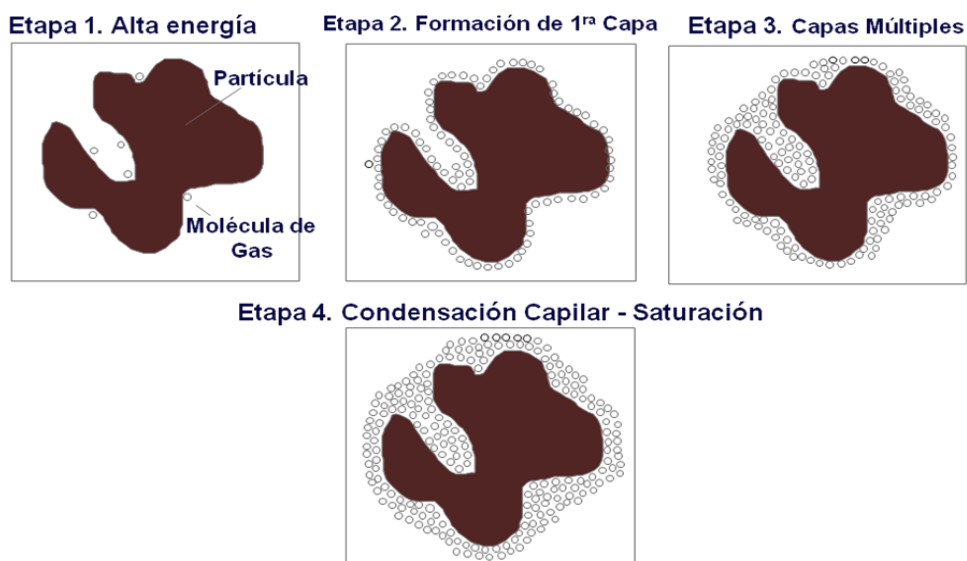


Figura 1.23 Etapas de la adsorción de gases en técnicas de caracterización textural.

Una de las propiedades más importantes de los materiales adsorbentes es su área superficial específica ( $A_S$ ) y la textura del poro de dicho material que incluye volumen de poro ( $V_P$ ), diámetro y distribución de tamaño de poro.

El área específica de los materiales se expresa en unidades de área por unidades de masa del sólido. Los equipos de medición del área superficial específica miden áreas en el intervalo de 0.01 a 2000 m<sup>2</sup>/g.

Para determinar la textura de los materiales, se aprovecha el fenómeno de adsorción. Los gases utilizados preferentemente son N<sub>2</sub>, Kr, Ar y CO<sub>2</sub>. Para materiales mesoporosos y macroporosos se adsorbe N<sub>2</sub> y para microporosos Kr y Ar. La adsorción de estos gases

ocurre cerca de su respectivo punto de ebullición, por lo tanto cuando se adsorbe nitrógeno, el experimento se lleva a cabo a la temperatura de ebullición del mismo (77 K), con argón a 87 K, con kriptón a 77 K, y con CO<sub>2</sub> a 273 K, en muestras de materiales previamente desgasadas. Posteriormente se traza la isoterma de adsorción de dicho gas como la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa. A presiones relativamente bajas se inicia la adsorción de nitrógeno hasta adsorber un monocapa, posteriormente la adsorción se realiza en multicapas, a continuación ocurre una condensación capilar (exclusiva de materiales mesoporosos), y finalmente se puede realizar la desorción. Cuando la isoterma de adsorción no coincide con la curva de desorción, se dice que la curva de adsorción y desorción forman una curva o lazo de histéresis.

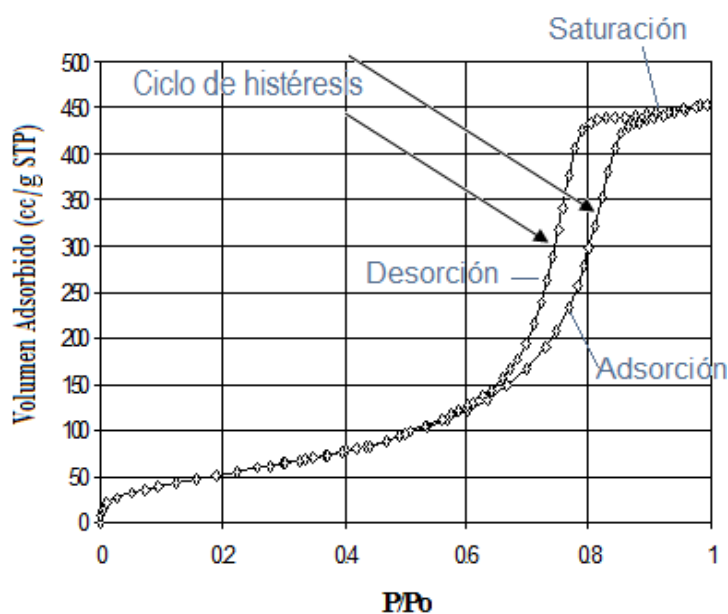


Figura 1.24 Ciclo, curva o lazo de histéresis de adsorción-desorción.

Existen varios métodos de cálculo de área superficial los cuáles se muestran en la siguiente tabla, no obstante solo se enfocará la atención en el método de BET que fue el que se utilizó en éste estudio.

El método Brunauer-Emmett-Teller (método BET) es uno de los métodos más conocidos y más utilizados, de hecho en muchas publicaciones se encuentran reportes de área BET

( $A_{\text{BET}}$ ), y a la técnica de forma coloquial se le conoce como BET. Como ya se mostró anteriormente, el modelo de BET supone la formación de una monocapa sobre la superficie y sobre ésta otras capas. Los resultados se ajustan de forma lineal a la ecuación de BET:

$$\frac{p/p_0}{x(1 - p/p_0)} = \frac{1}{x_m c} + \frac{(c - 1)}{x_m c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Donde  $x$  es la cantidad de vapor adsorbido a la presión parcial  $p$ ,  $p_0$  es la presión de saturación del gas,  $x_m$  es la cantidad de vapor que se requiere para formar una capa monomolecular sobre la superficie, y  $c$  es una constante relacionada con la energía de adsorción de la monocapa ( $\Delta H_1$ ) y la energía de licuefacción del gas ( $\Delta H_L$ ).

De acuerdo con la ecuación de BET, el volumen máximo de gas que se puede adsorber para formar una monocapa en la superficie se puede obtener con el inverso recíproco de la suma de la ordenada al origen ( $a$ ) y la pendiente ( $b$ ) como lo señala la siguiente ecuación:

$$x_m = \frac{1}{a + b}$$

Una vez obtenido el volumen máximo ( $x_m$ ) de la monocapa para un compuesto dado, se determina el área superficial específica ( $A_S$ ) utilizando la siguiente ecuación:

$$A_S = \frac{x_m}{22414} (N_A \cdot \sigma)$$

Donde  $A_S$  es el área específica,  $x_m$  es el volumen máximo de la monocapa obtenido de la ecuación de BET,  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  unidades/mol), y  $\sigma$  es el área cubierta por una molécula de nitrógeno ( $0.162 \text{ nm}^2$ , aunque éste número puede variar dependiendo del gas que se utilice en el experimento).

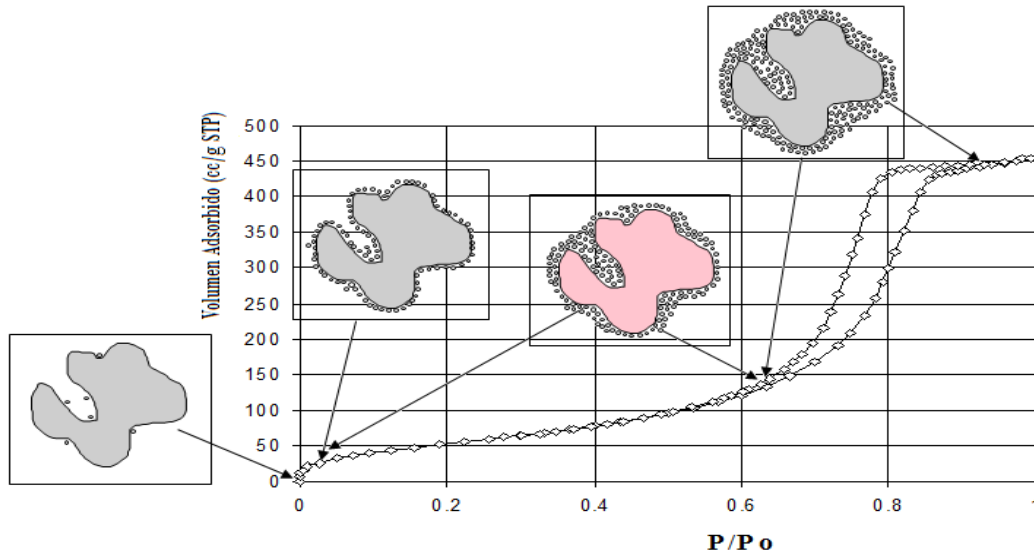


Figura 1.25 Etapas de la adsorción en cada punto del ciclo de histéresis.

### 1.5.2 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO. DETERMINACIÓN DE LA FORMA, DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PORO POR EL MÉTODO BJH <sup>39</sup>

El fenómeno de adsorción nos permite visualizar la forma y el tamaño de los poros de un material. Cuando se lleva a cabo la adsorción de un gas en un material poroso, la forma de la isoterma depende de la textura de la superficie y de la forma de los poros de dicho material. Como ya se explicó anteriormente, existen 6 tipos de isotermas de adsorción pero en la caracterización se encuentran principalmente las de los tipos I, II, IV y VI.

Las isotermas de tipo I son características de materiales microporosos. La adsorción se presenta desde presiones relativas bajas. El llenado de los poros se presenta a presiones relativas menores a 0.3. Una vez llenados los poros, la adsorción continúa en la superficie externa.

Las isotermas de tipo II se presentan en materiales macroporosos. En estas isotermas se observa adsorción en monocapa a presiones relativas bajas y, a presiones relativas altas una formación de multicapas. La presión relativa de la primera monocapa es baja porque la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es fuerte.

Las isothermas de tipo IV son típicas de materiales mesoporosos. En ellas se observa la formación de la monocapa a presiones relativas bajas y, a presiones relativas altas la formación de multicapas. La interacción entre adsorbato y adsorbente es fuerte.

Los materiales uniformes ultramicroporosos presentan isothermas de tipo VI.

Los equipos pueden medir distribución de poros con diámetro entre 0.3 y 400 nm. Para clasificar los poros se usan los siguientes intervalos:

- Ultramicroporos: tiene un diámetro menor a 0.7 nm.
- Microporos: con un diámetro mayor a 0.7 nm pero menor a 2 nm.
- Mesoporos: con diámetros que oscilan entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: poros con diámetros superiores a 50 nm.

Por otro lado, como ya se explicó anteriormente, cuando la curva de adsorción y la curva de desorción no coinciden, se forma lo que se llama ciclo de histéresis. En la caracterización de materiales, la forma del ciclo de histéresis de un material específico nos indica la forma de los poros de dicho material. De acuerdo a la IUPAC se pueden obtener 4 tipos de histéresis, los cuáles se muestran a continuación:

- La histéresis tipo H1 es característica de sólidos que consisten de partículas atravesadas por poros en forma de canales abiertos en ambos extremos o canales formados por agregados o aglomerados de partículas esféricas, con poros de tamaño y forma uniformes.
- La histéresis de tipo H2 se presenta en materiales con características similares a los que presentan histéresis H1 pero en éste caso, ya sea el tamaño o la forma, no son uniformes.
- La histéresis de tipo H3 está asociada a aglomerados de partículas que presentan poros con forma de rendija o laminares, con forma y/o tamaño no uniforme.
- La histéresis tipo H4 es típica de poros similares a los representados en histéresis H3, pero con tamaño y forma uniformes.

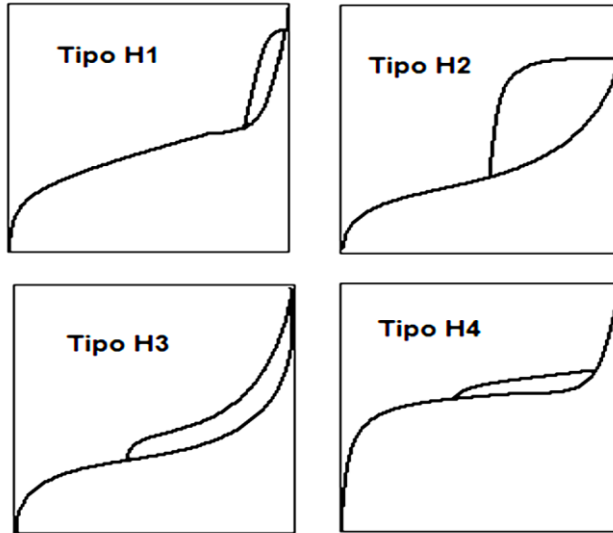


Figura 1.26 Tipos de curvas de histéresis de adsorción-desorción.

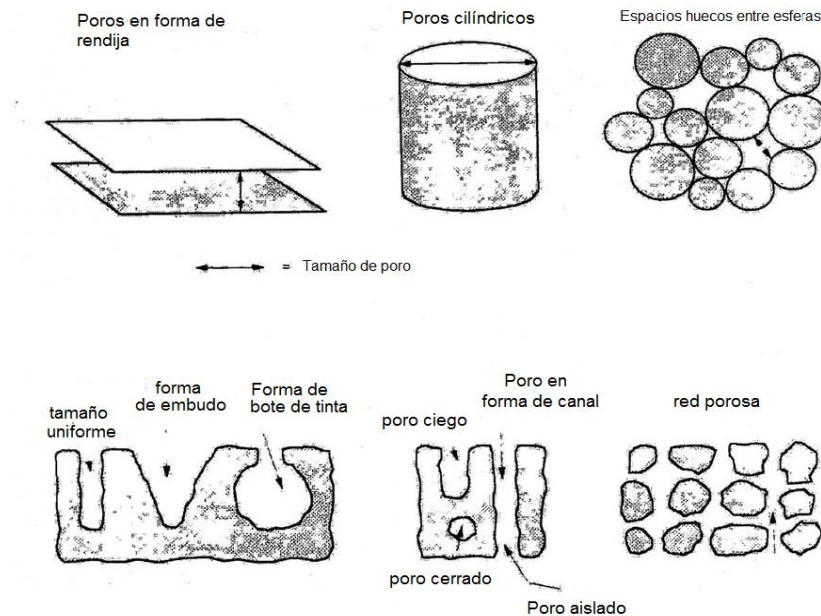


Figura 1.27 Las distintas formas que pueden tener los poros de los materiales.

Para determinar la distribución estadística del tamaño de poro de un material, a menudo se utiliza el método de cálculo Barret-Joiner-Halenda (BJH por sus siglas). Este método se aplica en la región de la condensación capilar (a presiones relativas mayores a 0.4), asumiendo que los poros son cilíndricos y basándose en la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma w_m \cos \theta}{RT r_c}$$

Donde P es la presión del gas adsorbido,  $P_0$  es la presión de saturación del gas adsorbido,  $\gamma$  es la tensión superficial,  $w_m$  es el volumen molar,  $r_c$  es el radio de poro y,  $\theta$  es el ángulo de contacto.

Por lo tanto el tamaño del poro se calcula a partir de la ecuación de Kelvin y de la ecuación de espesor estadístico seleccionada (curva-t).

## 2. MÉTODOS Y MATERIALES

En esta sección se listan los materiales, reactivos y equipos utilizados en cada una de las pruebas realizadas con las arcillas, así como la descripción de la metodología que se siguió en cada experimento con las diferentes muestras de haloisita.



## 2.1 HIDRATACIÓN DE LA HALOISITA Y TRATAMIENTO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

Material, reactivos y equipo utilizados para la purificación de la haloisita natural, y la preparación de las muestras de haloisita H-001 y H-002.

**Tabla 2.1** Lista de material, equipo y reactivos para el tratamiento de haloisitas.

MATERIAL	REACTIVOS	EQUIPO
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 Agitador magnético</li> <li>• 1 Embudo Büchner</li> <li>• 1 Embudo de tallo largo</li> <li>• 1 Espátula metálica</li> <li>• 1 Matraz Kitasato de 500 mL</li> <li>• 1 Mortero de porcelana con pistilo</li> <li>• 1 Piseta</li> <li>• 1 Probeta de 1 L</li> <li>• 1 Termómetro (-10 a 100°C)</li> <li>• 1 Vaso de precipitado de 1 L</li> <li>• 2 Vasos de precipitado de 1 L</li> <li>• 3 Agitadores magnéticos</li> <li>• Papel filtro</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ácido clorhídrico</li> <li>• Agua desionizada</li> <li>• Haloisita mineral natural</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Balanza analítica digital marca Ohaus modelo PA214</li> <li>• Estufa eléctrica marca Thermo Scientific modelo 6530</li> <li>• Parrilla eléctrica con agitación marca VWR modelo 12365-382</li> </ul>

\*La haloisita y el ácido clorhídrico fueron comprados a Sigma-Aldrich.

### 2.1.1 HIDRATACIÓN DE LA HALOISITA

Se tomaron 50 g de la haloisita natural de Sigma-Aldrich y se mezclaron con 500 mL de agua desionizada en la probeta de 1 L. Después se puso en agitación la mezcla obtenida durante 3 días a 600 rpm, formando una suspensión. Pasado este tiempo, se dejó reposar y se decantó el agua. Este procedimiento se repitió 2 veces.

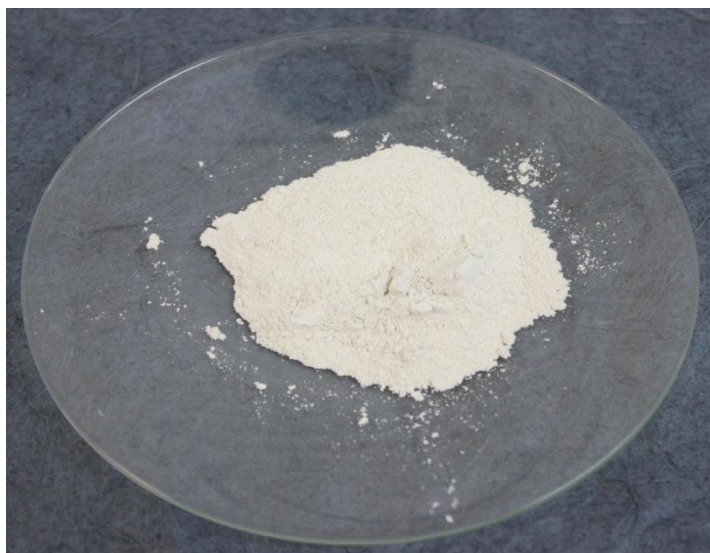


Figura 2.1 Haloisita natural.

### 2.1.2 TRATAMIENTO DE HALOISITAS CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

- Para el tratamiento químico de la primera muestra de haloisita, se tomaron 50 g de haloisita natural hidratada previamente y se colocaron en un vaso de precipitados de 1 L junto con 500 mL de una solución de ácido clorhídrico  $10^{-2}$  M. Se calentó la mezcla a  $40^{\circ}\text{C}$  y agitación de 600 rpm durante 4 horas. Transcurrido este tiempo, la haloisita se lavó con agua desionizada, se filtró a gravedad y se secó en la estufa a  $80^{\circ}\text{C}$ . Adicionalmente, se trituró y homogenizó en un mortero de porcelana. Finalmente se pesó el producto obtenido. A esta muestra se le etiquetó como H-001.
- Para el tratamiento químico de la segunda muestra de haloisita, se tomaron 30 g de haloisita natural hidratada previamente y se colocaron en un vaso de

precipitados de 500 mL junto con 500 mL de una solución de ácido clorhídrico  $10^{-2}$  M. Esta mezcla se calentó a ebullición (aproximadamente entre 80 y 85°C) y agitación de 600 rpm durante 12 horas. Posteriormente, la haloisita se lavó con agua desionizada, se filtró a gravedad y se secó en la estufa a 80°C. Adicionalmente, se trituró y homogenizó en un mortero de porcelana. Finalmente se pesó el producto obtenido. A esta muestra se le etiquetó como H-002.

Es importante destacar que la hidratación de la haloisita y el tratamiento con ácido clorhídrico de la misma no fueron realizados dentro de la metodología presente sino en una estudio de investigación paralelo a éste, no obstante se adjunta a este trabajo porque es necesario conocer las condiciones de reacción a la que fueron sometidas dichas muestras, y así poder establecer si sufrieron o no algún cambio en su superficie por efecto del tratamiento mencionado.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DE SUPERFICIE DE LAS HALOISITAS. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

Material, reactivos y equipo para la caracterización de la superficie de las haloisitas.

**Tabla 2.2** Lista de material, equipo y reactivos para la caracterización textural de las haloisitas.

MATERIAL	REACTIVOS	EQUIPO
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 espátula</li> <li>• 1 vidrio de reloj</li> <li>• 2 celdas para equipo de adsorción-desorción de nitrógeno</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muestras de haloisita natural, H-001 y H-002</li> <li>• Nitrógeno gaseoso</li> <li>• Nitrógeno líquido</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Balanza analítica digital marca Ohaus modelo PA214</li> <li>• Equipo de adsorción-desorción de nitrógeno marca Quantachrome modelo Autosorb 1</li> </ul>

### 2.2.1 DESGASIFICACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE HALOISITA

Este procedimiento es un tratamiento previo a la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno, el cual se describe detalladamente en el Anexo B.

### 2.2.2 ADSORCIÓN - DESORCIÓN DE NITRÓGENO

La metodología correspondiente a ésta técnica de caracterización se encuentra descrita en el Anexo C. Hay que destacar que la metodología de caracterización textural de las haloisitas fue realizado en el laboratorio de Catálisis del Instituto de Física de la UNAM.

### 2.3 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DEL AZUL DE METILENO

Material, reactivos y equipo para la determinación de la longitud de onda máxima de absorción, y la elaboración de la curva de calibración de azul de metileno.

**Tabla 2.3** Lista de material, reactivos y equipo para las pruebas espectrofotométricas.

MATERIAL	REACTIVOS	EQUIPO
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 Matraz aforado de 50 mL</li> <li>• 1 Pipeta graduada de 5 mL</li> <li>• 1 Pipeta Pasteur</li> <li>• 1 Piseta</li> <li>• 1 Propipeta</li> <li>• 2 Celdas espectrofotométricas de cuarzo</li> <li>• 5 Matraces aforados de 10 mL</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Agua destilada</li> <li>• Azul de metileno</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Espectrofotómetro UV-Visible marca Perkin Elmer modelo Lambda 25</li> </ul>

### 2.3.1 DETERMINACIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA MÁXIMA DE ADSORCIÓN DEL AZUL DE METILENO

Se prepararon 50 mL de una solución stock de 100 ppm de azul de metileno y, a partir de esta solución se prepararon 10 mL de una solución de concentración de 10 ppm. Se tomaron aproximadamente 4 mL de esta solución para hacer un barrido espectrofotométrico de la absorbancia del azul de metileno en función de la longitud de onda. Este barrido se realizó en la región de luz visible del espectro electromagnético (400 a 800 nm) tomando como blanco de referencia el agua destilada.

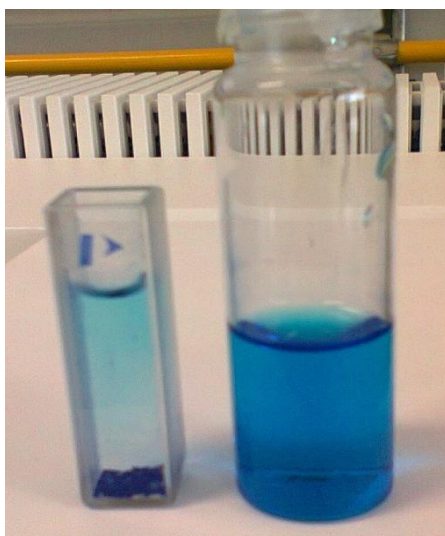


Figura 2.2 Determinación de longitud de onda máxima para el azul de metileno.

### 2.3.2 CURVA DE CALIBRACIÓN DE AZUL DE METILENO

La solución stock de 100 ppm preparada previamente se diluyó en 5 matraces aforados de 10 mL diferentes, de modo tal que se prepararon soluciones con concentraciones de 5, 10, 15, 20 y 25 ppm. A estas nuevas diluciones se les midió la absorbancia de luz en la longitud de onda máxima determinada previamente y se construyó la curva de calibración correspondiente graficando la absorbancia en función de la concentración de azul de metileno.



Figura 2.3 Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 para el estudio espectrofotométrico con azul de metileno.

#### 2.4 DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Material, reactivos y equipo para la determinación experimental de la cinética de adsorción de azul de metileno en las muestras de haloisita.

Tabla 2.4 Lista de material, reactivos y equipo para la determinación de la rapidez de reacción.

MATERIAL	REACTIVOS	EQUIPO
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 Matraz aforado de 20 mL</li> <li>• 1 Pipeta graduada de 10 mL</li> <li>• 1 Pipeta Pasteur</li> <li>• 1 Propipeta</li> <li>• 2 Celdas espectrofotométricas de cuarzo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Agua destilada</li> <li>• Azul de metileno</li> <li>• Muestras de haloisita natural, H-001 y H-002</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Espectrofotómetro UV-Visible marca Perkin Elmer modelo Lambda 25</li> </ul>

#### 2.4.1 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE LAS MUESTRAS DE HALOISITA

Se pesaron 10 mg de haloisita natural en una de las celdas de cuarzo y se agregaron 3 ml de una solución de azul de metileno con una concentración de 25 ppm. Al agregar el colorante a la muestra de haloisita, se introduce inmediatamente la celda dentro del compartimiento correspondiente del espectrofotómetro para llevar a cabo las mediciones de absorbancia y poder monitorear el avance del proceso de adsorción. Para poder seguir el avance de la adsorción, previamente se programó el espectrofotómetro con ayuda del software propio del equipo para registrar la magnitud de la absorbancia cada 30 segundos durante un lapso de tiempo máximo de 15 minutos, lo anterior a una longitud de onda constante de 664 nm. De los datos obtenidos de esta metodología, solo se utilizaron los resultados antes de llegar al equilibrio, es decir antes del punto donde la medición de absorbancia se vuelve constante.

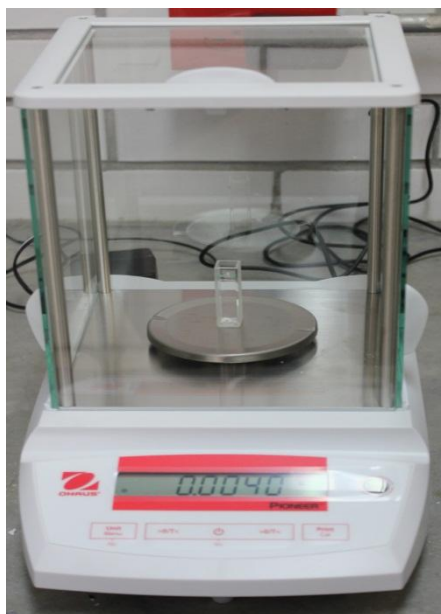


Figura 2.4 Balanza analítica digital Ohaus PA214 para medir la cantidad de haloisita en cada experimento.

## 2.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Material, reactivos y equipo del método experimental para la obtención de las isotermas de adsorción.

Tabla 2.5 Lista de reactivos, material y equipo para el estudio del equilibrio de adsorción.

MATERIAL	REACTIVOS	EQUIPO
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 1 Pipeta graduada de 10 mL</li> <li>• 1 Pipeta Pasteur</li> <li>• 1 Piseta</li> <li>• 1 Propipeta</li> <li>• 1 Recipiente para baño de agua</li> <li>• 1 Termómetro (-10 a 100 °C)</li> <li>• 2 celdas espectrofotométricas de cuarzo</li> <li>• 5 Agitadores magnéticos</li> <li>• 5 Frascos de vidrio</li> <li>• 6 Tubos para centrífuga</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Agua destilada</li> <li>• Azul de metileno</li> <li>• Muestras de halosita natural, H-001 y H-002</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Centrífuga marca Hettich modelo Rotofix 32 A</li> <li>• Espectrofotómetro UV-Visible marca Perkin Elmer modelo Lambda 25</li> <li>• Parrilla eléctrica con agitación marca VWR modelo 12365-382</li> </ul>



### 2.5.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE LAS MUESTRAS DE HALOISITA

Se pesaron 10 mg de haloisita en 5 frascos de vidrio y se les agregó 10 mL de una solución de 40 ppm de azul de metileno. Al primer frasco se le agregó el colorante al iniciar el experimento, al segundo frasco se le agregó 30 minutos después del primero, al tercero se le adicionó 30 minutos después del segundo, al cuarto frasco se le agregó el azul de metileno 30 minutos después del tercero, y al último frasco solo 15 minutos después del cuarto frasco, de tal modo que el primer frasco cumpliera 2 horas de contacto entre el colorante y la arcilla y el quinto frasco solo 15 minutos. Estos sistemas se agitaron el tiempo correspondiente a 400 rpm. Transcurrido este tiempo, las suspensiones formadas de arcilla y colorante se transfirieron a tubos de ensaye y fueron centrifugadas a 1500 rpm durante 10 minutos. Finalmente se extrajo el sobrenadante y se trazó el barrido espectrofotométrico en la región del visible (400-800 nm) de cada uno de los tubos. Este experimento se repitió para cada muestra de haloisita (natural, H-001 y H-002) a temperaturas de 20, 40 y 60°C, manteniendo la temperatura constante en cada ocasión con ayuda de un baño de agua.



Figura 2.5 Centrífuga Hettich Rotofix 32 A para separar la fase sólida de haloisita de la fase líquida de azul de metileno.

## 2.6 TRATAMIENTO DE RESIDUOS

Los residuos de azul de metileno se recolectan en un frasco de vidrio donde posteriormente se adiciona haloisita natural en exceso. El frasco se agita durante 10 minutos para formar una suspensión y se deja reposar por lo que la arcilla se precipita. Ya que el azul de metileno se ha adsorbido en la arcilla, se filtra la haloisita con el azul de metileno y el agua se puede desechar.



Figura 2.6 Tratamiento de residuos de azul de metileno.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los datos obtenidos en la metodología de caracterización textural, además de los resultados de la experimentación referente a la adsorción de azul de metileno sobre las 3 muestras de haloisita.

#### 3.1 HIDRATACIÓN DE LA HALOISITA NATURAL Y TRATAMIENTO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

##### 3.1.1 HALOISITA NATURAL

La haloisita natural adquirida de Sigma-Aldrich se hidrató. Lo que se obtuvo de este proceso fue un polvo fino de color ligeramente grisáceo, opaco, suave al tacto. En la hidratación se utilizaron 50 g de haloisita, pero al final del procedimiento solo se obtuvieron 30 g de arcilla hidratada, que fue utilizada en los experimentos de caracterización y adsorción de azul de metileno.

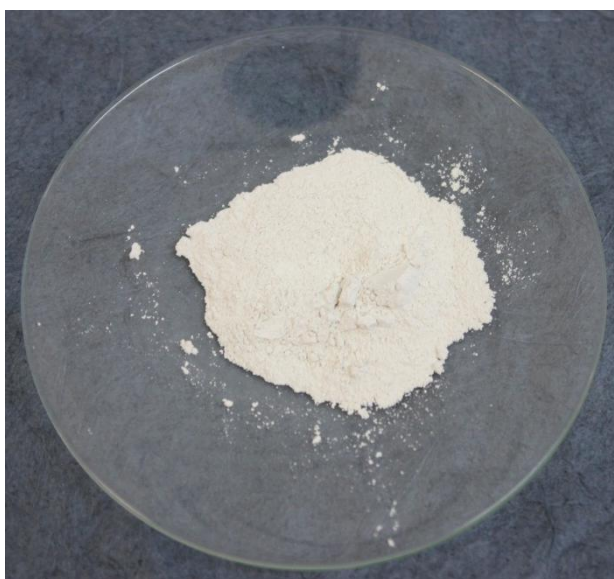


Figura 3.1 Halisita natural hidratada.

### 3.1.2 PRIMERA MUESTRA DE HALOISITA TRATADA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO. HALOISITA H-001

Como ya se mencionó anteriormente, una muestra de la arcilla de Sigma-Aldrich se trató con una solución de ácido clorhídrico a 40°C durante 12 horas. Posterior a este tratamiento, se obtuvo un polvo blanco, más brillante que la haloisita natural, suave al tacto. Para la síntesis de esta muestra se utilizaron 50 g de Sigma-Aldrich, sin embargo después del tratamiento químico solo obtuvimos 35 g de haloisita H-001 que posteriormente se caracterizó texturalmente y se utilizó en los experimentos de adsorción de azul de metileno.

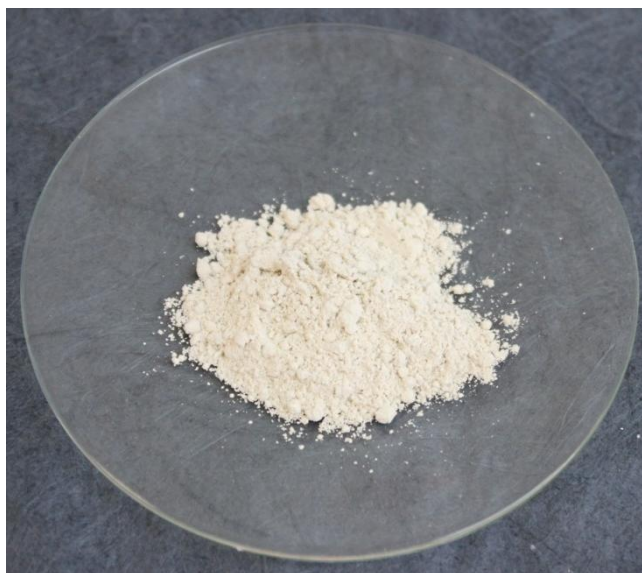


Figura 3.2 Muestra de haloisita H-001.

### 3.1.3 SEGUNDA MUESTRA DE HALOISITA TRATADA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO. HALOISITA H-002

Como se especificó en el apartado de la metodología, una segunda muestra de haloisita de Sigma-Aldrich se trató con una solución de ácido clorhídrico a temperaturas aproximadas entre 80 y 85°C durante 12 horas. Después del tratamiento se obtuvo un polvo fino de un ligero color amarillo, opaco, suave al tacto. Para la síntesis de esta

muestra se utilizaron 50 g de la haloisita de Sigma-Aldrich, no obstante al final del procedimiento solo se obtuvieron 35 g de haloisita H-002. Esta haloisita se caracterizó y se utilizó en los estudios de adsorción de azul de metileno.

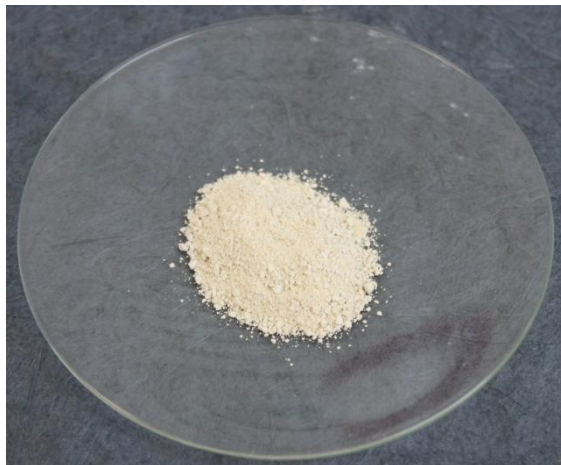


Figura 3.3 Muestra de haloisita H-002.

## 3.2 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LAS HALOISITAS

### 3.2.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO. CICLOS DE HISTÉRESIS ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Para la caracterización textural de las haloisitas utilizadas en este estudio se recurrió a la adsorción-desorción de nitrógeno. Las pruebas se realizaron en un equipo X, a una temperatura de 77.4 K donde se monitoreó el volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa del sistema. Como resultado, se obtuvieron las siguientes curvas de histéresis, presentadas en las figuras 3.4, 3.5 y 3.6:

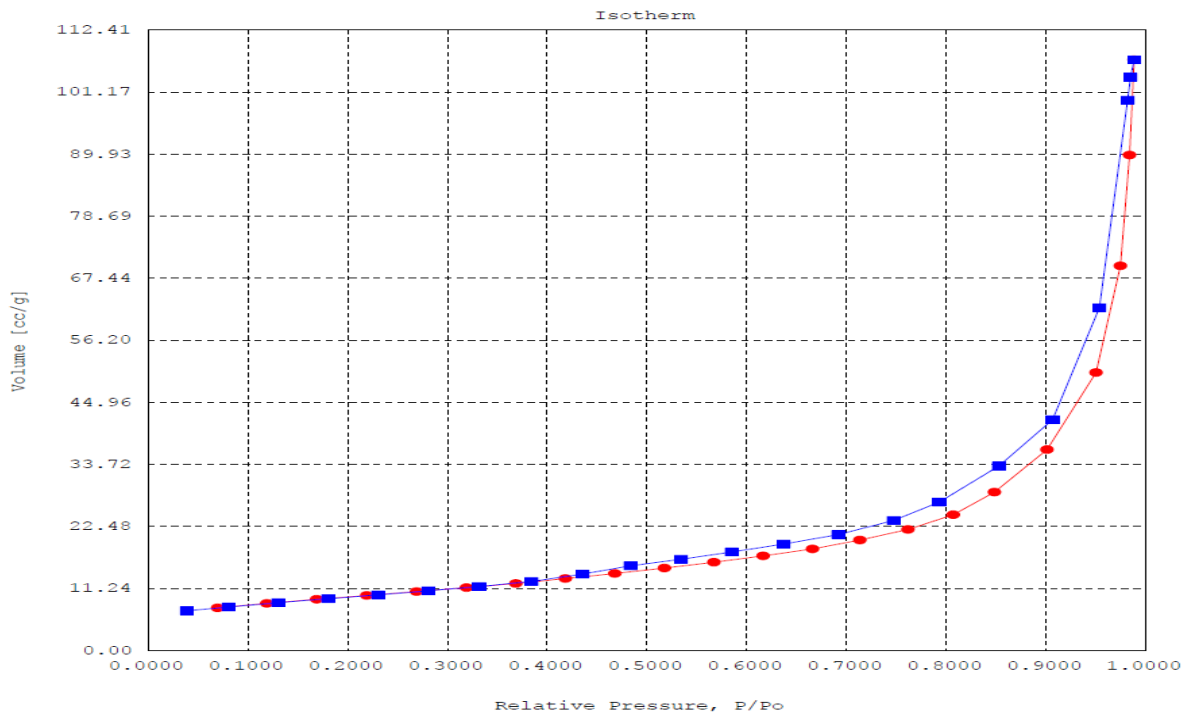


Figura 3.4 Ciclo de histéresis adsorción-desorción de nitrógeno para la haloisita natural.

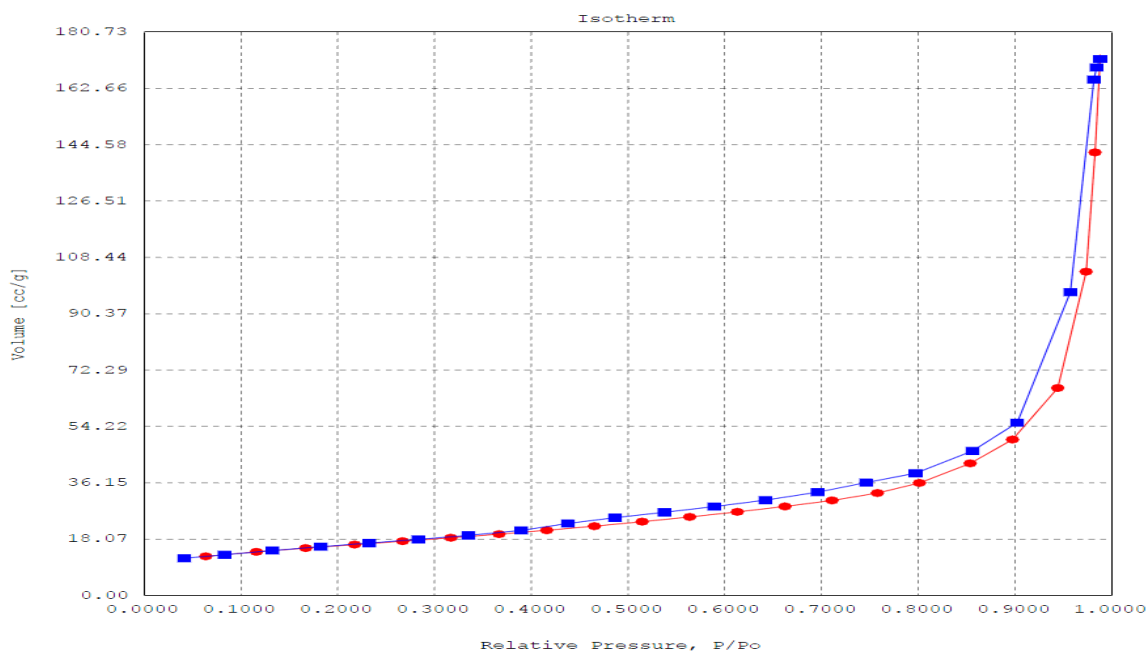


Figura 3.5 Ciclo de histéresis adsorción-desorción de nitrógeno para la muestra H-001.

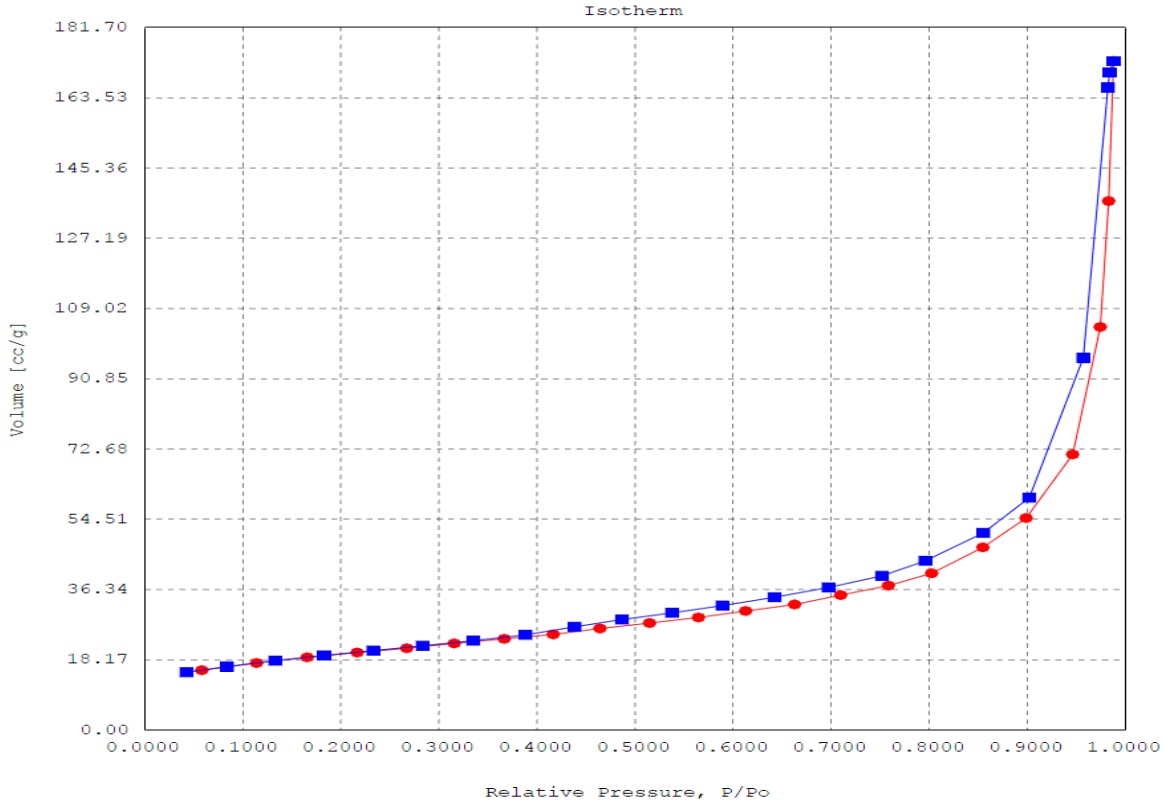


Figura 3.6 Ciclo de histéresis adsorción-desorción de nitrógeno para la muestra H-002.

Como se puede observar en las gráficas anteriores, la forma de las isothermas de adsorción y las curvas de histéresis de adsorción-desorción son muy similares para los 3 casos de estudio. Cabe mencionar que los procesos de adsorción están representados por puntos y líneas rojas, mientras que los procesos de desorción están representados por puntos y líneas azules.

Analizando la forma de las isothermas de adsorción obtenidas en los 3 casos son de tipo IV. Esto nos indica que la superficie de las haloisitas utilizadas en este estudio contiene mesoporos, es decir poros con un diámetro entre 2 y 50 nm.

Por otro lado, las curvas de histéresis de las 3 haloisitas tienen forma de histéresis tipo H3. Este tipo de histéresis es característico de materiales con poros en forma de rendija o sólidos compuestos por partículas laminares como las arcillas.

La única información que se puede tener de las haloisitas por medio de ésta fracción de datos, es la caracterización cualitativa de la superficie, la cual indica que tenemos materiales con poros en forma de rendija con diámetros de apertura entre 2 y 50 nm.

### 3.2.2 ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL. MÉTODO DE BET

Los datos obtenidos de la adsorción de nitrógeno de las gráficas anteriores, se aplicaron a la ecuación de BET por medio del programa del equipo de adsorción de gas y se trazó la recta correspondiente para conocer el área superficial de las diferentes haloisitas a estudiar. Las rectas obtenidas se muestran a continuación:

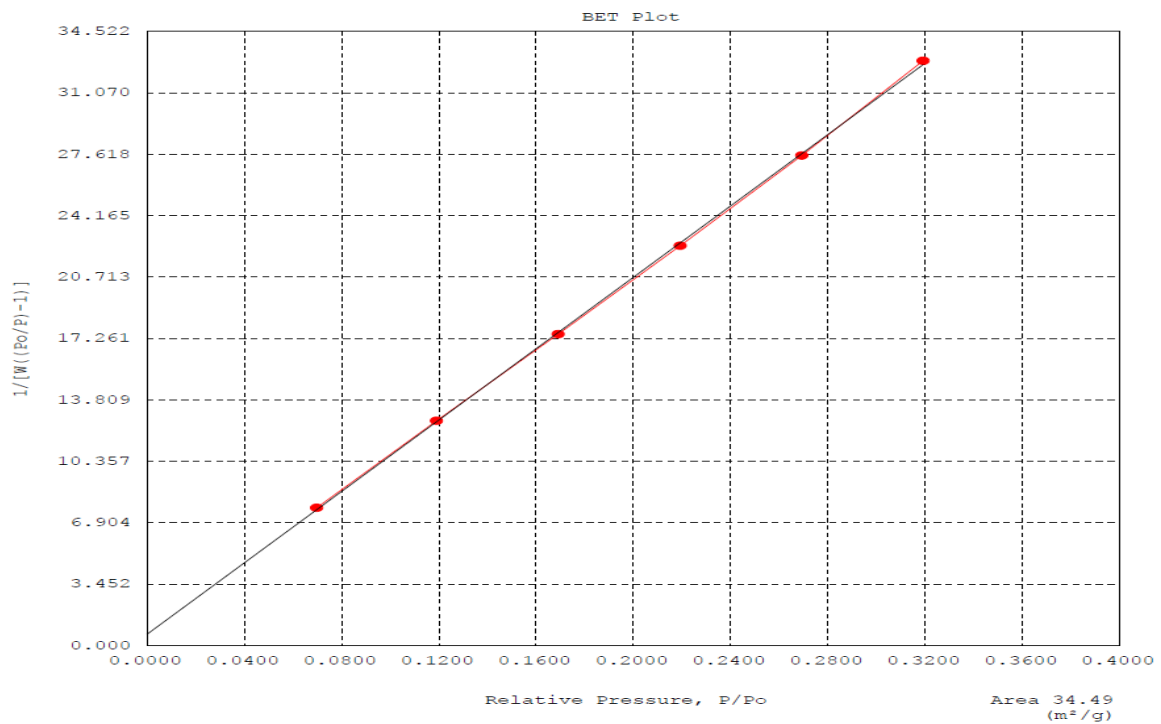


Figura 3.7 Gráfica lineal de adsorción de BET para la haloisita natural.



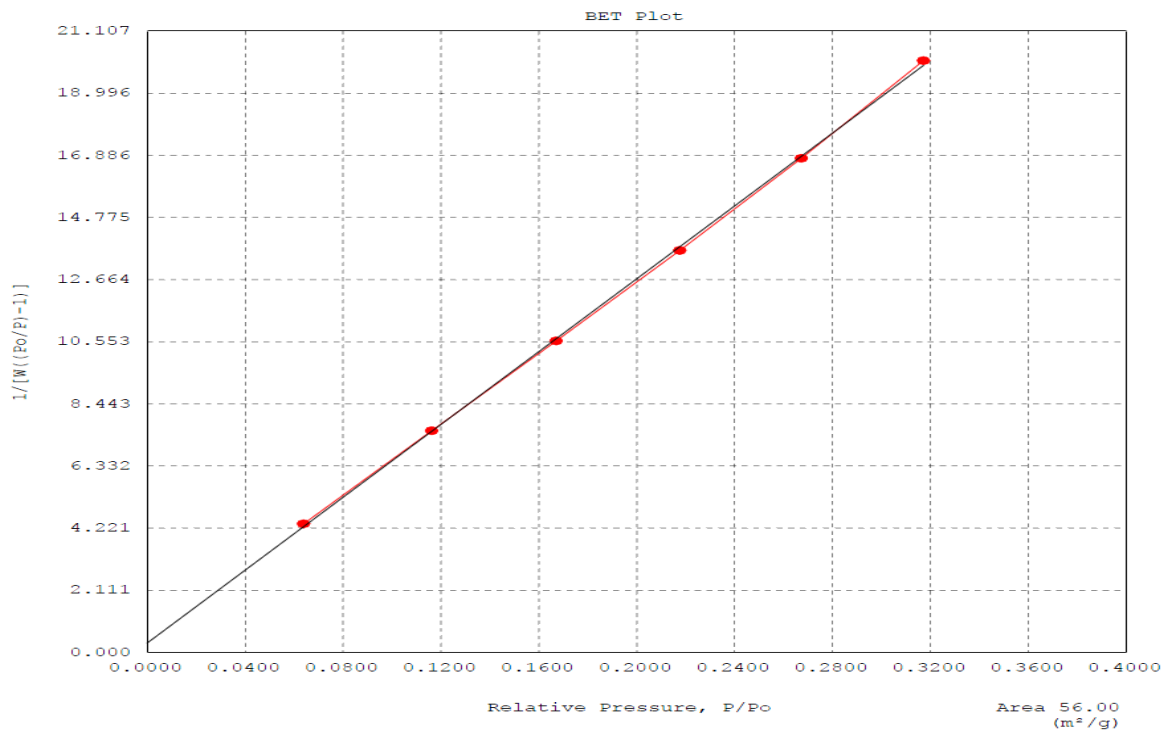


Figura 3.8 Gráfica lineal de adsorción de BET para la muestra H-001.

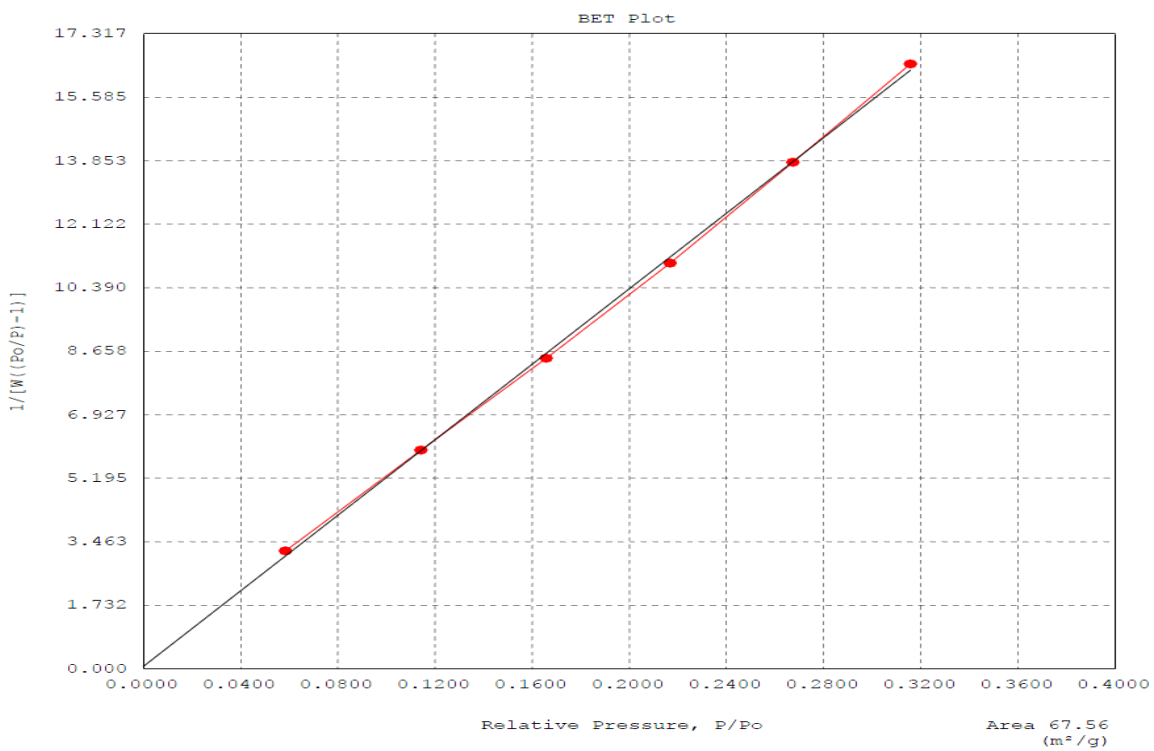


Figura 3.9 Gráfica lineal de adsorción de BET para la muestra H-002.

De acuerdo al programa del equipo Autosorb 1, los datos de adsorción de nitrógeno forman una recta al aplicarlos a la ecuación de BET. Los parámetros obtenidos de este análisis fueron los siguientes.

**Tabla 3.1** Parámetros de caracterización superficial obtenidos a partir de la ecuación lineal de BET para cada una de las muestras de haloisita.

Parámetros	Haloisita natural	H-001	H-002
Pendiente de la recta	2.146	3.416	3.842
Ordenada al origen	0.368	0.9861	2.762
Coefficiente de correlación ( $r^2$ )	0.999949	0.99998	0.999634
Área superficial específica ( $m^2/g$ )	34.49	56.00	67.56

Se resaltan los datos de la última fila debido a que son las áreas máximas de la monocapa, es decir el área específica de las muestras de arcillas utilizadas. Como se puede apreciar en la tabla, los datos de la experimentación se ajustan al modelo de BET ya que su coeficiente de correlación se aproxima a 1.

Por otro lado, en la tabla se percibe que el área superficial de las haloisitas cambia con el tratamiento con ácido clorhídrico. La haloisita natural tiene un área específica de 34.49  $m^2/g$ , un valor que está dentro del rango promedio (40  $m^2/g$ ), sin embargo las muestras H-001 y H-002 muestran un aumento considerable de área superficial en comparación con la haloisita sin tratamiento. El aumento de área superficial es de 162.36% para la muestra H-001 y de 195.88% para la muestra H-002, es decir hay un incremento casi del doble de área superficial comparado con la haloisita natural para el caso de la haloisita H-002.

### 3.2.3 DISTRIBUCIÓN ESTADÍSTICA DE TAMAÑO DE PORO. MÉTODO BJH

Por último, aplicando el tratamiento estadístico por el método BJH a cada arcilla, se realizó la distribución de tamaño de poro. A continuación se muestran las gráficas correspondientes:

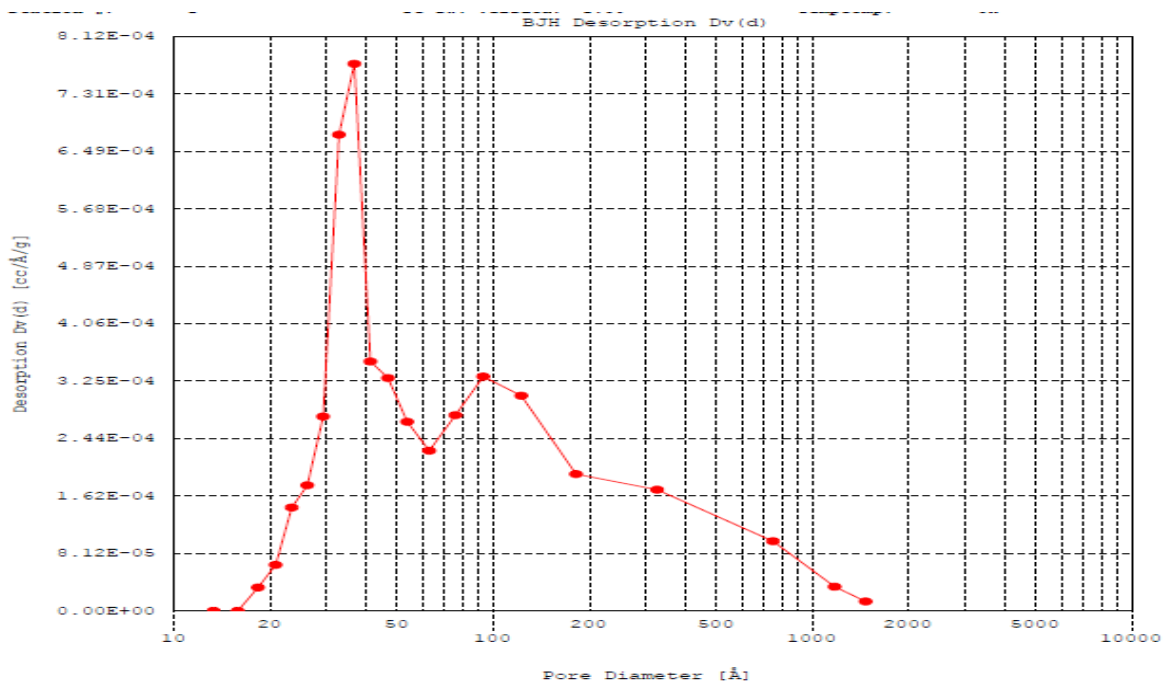


Figura 3.10 Gráfica de la derivada de volumen de gas adsorbido relativo al diámetro de poro, en función del diámetro de poro para la haloisita natural.

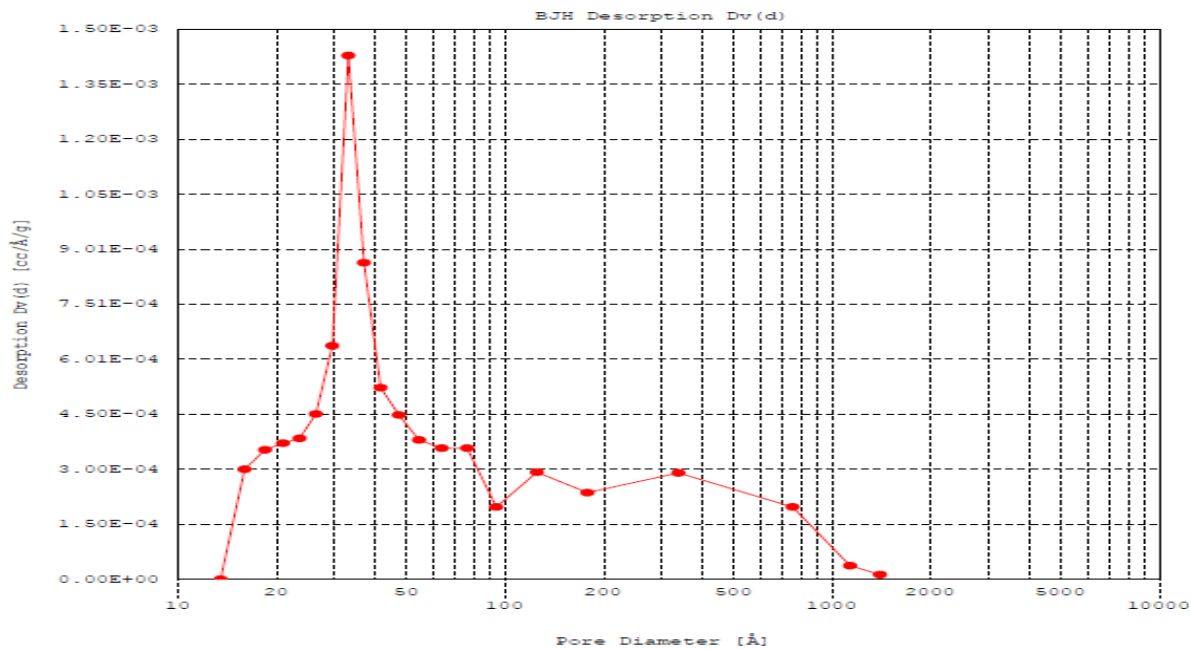


Figura 3.11 Gráfica de la derivada de volumen de gas adsorbido relativo al diámetro de poro, en función del diámetro de poro para la muestra H-001.

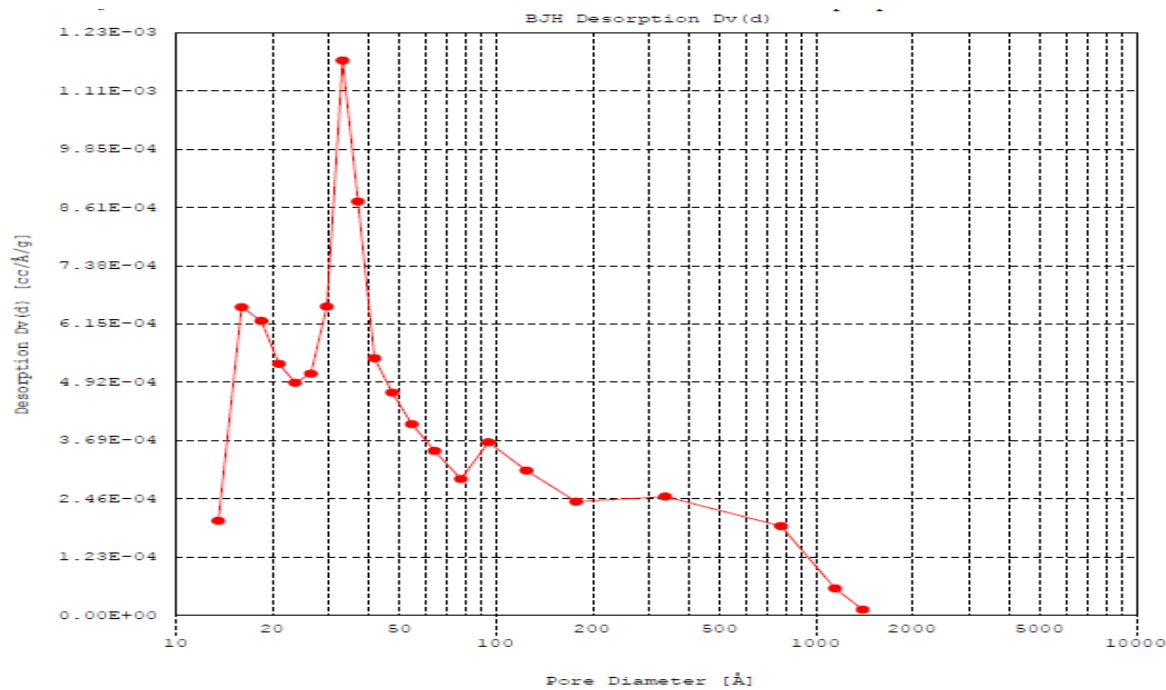


Figura 3.12 Gráfica de la derivada de volumen de gas adsorbido relativo al diámetro de poro, en función del diámetro de poro para la muestra H-002.

En las gráficas anteriores se representa la variación del volumen de gas que se puede adsorber en relación del diámetro de poro “ $i$ ” ( $dV/dD_i$ ), como función del diámetro de poro ( $D$ ), que es una de las formas de representar la distribución estadística del tamaño de poro. La interpretación física de la función expresada en las gráficas es, mientras más alto sea el valor de la derivada para un diámetro de poro dado, más alta es la cantidad de poros de ese diámetro, lo cual se puede interpretar como una distribución estadística de la cantidad de poros que hay de un diámetro específico. Para obtener la distribución de tamaño de poros se aplicaron las ecuaciones correspondientes a los datos de desorción de nitrógeno con ayuda del programa del equipo Autosorb 1.

Analizando la distribución del diámetro de poro para la haloisita natural se puede observar una distribución bimodal, la primera con poros que van de 20 hasta 60 Å (2 a 6 nm) de diámetro con un punto máximo aproximadamente en 38 Å (3.8 nm), y la segunda con diámetros de poro que van de los 60 a los 200 Å (6 a 20 nm) con un punto máximo en aproximadamente 95 Å (9.5 nm). Esto nos indica que los poros que constituyen la superficie de los nanotubos de haloisita natural tienen un diámetro de poro entre 2 y 20 nm, pero los diámetros mayoritarios son 3.8 y 9 nm. Además toda la población de poros está en un intervalo de diámetros que corresponde a la clasificación de mesoporos, la cual concuerda con el tipo de isoterma obtenida en la adsorción de nitrógeno.

En el caso de la haloisita H-001 se observa una distribución monomodal que abarca diámetros entre 15 y 90 Å (1.5 a 9 nm) con un máximo para un valor de diámetro aproximado de 35 Å (3.5 nm); comparando el valor de la derivada del punto máximo en 3.5 nm de la haloisita H-001 con el valor de la derivada para el punto máximo en 3.8 nm de la haloisita natural, se puede ver que el número de poros con diámetros entre 3.5 y 3.8 nm aumentaron considerablemente, este hecho explica el aumento del área superficial para la haloisita H-001. También se observa que la segunda moda que se apreciaba con anterioridad ha disminuido considerablemente, no siendo representativa para la haloisita H-001. Dado que los mesoporos (en especial aquellos que tiene diámetros con tendencia a los microporos) son los que contribuyen al aumento o disminución del área superficial de

un sólido, el incrementar el número de los poros con diámetro de 3.5 nm es la causa del aumento de área específica de esta arcilla.

Finalmente, analizando los resultados de la distribución de diámetro de poro de la haloisita H-002, se vuelve a presentar una distribución bimodal de poros, la primera con diámetros entre 15 y 25 Å (1.5 a 2.5 nm) con un punto máximo en 18 Å (1.8 nm), y la segunda con diámetros entre 25 y 80 Å (2.5 a 8 nm) con un punto máximo en 35 Å (3.5 nm). En este caso se vuelve a presentar el segundo punto máximo de la haloisita natural (en este caso como un tercer punto máximo) de 9.5 nm de diámetro, sin embargo este máximo no es tan representativo debido a que no es significativo al compararlo con la magnitud de los 2 puntos máximo en 1.8 y 3.5 nm. Además hay que resaltar un aumento en la presencia de microporos, que aún son minoría en comparación con los mesoporos, pero que causan un aumento considerable del área superficial de la haloisita H-002 haciéndola la muestra con mayor área superficial de las 3 muestras de arcilla que se estudian en este trabajo.

### 3.3 DETERMINACIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA MÁXIMA DE ABSORCIÓN DEL AZUL DE METILENO

Se determinó la longitud de onda máxima del azul de metileno para poder estudiar el fenómeno de adsorción al conocer las cantidades adsorbidas de dicho colorante en las arcillas por medio de la variación de la absorbancia a dicha longitud de onda. Al hacer el barrido espectrofotométrico de una solución de azul de metileno en la región de luz visible (400-800 nm) se obtuvo el siguiente espectro:

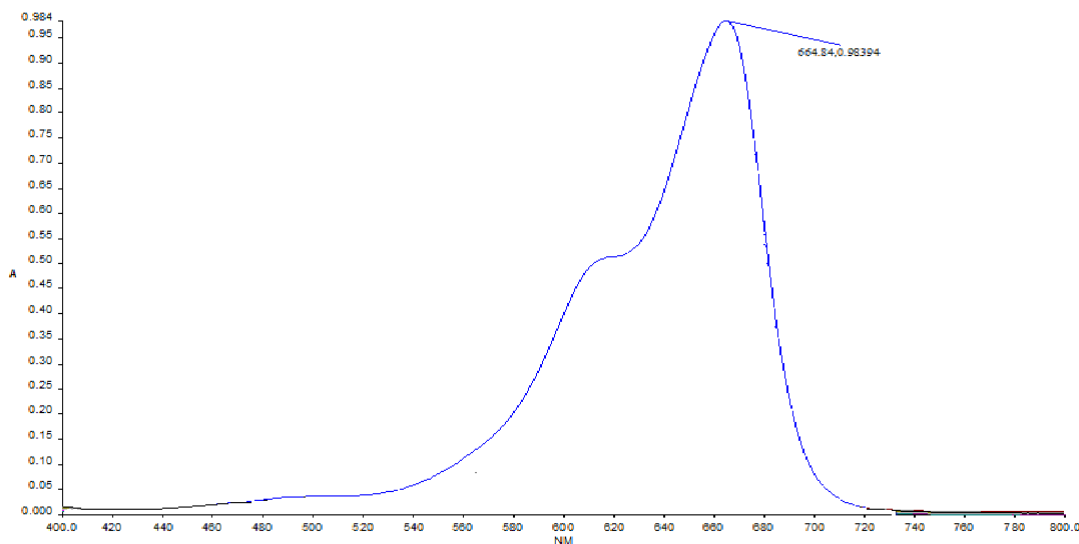


Figura 3.13 Espectro de absorción del azul de metileno.

En el espectro del azul de metileno observamos que el programa muestra el punto máximo en la longitud de onda igual a 664.84 nm. Debido a que la longitud de onda máxima siempre puede variar en orden de centésimas a causa de factores como la temperatura, la presión, la limpieza y el desgaste de la celda, entre otros, la longitud de onda máxima considerada para los experimentos de equilibrio y rapidez será de 664.00 nm, a menos que el programa indique una medición con un punto máximo en un rango de 664.00 y 664.99 nm. En caso de salir del rango mencionado, se tomará la medición de absorbancia a 664.00 nm.

### 3.4 CURVA DE CALIBRACIÓN DE AZUL DE METILENO

Con 5 disoluciones de azul de metileno de concentraciones conocidas (5, 10, 15, 20 y 25 ppm) se construyó la curva de calibración utilizada en este estudio. La curva fue utilizada para conocer la concentración de azul de metileno en los experimentos para estudiar el equilibrio y la rapidez de la adsorción de dicho colorante. La curva indica la absorbancia de las soluciones mencionadas anteriormente en función de la concentración del colorante, haciendo las mediciones de absorbancia a la longitud de onda máxima (664 nm). Los datos de absorbancia y concentración se muestran en la tabla 3.2:

Tabla 3.2 Datos utilizados de concentración de azul de metileno y absorbancia para curva de calibración.

Concentración (ppm)	Absorbancia
5	0.6179
10	1.1816
15	1.9221
20	2.2962
25	2.8887

La curva de calibración obtenida a partir de estos puntos se muestra en la figura de la parte inferior:

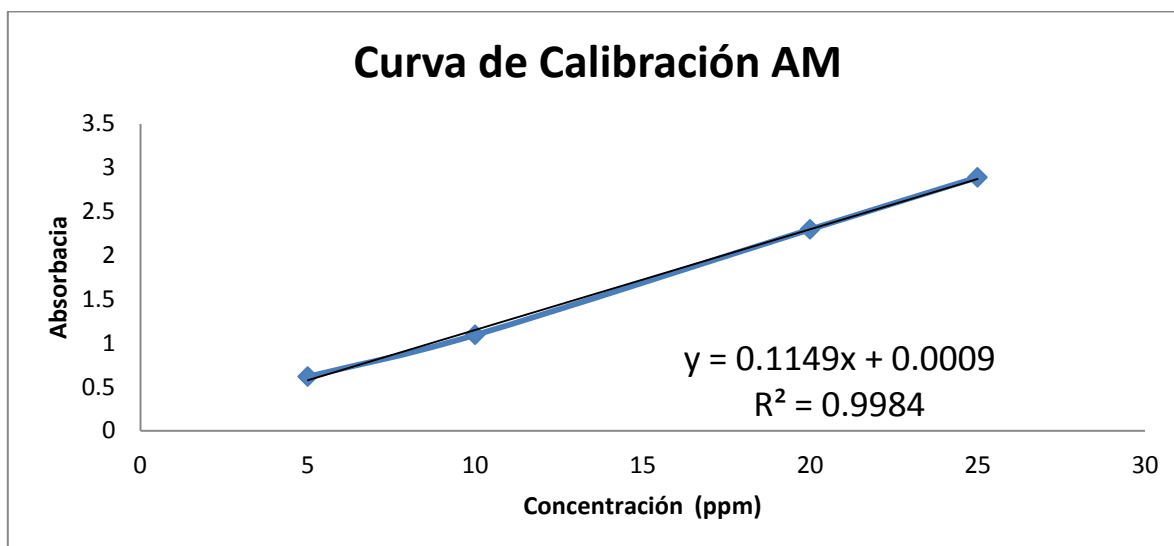


Figura 3.14 Curva de trabajo de azul de metileno y ecuación de tendencia lineal.

En la curva se muestran los puntos que componen la curva de calibración, la ecuación de la recta formada por los datos de absorbancia y el coeficiente de correlación de los datos ( $r^2$ ).



En el método descrito se menciona que se utilizaron soluciones de 5, 10, 15, 20 y 25 ppm, sin embargo en la gráfica solo se aprecian 4 puntos, esto se debe a que la medición hecha a la solución de 15 ppm no tiene una buena correlación con los demás puntos por lo que fue omitido de la recta.

De acuerdo a la ley de Beer, los puntos en la gráfica forman una recta similar a la siguiente forma:

$$A = abC$$

Debido a que la variable  $b$  dentro de la ecuación representa el ancho de la celda espectrofotométrica en centímetros, que en este caso es igual a 1 cm y se mantiene constante a lo largo de toda la experimentación. Por este motivo, la ecuación se puede reducir a una forma práctica que es la siguiente:

$$A = aC$$

Donde la absorbancia ( $A$ ) es la variable dependiente, la concentración ( $C$ ) es la variable independiente y la absortividad ( $a$ ) es la pendiente de la recta. La ecuación de la recta obtenida es:

$$y = 0.1149x + 0.0009$$

Aplicando la analogía con la ley de Beer, la ecuación que rige el sistema es la siguiente:

$$A = 0.1149C + 0.0009$$

Despejando la concentración ( $C$ ) de la ecuación:

$$C = \frac{A - 0.0009}{0.1149}$$

Esta ecuación será de utilidad para calcular la concentración de azul de metileno en solución en partes por millón, al equilibrio, en función de la absorbancia registrada en cada sistema.

Para poder obtener el parámetro de absortividad molar ( $\epsilon$ ) de la ecuación original de la ley de Beer ( $A = \epsilon bC$ ) es necesario convertir los datos de concentración de unidades de ppm (mg/L) a unidades de g/L, de esta forma se obtiene la absortividad ( $a$ ) y al multiplicarla por

el peso molecular del azul de metileno se obtiene la absorptividad molar. Para convertir las concentraciones a unidades de g/L es necesario dividir los datos entre 1000, lo cual implica que la magnitud de la pendiente de la recta aumenta 1000 veces y tendría un valor de 114.9. Multiplicando este valor por el peso molecular del azul de metileno (319.85 g/mol) obtenemos el valor de la absorptividad molar que equivale a **36750.765 L/mol·cm**.

Debido a que la ecuación presentada en la gráfica está formada con datos de concentración en unidades de partes por millón, puede ser utilizada para los experimentos donde las concentraciones estén expresadas en dichas unidades. Además, tiene un coeficiente de correlación ( $r^2$ ) aproximado a 1 (en este caso con valor de 0.9984), lo cual indica que los datos se ajustan a la ecuación de esta recta y tienen un comportamiento lineal dentro de las concentraciones de azul de metileno que se muestran en la curva de trabajo.

### 3.5 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO

Para las cinéticas de adsorción se empleó un tiempo de 15 minutos de experimentación y una concentración de azul de metileno de 25 ppm, esto para poder monitorear la cinética por medio de mediciones de absorbancia dentro del intervalo lineal de la función obtenida para la curva de calibración.

Los datos obtenidos de la experimentación de determinación de rapidez de adsorción se muestran en las tablas 3.3.

Tabla 3.3.A Resultados experimentales y dato cinéticos calculados para la haloisita natural.

	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración de azul de metileno (ppm)	Cantidad de colorante adsorbida por gramo de arcilla (mg/g)
Haloisita natural	0.5	2.1446	18.6570	1.9028
	1	1.8106	15.7502	2.7749
	1.5	1.6301	14.1792	3.2462
	2	1.5015	13.0600	3.5819
	2.5	1.4192	12.3437	3.7968
	3	1.3608	11.8355	3.9493
	3.5	1.3168	11.4525	4.0642
	4	1.2825	11.1540	4.1537
	4.5	1.2558	10.9216	4.2234
	5	1.2336	10.7284	4.2814
	5.5	1.2167	10.5813	4.3255
	6	1.2019	10.4525	4.3642
	6.5	1.1901	10.3498	4.3950
	7	1.179	10.2532	4.4240
	7.5	1.1693	10.1688	4.4493
	8	1.1605	10.0922	4.4723
	8.5	1.1532	10.0287	4.4913
	9	1.1468	9.9730	4.5080
	9.5	1.1409	9.9216	4.5234
	10	1.1353	9.8729	4.5381

Tabla 3.3.B Resultados experimentales y dato cinéticos calculados para la muestra H-001.

	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración de azul de metileno (ppm)	Cantidad de colorante adsorbida por gramo de arcilla (mg/g)
H-001	0.5	2.6135	22.7380	0.6785
	1	2.5033	21.7789	0.9663
	1.5	2.4374	21.2053	1.1383
	2	2.3964	20.8485	1.2454
	2.5	2.3736	20.6501	1.3049
	3	2.356	20.4969	1.3509
	3.5	2.3417	20.3724	1.3882
	4	2.3309	20.2785	1.4164
	4.5	2.3232	20.2114	1.4365
	5	2.3173	20.1601	1.4519
	5.5	2.3125	20.1183	1.4644
	6	2.3089	20.0870	1.4738
	6.5	2.3066	20.0670	1.4798

Tabla 3.3.C Resultados experimentales y dato cinéticos calculados para la muestra H-002.

	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración de azul de metileno (ppm)	Cantidad de colorante adsorbida por gramo de arcilla (mg/g)
H-002	0.5	2.4553	21.3611	1.0916
	1	2.2067	19.1975	1.7407
	1.5	2.0787	18.0835	2.0749
	2	2.0034	17.4281	2.2715
	2.5	1.9566	17.0208	2.3937
	3	1.925	16.7458	2.4762
	3.5	1.9019	16.5448	2.5365
	4	1.8837	16.3864	2.5840
	4.5	1.8689	16.2576	2.6227
	5	1.8564	16.1488	2.6553
	5.5	1.8463	16.0609	2.6817
	6	1.8389	15.9965	2.7010
	6.5	1.832	15.9364	2.7190
	7	1.8267	15.8903	2.7328
	7.5	1.8223	15.8520	2.7443
	8	1.8206	15.8372	2.7488

Para poder calcular las concentraciones de azul de metileno en solución y la cantidad de colorante adsorbido se midió la absorbancia de los distintos sistemas a la longitud de onda máxima determinada previamente.

Con los datos resultantes de la experimentación se puede trazar el avance de la reacción de adsorción ocupando la cantidad de colorante adsorbida por gramo de adsorbente en función del tiempo, para tener una representación de la cinética de la adsorción. También se puede representar la rapidez al expresar el decaimiento de la concentración de azul de metileno en la solución en función del tiempo. Las gráficas de avance de adsorción en función del tiempo se muestran a continuación.

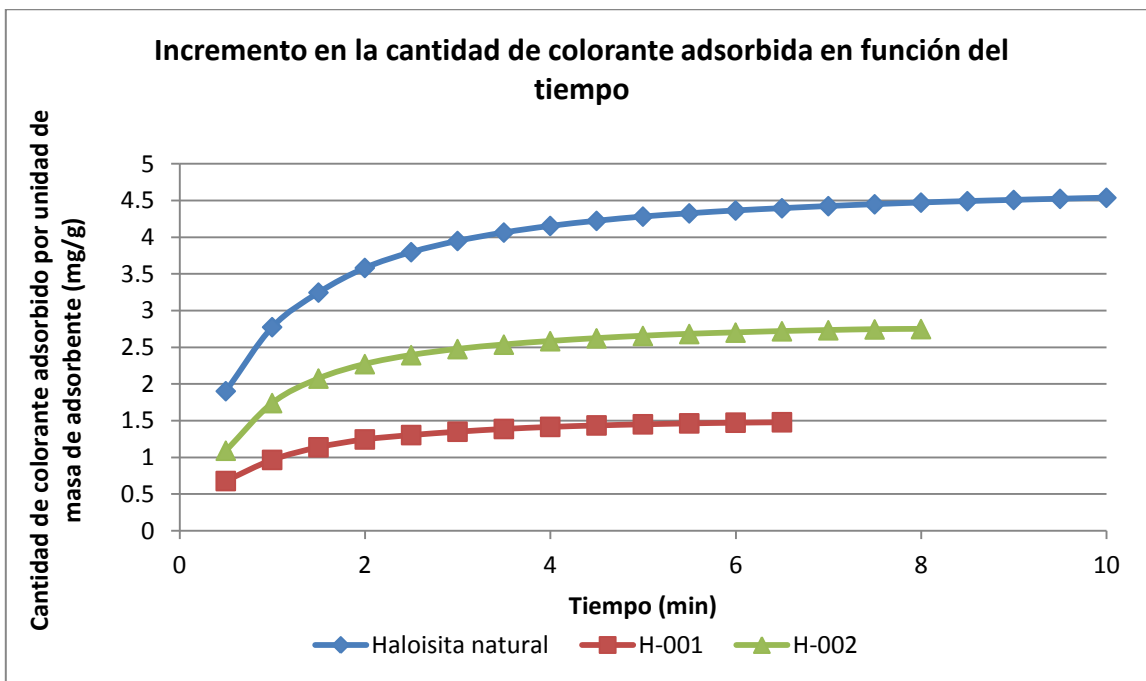


Figura 3.15 Cinética de adsorción representada por el aumento de la cantidad de colorante adsorbido en función del tiempo.

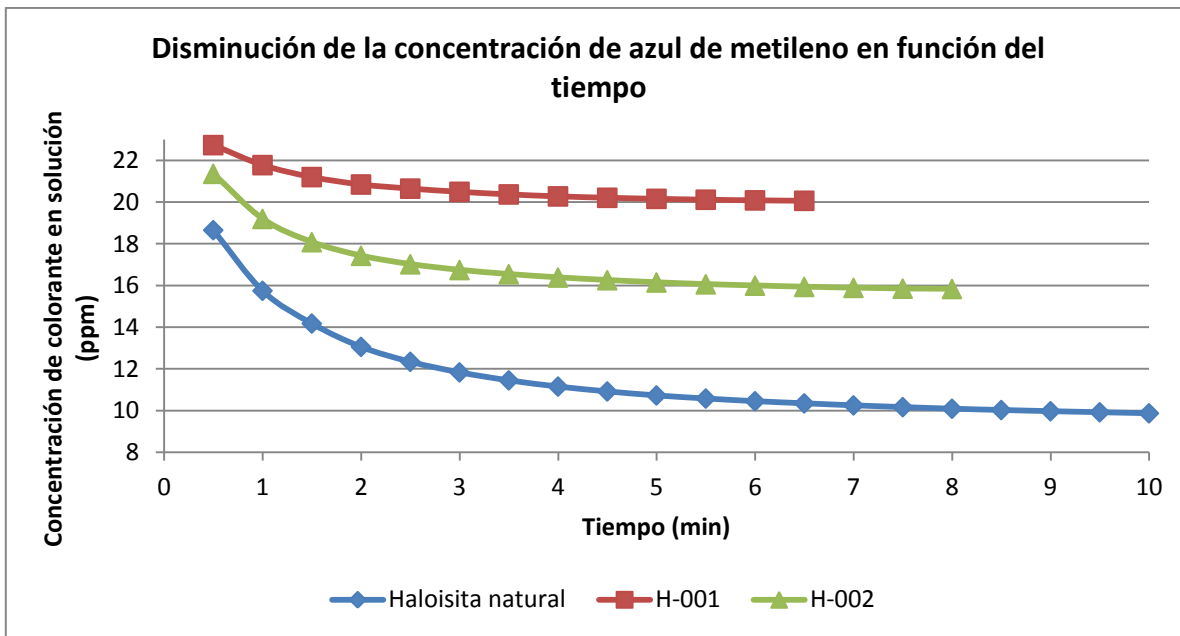


Figura 3.16 Cinética de adsorción representada por la disminución de la concentración de colorante en solución al avance del tiempo de reacción a 20°C.

Con los datos recopilados de la concentración de azul de metileno en solución y las cantidades de dicho colorante adsorbidas en las muestras de haloisitas, se pueden aplicar las ecuaciones para determinar la cinética o rapidez de la reacción en estudio.

Para determinar la rapidez es necesario identificar el intervalo de tiempo en el que se lleva a cabo la reacción, o sea el intervalo en el cual existen cambios evidentes en los distintos parámetros para monitorear el avance de la reacción; y el intervalo en el que llega al equilibrio la reacción, o sea el tiempo en el que la reacción se estabiliza y no cambian significativamente los parámetros para monitorear el avance de la reacción. El tiempo determinado para estudiar la reacción de adsorción de azul de metileno es variable para cada muestra de haloisita, siendo 10 minutos el tiempo máximo para llegar al equilibrio en el caso de la haloisita natural, 6 minutos y medio para la muestra H-001, y 8 minutos para la arcilla H-002.

### 3.5.1 PSEUDO-PRIMER ORDEN DE REACCIÓN

Para probar si la reacción de adsorción de azul de metileno corresponde al modelo de pseudo-primer orden, se requiere la ecuación integrada de modo lineal del modelo mencionado, la cual se muestra a continuación:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2.303} t$$

La función integrada indica que, en caso de que la reacción corresponda a una cinética de pseudo-primer orden, al tener de ordenadas al logaritmo de base 10 de la diferencia de la cantidad de soluto adsorbido al equilibrio y la cantidad de soluto adsorbido al tiempo t, y al tener de abscisas a los intervalos transcurridos de tiempo, se debe obtener una tendencia en los datos adecuados a una línea recta.

En la siguiente tabla, se muestran los resultados del tratamiento de los datos experimentales para obtener las cifras de  $\log(q_e - q_t)$  y poder comprobar si la reacción es de pseudo-primer orden o no.



Tabla 3.4 Valores de las variables correspondientes para la función de pseudo-primer orden de reacción.

Tiempo (min)	Valores de $\log(q_e - q_t)$		
	Haloisita natural	H-001	H-002
0.5	0.4208	-0.0962	0.2193
1	0.2462	-0.2893	0.0035
1.5	0.1112	-0.4665	-0.1714
2	-0.0194	-0.6299	-0.3212
2.5	-0.1300	-0.7571	-0.4496
3	-0.2300	-0.8894	-0.5644
3.5	-0.3243	-1.0378	-0.6731
4	-0.4152	-1.1975	-0.7831
4.5	-0.5022	-1.3630	-0.8992
5	-0.5906	-1.5538	-1.0293
5.5	-0.6725	-1.8123	-1.1732
6	-0.7597	-2.2214	-1.3207
6.5	-0.8444		-1.5262
7	-0.9427		-1.7978
7.5	-1.0517		-2.3527
8	-1.1817		
8.5	-1.3303		
9	-1.5225		
9.5	-1.8350		

Representando los valores de la tabla, para cada una de las muestras de arcilla se obtienen las siguientes 3 gráficas:

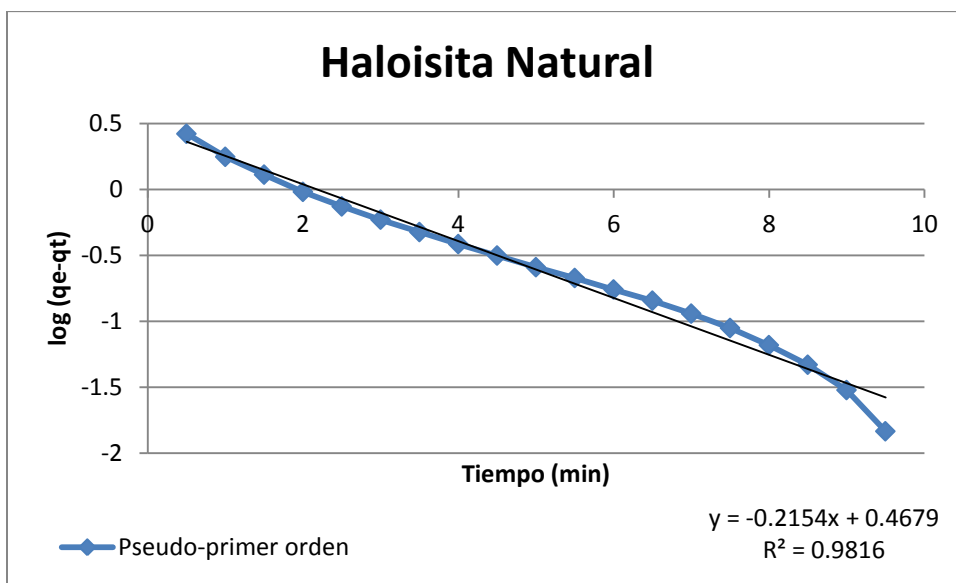


Figura 3.17 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-primer orden para la haloisita natural.

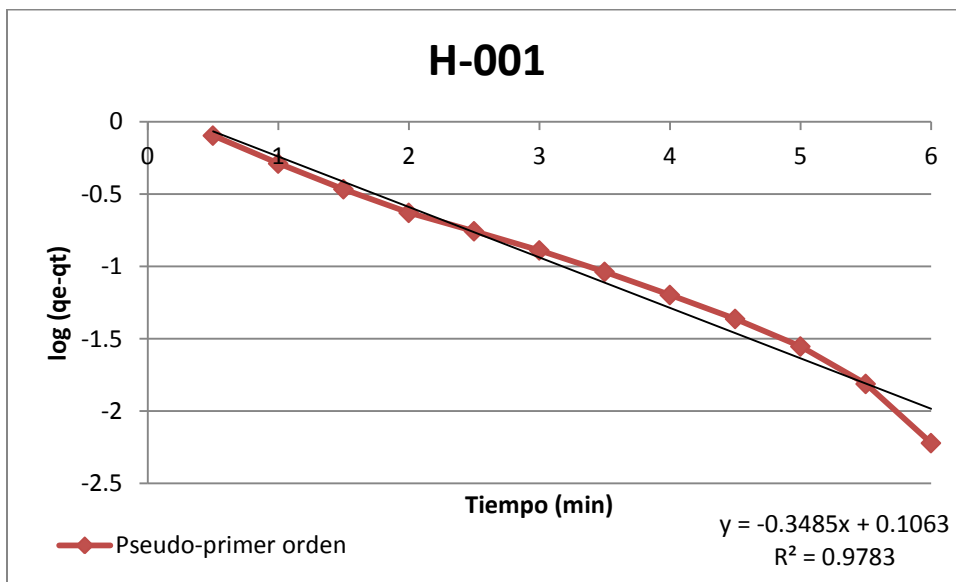


Figura 3.18 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-primer orden para la muestra H-001.

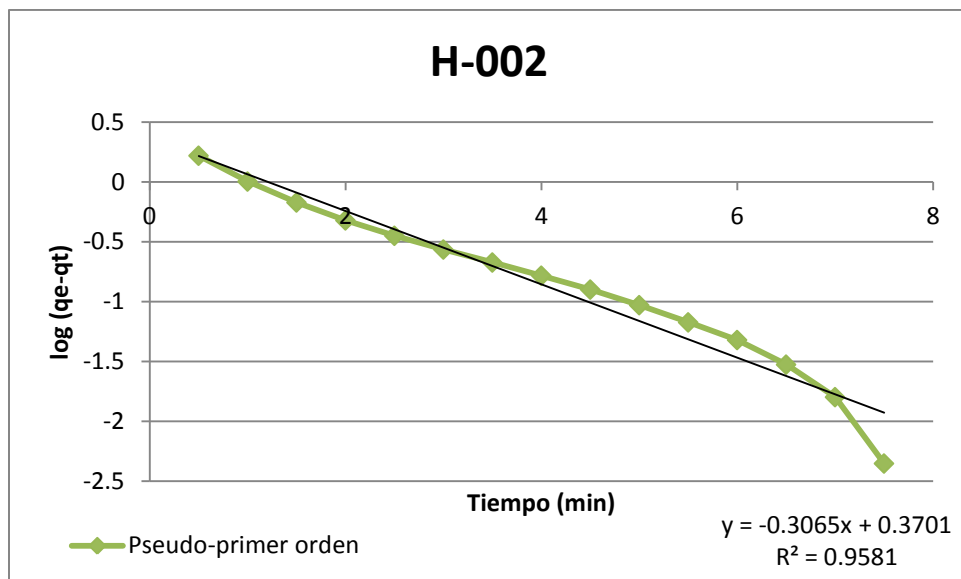


Figura 3.19 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-primer orden para la muestra H-002.

En las figuras anteriores se muestran los parámetros indicados en la función integrada indicada y, en la parte inferior derecha, aparecen las regresiones lineales de los puntos de la gráfica y el coeficiente de correlación con la ecuación de regresión.

En la tabla 3.5 se muestran los parámetros propios de la función de pseudo-primer orden.

Tabla 3.5 Parámetros correspondientes a la ecuación de pseudo-primer orden.

Parámetros	Haloisita Natural	H-001	H-002
Constante de rapidez $k_{p1}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.4960	0.8025	0.7058
Ordenada al origen ( $\log q_e$ )	0.4679	0.1063	0.3701
Cantidad adsorbida al equilibrio $q_e$ (mg/g)	2.9369	1.2773	2.3447
Coefficiente de correlación ( $r^2$ )	0.9816	0.9783	0.9581

Como se puede apreciar en la tabla, los coeficientes de correlación con el modelo de pseudo-primer orden no son lo suficientemente aproximados a 1, esto nos indica que probablemente la reacción de adsorción no obedece este modelo cinético.

### 3.5.2 SEGUNDO ORDEN DE REACCIÓN

La ecuación integrada correspondiente al segundo orden de reacción es la siguiente:

$$\frac{1}{C_t} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$$

La función indica que el segundo orden de reacción está impuesto linealmente por una relación entre el inverso recíproco de la concentración del soluto al tiempo en cuestión en función del tiempo de reacción. Los números obtenidos del tratamiento de los resultados experimentales para el modelo de segundo orden de reacción se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.6 Valores de las variables correspondientes a la función de segundo orden de reacción.

Tiempo (min)	Valores de $1/C_t$ (L/mg)		
	Haloisita Natural	H-001	H-002
0.5	0.0535	0.0439	0.0468
1	0.0634	0.0459	0.0520
1.5	0.0705	0.0471	0.0552
2	0.0765	0.0479	0.0573
2.5	0.0810	0.0484	0.0587
3	0.0844	0.0487	0.0597
3.5	0.0873	0.0490	0.0604
4	0.0896	0.0493	0.0610
4.5	0.0915	0.0494	0.0615
5	0.0932	0.0496	0.0619
5.5	0.0945	0.0497	0.0622
6	0.0956	0.0497	0.0625
6.5	0.0966	0.0498	0.0627
7	0.0975		0.0629
7.5	0.0983		0.0630
8	0.0990		0.0631
8.5	0.0997		
9	0.1002		
9.5	0.1007		
10	0.1012		

Los valores de la tabla 3.6 se presentan en el plano y se obtienen las siguientes gráficas.

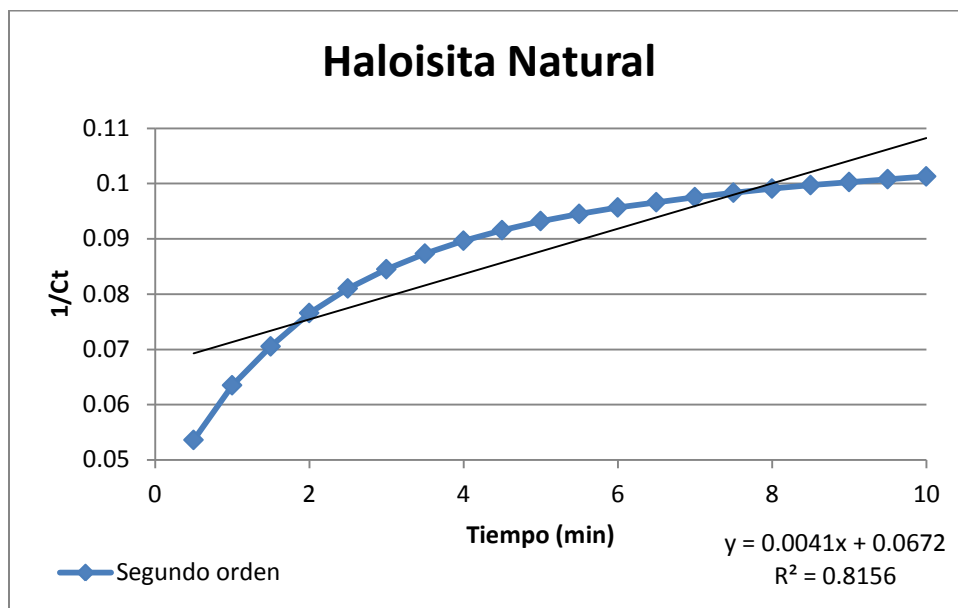


Figura 3.20 Representación gráfica de datos para ecuación de segundo orden para la haloisita natural.

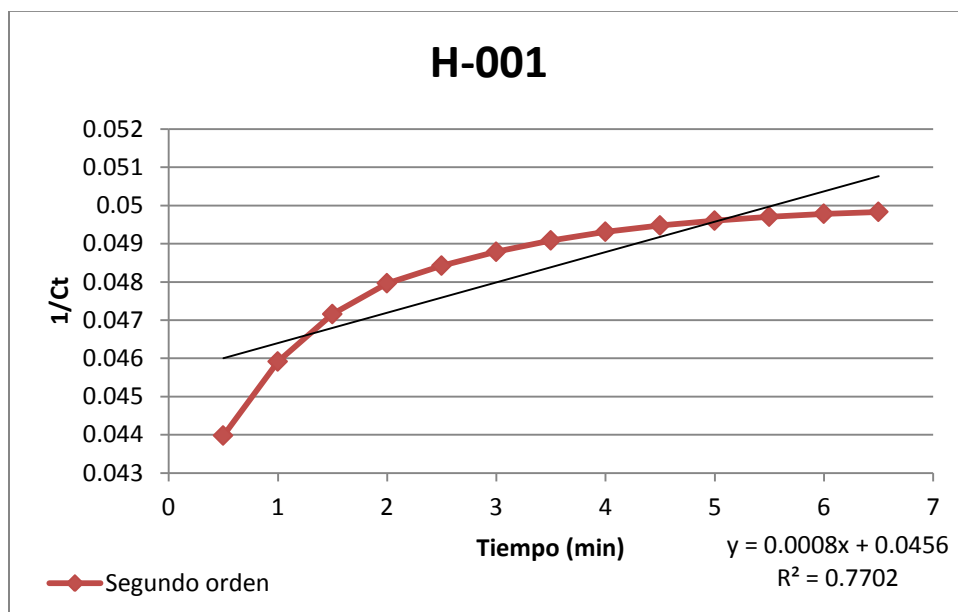


Figura 3.21 Representación gráfica de datos para ecuación de segundo orden para la muestra H-001.

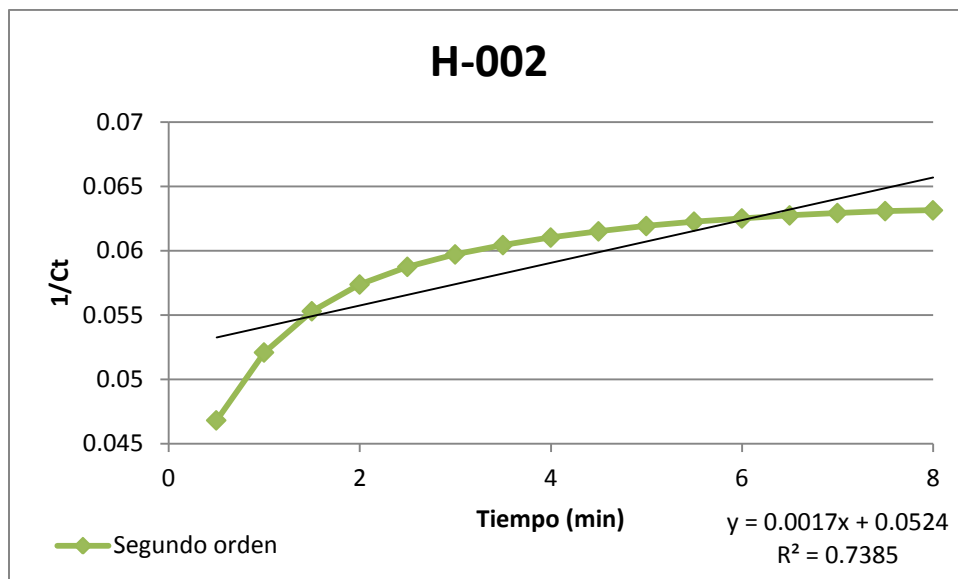


Figura 3.22 Representación gráfica de datos para ecuación de segundo orden para la muestra H-002.

A continuación se muestran los parámetros pertenecientes a la función de segundo orden de reacción obtenidos de la regresión lineal.

Tabla 3.7 Parámetros correspondientes a la ecuación de segundo orden.

Parámetros	Haloisita Natural	H-001	H-002
Constante de rapidez $k_2$ (L/mg·min)	$4.1 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-3}$
Ordenada al origen ( $1/C_0$ )	0.0672	0.0456	0.0524
Concentración inicial ( $C_0$ )	14.8809	21.9298	19.0839
Coefficiente de correlación ( $r^2$ )	0.8156	0.7702	0.7385

Como se puede observar en la tabla 3.7 por los coeficientes de correlación para el modelo de segundo orden de reacción, los datos no se adaptan a dicho modelo matemático, y por lo tanto se puede decir que la adsorción de azul de metileno no corresponde a una cinética de este orden.

### 3.5.3 PSEUDO-SEGUNDO ORDEN DE REACCIÓN

La ecuación integrada de pseudo-segundo orden de reacción es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2}q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

Por lo que para probar si la reacción de adsorción sigue una cinética de pseudo-segundo orden, se tiene que graficar el tiempo de reacción contra el cociente entre el tiempo y la cantidad de soluto adsorbida al tiempo referido. Los datos de dichas variables se presentan en la tabla 3.8.



Tabla 3.8 Valores de las variables correspondientes para la función de pseudo-segundo orden de reacción.

Tiempo (min)	Valores de $t/q_t$ (min·g/mg)		
	Haloisita natural	H-001	H-002
0.5	0.2627	0.7368	0.4580
1	0.3603	1.0348	0.5744
1.5	0.4620	1.3176	0.7229
2	0.5583	1.6058	0.8804
2.5	0.6584	1.9157	1.0443
3	0.7596	2.2207	1.2115
3.5	0.8611	2.5211	1.3798
4	0.9629	2.8239	1.5479
4.5	1.0654	3.1324	1.7157
5	1.1678	3.4436	1.8829
5.5	1.2715	3.7555	2.0509
6	1.3748	4.0708	2.2213
6.5	1.4789	4.3922	2.3905
7	1.5822		2.5613
7.5	1.6856		2.7328
8	1.7887		2.9103
8.5	1.8925		
9	1.9964		
9.5	2.1001		
10	2.2035		

Los valores anteriores se representan gráficamente y se obtienen las siguientes tendencias.

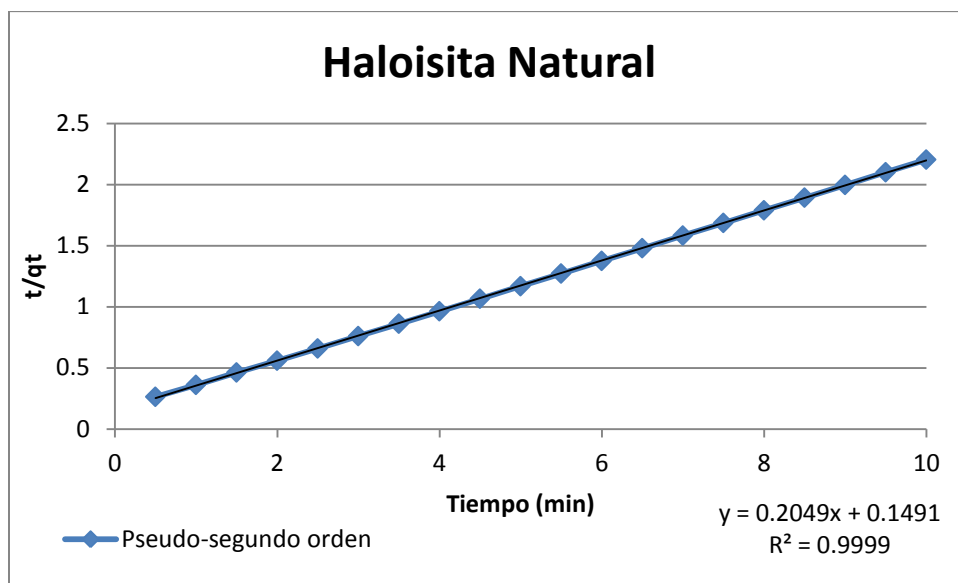


Figura 3.23 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-segundo orden para la haloisita natural.

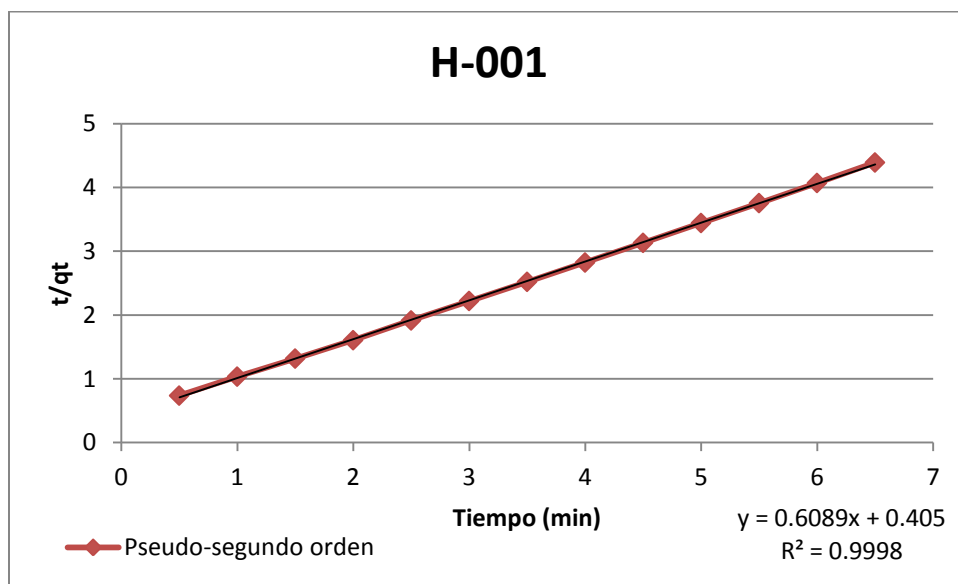


Figura 3.24 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-segundo orden para la muestra H-001.

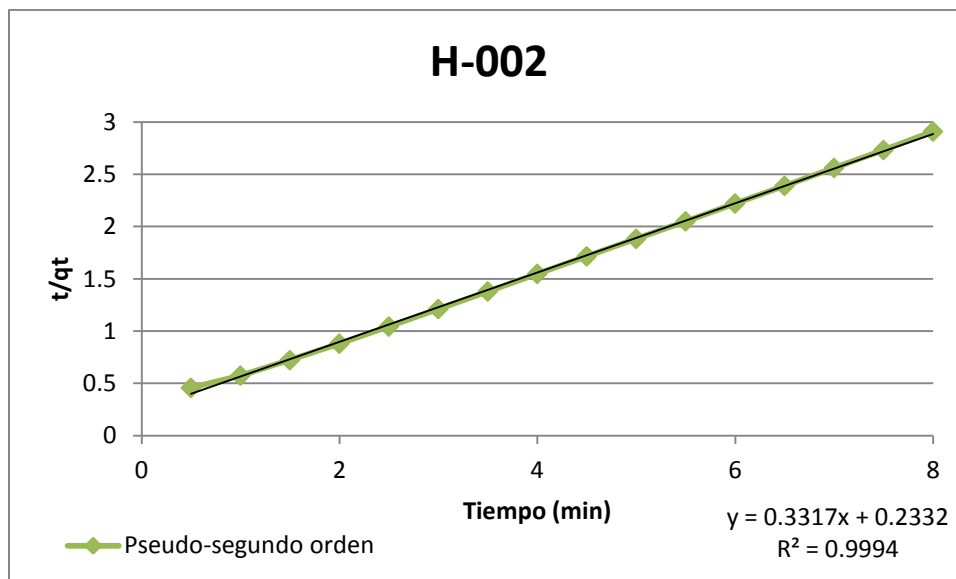


Figura 3.25 Representación gráfica de datos para ecuación de pseudo-segundo orden para la muestra H-002.

Los parámetros obtenidos de las ecuaciones de regresión lineal se muestran en la tabla 3.9.

Tabla 3.9 Parámetros correspondientes a la ecuación de pseudo-segundo orden.

Parámetros	Haloisita Natural	H-001	H-002
Ordenada al origen ( $1/k_{p2}q_e^2$ )	0.1491	0.405	0.2332
Constante de rapidez $k_{p2}$ (g/mg·min)	0.2815	0.9154	0.4718
Cantidad adsorbida al equilibrio $q_e$ (mg/g)	4.8804	1.6423	3.0147
Coeficiente de correlación ( $r^2$ )	0.9999	0.9998	0.9994

Observando los coeficientes de correlación de las regresiones lineales obtenidas para el pseudo-segundo orden, se puede notar que son los más cercanos a un valor de 1 entre todos los órdenes de reacción probados en este estudio. De este modo se confirma que la adsorción de azul de metileno sobre los NTH's utilizados en este estudio tienen una cinética correspondiente a un pseudo-segundo orden.

Además se observa que la rapidez de adsorción se incrementa para las haloisitas tratadas con ácido clorhídrico. Comparando la rapidez de los NTH's utilizados en este trabajo, la rapidez tiene un orden ascendente como se muestra a continuación:

Haloisita Natural < H-002 < H-001

### 3.6 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para el estudio del equilibrio de adsorción de azul de metileno, se emplean 2 modelos de isotermas: Langmuir y Freundlich. La selección de estos modelos es porque son los patrones de isothermas más utilizados en investigaciones y artículos científicos, además de que son los más simples y los que describen mejor los sistemas de adsorción experimentales.

Los resultados obtenidos en cada tiempo de equilibrio se muestran en la tabla siguiente.

**Tabla 3.10** Resultados experimentales de la metodología para el estudio del equilibrio de adsorción.

		Concentración al equilibrio (mg/L)			Cantidad de colorante adsorbida (mg/g)		
	Tiempo (min)	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C
Haloisita Natural	15	9.1436	6.0020	20.4168	30.8563	33.9979	19.5831
	30	1.2550	1.9353	7.1849	38.7449	38.0646	32.8150
	60	0.6991	1.2377	2.2397	39.3008	38.7622	37.7602
	90	0.5456	0.6696	1.2086	39.4543	39.3303	38.7913
	120	0.3547	0.4261	0.4982	39.6452	39.5738	39.5017
H-001	15	26.4551	21.0339	29.9033	13.5448	18.9660	10.0966
	30	20.5909	2.3228	3.7521	19.4090	37.6771	36.2478
	60	4.0329	0.7213	1.3201	35.9670	39.2786	38.6798
	90	1.1966	0.7072	1.2133	38.8033	39.2927	38.7866
	120	0.3594	0.4482	1.0798	39.6405	39.5517	38.9201
H-002	15	9.1436	26.5483	25.0887	30.8563	13.4516	14.9112
	30	3.2214	2.8006	3.5859	36.7785	37.1993	36.4140
	60	2.6986	2.4168	3.5580	37.3013	37.5831	36.4419
	90	2.5535	2.1418	3.4934	37.4464	37.8581	36.5065
	120	0.5674	1.8840	2.8597	39.4325	38.1159	37.1402

En las figuras 3.26, 3.27 y 3.28 se muestra el avance del proceso de adsorción como el incremento de la cantidad de colorante adsorbida por masa de adsorbente en función del tiempo para cada haloisita, a todas las temperaturas de estudio.

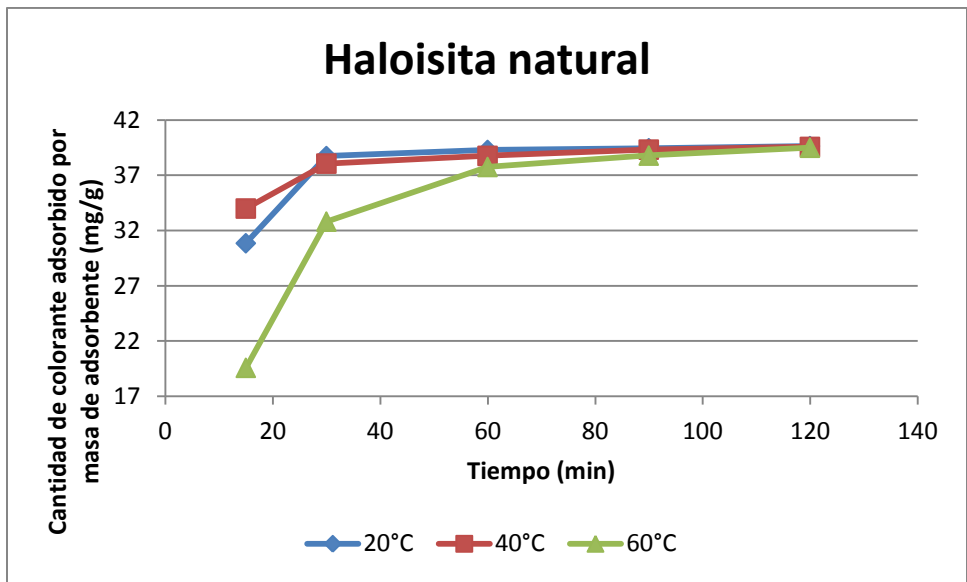


Figura 3.26 Avance del proceso de adsorción para la haloisita natural.

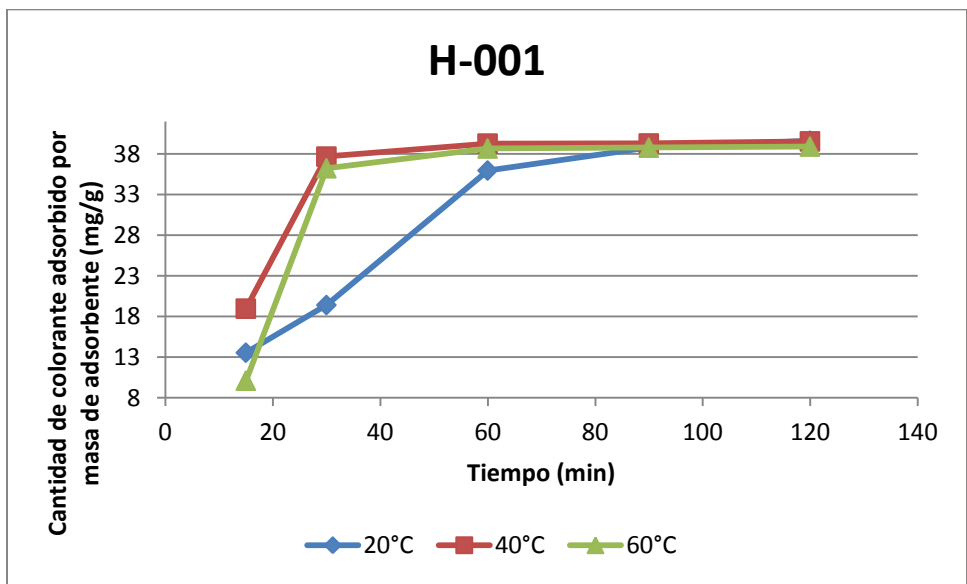


Figura 3.27 Avance del proceso de adsorción para la haloisita H-001.

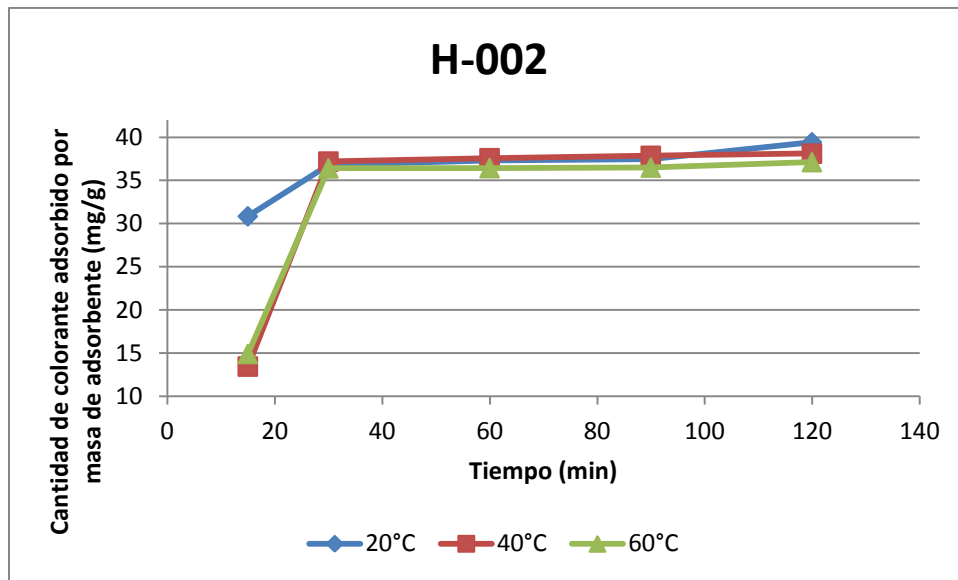


Figura 3.28 Avance del proceso de adsorción para la haloisita H-002.

Como se explica en la metodología, se estudió el equilibrio de adsorción a 3 temperaturas a un tiempo máximo de 2 horas. Al igual que para la cinética, el modo para determinar el modelo de equilibrio de adsorción será por el método gráfico.

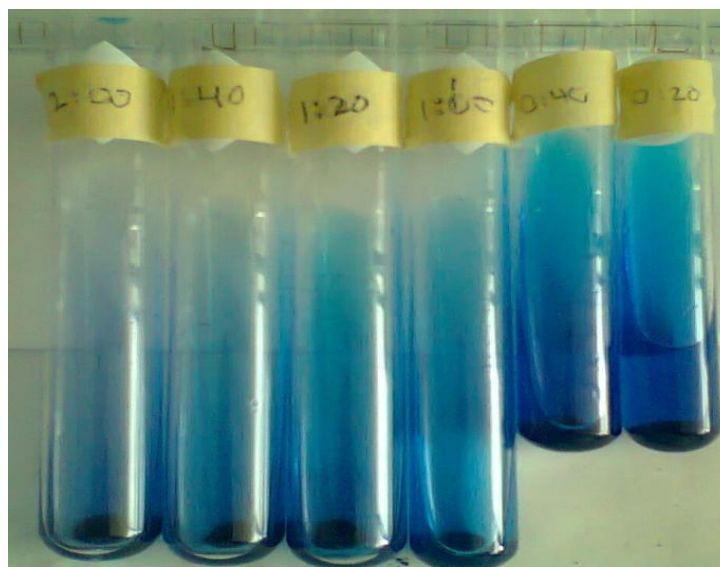


Figura 3.29 Experimentación para el estudio del equilibrio de adsorción.

### 3.6.1 ISOTERMAS DE LANGMUIR

La ecuación lineal que describe el modelo de Langmuir es la siguiente:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} C_{eq}$$

La ecuación lineal indica que, si los datos obedecen a dicho modelo, al graficar como variable dependiente al cociente entre la concentración al equilibrio y la cantidad de material adsorbido, y como variable independiente la concentración del soluto al equilibrio, se debe obtener una tendencia de datos parecido a una línea recta.



Con los resultados experimentales se obtuvieron los siguientes datos, los cuales se muestran en la tabla 3.11, para trazar las gráficas correspondientes.

Tabla 3.11 Valores de las variables correspondientes para la función de Langmuir.

	Tiempo (min)	Concentración al equilibrio (mg/L)			Concentración al equilibrio sobre la cantidad de colorante adsorbida (g/L)		
		20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C
Haloisita Natural	15	9.1436	6.0020	20.4168	0.2963	0.1765	1.0425
	30	1.2550	1.9353	7.1849	0.0323	0.0508	0.2189
	60	0.6991	1.2377	2.2397	0.0177	0.0319	0.0593
	90	0.5456	0.6696	1.2086	0.0138	0.0170	0.0311
	120	0.3547	0.4261	0.4982	0.0089	0.0107	0.0126
H-001	15	26.4551	21.0339	29.9033	1.9531	1.1090	2.9617
	30	20.5909	2.3228	3.7521	1.0608	0.0616	0.1035
	60	4.0329	0.7213	1.3201	0.1121	0.0183	0.0341
	90	1.1966	0.7072	1.2133	0.0308	0.0179	0.0312
	120	0.3594	0.4482	1.0798	0.0090	0.0113	0.0277
H-002	15	9.1436	26.5483	25.0887	0.2963	1.9736	1.6825
	30	3.2214	2.8006	3.5859	0.0875	0.0752	0.0984
	60	2.6986	2.4168	3.5580	0.0723	0.0643	0.0976
	90	2.5535	2.1418	3.4934	0.0681	0.0565	0.0956
	120	0.5674	1.8840	2.8597	0.0143	0.0494	0.0769

Al graficar los puntos correspondientes de  $C_{eq}/q$  en función de  $C_{eq}$  para cada tiempo y temperatura constante, obtenemos las siguientes tendencias.

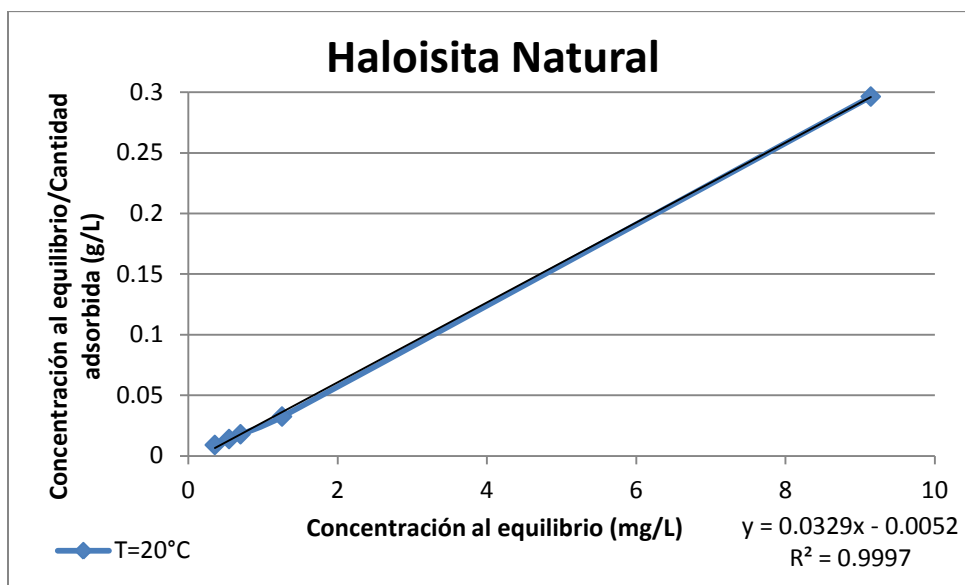


Figura 3.30 Representación gráfica de datos para la ecuación de Langmuir para la haloisita natural a 20°C.

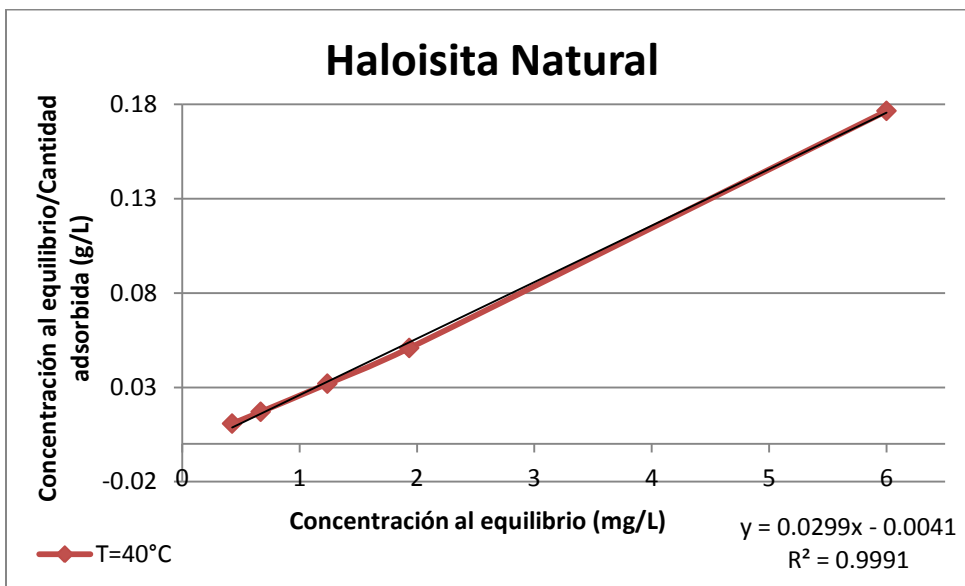


Figura 3.31 Representación gráfica de datos para la ecuación de Langmuir para la haloisita natural a 40°C.

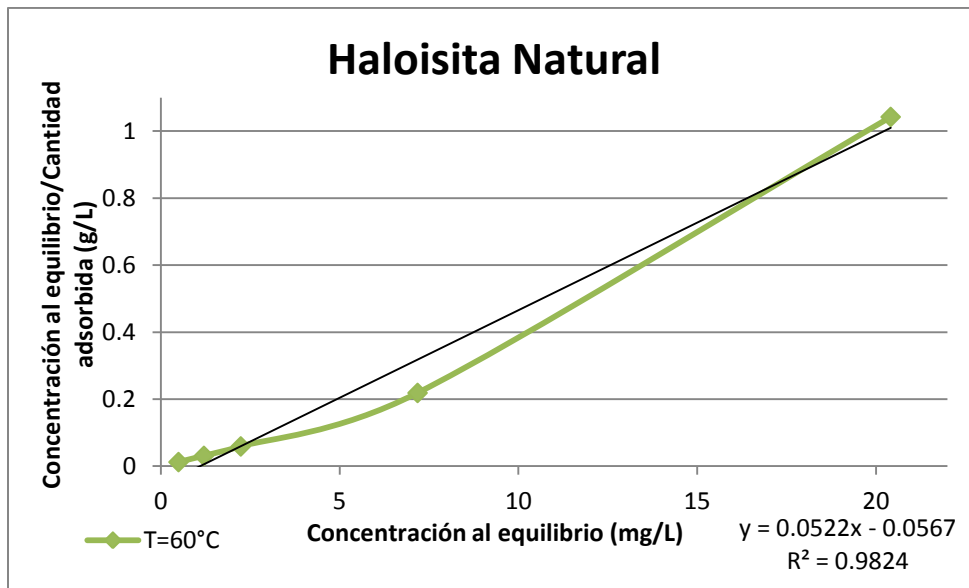


Figura 3.32 Representación gráfica de datos para la ecuación de Langmuir para la haloisita natural a 60°C.

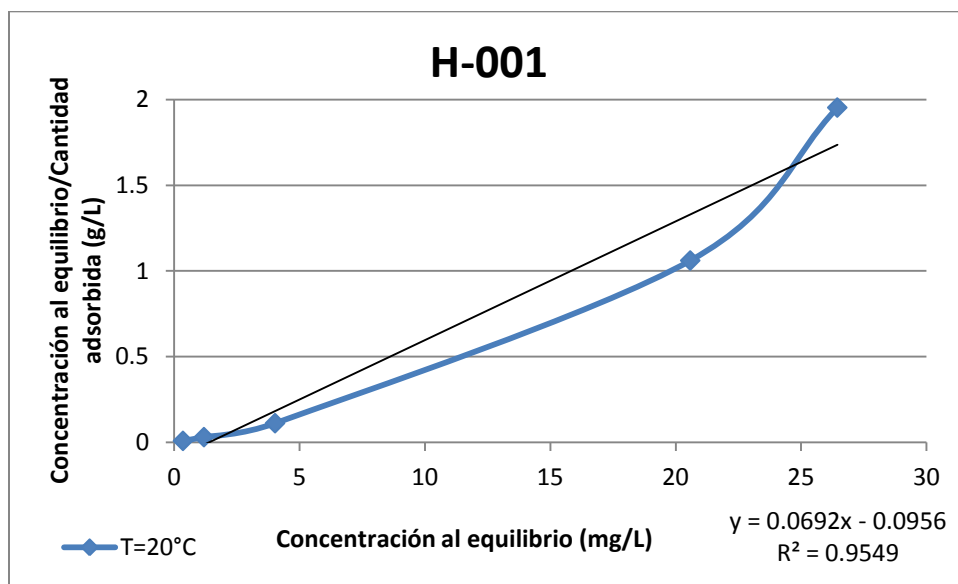


Figura 3.33 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-001 a 20°C.

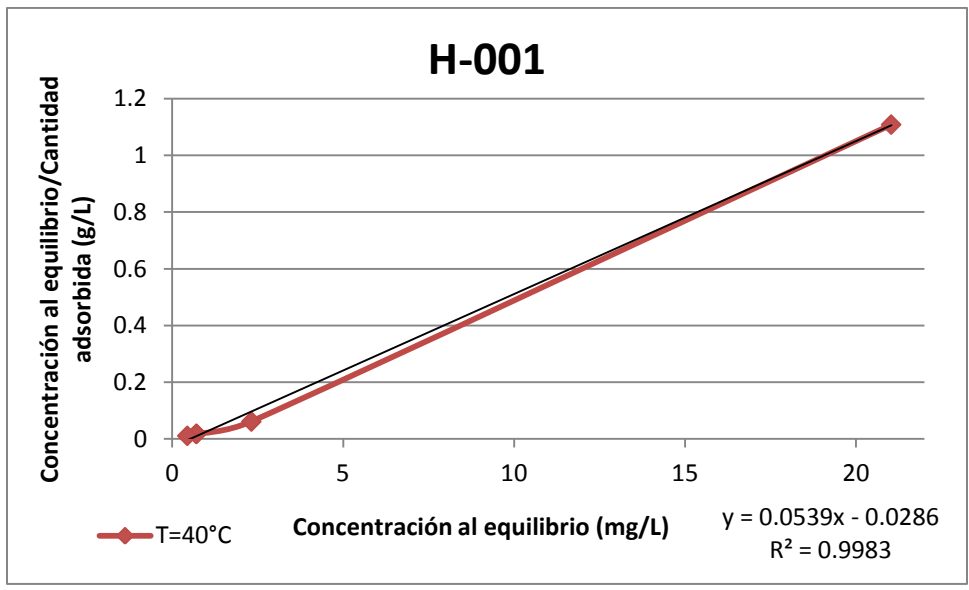


Figura 3.34 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-001 a 40°C.

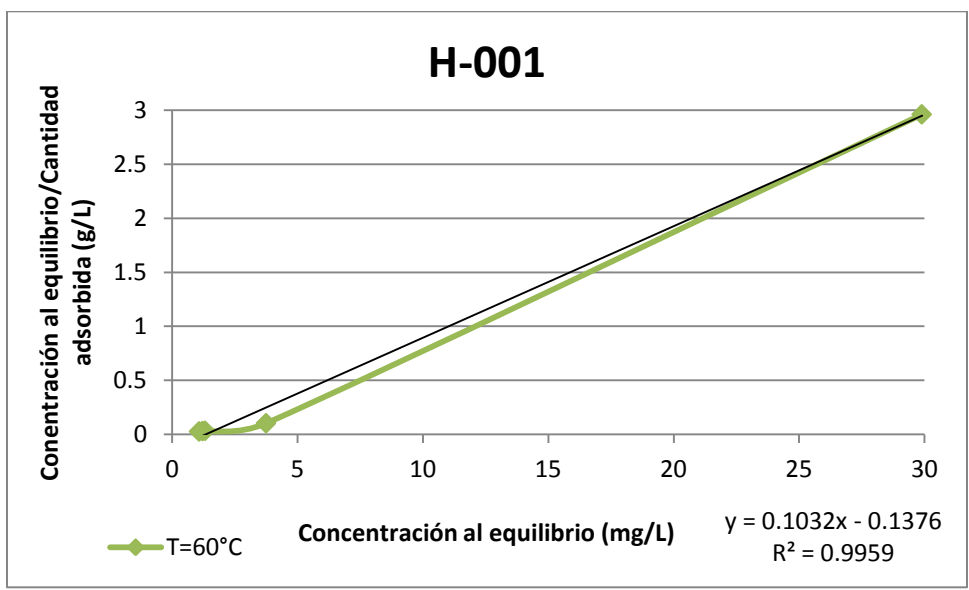


Figura 3.35 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-001 a 60°C.

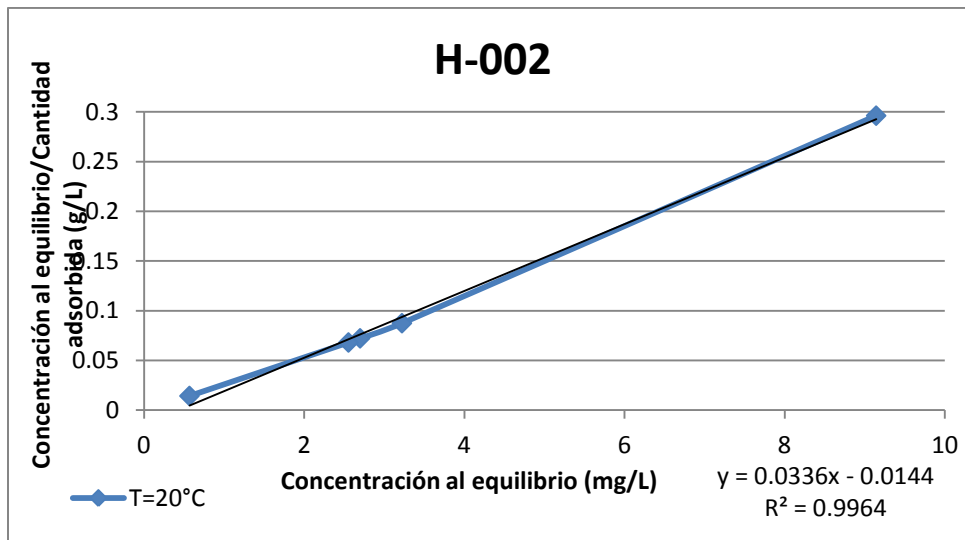


Figura 3.36 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-002 a 20°C.

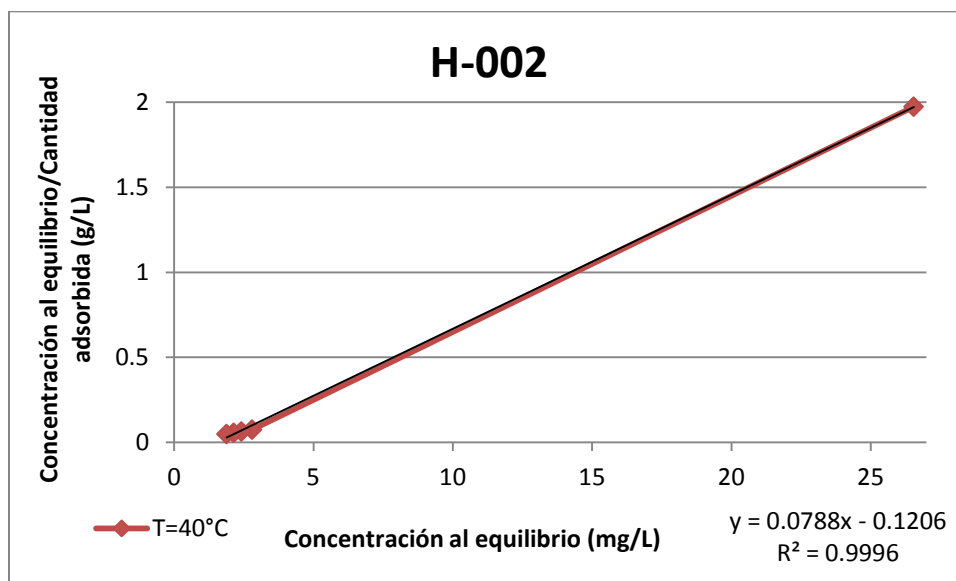


Figura 3.37 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-002 a 40°C.

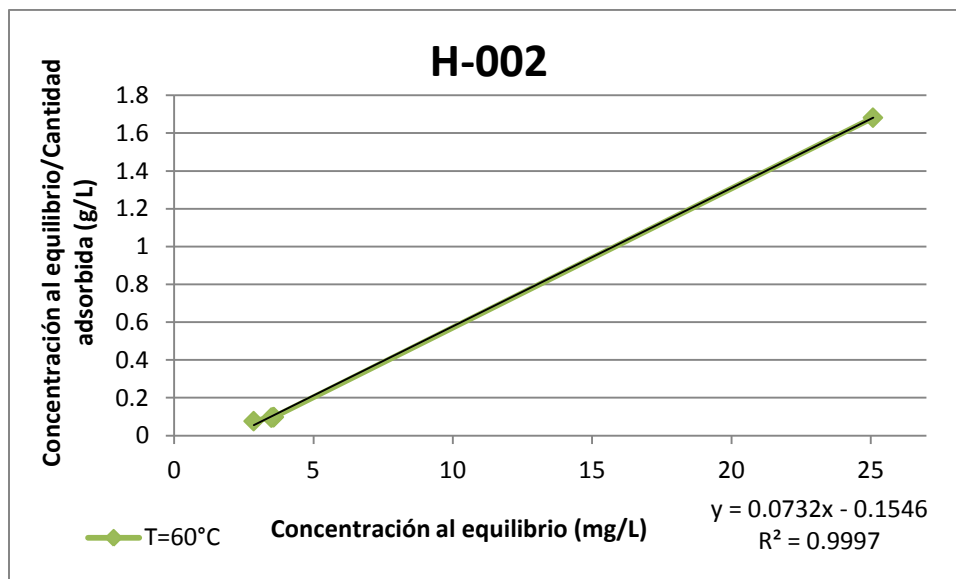


Figura 3.38 Representación gráfica de datos para ecuación de Langmuir para la muestra H-002 a 60°C.

De acuerdo a las regresiones lineales de cada sistema se obtuvieron los siguientes parámetros propios del modelo de Langmuir, los cuales se aprecian en la tabla 3.12 de la parte inferior.

Tabla 3.12 Parámetros correspondientes a la ecuación de Langmuir.

	Temperatura (°C)	Ordenada al origen ( $1/a_m K_L$ )	Cantidad máxima de adsorción (mg/g)	Constante de Langmuir $K_L$ (L/mg)	Coefficiente de correlación ( $r^2$ )
Haloisita Natural	20	0.0052	30.3951	6.3269	0.9997
	40	0.0041	33.4448	7.2926	0.9991
	60	0.0567	19.1570	0.9206	0.9824
H-001	20	0.0956	14.4508	0.7238	0.9549
	40	0.0286	18.5528	1.8846	0.9983
	60	0.1376	9.6899	0.7500	0.9959
H-002	20	0.0144	29.7619	2.3333	0.9964
	40	0.1206	12.6903	0.6533	0.9996
	60	0.1546	13.6612	0.4734	0.9997

Como se observa en la tabla 3.12, los coeficientes de correlación entre la tendencia de los datos obtenidos con el modelo matemático de Langmuir son muy aproximados a 1, por lo que probablemente el proceso de adsorción de azul de metileno sobre las diferentes arcillas empleadas en este estudio corresponde a un modelo de monocapa.

Por otro lado, analizando la capacidad máxima de adsorción de acuerdo a la ecuación de Langmuir, se observa que dicha propiedad es independiente del área superficial ya que, a pesar de que las muestras tratadas con ácido clorhídrico poseen un área específica

superior a la que posee la haloisita natural, ésta última tiene un capacidad de adsorción mayor que la muestra H-002 y ésta a su vez mayor que la muestra H-001

Otro punto a destacar, es el descenso de la capacidad adsorbente inverso a la temperatura del sistema. Los datos en la tabla muestran que el aumento de la temperatura de trabajo provoca una disminución general en la cantidad máxima de adsorción de azul de metileno sobre los NTH's estudiados. Debido a esta tendencia, se puede afirmar que la temperatura óptima de trabajo es 20°C.

Adicionalmente, a partir de la ecuación de Langmuir se deriva una constante adimensional llamada factor de separación o parámetro de equilibrio  $R_L$ . El factor de separación es un parámetro que determina algunas características del proceso de adsorción y permite saber si la adsorción es favorable o desfavorable dependiendo del valor numérico de dicha constante: el proceso es irreversible si el valor de  $R_L$  es 0; es favorable si el valor de  $R_L$  está en un intervalo entre 0 y 1; lineal cuando  $R_L$  es igual a 1; y la adsorción es desfavorable cuando  $R_L$  es mayor a 1. El factor de separación se expresa matemáticamente mediante la siguiente fórmula.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0}$$

Donde  $R_L$  es el factor de separación,  $k_L$  es la constante de Langmuir y  $C_0$  es la concentración inicial del soluto.



A continuación se presentan los valores de  $R_L$  calculados para los sistemas de azul de metileno y NTH's.

**Tabla 3.13** Valores de factor de separación calculados para los sistemas de adsorción estudiados.

Temperatura (°C)	Haloisita Natural	H-001	H-002
20	0.0039	0.0333	0.0106
40	0.0034	0.0130	0.0368
60	0.0264	0.0322	0.0501

Como se aprecia en la tabla, los valores calculados de factor de separación oscilan entre 0 y 1 en todos los casos. Esto indica que el equilibrio entre el azul de metileno y las arcillas de estudio es favorable hacia la adsorción.

### 3.6.2 ISOTERMAS DE FREUNDLICH

La función lineal del modelo de adsorción de Freundlich es:

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C$$

La función de Freundlich indica que al graficar el logaritmo de la cantidad de material adsorbido en función del logaritmo de la concentración de soluto se obtiene una tendencia de datos lineal, en caso de que los resultados se ajusten a este modelo.

Los resultados experimentales se trataron para obtener los parámetros necesarios y poder aplicar la ecuación de Freundlich. Los datos obtenidos se muestran a continuación.

Tabla 3.14 Valores de variables correspondientes para la función de Freundlich.

		Logaritmo de la concentración al equilibrio			Logaritmo de la cantidad de colorante adsorbido		
	Tiempo (min)	20°C	40°C	60°C	20°C	40°C	60°C
Haloisita Natural	15	0.9611	0.7782	1.3099	1.4893	1.5314	1.2918
	30	0.0986	0.2867	0.8564	1.5882	1.5805	1.5160
	60	-0.1554	0.0926	0.3502	1.5944	1.5884	1.5770
	90	-0.2631	-0.1741	0.0822	1.5960	1.5947	1.5887
	120	-0.4501	-0.3704	-0.3025	1.5981	1.5974	1.5966
H-001	15	1.4225	1.3229	1.4757	1.1317	1.2779	1.0041
	30	1.3136	0.3660	0.5742	1.2880	1.5760	1.5592
	60	0.6056	-0.1418	0.1206	1.5559	1.5941	1.5874
	90	0.0779	-0.1504	0.0839	1.5888	1.5943	1.5886
	120	-0.4443	-0.3484	0.0333	1.5981	1.5971	1.5901
H-002	15	0.9611	1.4240	1.3994	1.4893	1.1287	1.1735
	30	0.5080	0.4472	0.5546	1.5655	1.5705	1.5612
	60	0.4311	0.3832	0.5512	1.5717	1.5749	1.5616
	90	0.4071	0.3307	0.5432	1.5734	1.5781	1.5623
	120	-0.2460	0.2750	0.4563	1.5958	1.5811	1.5698

Al graficar los datos correspondientes se obtienen las siguientes tendencias.

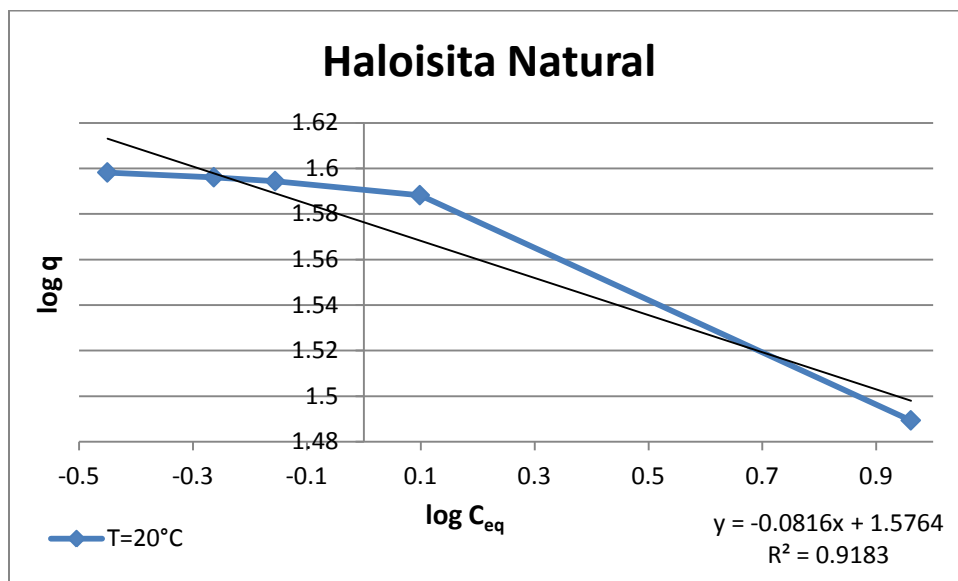


Figura 3.39 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la haloisita natural a 20°C.

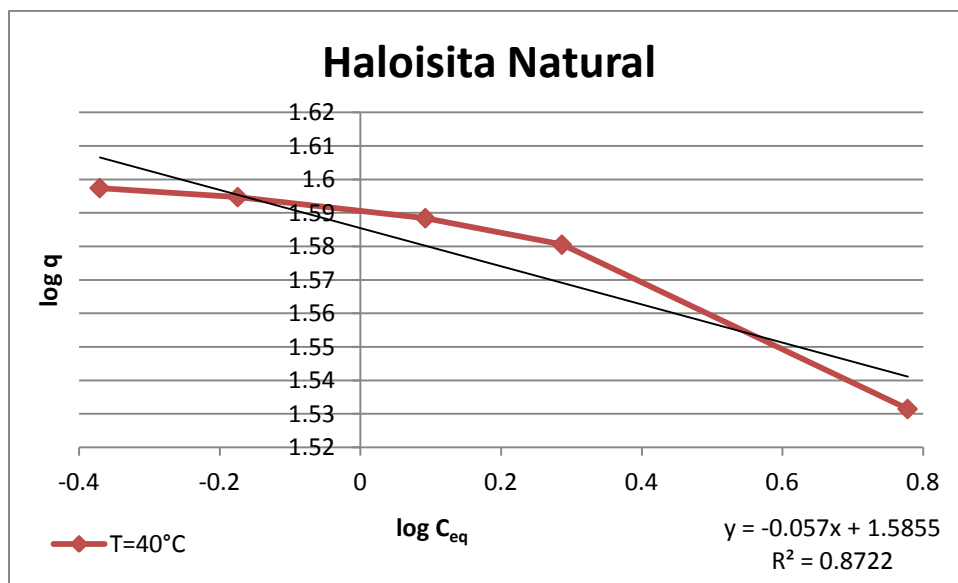


Figura 3.40 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la haloisita natural a 40°C.

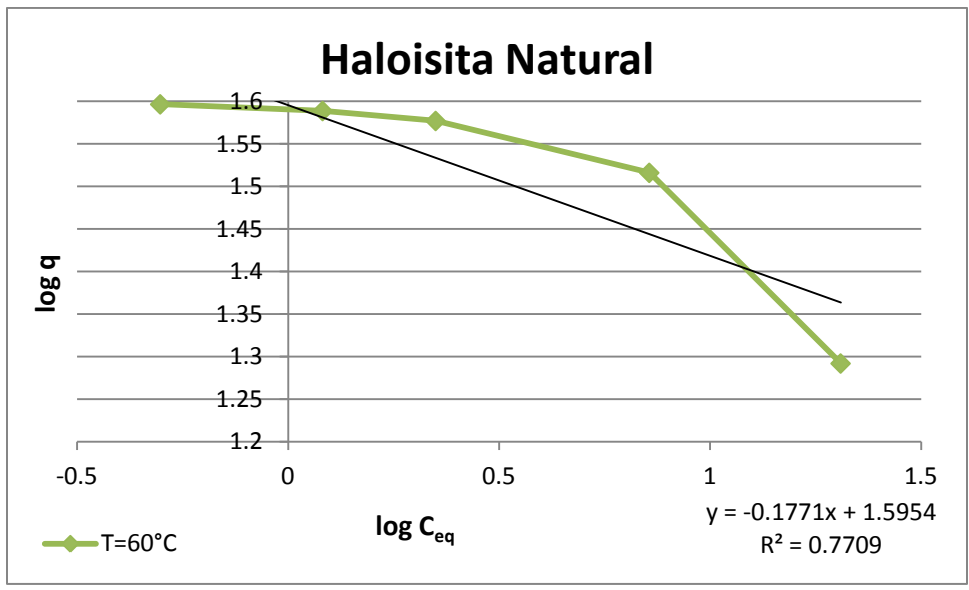


Figura 3.41 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la haloisita natural a 60°C.

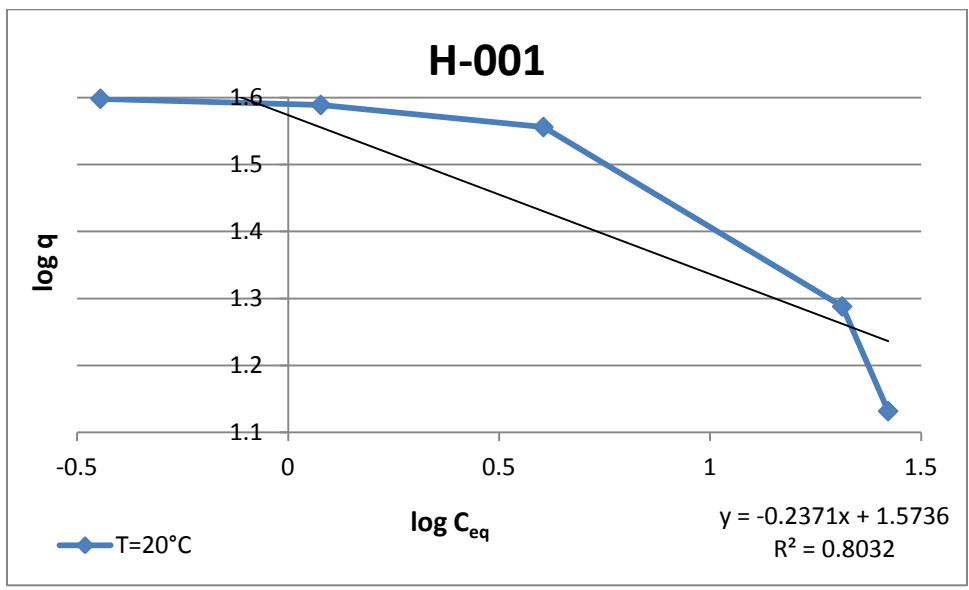


Figura 3.42 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-001 a 20°C.

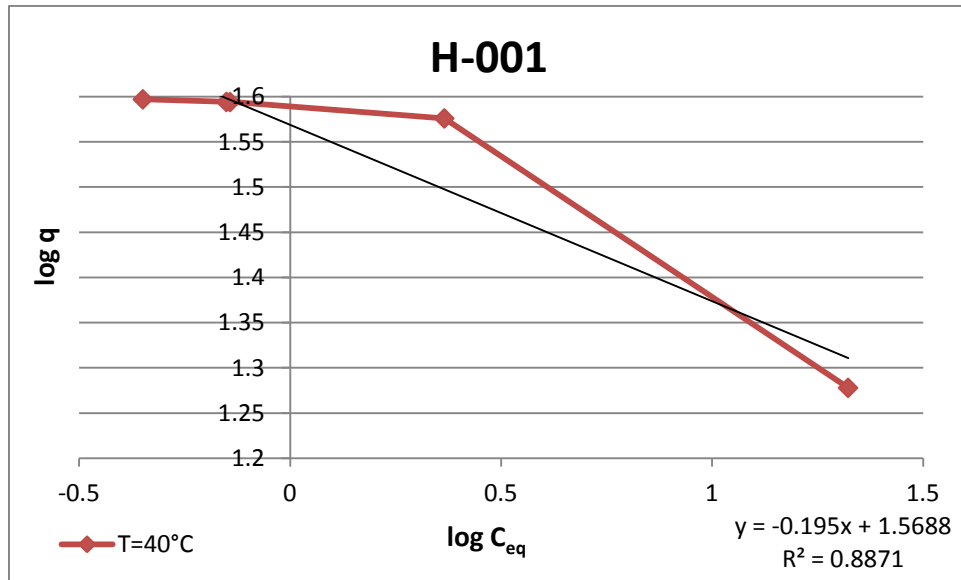


Figura 3.43 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-001 a 40°C.

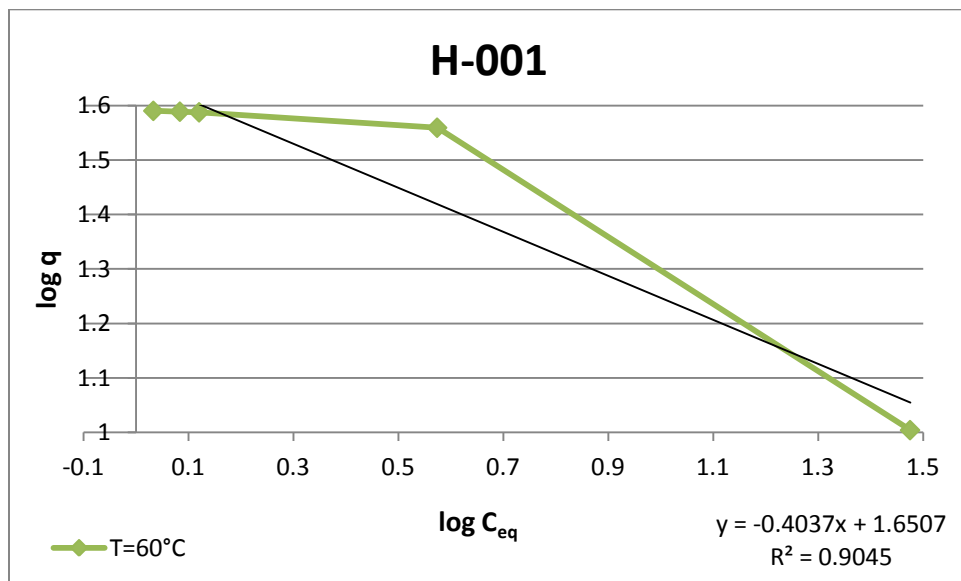


Figura 3.44 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-001 a 60°C.

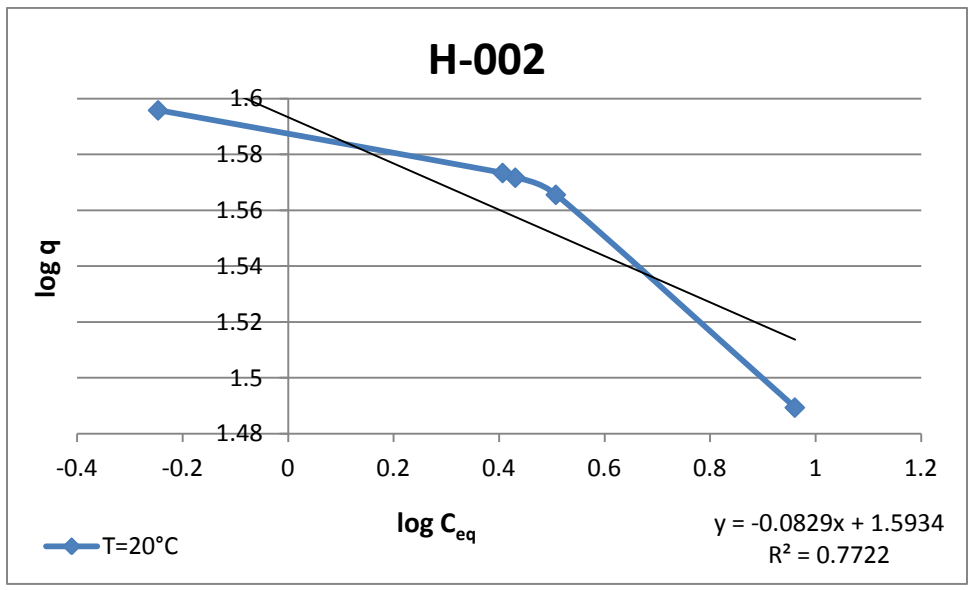


Figura 3.45 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-002 a 20°C.

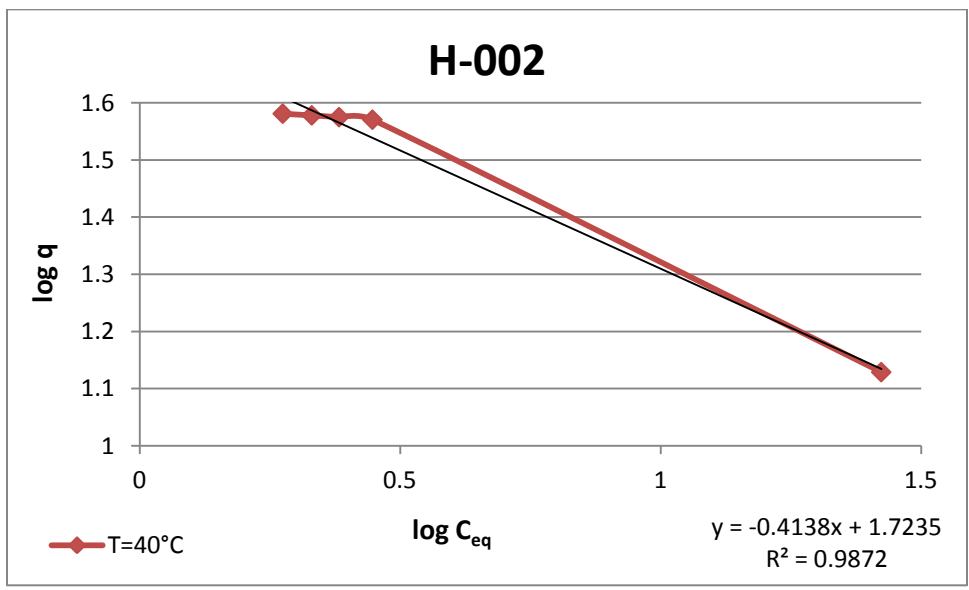


Figura 3.46 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-002 a 40°C.

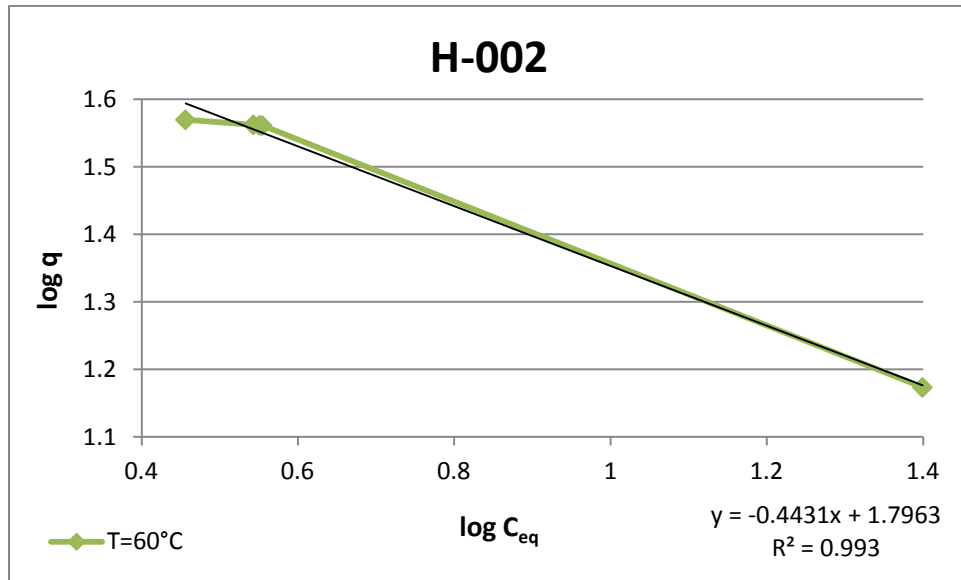


Figura 3.47 Representación gráfica de datos para ecuación de Freundlich para la muestra H-002 a 60°C.

Con las funciones de regresión lineal producidas con la tendencia de los datos se pueden obtener los parámetros propios del modelo de Freundlich, los cuales se muestran en la tabla.3.15.

Tabla 3.15 Parámetros correspondientes a la ecuación de Freundlich.

	Temperatura (°C)	Ordenada al origen (log K <sub>f</sub> )	Factor de heterogeneidad (1/n)	Constante de Freundlich K <sub>F</sub> (L/g)	Coefficiente de correlación (r <sup>2</sup> )
Haloisita Natural	20	1.5764	0.0816	37.7051	0.9183
	40	1.5855	0.057	38.5034	0.8722
	60	1.5954	0.1771	39.3912	0.7709
H-001	20	1.5736	0.2371	37.4627	0.8032
	40	1.5688	0.195	37.0510	0.8871
	60	1.6507	0.4037	44.7404	0.9045
H-002	20	1.5934	0.0829	39.2102	0.7722
	40	1.7235	0.4138	52.9053	0.9872
	60	1.7963	0.4431	62.5604	0.993

Como se puede observar en la tabla 3.15, los coeficientes de correlación entre los datos y el modelo matemático lineal de Freundlich indican que el proceso de adsorción de azul de metileno sobre los NTH's estudiados no corresponden al modelo de multicapa de Freundlich; caso contrario, si corresponde al modelo de la monocapa de Langmuir.



### 3.6.3 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DE ADSORCIÓN

Los parámetros termodinámicos de un proceso permiten conocer algunas características de dicho proceso. Los parámetros termodinámicos básicos son:

- El cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) permite saber si un proceso es exotérmico o endotérmico al mostrar la pérdida o ganancia de energía interna en el sistema.
- El cambio de entropía ( $\Delta S$ ) permite establecer la reversibilidad o irreversibilidad de una reacción, ya que muestra el desorden del sistema y estadísticamente la probabilidad de que se logre dicho estado.
- El cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) es el parámetro de espontaneidad de un proceso al expresar la energía del estado final al equilibrio.

Estos parámetros se pueden obtener del estudio del equilibrio de una reacción o proceso, en este caso particular, del estudio del equilibrio de adsorción.

#### 3.6.3.1 VARIACIÓN DE LA ENTALPÍA Y LA ENTROPÍA DE ADSORCIÓN

Los primeros parámetros termodinámicos de adsorción son el cambio de entropía y la entalpía. Estos parámetros se pueden calcular con la siguiente función matemática:

$$\ln k_D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Donde  $k_D$  es el coeficiente de distribución que se define como el cociente entre la cantidad de colorante adsorbida y la concentración de colorante en solución en el sistema cuando llega al equilibrio,  $R$  es la constante universal de los gases (8.314 J/K·mol),  $T$  es la temperatura absoluta del sistema,  $\Delta H$  es el cambio de entalpía, y  $\Delta S$  es el cambio de entropía. De acuerdo a esta fórmula matemática, se obtiene una recta donde la variable dependiente es  $\ln k_D$ , la variable independiente es  $1/T$ , la pendiente es igual a  $-\Delta H/R$  y la ordenada al origen es  $\Delta S/R$ . Los datos calculados para esta función se muestran en la tabla 3.16.

Tabla 3.16 Valores de variables para la función correspondiente a la entalpía y la entropía.

Muestra de NTH	Temperatura absoluta (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	Coefficiente de distribución (L/g)	Lnk <sub>D</sub>
Haloisita Natural	293.15	0.0034	111.7631	4.7163
	313.15	0.0031	92.8648	4.5311
	333.15	0.0030	79.2822	4.3730
H-001	293.15	0.0034	110.2832	4.7030
	313.15	0.0031	88.2305	4.4799
	333.15	0.0030	36.0406	3.5846
H-002	293.15	0.0034	4.2411	4.2411
	313.15	0.0031	3.0071	3.0071
	333.15	0.0030	2.5639	2.5639

Las gráficas de Ln k<sub>D</sub> en función de 1/T, y las tendencias de los datos se muestran a continuación.

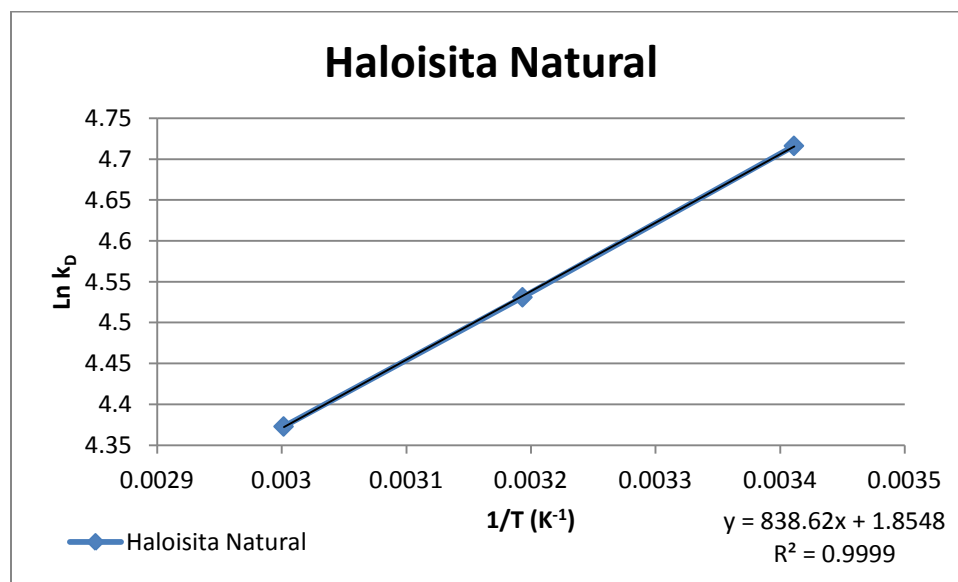


Figura 3.48 Representación gráfica de valores de 1/T vs Ln k<sub>D</sub> para la haloisita natural.

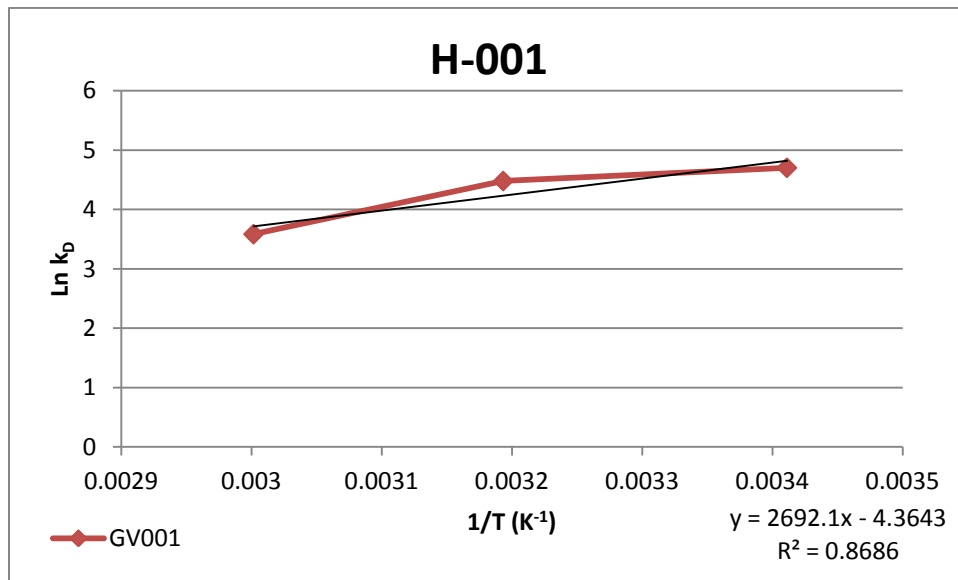


Figura 3.49 Representación gráfica de valores de 1/T vs Ln  $k_D$  para la muestra H-001.

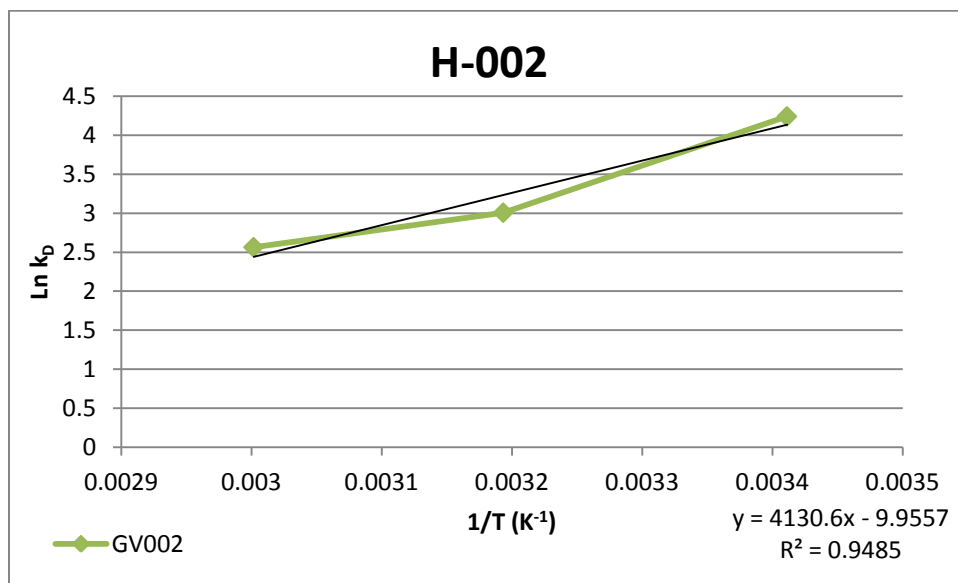


Figura 3.50 Representación gráfica de valores de 1/T vs Ln  $k_D$  para la muestra H-002.

De acuerdo a las ecuaciones de las regresiones lineales se pueden obtener los parámetros termodinámicos ya mencionados, los cuales se muestran en la tabla 3.17.

Tabla 3.17 Valores de entalpía y entropía.

Parámetros	Haloisita Natural	H-001	H-002
Ordenada al origen ( $\Delta S/R$ )	1.8548	-4.3643	-9.9557
Pendiente ( $-\Delta H/R$ )	838.62	2692.1	4130.6
Cambio de entalpía $\Delta H$ (kJ/mol)	-6.9722	-22.3821	-34.3418
Cambio de entropía $\Delta S$ (J/K·mol)	15.4208	-36.2847	-82.7716
Coefficiente de correlación ( $r^2$ )	0.9999	0.8686	0.9485

Como se puede observar en la tabla anterior, el coeficiente de correlación en cada caso es muy variable, sin embargo aún están dentro de un coeficiente tendiente a la linealidad.

En segundo lugar, todos los cambios de entalpía calculados tienen valores negativos lo cual indica que los sistemas de adsorción estudiados son procesos exotérmicos, donde el que más energía libera es el sistema para la arcilla H-002 y el que menos energía libera es la haloisita natural. Esto explica por qué la adsorción de colorante disminuye al aumentar la temperatura de los sistemas.

Por último, los datos de la variación de la entropía tienen valores muy distintos entre cada muestra de haloisita. Los valores positivos de entropía indican un mayor desorden lo cual significa una mayor afinidad del adsorbente por el adsorbato, que en este caso es para la haloisita natural. Los valores negativos de entropía indican una afinidad menor entre el adsorbato y el adsorbente. La menor afinidad, en este caso, es para la muestra H-002 y en segundo lugar la muestra H-001. Estos resultados explican también por qué la haloisita natural tiene una mayor capacidad de adsorción a pesar de tener la menor área específica de todas las muestras de NTH's.

### 3.6.3.2 VARIACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE ADSORCIÓN

Para calcular la energía libre de Gibbs de adsorción se utiliza la ecuación que describe dicha propiedad.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Donde  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs,  $\Delta H$  es la entalpía,  $\Delta S$  es la entropía y T es la temperatura absoluta del sistema. Dado que ya se calcularon anteriormente los parámetros necesarios para deducir los valores de  $\Delta G$ , solo se sustituyen los datos correspondientes para obtener la energía libre de Gibbs. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 3.18 Valores de energía libre de Gibbs.

	Haloisita Natural	H-001	H-002
$\Delta G$ (kJ/mol) T=293.15 K	-11.4928	-11.7452	-10.0772
$\Delta G$ (kJ/mol) T=313.15 K	-11.8013	-11.0195	-8.4218
$\Delta G$ (kJ/mol) T=333.15 K	-12.1097	-10.2938	-6.7664

Como se puede observar en la tabla 3.18, todos los valores calculados de energía libre de Gibbs son negativos, lo cual indica que los sistemas de adsorción analizados son espontáneos. La tendencia de espontaneidad para las haloisitas tratadas es descendente a medida que la temperatura aumenta, mientras que para la haloisita natural es ascendente cuando aumenta la temperatura.

## CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se caracterizó la superficie de 3 muestras distintas de haloisitas: una muestra natural y 2 muestras tratadas con ácido clorhídrico a condiciones de temperatura distintas, de este modo se obtuvieron resultados acerca de los cambios en la superficie de las haloisitas por efecto del ácido clorhídrico. Después se hizo el estudio y análisis de la rapidez de adsorción de azul de metileno sobre las muestras de arcilla de nuestro interés. Posteriormente se realizó el estudio y análisis del equilibrio de adsorción de azul de metileno sobre los NTH's correspondientes a temperaturas diferentes, y adicionalmente se calcularon los parámetros termodinámicos de adsorción. Por último se hizo un cuadro comparativo entre la capacidad de adsorción de azul de metileno sobre las haloisitas estudiadas y otros materiales adsorbentes publicados en artículos científicos anteriores. A partir de los resultados obtenidos y la discusión de éstos se presentan las conclusiones correspondientes.

- Se caracterizó texturalmente las muestras de NTH's que se utilizaron en éste estudio por medio de la técnica de adsorción de nitrógeno para obtener el área específica, así como la forma, diámetro y distribución estadística de los poros en la superficie de las mismas. Los resultados obtenidos indicaron que:
  - El área superficial de las haloisitas tratadas previamente con ácido clorhídrico, H-001 y H-002, aumentaron su área superficial.
  - Se determinó que el tratamiento químico con ácido clorhídrico a las muestras de haloisita correspondientes aumenta el área específica de estas arcillas en proporción directa al aumento de temperatura del ácido clorhídrico utilizado.
  - Por la forma de las curvas de histéresis de adsorción-desorción se encontró que los poros de la superficie de las haloisitas tienen una forma de rendija, además de tener un diámetro correspondiente a la clasificación de los mesoporos en su mayoría.
  - La distribución estadística de diámetro de poro muestra que la haloisita natural se compone de mesoporos; la muestra H-001 tiene una superficie que se compone en su mayoría por mesoporos, aunque ya se empieza a mostrar un población de

microporos; y por último, la muestra H-002 muestra también mesoporos y una población más significativa tendiente a los microporos.

- Después se evaluó la rapidez de la adsorción de azul de metileno sobre las diferentes muestras de haloisita. Se determinó el orden de rapidez por medio del método integral y se calcularon los correspondientes parámetros cinéticos a temperatura constante de 20°C. Las conclusiones correspondientes a la cinética se muestran a continuación:
  - El método integral demostró que el proceso de adsorción de azul de metileno obedece a un pseudo-orden de reacción dos.
  - Las constantes cinéticas indican que la rapidez de la adsorción es más alta para las muestras tratadas con ácido, siendo la de mayor rapidez para la muestra H-001, en segundo lugar para la muestra H-002, y en tercer lugar para la haloisita natural.
  - Con esto podemos concluir que el tratamiento con ácido clorhídrico a la haloisita aumenta la rapidez de adsorción del colorante en cuestión.
- Posteriormente se estudió el equilibrio de adsorción de azul de metileno sobre las muestras de haloisitas en cuestión a 3 diferentes temperaturas (20, 40 y 60°C). Los resultados obtenidos nos permitieron determinar lo siguiente:
  - De acuerdo al método integral se determinó que la adsorción de azul de metileno sobre los NTH's utilizados en este trabajo obedecía al modelo de la monocapa de Langmuir.
  - Por medio del modelo matemático de adsorción de Langmuir se obtuvieron los valores de adsorción máxima para cada haloisita y cada temperatura de trabajo. Estos datos muestran que el poder adsorbente de las muestras disminuye a medida que aumenta la temperatura del sistema.
  - Con base a los datos de equilibrio, se estableció que el área superficial de las muestras de haloisita es independiente del poder adsorbente de éstas.
- Con el estudio del equilibrio se calcularon los parámetros termodinámicos de energía libre de Gibbs, entalpía y entropía. Con los datos obtenidos se concluye:

- Los valores de energía libre de Gibbs son negativos en todos los casos, lo cual indica que la adsorción de azul de metileno sobre las haloisitas correspondientes, es un proceso espontáneo.
- Los valores de entalpía son negativos, lo cual indica que la adsorción estudiada es un proceso exotérmico y explica la disminución de la cantidad de colorante adsorbido al aumentar la temperatura.
- Los valores de entropía son variables para cada muestra. Para la haloisita natural el valor de entropía es positivo lo que se traduce como una mayor afinidad del colorante por este material; mientras que los valores negativos para las muestras H-001 y H-002 indican una menor afinidad del colorante por la superficie de las mencionadas haloisitas. Estos datos explican la mayor adsorción de colorante por parte de la haloisita natural.
- Finalmente, aunque se encontró que las muestras de haloista tratadas con ácido adsorben menor cantidad de azul de metileno, el proceso de adsorción en éstas es más rápido, y debido a que este proceso es fundamental durante la catálisis heterogénea, probablemente durante su aplicación, incrementará la rapidez de las reacciones.



## PROSPECTIVAS

Como se ha observado a lo largo de este trabajo, las haloisitas son materiales con posibles aplicaciones en distintas áreas de investigación a desarrollar en un futuro. Las expectativas posteriores a este estudio conducen a la utilización de las haloisitas modificadas con ácido clorhídrico como adsorbente de materiales contaminantes en aguas y aire; su aplicación como catalizador o soporte de catalizadores en síntesis de fármacos, reacciones de compuestos orgánicos, degradación de compuestos contaminantes por medio de fotocatalisis, entre otros; el desarrollo de nuevos materiales a base de haloisita para la sustitución de materiales ya existentes, solo por mencionar algunas posibles aplicaciones de dichas haloisitas.

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA.

1. Rauf, M.; Qadri, S.; Ashraf, S.; y Al-Mansoori, K. (2009). Adsorption studies of toluidine blue from aqueous solutions onto gypsum. *Chemical Engineering Journal*, 150, 90–95
2. Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97, 1061-1085
3. Brigatti, M.; Galan, E.; y Theng, B. (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. *Developments in Clay Science*, 1, 19-86
4. Liu, P.; y Zhao, M. (2008). Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112, 419-424
5. Kiani, G.; Dostali, M.; Rostami, A.; y Khataee, A. (2011). Adsorption studies on the removal of malachite green from aqueous solutions onto halloysite nanotubes. *Applied Clay Science*, 54, 34-39
6. Liu, R.; Zhang, B.; Mei, D.; Zhang, H.; y Liu, J. (2011). Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination*, 268, 111–116
7. Mellouk, S.; Belhakem, A.; Marouf-Khelifa, K.; Schott, J.; y Khelifa, A. (2011). Cu(II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, 716-724
8. Jinhua, W.; Xiang, Z.; Bing, Z.; Yafei, Z.; Rui, Z.; Jindun, L.; y Rongfeng, C. (2010). Rapid adsorption of Cr(VI) on modified halloysite nanotubes. *Desalination*, 259, 22-28
9. Kadi, S.; Lellou, S.; Marouf-Khelifa, K.; Schott, J.; Gener-Batonneau, I.; y Khelifa, A. (2012). Preparation, characterization and application of thermally treated Algerian halloysite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, 47–54
10. Jozefaciuk, G.; y Bowanko G. (2002). Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 50, No. 6, 771–783,
11. Zhang, A.; *et al.* (2012). Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*,

- 396, 182-188
12. Vincent, M.; Álvarez, S.; y Zaragoza, J. (2006). *Química industrial orgánica*. España. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. Pp. 178-179
  13. Lock Sing, O. (1997). *Colorantes naturales*. Perú. Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Pp. 1, 5-8, 181-183, 197.
  14. *Cochinilla*. Trabajadores de La Joya Eximport E.I.R.L., Perú. Recuperado de la URL: [http://www.lajoyaeximport.com/cochinilla\\_cochineal.html](http://www.lajoyaeximport.com/cochinilla_cochineal.html)
  15. *Carmin de cochinilla (E 120)*. Brishtar Laboratorios C.A., Venezuela. Recuperado de la URL: <http://www.brishtar.com.ve/carmin.html>
  16. Klages, F. (1968). *Tratado de química orgánica. Tomo III: Campos especiales*. España. Editorial Reverté S.A. Pp. 27-29, 81-82, 101-102, 108, 112, 119, 131-134, 137- 139, 153, 189.
  17. Linstromber, W. (1979). *Curso breve de química orgánica*. España. Editorial Reverté. Pp. 207, 478-480.
  18. Manahan, S. (2007). *Introducción a la química ambiental*. México. Editorial Reverté S.A. pp. 263-265.
  19. Werner, H.; y Bornemisza, E. (1987). *Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina*. (2da edición) Costa Rica. Servicio Editorial del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Pp. 21-24.
  20. Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. Costa Rica. Servicio Editorial del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Pp. 7-9, 322-330, 362-379.
  21. Dirección General de Promoción Minera. Coordinación General de Minería, Gobierno de los Estados Unidos Mexicanos. *Perfil de mercado del caolín*. (2007). México.
  22. Besoain, E. (1970). *Curso de mineralogía de suelos*. Costa Rica. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la Organización de Estados Americanos. Pp. 54-59, 135-145.
  23. Mehmel, M. (1935). Über die struktur von halloysit und metahalloysit. *Zeitschrift*

- fur Kristallographie*, 90, 35-43. Extraído de American Mineralogist Crystal Structure Database. Ficha de datos cristalográficos de haloisita 7-A con código amcsd: 0018093, y ficha de datos cristalográficos de haloisita 10-A con código amcsd: 0018094.
24. Jiménez, C. (2006). *Química física para ingenieros químicos*. España. Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia. Pp. 161-162, 171-174, 177-178.
  25. Ramalho, R.; Jiménez, D.; y De Lora, F. (1996). *Tratamiento de aguas residuales*. España. Editorial Reverté S.A. pp. 586-587.
  26. Weber, W. (1979). *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*. España. Editorial Reverté S.A. pp. 217-219, 221, 223-226.
  27. Izquierdo, J.; Cunil, F.; Tejero, J.; Iborra, M.; y Fité, C. (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. España. Edicions de la Universitat de Barcelona. Pp. 157-160, 165.
  28. Castellan, G. (1987). *Fisicoquímica*. (2da edición) México. Pearson Educación. Pp. 452-459.
  29. Caballero, L. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Colombia. Editorial Universidad Nacional de Colombia. Pp. 64-76.
  30. Cruz-Guzmán, M. (2007). *La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales*. España. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla. Pp. 29-30.
  31. Ho, Y. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, Vol. 59, No. 1, 171-177.
  32. Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.; Zhang, Q.; Zhang, W.; y Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10(5), 716-724.
  33. Ho, Y.; y McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
  34. Wu, F.; Tseng, R.; Huang, S.; y Juang, R. (2009). Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: a mini review. *Chemical Engineering Journal*, 151, 1-9.

35. Ho, Y.; El-Khaiary, M.; y Malash, G. (2010). On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems. *Desalination*, 257, 93-101.
36. Ho, Y. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 681-689.
37. Skoog, D.; West, D.; Holler, F.; y Crouch, S. (2005). *Fundamentos de química analítica* (8va edición). México. Thomson. Pp. 719, 723-724, 727-729, 732-734, 737-738.
38. Silverstein, R.; Bassler, G.; y Morrill, T. (1980). *Identificación espectrofotométrica de compuestos orgánicos*. Editorial Diana. México. Pp. 246.
39. Vargas-Rodríguez, Y.; Obaya, A.; Gómez-Vidales, V.; Chavéz, V.; Vargas, G.; y García, A. (En prensa). Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. México. Editorial UNAM.
40. Feng, Y.; *et al.* (2011). Basic dye adsorption onto an agro-based waste material- Sesame hull (*Sesamum indicum* L.). *Bioresource Technology*, 102, 22, 10280-10285.
41. On Yah, W.; Takahara, A.; Lvov, Y. (2012). Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 1853-1859.
42. Pan, J.; *et al.* (2011). Selective recognition of 2,4,6-Trichlorophenol by molecularly imprinted polymers based on magnetic halloysite nanotubes composites. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 5440-5449.

## ANEXO A

## AZUL DE METILENO

**1. IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO**

Nombre: azul de metileno

Marca: Sigma Aldrich

No. CAS: 7220-79-3

**2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS**

Clasificación de la sustancia o mezcla

De acuerdo al Reglamento (EC) No1272/2008

Toxicidad aguda, Oral (Categoría 4)

Irritación cutánea (Categoría 2)

Irritación ocular (Categoría 2)

Toxicidad específica en determinados órganos, exposición única (Categoría 3)

Nocivo por ingestión. Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.

Elementos de la etiqueta

Pictograma

Palabra de advertencia Atención

Indicación(es) de peligro

H302 Nocivo en caso de ingestión.

H315 Provoca irritación cutánea.

H319 Provoca irritación ocular grave.

H335 Puede irritar las vías respiratorias.

Declaración(es) de prudencia

P261 Evitar respirar el polvo/el humo/el gas/la niebla/los vapores/el aerosol.

P305 + P351 + P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

Símbolo(s) de peligrosidad

Xn Nocivo

Frase(s) - R

R22 Nocivo por ingestión.

R36/37/38 Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.

Frase(s) - S

S26 En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.

**3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES**

Sinónimos: Tetramethylthionine chloride 3, 7-bis (Dimethylamino) phenazathionium chloride Basic Blue 9

Formula:  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$

Peso molecular: 373,9 g/mol

**4. PRIMEROS AUXILIOS**

Recomendaciones generales

Retire a la persona de la zona peligrosa.

Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial.

En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua.

En caso de contacto con los ojos

Lavarse abundantemente los ojos con agua como medida de precaución.

Si es tragado

Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua

## **5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS**

Medios de extinción adecuados

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

## **6. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL**

Precauciones personales

Utilícese equipo de protección individual. Evite la formación de polvo. Evitar respirar el polvo. Asegúrese una ventilación apropiada.

Precauciones para la protección del medio ambiente

No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

Métodos y materiales para la contención y la limpieza

Recoger y preparar la eliminación sin originar polvo. Guardar en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación.

## **7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO**

Precauciones para una manipulación sin peligro

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evítese la formación de polvo y aerosoles. Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo. Disposiciones normales de protección preventivas de incendio.



## Condiciones para el almacenaje seguro

Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

### 8. CONTROLES DE EXPOSICIÓN/ PROTECCIÓN INDIVIDUAL

#### Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores de aire son los apropiados, usar máscara de polvo tipo N95 (EEUU) o tipo P1 (EN 143) Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

#### Protección de las manos

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones de la Directiva de la UE 89/686/CEE y de la norma EN 374 derivado de ello.

Manipular con guantes.

#### Protección de los ojos

Gafas de seguridad con protecciones laterales conformes con la EN166

#### Protección de la piel y del cuerpo

Elegir una protección para el cuerpo según la cantidad y la concentración de la sustancia peligrosa en el lugar de trabajo.

#### Medidas de higiene

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad.

Lávense las manos antes de los descansos y después de terminar la jornada laboral.

## 9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Aspecto	
Forma	Polvo
Color	Verde Oscuro
Datos de Seguridad	
Ph	Sin datos disponibles
Punto de fusión	190°C
Punto de ebullición	Sin datos disponibles
Temperatura de ignición	Sin datos disponibles
Temperatura de auto-inflamación	Sin datos disponibles
Solubilidad en agua	Soluble

## ANEXO B

### DESGASIFICACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE HALOISITA

Previo a la adsorción de nitrógeno, las muestras de haloisitas se sometieron a un proceso de desgasificación. Para este proceso es necesario pesar con precisión una pequeña cantidad de la muestra a analizar y colocarla en una celda de vidrio especial para el equipo de análisis. La celda con la muestra se coloca en la primera estación de trabajo del equipo la cual consta básicamente de un sistema de vacío y una manta de calentamiento, esto sirve para calentar la muestra y provocar que todas las impurezas y demás gases que pudieran estar obstruyendo los poros o intercalados en los espacios intermoleculares se evaporen y la bomba de vacío remueve los gases o vapores producidos por el calentamiento. En este caso la haloisita natural se desgasificó a una temperatura de 300°C, mientras que las muestras H-001 y H-002 se desgasificaron a una temperatura de 200°C, todas a un tiempo total de 10 horas. Simultáneamente a la desgasificación de la muestra a analizar, se aplica este mismo proceso a un material estándar de referencia que es seleccionado por el analista y que tiene características de superficie similares al material que se va a analizar.

Ya que se ha desgasificado la muestra que se va a someter al procedimiento de adsorción de nitrógeno, se vuelve a pesar con precisión para que los datos y cálculos hechos al término del estudio sean correctos.

## ANEXO C

### ADSORCIÓN–DESORCIÓN DE NITRÓGENO

La muestra desgasificada de haloisita se colocó en la celda correspondiente y se conectó a la segunda estación de trabajo del equipo de adsorción de nitrógeno, la cual consta básicamente de un sistema de inyección de nitrógeno gaseoso y un frasco Dewar lleno de nitrógeno líquido. El sistema funciona de manera tal que el equipo vaya agregando pequeñas cantidades de nitrógeno gaseoso al interior de la celda para ir aumentando la presión relativa de manera gradual; mientras que el frasco Dewar que contiene nitrógeno líquido se encarga de imponer una temperatura constante en la experimentación ya que, para que el nitrógeno gaseoso se adsorba en la muestra, tiene que estar a una temperatura aproximada a su punto de ebullición (77.3 K). Simultáneamente el equipo repite el mismo proceso para la muestra de referencia para que al final de la experimentación, el programa analizador de datos pueda comparar los resultados de la muestra y los datos del estándar. Con los datos de nitrógeno adsorbido y las presiones relativas, se traza la isoterma de adsorción del material que se está estudiando.

Para la desorción, simplemente se extrae el nitrógeno gaseoso de la celda y se monitorea la cantidad de nitrógeno que aún se encuentra adsorbido en función del descenso de presión relativa. Con estos datos se traza la isoterma de desorción y el ciclo de histéresis.

Para la caracterización de los nanotubos de haloisita se utilizaron 88 mg de cada haloisita. El procedimiento se llevó a cabo a una temperatura constante de 77.4 K durante 218.7 minutos para la haloisita natural, 285.8 minutos para la haloisita H-001, y 262.7 minutos para la muestra H-002.