



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“REMOCIÓN DE COLORANTES ORGÁNICOS AZUL ÍNDIGO Y TARTRAZINA,
EN SOLUCIÓN ACUOSA, EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE HIERRO
SOPORTADAS EN PIEDRA VOLCÁNICA DE ÓXIDO DE HIERRO
(TEZONTLE)”**

TESIS

QUE OBTENDRÁ EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

VERONICA MARGARITA ALAMILLO LOPEZ

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. en M. RAUL ALBERTO MORALES LUCKIE

ASESOR:

Dr. JAIME FLORES ESTRADA



TOLUCA DE LERDO, MEXICO

MARZO 2013

DEDICATORIA

A Dios

Por colmarme de bendiciones, llenar de luz mi camino y colocar a las personas indicadas en el momento adecuado, por no abandonarme ni un instante de mi vida, guiarme para elegir una profesión que me llenó de fuerza, fortaleza, serenidad, calma, paciencia, pasión y amor.

A mi Hermosa Madre

Por ser una mujer maravillosa con la valentía de luchar contra viento y marea para darme lo mejor, amarme, cuidarme, desvelarse a lado mío a altas horas mientras cumplía las tareas de la escuela y cuando enfermaba, por enseñarme el valor de la vida y respeto hacia ella, porque sin miramientos sacó fuerza de flaqueza para hacer todo y más de lo que podía para verme triunfar y ser una mujer de bien, por olvidarse de ella solo por ver a sus hijas lograr que sus sueños se hicieran realidad.

A mis hermanas

Dulce y Male por aconsejarme, regañarme y apoyarme en los momentos más difíciles de nuestras vidas, por luchar juntas para salir adelante, su constante preocupación, su ejemplo, amor y por ser mis hadas madrinas para cumplir este sueño.

A mis amigos

Que aún en la lejanía siempre estuvieron ahí conmigo para darme su apoyo, comprensión y amor.

Al amor de mi vida

Que vivió conmigo todas y cada una de mis penas, desilusiones, tragos amargos y lágrimas derramadas pero que siempre buscaba y se ingeniaba para mostrarme el camino hacia la luz, que no me dejó caer y que hizo de cada uno de mis días los más hermosos y quien me hizo valorar muchas cosas en mi camino que me permitían sonreír día a día y mostrarle mi frente alta a las adversidades y a cada nuevo amanecer.

A todos ustedes les dedico este trabajo, que es fruto del granito de arena que pusieron en cada uno de sus esfuerzos y de sus palabras para poder llegar a este pequeño eslabón de mi vida y ¡Vamos por más!

AGRADECIMIENTOS

A las personas que creyeron en mí

Desde el primer día que pisé la que después se convertiría en mi primera casa y, que sin conocerme lo suficiente o preguntar me brindaron su apoyo y su confianza con la única condición de ser yo misma y trabajar con la misma pasión día a día. Gracias a ellos y porque con el paso del tiempo se han convertido en grandes inspiraciones, compañeros y amigos.

Q. Sergio A. Salazar Maya
M. en C. Jesús Pastor Medrano
Dr. en Q. Víctor Sánchez Mendieta
M. en N. Jaime Díaz Talavera
Dr. Raúl Alberto Morales Luckie

A mi tutor

Dr. en Q. Carlos González por esa dedicación y preocupación sobre mi trayectoria académica, mi desenvolvimiento profesional y personal y porque gracias a sus consejos y apoyo pude tomar decisiones sabiamente.

A mis asesores de Tesis

Dr. Raúl A. Morales Luckie
Dr. Jaime Flores Estrada
Por el apoyo, los consejos, el tiempo dedicado para resolver esas millones de dudas existenciales y del proyecto.

A mis compañeros de trabajo

Jesús P. Rodríguez González (Chuchito), Elpi Castillo González, Karen A. Aguirre Martínez, Verónica Mercado Ortiz por apoyarme con sus consejos y tiempo para escuchar todo lo que siempre tenía que decirles; así mismo por que durante el largo camino siempre me encaminaban a superarme personal y profesionalmente.

A mis Amigos

Arturo Jiménez Hernández, Diego Rocha Yañez, Aldo I. Ortega, Alfredo Contreras, Rodrigo, Efraín Palma Anaya, Mitzi Salgado Sánchez (Mitzi López), Alfredo Hiriart (Chino López), Perla Tatiana, Rocío Valencia, Luis Gutiérrez Arzaluz, Carolina Perusquía, Marco A. García, Luis Enrique Ayala, Pablo Carpio Martínez, Joel Salazar Garduño y todos aquellos que estuvieron conmigo durante estos años de carrera.

A mis maestros

Que en cada una de las clases el empeño y dedicación era extasiante, y su preocupación llegaba a más allá del aprendizaje académico; siempre permitieron un acercamiento de compañeros, amigos, consejeros y buscaban siempre la forma de ayudar a un desarrollo pleno. Especialmente agradezco a la Lic. Karla Patricia Galindo por su comprensión y apoyo.

A la Subdirectora Académica

M. Bertha Jauregui Rodríguez porque al final de mi carrera descubrí lo difícil que es realizar su trabajo y estar al pendiente de las actividades académicas y por ese apoyo que me brindó le agradezco mucho.

A mis revisores

Por su especial empeño, tiempo y dedicación para revisar mi trabajo dándome los mejores consejos y observaciones para la mejora de mi trabajo.

A mi Facultad de Química

Sus puertas, aulas, laboratorios y todo lo que la conforma, personal administrativo de control escolar, al personal técnico de laboratorio, de mantenimiento especialmente al Maestro Sergio A. Salazar Maya por permitirme realizar en el Departamento de Química Ambiental la presente investigación y todos en conjunto me acogieron para convertirse en mi primera casa en donde solo me hizo falta quedarme a dormir pero sin duda me permitió pasar en ella 16 horas al día.

A mi Universidad

Por darme la oportunidad de llegar a este momento y agradecer a todos y cada uno de los que pertenecen a esta alma mater, mil gracias.

“La impresión de esta tesis se realizó con apoyo de PIFI 2012”

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
Índice de figuras y tablas	7
Abreviaturas y simbología	8
Resumen	9
Introducción	10
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTO TEÓRICO Y GENERALIDADES	
1.1. Colorantes	11
1.2. Impacto ambiental de los colorantes	11
1.3. Azul índigo	11
1.4. Tartrazina	12
1.5. Métodos para la degradación de colorantes	13
1.6. Tipos de adsorción	15
1.7. Tratamientos biológicos contra métodos electroquímicos	15
1.8. Antecedentes de nanotecnología	16
1.9. Nanopartículas	16
1.10. Nanocompositos	16
1.11. Método de síntesis	17
1.12. Propiedades del hierro	19
CAPITULO 2 INSTRUMENTACIÓN	
2.1 Microscopio electrónico de barrido (SEM)	22
2.2. Absorción atómica	23
CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1. Material, reactivos ,equipo y software	25
3.2. Diagrama de flujo	26
3.3. Preparación de disoluciones para la síntesis de nanopartículas	27
3.4. Disoluciones de colorantes	27
3.5. Disoluciones ácido – básicos para acondicionamiento de las disoluciones	27
3.6. Preparación del soporte	27
3.7. Síntesis de nanopartículas	27
3.8. Caracterización de los colorantes	28
3.9. Caracterización del soporte	28
3.10. Velocidad de reacción del azul índigo	29
3.11. Velocidad de reacción tartrazina	29
3.12. Isotermas de remoción del azul índigo	29
3.13. Isotermas de remoción de la tartrazina	29
3.14. Variación de pH	29
3.15. Análisis de diferentes condiciones de síntesis de nanopartículas de hierro	30
3.16. Evaluación del comportamiento del sistema con variación del pH en las	30

disoluciones de color	
3.17. Determinación de compuestos residuales en las disoluciones de color y en el soporte después de la remoción	31
3.18. Tiempo de remoción del composito	31
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
4.1. Caracterización de los componentes por Uv – vis	32
4.2. Caracterización del soporte	34
4.3. Caracterización del composito	35
4. 4. Análisis por EAA	36
4.5. Curvas de calibración de los colorantes	37
4.6. Remoción de colorantes a diferentes condiciones de síntesis de nanopartículas	38
4.7. Cinética de reacción	40
4.8. Isotermas de remoción	43
4.9. Determinación de compuestos residuales en disolución sometida al proceso de remoción	46
4.10.Saturación de la piedra volcánica con nanopartículas de hierro con colorantes orgánicos	48
4.11. Reacción del sistema de remoción a diferentes condiciones de pH de las disoluciones de trabajo de los colorantes orgánicos	51
CONCLUSIONES	53
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Estructura molecular del Azul Índigo	12
Figura 1.2	Estructura molecular de la Tartrazina	12
Figura 1.3	Esquema de los diferentes procesos de sorción.	14
Figura 1.4	Reductores empleados en la reducción de especies metálicas.	17
Figura 1.5	Estructura del óxido de hierro	19
Figura 4.1	Espectro de absorción para la tartrazina	32
Figura 4.2	Espectro de absorción del Azul Índigo	33
Figura 4.3	Composición elemental y morfología de la escoria volcánica tezontle	34
Figura 4.4	Microscopía electrónica de barrido del composito.	35
Figura 4.5	Curva de calibración de Hierro por Espectroscopía de absorción atómica.	36
Figura 4.6	Curva de calibración para el Azul Índigo.	37
Figura 4.7	Curva de calibración de la Tartrazina.	37
Figura 4.8	Remoción de Azul Índigo en diferentes tamaños de partícula del composito.	38
Figura 4.9	Remoción de tartrazina	39
Figura 4.10	Velocidad de remoción promedio y coeficiente de correlación del Azul Índigo.	41
Figura 4.11	Velocidad de remoción promedio y coeficiente de correlación de la Tartrazina	42
Figura 4.12	Isoterma de remoción del Azul Índigo	44
Figura 4.13	Capacidad de remoción de Tartrazina con tezontle en función de la concentración.	45
Figura 4.14	Análisis del espectrograma de la disolución de Azul Índigo después de la reacción de remoción.	46
Figura 4.15	Espectrograma para la Tartrazina después de la remoción.	47
Figura 4.16	Determinación de hierro residual en disoluciones después del proceso de remoción de color.	48
Figura 4.17	Remoción del composito con Azul Índigo	50
Figura 4.18	Remoción del composito con Tartrazina.	51
Figura 4.19	Reacción de pH contra eliminación del Azul Índigo	52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Propiedades físicas y química del Azul Índigo	12
Tabla 1.2	Propiedades físicas y químicas de la Tartrazina	12
Tabla 4.1	Datos de concentraciones, tiempo de reacción y constantes de velocidad para la determinación del modelo de cinética de reacción.	40
Tabla 4.2	Velocidad de remoción y coeficiente de correlación de Tartrazina.	42
Tabla 4.3	Datos y constantes para la modelación de las isotermas de remoción.	43
Tabla 4.4	Capacidad de remoción de Tartrazina con tezontle en función de la concentración.	44
Tabla 4.5	Resultados de remoción del soporte con disolución de Azul Índigo	49
Tabla 4.6	Resultados de remoción del sistema con disolución de Tartrazina.	50
Tabla 4.7	Resultados de la remoción del Azul Índigo modificando los valores de pH en la muestra sintética de color.	51

ABREVIATURAS Y SIMBOLOGIA

FeSO₄ · 7H₂O: Sulfato de Hierro hepta hidratado
NaBH₄: Borohiduro de Sodio
pH: Potencial de iones hidrógeno
FeO: Óxido de Hierro
OH⁻: iones hidroxilo u oxidrilo
H⁺: iones hidronio
H₂O₂: Peróxido de Hidrógeno
Fe (OH)₃: Hidróxido de hierro
EDTA: Ácido Etilen Diamino Tetraacético
HCl: Ácido Clorhídrico
NaOH: Hidróxido de Sodio
HNO₃: Ácido Nítrico
min: minutos
cm: centímetros
mm: milímetros
μm: micrómetros
nm: nanómetros
cm³: centímetros cúbicos
m²: metros cuadrados
mg: miligramos
g: gramos
kg: kilogramos
M: molaridad
q_e: cantidad removida en el equilibrio
q_t: Cantidad removida en el tiempo
b: Relación entre la superficie cubierta y la energía de activación.
ln: Logaritmo natural
a: velocidad inicial de remoción
t: tiempo de retención o reacción del composito con la disolución colorida
H: velocidad inicial de remoción.
K: constante cinética de primer orden
r: coeficiente de correlación
C_e: concentración de la disolución medida en el equilibrio
Q_o: número de moles de soluto removidos por peso unitario.
ASA: Alta Significancia Ambiental
CPZ: punto de carga cero
DQO: Demanda Química de Oxígeno
EAA: Espectroscopia de absorción atómica
SEM: Microscopio electrónico de barrido
UV: ultravioleta
UV- vis: Ultravioleta visible

RESUMEN

Actualmente, hay un creciente interés por encontrar sistemas de remoción de colorantes orgánicos, eficientes y de bajo costo con el fin de disminuir el impacto ambiental. El uso de sistemas empleando la nanotecnología es una nueva área de investigación para la eliminación de dichos compuestos, entre otras aplicaciones útiles en la ciencia y la tecnología.

El presente trabajo se encuentra dividido en 5 capítulos, en el se muestra una pequeña parte de los proyectos e investigaciones que se han llevado a cabo sobre el estudio de la remoción, adsorción, oxidación entre otros métodos de disminución de la concentración de colorantes cuyo fin común es la eliminación de estos. Existen gran variedad de colorantes que resultan tóxicos o de peligro ambiental y estético en muchos mantos acuíferos, fríaticos entre otros; pero en las próximas páginas se abordará únicamente la remoción de Tartrazina y Azul Índigo en una muestra sintética de agua utilizando nanopartículas de hierro soportadas en escoria volcánica de óxido de hierro (tezontle). Este método fue elegido por ser novedoso, económico y autosustentable.

En los capítulos intermedios se muestran diferentes condiciones para la síntesis de nanopartículas de hierro cuya generalidad es la reducción de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ acuoso con NaBH_4 sin obtener diferencias significativas entre la variación de concentración de los reactivos, el pH y la temperatura.

El soporte juega un papel importante en la remoción de los colorantes, se observó que el mejor tamaño de partícula del soporte es el que está alrededor de $100\mu\text{m}$ y, a menor tamaño de partícula mayor es la retención de los colorantes, siendo del 100% en azul índigo y del 80% en tartrazina. El composito muestra comportamientos diferentes durante la reacción llevando así una remoción mediante oxido reducción y quimisorción de las nanopartículas de hierro adecuándose a una isoterma de tipo Freundlich cumpliendo con la ecuación $q_e = 1/b \ln(1 + (abt))$, un coeficiente de correlación de 0.9991 y 0.9929; así mismo se describe una cinética de reacción de pseudo segundo orden- Ho Mc Kay cuya ecuación es $H = \frac{Kqe^{2t}}{1 + Kqet}$ con coeficiente de correlación de 0.9814 y 0.9527 para azul índigo y Tartrazina respectivamente.

INTRODUCCIÓN

El sector textil forma parte de una cadena productiva altamente compleja que incluye producción agrícola, comercializadora de fibras naturales y fibras sintéticas, industria textil, confección y comercialización; etapas de una actividad fuertemente eslabonada.

La fabricación de los diferentes productos textiles se lleva a cabo a partir de procesos como limpiado, lanzado, estirado, acabado, teñido, entre otros. Debido a estos procesos la industria textil genera agua residual conteniendo fenoles, sulfuros, cromo hexavalente y colorante. Estos últimos son uno de los contaminantes que llama la atención, por el color y debido a que algunos son de difícil degradación.

El sector textil se puede considerar de alto impacto ambiental pudiéndose catalogar como de “Alta Significación Ambiental” **ASA**, siendo el impacto más negativo en los efluentes líquidos.

El tratamiento de las aguas residuales puede ser un problema complejo debido a que en general, las moléculas de los colorantes utilizados en la actualidad son de estructuras muy variadas y complejas. La mayoría de ellos son de origen sintético, muy solubles en agua, altamente resistentes a la acción de agentes químicos y poco biodegradables. Alrededor del 60% de los colorantes en uso de la industria textil actual son colorantes reactivos, que se caracterizan por formar una unión de éter con la fibra, lo que garantiza una mayor duración del color en el tejido. Sus estructuras frecuentemente azo, antraquinona o ftalocianina.

Dadas las características de solubilidad y estabilidad de los colorantes, actualmente se aplican métodos físicos y químicos que no han demostrado una alta eficiencia en la remoción de estos compuestos. Los avances en investigaciones acerca del efecto de ciertos contaminantes, normas ambientales más estrictas, y factores económicos han propiciado la generación de nuevas tecnologías. Con el uso de nuevos sistemas de tratamiento, en algunas industrias se han dejado prácticas como el almacenamiento de desechos y el confinamiento, que desde el punto de vista de preservación del ambiente y protección de la salud humana no son recomendables de ninguna manera. Los métodos más deseables para tratar efluentes acuosos son aquellos capaces de mineralizar los contaminantes residuales transformándolos en materiales inocuos al hombre y a la naturaleza a un bajo costo.

La presente investigación proporciona resultados alentadores respecto a la utilización de piedra volcánica de óxido de hierro (tezontle), como soporte de nanopartículas de hierro y sus respectivos óxidos; en los que se llevan a cabo reacciones de adsorción y oxidación-reducción. El tamaño de las partículas del composito genera un sistema eficiente para la remoción de colorantes orgánicos en solución.

CAPÍTULO I FUNDAMENTO TEÓRICO Y GENERALIDADES

1.1. Colorantes

Desde las primeras civilizaciones el hombre usó materias colorantes naturales. Los pigmentos o sustancias coloreadas se extraían de plantas, animales y minerales. Estas materias eran empleadas para teñir ropas, pintar las pieles y fabricar objetos religiosos y recreativos. Se da este nombre a sustancias coloreadas, las cuales son capaces de teñir las fibras vegetales y 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 químicamente estable y soportar la acción de la luz. Los colorantes pueden clasificarse como:

- a) Directos: aquellos que se absorben directamente por las fibras en soluciones acuosas.
- b) Sustantivos: Tiñen directamente las fibras de algodón.
- c) Mordientes: Producto que se adiciona a la fibra y se absorbe a ella.

1.2. Impacto ambiental de los colorantes

Los colorantes sintéticos son compuestos químicos xenobióticos, los cuales no se encuentran en forma natural en la biosfera, sino que han sido sintetizados por el hombre (Moeller y Garzon, 2003). Por la complejidad estructural que presentan las plantas de tratamiento convencionales tienen un bajo porcentaje de remoción de estos, razón por la cual son vertidos sin ser tratados (Alatorre y Moeller, 2006). Los colorantes azoicos se utilizan en grandes cantidades en las industrias textil y alimentaria, y su vertido en aguas residuales de dichas industrias, incluso en bajas concentraciones, produce una intensa coloración que tiene un fuerte impacto ambiental, no sólo por su contaminación visual sino también por su toxicidad. De ahí la relevancia de su tratamiento y eliminación de las aguas previas al vertido de las industrias, buscando su decoloración y si es posible, su completa mineralización.

1.3. Azul índigo

Azul índigo se utiliza ampliamente como un medio de contraste por la industria textil, en particular para productos de mezclilla. La fracción significativa del índigo restante durante el proceso de coloración es descargado en el ambiente por cientos de las fábricas de teñido (Slokar y Le Marechal 1998; Vautier et al. 2001).

Como es bien sabido, la coloración intensa de moléculas orgánica es debido al sistema de conjugación π . La ruptura del sistema de conjugación π de estos compuestos resultará en productos decolorados el color de agua, contaminada con colorantes orgánicos, reduce cuando la escisión en el enlace $C=C$, los enlaces $N-N=$ del anillo aromático del heterociclo se produce (Slokar and Le Marechal 1998).

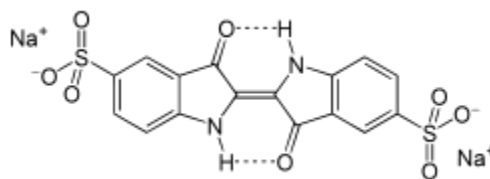


Figura 1.1 Estructura molecular del azul índigo

Tabla 1.1. Propiedades físicas y química del Azul Índigo

Nombre sistemático	3,3-dioxo-2,2-bi-indolilideno-5,5-disulfonato disódico
Apariencia	Polvo fino color púrpura
Masa molar	466.36g/mol
Punto de fusión	>300 K
Solubilidad en agua	10g/L (25° C)

El índigo (indigotina, azul índigo) forma cristales azules con brillo cobrizo, que se disuelven fácilmente en acetona hirviendo o ácido acético, así como en anilina caliente, y subliman en vacío. El índigo se debe de solubilizar en agua antes de utilizarlo en la industria del teñido.

1.4. Tartrazina

La tartrazina es un colorante artificial ampliamente utilizado en la industria alimentaria. Pertenece a la familia de los colorantes azoicos (los que contienen el grupo azo $-N=N-$). Se presenta en forma de polvo y es soluble en agua; haciéndose de color más amarillo cuanto más disuelta esté. Es incompatible con la lactosa y con el ácido ascórbico.

La tartrazina aumenta su potencial comercial porque además de los tonos amarillos-anaranjados, al ser mezclada con otros colorantes como el azul brillante o el verde se obtienen diversas tonalidades verduscas. Algunas personas son sensibles a la tartrazina y pueden presentar reacciones alérgicas y, aunque la susceptibilidad a presentar reacciones alérgicas es baja (1 de cada 10.000), aumenta entre las personas hipersensibles a la aspirina (el 50% de ellas son además alérgicas a la tartrazina)

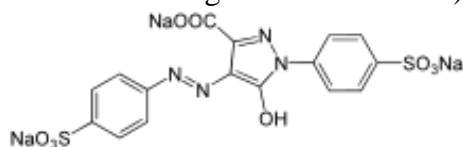


Fig.1.2 Estructura molecular de la Tartrazina

Tabla 1.2. Propiedades físicas y químicas de la tartrazina

Nombre sistemático	Trisodium (4E)-5-oxo-1-(4-sulfonatophenyl)-4-[(4-sulfonatophenyl)hydrazono]-3-pyrazolecarboxylate
Apariencia	Polvo fino color amarillo o pequeños formas cilíndricas del mismo color.
Masa molar	534.3g/mol
Punto de fusión	>300 K
Solubilidad	Soluble en agua

1.5. Métodos para la degradación de colorantes

1.5.1. Tratamientos bacterianos

El desarrollo de procesos biotecnológicos encaminados hacia la decoloración de efluentes industriales, buscan obtener como objetivo principal, la remoción de un amplio espectro de colorantes, así como, un alto porcentaje de degradación y decoloración (Garzón, 2009). Algunos factores ambientales pueden influir en la decoloración de las aguas residuales, tales como pH, temperatura y cantidad de oxígeno disponible en el medio, ya que en ciertas condiciones, las moléculas de los colorantes se pueden descomponer en compuestos de bajo peso molecular. De esta forma podemos encontrar bio transformación de tipo aerobia o anaerobia.

1.5.2 Tratamientos fúngicos.

La capacidad que poseen los hongos para degradar compuestos aromáticos complejos como parte de su metabolismo natural, ha permitido que sean usados en la degradación de diversos compuestos xenobióticos, incluyendo colorantes sintéticos usados en la industria. Muchos basidiomicetos y ascomicetos han sido usados en la decoloración de colorantes. Esto puede deberse a que los filamentos fúngicos, son menos sensibles a variaciones en temperatura, pH, nutrientes y aireación. Adicionalmente gracias a su alta tasa metabólica y a su rápida colonización de superficies que permite un crecimiento rápido sobre un soporte si se desea inmovilizar. (Cabral, 2005). Solamente un pequeño número de microorganismos son responsables de la biodegradación de la lignina, de los cuales los hongos de la podredumbre blanca constituyen el grupo más importante.

1.5.3 Biosorción

La biosorción es el proceso mediante el cual se produce la acumulación de sustancias químicas por la biomasa microbiana, la cual puede estar viva o muerta. Este proceso involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que normalmente es el agua), la cual contendrá las especies disueltas que serán biosorbidas. De acuerdo a la afinidad del sorbente por el sorbato, es atraído hacia el sólido y entrelazado por diferentes mecanismos.

Este proceso continua hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto enlazado al sólido. El uso de biomasa inerte tiene ventajas especialmente si las aguas a tratar tienen un alto contenido tóxico. (Rivas, 2000).

La biosorción por microorganismos se ha reportado como un tratamiento no convencional efectivo para el tratamiento de efluentes de agua así como para tratamiento de suelos contaminados con residuos tóxicos.

1.5.4. Fotocatálisis heterogénea

Es un proceso catalítico promovido por energía aportada por determinadas longitudes de onda, que se basa en la adsorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) capaz de excitar un sólido al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollaran reacciones de óxido- reducción, las cuales genera radicales libres muy reactivos, al mismo tiempo que reacciona con las especies a su alrededor, rompiendo el enlace más débil de la molécula y reduciendo u oxidándolos hasta convertirlos en especies menos complejas sin que el catalizador sufra cambios químicos.

1.5.5 Procesos electroquímicos de oxidación avanzada

Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada se basan en la electrólisis indirecta o asistida, en la cual el compuesto orgánico de interés es eliminado de la disolución mediante especies activas generadas como los radicales OH[•], o bien oxidantes generados electroquímicamente como por ejemplo el H₂O₂. Estos procesos electroquímicos se basan en la utilización de energía eléctrica para romper los enlaces de las moléculas.

1.5.6 Tratamiento por procesos de sorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello se considera como un fenómeno superficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente".

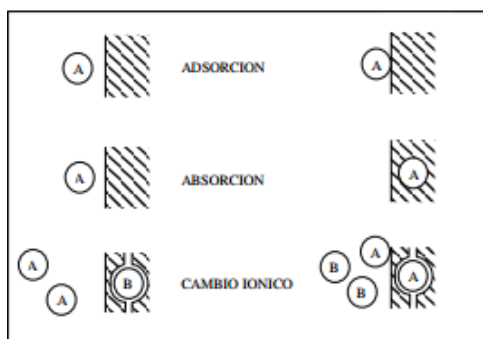


Figura 1.3. Esquema de los diferentes procesos de sorción (Appelo y Postma, 1993).

Por el contrario, la absorción es un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase inter penetran casi uniformemente en los de otra fase constituyéndose una "solución" con esta segunda.

El proceso de cambio iónico supone un intercambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie del sólido.

El término adsorción incluye la adsorción y la absorción conjuntamente, siendo una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en los casos en que la segunda fase es sólida.

La principal distinción entre sorción (adsorción y absorción) y cambio iónico es que las ecuaciones que describen la sorción consideran solamente una especie química, de manera que la distribución del soluto entre la disolución y el sólido responde a una relación simple, lineal o no. Las ecuaciones para el cambio iónico tienen en cuenta todos los iones que compiten por los lugares de intercambio.

En general, la adsorción desde una disolución a un sólido ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto respecto al disolvente particular, o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas.

El grado de solubilidad de una sustancia disuelta es el factor más importante para determinar la intensidad de la primera de las fuerzas impulsoras. Cuan mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interfase para ser adsorbida.

1.6. Tipos de adsorción

Cabe distinguir tres tipos de adsorción según que la atracción entre el soluto y el adsorbente sea de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química.

La adsorción del primer tipo cae dentro del intercambio iónico y a menudo se le llama adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ión es el factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción. Este tipo de adsorción se comenta con detalle más adelante.

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física. En estos casos, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción, en general, predomina a temperaturas bajas. La adsorción de la mayoría de las sustancias orgánicas en el agua con carbón activado se considera de naturaleza física.

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele estar favorecida a una temperatura elevada.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, no es fácil distinguir entre adsorción física y química.

1.7 Tratamientos biológicos vs métodos electroquímicos

1.7.1 Ventajas de los tratamientos biológicos

Las ventajas de los tratamientos biológicos son bien conocidas, pero también sus limitaciones para altos valores de DQO (Demanda Química de Oxígeno) o en presencia de compuestos altamente tóxicos. La posible presencia de compuestos inorgánicos, tales como metales pesados, puede provocar un descenso en el número de bacterias. Por otra parte, la incineración de compuestos orgánicos puede originar la formación de productos tóxicos que sean arrastrados al mismo tiempo por la combustión de los gases; también, la presencia de agentes corrosivos puede provocar problemas en la estabilidad de los materiales del incinerador

1.7.2 Ventajas de los métodos electroquímicos

- El tratamiento electroquímico se puede utilizar en el tratamiento de residuos altamente tóxicos.
- El proceso puede funcionar a temperatura y presión ambiental.
- Es una tecnología respetuosa con el medioambiente porque solamente usa electricidad.
- El consumo energético depende de la DQO.
- El tratamiento electroquímico se puede parar simplemente apagando la fuente de energía.
- Bajo costo.
- Tecnología segura y eficiente.

1.8 Antecedentes de la Nanotecnología

Los orígenes de la nanotecnología se remonta al 29 de diciembre de 1959, cuando el físico estadounidense Richard Feynman dio una conferencia ante la Sociedad Americana de Física APS por sus siglas en inglés donde presentó una visión tecnológica acerca de los beneficios que supondría para la sociedad el que fuéramos capaces de manipular las sustancias y fabricar artefactos con una precisión de unos pocos átomos. Sin embargo fue en 1974 cuando el especialista Japonés Nomo Taniguchi creó el término “nanotecnología”.

En 1990 Dextler escribió en 1990 su libro, *Engines of creation, the Coming Age of Nanotechnology*, “La nanotecnología es el principio de manipulación atómica átomo por átomo a través del control de la estructura del material a nivel molecular. Esto vincula la habilidad de construir sistemas moleculares con precisión átomo por átomo, produciendo una variedad de nano máquinas.

1.9. Nanopartículas

Las nanopartículas específicamente, han existido en el planeta por siglos. Algunos ejemplos son las partículas de humo y las nanopartículas dentro de bacterias. Más adelante, en algunas civilizaciones antiguas ya se estaban aprovechando sus propiedades ópticas y medicinales. La relación entre el número de átomos superficiales y el tamaño de la partícula es de carácter exponencial. Por ello, las propiedades relacionadas con la superficie, como las eléctricas, mecánicas, magnéticas, ópticas o químicas de los nanomateriales son diferentes a las de los mismos materiales a escala no nanométrica. Esas propiedades juegan un papel importante en la toxicidad de estas partículas ultra finas y es importante conocerlas para entender, predecir y gestionar el riesgo potencial que presentan para los trabajadores. Como ocurre con cualquier nuevo material, no se dispone de datos toxicológicos suficientes sobre los efectos producidos en trabajadores expuestos, existiendo en este caso mayor incertidumbre por las propiedades anteriormente expuestas.

1.10. Nanocompositos

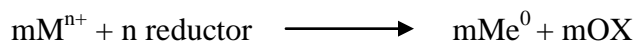
Son materiales compuestos cuyas nanopartículas están fijas a un soporte. Las nanopartículas soportadas por metales u óxidos metálicos son ampliamente utilizadas en catálisis heterogénea. Una alta dispersión del componente activo maximiza el área de contacto del catalizador con el reactante y el soporte. Los componentes que tienen nanopartículas semiconductoras tienen muy interesantes propiedades ópticas o eléctricas.

Los materiales porosos y celulares son usados frecuentemente en numerosas aplicaciones y han sido ampliamente estudiados a lo largo de los años. Se entiende por porosidad micro-macroscópica cuando la longitud característica de la porosidad es superior a $1\mu\text{m}$. A estas longitudes la relación superficie volumen es muy baja por lo que el comportamiento depende principalmente de las propiedades volumétricas del material, la morfología y densidad relativa.

1.11 Método de síntesis

1.11.1 Mecanismo de reducción

La reducción de los iones metálicos conduce a la obtención de los átomos metálicos, Me^0 , los cuales se agregarán para formar en un principio gérmenes cristalinos que eventualmente evolucionarán hasta obtener la nano partícula metálica. Esta reducción es el resultado de la reacción redox en la cual los electrones del reductor son donados al ión metálico de acuerdo a la siguiente ecuación esquemática:



Especies metálicas	E° N	Agentes reductores
$\text{Au}^{3+,1+}, \text{Pt}^{4+,2+}, \text{Pd}^{2+}$ $\text{Ag}^{1+}, \text{Rh}^{3+}, \text{Au}^{2+}$ e Ir^{3+}	≤ 0.7	Ácidos orgánicos, alcoholes, polialcoholes, aldehído, azúcares, hidracina, H_2SO_4 , H_2PO_2 , NaBH_4 , boranos, etc.
$\text{Cu}^{2+}, \text{Re}^{3+}, \text{Ru}^{3+}$	$0 \leq E^\circ < 0.7$	Polialcoholes, aldehídos, azúcares, hidracina, hidrógeno y NaBH_4
$\text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ $\text{In}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Mo}^{3+}, \text{W}^{5+}$	< 0 e -0.5	Polialcoholes, hidracina, hidroxilamina, NaBH_4 , boranos, etc.
$\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Ta}^{3+}, \text{V}^{4+}$	< -0.6	NaBH_4 , boranos, etc.

Figura 1.4. Reductores empleados en la reducción de especies metálicas.

Cuando un ión metálico reacciona con agentes reductores de una fuerza significativamente diferente, es posible establecer experimentalmente las temperaturas a las cuales el proceso de reducción y/o crecimiento de las partículas condice a partículas de tamaños similares en ambos casos.

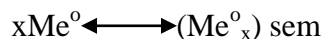
1.11.2 Efectos del solvente

La reducción en solución de las especies metálicas oxidadas puede ser llevada a cabo tanto en medios acuosos como en medios no acuosos. Ya que muchos compuestos metálicos son solubles en agua, la síntesis de partículas metálicas en soluciones acuosas es relativamente fácil de realizar y los mecanismos de reacción han sido bien estudiados. En contraste, la síntesis en solventes no acuosos presenta serias dificultades. El principal obstáculo es la baja solubilidad y disociación de la mayoría de los compuestos metálicos y agentes reductores en líquidos de baja polaridad, haciendo difícil, si no es que imposible, la transferencia de electrones en solución. Consecuentemente, la síntesis en solventes no polares está limitada a compuestos órgano metálicos y adecuados agentes reductores, los cuales son solubles en el medio específico.

Con un incremento en la polaridad del solvente orgánico, la solubilidad y la disociación del compuesto metálico también se incrementa y la lista de posibles reductores crece. Así la síntesis de partículas metálicas en alcoholes ha sido llevada a cabo rutinariamente.

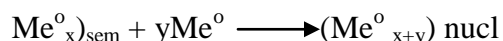
1.11.3. Mecanismo de formación de nanopartículas

Los átomos metálicos generados mediante la reducción en la solución homogénea son esencialmente insolubles en el líquido, por tanto, gradualmente se agregan en clusters, llamados semillas o gérmenes cristalinos.



Estas semillas son entidades dinámicas involucradas en un continuo proceso de disociación–condensación. Es interesante anotar que los clusters metálicos, aquellos que contienen un número de átomos correspondiente al llamado “número mágico”, son más estables. Las semillas de tamaños más chicos que el número mágico pueden disociarse o continuar creciendo hasta alcanzar un tamaño estable.

Ya que nuevos átomos se están generando en el sistema, las semillas alcanzan un nivel crítico y se “separan” del solvente como partículas sólidas, los núcleos $(\text{Me}^0_x)_{\text{nuc}}$:



El número y el tamaño de los núcleos dependen de muchos parámetros en la reacción, tal como la concentración del soluto, el potencial redox de la reacción de reducción, la temperatura, la naturaleza y concentración del surfactante, la viscosidad del solvente y tensión superficial.

La nucleación rara vez es la etapa final en la formación de las partículas metálicas a menos que se tomen precauciones especiales. Mediante la adición de nuevos átomos o también se pueden agregar, para formar en los dos casos partículas micrométricas.

1.12. Propiedades del Hierro

El hierro es uno de los elementos más frecuentes en las rocas y en los suelos agrícolas. El color del suelo y, en consecuencia, la diferenciación visual de los horizontes del perfil se relaciona, frecuentemente, con la forma y composición de los depósitos de óxidos e hidróxidos de hierro, cuyo contenido en el suelo suele expresarse en porcentajes. Los óxidos de hierro son minerales de neoformación provenientes de la alteración de rocas y suelos y, debido a que no se encuentran unidos química o estructuralmente a los silicatos, ocurren como óxidos libres. Los óxidos de hierro en el suelo son importantes, ya que no existe prácticamente un suelo donde no se encuentren, aunque sea en pequeñas cantidades. El conocimiento de estructura, propiedades y naturaleza de los óxidos de hierro se ha aumentado en los últimos años, si bien estos conocimientos indican las complejas relaciones que se establecen entre los óxidos y los otros componentes orgánicos e inorgánicos del suelo. Los óxidos de hierro presentes en el suelo, en especial depositados como recubrimiento de minerales primarios y secundarios o infiltrados en agregados de arcilla, alteran la carga eléctrica, modifican las propiedades de superficie e incrementan la capacidad amortiguadora del suelo; el hierro juega un papel importante en la agregación de partículas y en la formación de la estructura del suelo. Químicamente, el óxido de hierro consiste de simples compuestos en la forma pura de hierro, oxígeno e hidrógeno únicamente. El hierro es una estructura octaédrica en el cual seis átomos de oxígeno y/o grupos oxidrilos se arreglan en paquetes compactos hexagonales o cúbicos, con pequeños intersticios entre ellos (Figura 1.4).

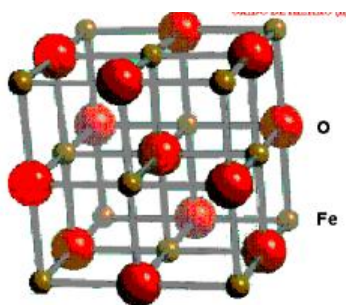


Figura 1.5 Estructura del óxido de hierro (Schuwertmann U. 1985)

Los óxidos de hierro son productos de neoformación proveniente de la alteración de rocas y suelo, debido a que no se encuentran unidos química o estructuralmente a los silicatos, éstos se encuentran en la forma de óxidos libres. El hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, es el resultado directo de la oxidación del hierro ferroso y precipitado que, con el tiempo, es mineralizado.

1.12.1. Superficie Específica de los Óxidos de Hierro

El conocimiento de la estructura, de las propiedades y de la naturaleza de los óxidos de hierro se ha aumentado en los últimos años; estos conocimientos también indican las

complejas relaciones que se establecen entre los óxidos y los otros componentes orgánicos e inorgánicos del suelo.

La presencia de los óxidos de hierro en el suelo, en especial depositados como cubierta de las partículas minerales o infiltrados en agregados de arcilla (Figura 4), altera la carga eléctrica, modifica las propiedades de superficie e incrementa la capacidad amortiguadora del suelo.

Los hidróxidos de hierro poseen amplia superficie, por lo tanto, en un medio ácido pueden absorber complejos de micro elementos y, en un medio alcalino, cargas positivas adsorben aniones. A la superficie, los óxidos de hierro en contacto con la fase líquida de un suelo se le denominan grupos funcionales hidróxidos. Algunas superficies desarrollan cargas a través de la desorción o adsorción, respectivamente de iones hidrógenos (H^+) u oxidrilos (OH^-). El signo y la magnitud de la carga pueden depender de la concentración de H^+ en un medio de fase líquida, y esta carga puede controlar las características de absorción y adsorción de los óxidos de hierro por un valor de compuestos iónicos y no iónicos. La carga también puede conducir a la interacción con otros sólidos de la fase del suelo resultando en una agregación y cementación de las partículas del suelo.

Pequeñas cantidades de ferrihidrita pueden proporcionarle al suelo mayor área superficial específica (200 a 500 m^2/g) y una alta proporción de sitios activos, lo cual puede contribuir a un conjunto de propiedades del suelo, estimaron que el área superficial de suelos rojos de Australia es de 150 a 300 m^2/g . Borggaard, citado por Schwertmann, mencionó que las fases cristalinas de los óxidos de hierro presentan una menor área superficial que los amorfos. Las ferrihidritas que tienen un tamaño de partícula de 3 a 7 nm presentan un área superficial mayor que el resto de los óxidos de hierro del suelo; valores que varían de 327 y 1082 $m^2 g^{-1}$ de hierro extraído por EDTA se han reportado en suelos de

Tasmania y Dinamarca. En cuanto al área superficial de suelos con goethita y hematita, ésta es del intervalo de 50 a 200 $m^2 g^{-1}$.

La elevada superficie específica de los óxidos de hierro y la forma en que se dispongan como cubiertas en torno a las partículas, implican que muchas propiedades de superficie de los suelos sean dependientes de los óxidos de hierro. Esta superficie adsorbe algunos aniones, como fosfato, molibdato y silicato, y oligoelementos como Cu, Pb, V, Zn, Co, Ni, además algunos otros elementos esenciales para las plantas (Besoain, 1985). Se ha demostrado que la adsorción de fosfatos en suelos es debida esencialmente a óxidos de hierro.

Los óxidos de hierro desempeñan un papel muy importante en los suelos; esto se debe a las propiedades específicas del metal y sus iones, y, en especial, a la facilidad con que cambian valencia y pueden formar complejos con numerosos productos orgánicos y minerales. Los óxidos de hierro son anfóteros con respecto a la reacción con los iones H^+ y OH^- , y a valores de pH ácidos los protones son retenidos por la superficie de los grupos funcionales $Fe(OH)_3$ que promueven el incremento de la carga positiva: $FeOH + H^+ = FeOH_2^+$, mientras que en pH alcalinos, el ión H^+ puede ser liberado y crear una carga negativa: $FeOH = FeO^- + H^+$.

Cargas positivas y negativas pueden ser balanceadas por cantidades equivalentes de aniones y cationes, respectivamente. El pH, en el cual la superficie transporta igual cantidad de cargas positivas y negativas, es llamado punto de carga cero (CPZ) o punto cero de carga neta.

El CPZ es una propiedad importante de los óxidos de hierro. En suelos que presentan estos óxidos, el pH puede influir en la adsorción de cationes y aniones, así como en arcillas dispersas en el agua, por la interacción entre los óxidos y la carga negativa de las arcillas silicatadas.

1.12.2. Características del Tezontle

El tezontle o escoria volcánica, también conocido como puzolana, es un material procedente de las erupciones volcánicas, constituido por silicatos de aluminio, formados por fragmentos y partícula de lava porosa y poco pesada. Se forma cuando la lava tiene mucho gas que tiende a escaparse generando una espuma o burbujas. Además cuando la lava se solidifica da como resultado una roca con una textura vesicular. Es un material barato que se encuentra en grandes depósitos presentes en todos aquellos lugares donde existen volcanes. El tezontle puede ser rojo, negro o amarillento, dependiendo de la cantidad y forma estructural del óxido de hierro. En general el tezontle en su estado particular presenta partículas de tamaño variable, tiene buena aireación, la retención de humedad está en función del tamaño de partícula; partículas pequeñas presentan alta retención de humedad, partículas grandes baja retención.

Presentan buen drenaje, la densidad Parente va de media a alta, con poco aporte de nutrientes, baja capacidad amortiguadora, contenido de sales variables, baja capacidad de intercambio iónico, porosidad del 65 al 70%, con alta porosidad interna, pH neutro a alcalino; de 7.5 a 8.6, aunque también existe con pH ácido, generalmente está libre de sustancias tóxicas. En la siguiente tabla se presentan las principales características físicas y químicas de este material.

Parámetro	Valor
Densidad aparente	0.77 g/cm ³
Densidad real	2.65 g/cm ³
pH	4.6 Unidades de Ph
Fósforo	9 mg/Kg
Potasio	52 mg/Kg
Calcio	330 mg/Kg
Magnesio	25 mg/Kg
Silicio	750 mg/kg
Hierro	530 mg/kg

CAPITULO 2 INSTRUMENTACIÓN

2.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El primer microscopio electrónico de barrido fue desarrollado en 1930 en Alemania y en 1949. El primer modelo comercial fue presentado en 1964 por "The Cambridge Scientific Instrument Company"; posteriormente muchos otros fabricantes han desarrollado nuevos modelos.

El principio del sistema **SEM** consiste en que si se hace incidir sobre la muestra un haz de electrones finamente enfocado, emite una señal que puede registrarse en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos.

Características del microscopio electrónico de barrido

Las características más importantes de SEM son: poder de resolución, profundidad del campo y contraste.

Poder de resolución

El poder de resolución en el microscopio electrónico de barrido (SEM) depende de varios factores, tales como la dimensión del haz de electrones, la difusión del mismo en la muestra antes de la emisión de los electrones secundarios, y la corriente estabilizada de la lente. La dimensión del haz puede reducirse de muchas formas. Se puede prevenir la difusión del haz de electrones en la muestra, aumentando la potencia de la corriente. Finalmente, la alimentación de corriente debe ser muy estable, del orden de 1 parte en 100.000, para conseguir alta resolución.

Profundidad de campo

La profundidad del campo de la superficie de la muestra viene dada por la siguiente fórmula:

$$D = \pm (\gamma / M)^{-d} / 2^\circ C$$

Siendo M la amplificación de la imagen, d, el diámetro del haz y γ la longitud mínima discriminable a simple vista.

El haz de electrones mide solamente 30 mm y se mueve en forma de líneas paralelas a través de la muestra. Se puede cambiar la amplificación en escalones de 20 X a 100.000 X aunque la resolución de 25 nm es restringida a aumentos de 10.000 X a 30.000 X.

La gran profundidad de campo permite observaciones especiales de la muestra. En general la profundidad del campo es tan grande como la mitad de una cara del área bajo observación.

Contraste

El contraste en SEM es logrado por *el* sistema colector. La muestra recibe los electrones del haz de barrido y genera electrones secundarios. Estos electrones emitidos son recogidos por el colector. Los electrones se desplazan en línea recta cuando la muestra es uniforme. Se consigue el contraste óptimo cuando el colector puede recoger **d** máximo de electrones secundarios. La (eficiencia de la emisión de los electrones es máxima cuando el plano de la muestra está inclinado con respecto al haz primario. Por este motivo las microfotografías obtenidas por SEM parecen muy naturales.

Preparación de las muestras

La preparación de las muestras para la observación microscópica es una de las técnicas más importantes. Generalmente la preparación de las muestras biológicas requiere muchas precauciones y se desarrolla en dos *o* más etapas. Por otro lado la preparación de los distintos reactivos consume mucho tiempo. Este apartado está detalladamente descrito en la bibliografía especializada y se aparta del objetivo de este trabajo.

2.2. Absorción atómica.

El término espectroscopia significa la observación y el estudio del espectro, o registro que se tiene de una especie tal como una molécula, un ion o un átomo, cuando estas especies son excitadas por alguna fuente de energía que sea apropiada para el caso.

Uno de los pioneros en la espectroscopia fue Isaac Newton, quien a principios de 1600 observó y estudió el comportamiento de la luz solar cuando esta atraviesa por un prisma. En 1831, J.F. Herschel demostró, que las sales de diferentes metales producen distintas coloraciones a la flama cuando las sales disueltas o en forma directa son puestas en contacto con ésta. Kirschoff y Bunsen en 1859 ampliaron el conocimiento de la naturaleza de este fenómeno, cuando la luz colorida producida por el metal en la flama la hicieron incidir en un depósito óptico que separa la radiación emitida por el metal, de la luz solar. En éste instrumento que fue llamado espectroscopio (espectroscopio= observación del espectro) se observa que cada metal que emite radiación de diferente color, presenta líneas que aparecen en diferentes posiciones en la pantalla o campo de observación, y esto es independientemente de las condiciones en que se realiza el experimento así como de la naturaleza de la sal metálica y únicamente depende del metal. Adicionalmente, la intensidad de la línea está directamente relacionada a la concentración del elemento en solución.

Espectroscopía de emisión en flama.

La espectroscopia de emisión en átomos se basa en medir la intensidad de una línea de emisión específica del elemento que se desea determinar. Cuanto mayor sea la intensidad de ésta línea mayor es su concentración.

En los instrumentos de EEA, la flama atomiza y excita los componentes de la muestras. Estos emiten radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda que son separadas en el monocromador y la línea de interés llega al detector, al amplificador y finalmente al sistema de lectura.

Las relativamente bajas temperaturas de la flama, limitan la aplicación práctica de la EEA en flama a los elementos más fáciles de excitar, o en bajos potenciales de ionización, como son los elementos alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) y los alcalinotérreos (Ca, Mg, Sr, etc.) .

Espectroscopia de absorción atómica en flama: La espectroscopia de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona ésta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbentes.

Los componentes instrumentales de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica son los similares a los de un fotómetro o espectrofotómetro de flama (fuente de radiación, nebulizador, quemador, sistema óptico, detector o transductor, amplificador o sistema electrónico y sistema de lectura) excepto que en EAA se requiere de una fuente de radiación necesaria para excitar los átomos del analito.

CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Material, reactivos y equipo.

3.1.1. Material

- Matracas volumétricos de 1L, 500, 250 y 100 mL
- Pipetas volumétricas de 1,2,3,4,5,10, 15, 20, 25 y 50 mL
- Piceta
- Perilla
- Vasos de precipitados de 1L, 600, 250, 100 y 50 mL
- Probetas graduadas de 100 mL
- Matraz kitazato de 1L
- Embudo Büchner
- Cronómetro
- Papel filtro
- Papel millipore
- Espátula
- Tamiz
- Mazo
- Yunque
- Mortero
- Pistilo

3.1.2. Reactivos

- Sulfato Ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) marca Fermont lote S1240
- Borohidruro de Sodio (NaBH_4) marca J.T. Baker
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) marca Fermont
- Acetona marca Fermont
- Agua destilada
- Ácido clorhídrico (HCl) marca Fermont
- Hidróxido de sodio (NaOH) Fermont

3.1.3. Equipos

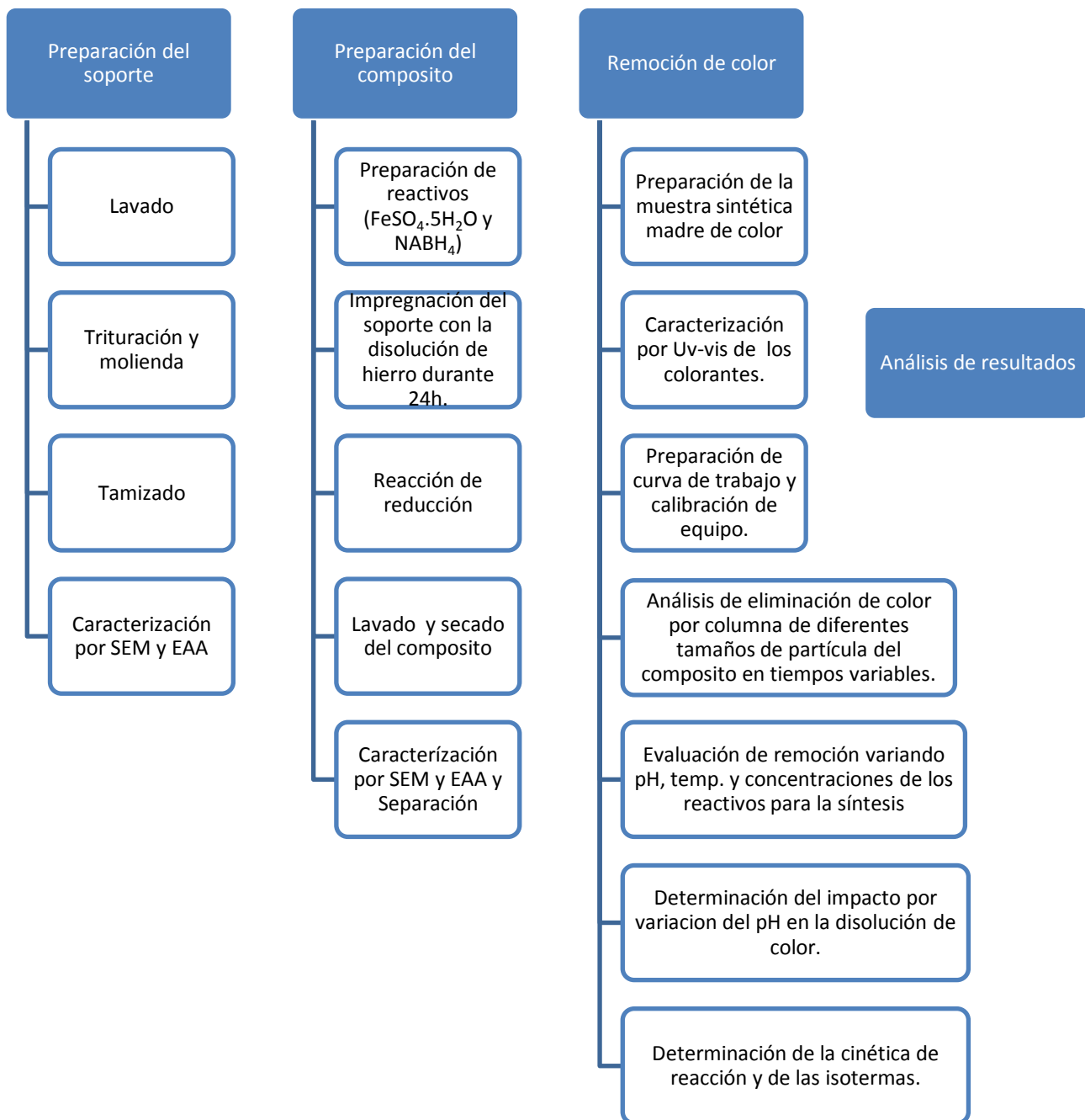
- Balanza analítica digital marca BEOCO
- Microscopio electrónico de Barrido (SEM) marca JEOL modelo JSM 6510LV
- Espectrofotómetro de Uv-vis marca Shimadzu modelo UV160A
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA) Marca Pearing Elmer modelo AAnalyst 200

3.1.4. Software

- SimulArd1.0 (software para la determinación de cinética de reacción e isothermas de adsorción).

3.2. Diagrama de flujo

A continuación se muestra el diagrama de actividades realizadas para la remoción de color.



3.3. Preparación de disoluciones para la síntesis de nanopartículas.

3.3.1. Disolución de Sulfato Ferroso 1×10^{-2} , 1×10^{-3} y 1×10^{-4} M

Se pesan 3.9214g de Sulfato Ferroso heptahidratado, se disuelven y afora a un litro, de esta se realizan las diluciones correspondientes hasta obtener las concentraciones deseadas; en cada una de estas se afora a 1L con agua destilada.

3.3.4. Disolución de Borohidruro de Sodio 1×10^{-1} , 1×10^{-2} y 1×10^{-3} M

Para esta disolución son pesados 3.87g de boro hidruro de sodio se disuelven con agua destilada y afora a un litro; una vez preparada la disolución se hacen las diluciones requeridas hasta obtener las concentraciones deseadas. Todas y cada una de ellas se afora a un litro con agua destilada.

3.4. Disoluciones de colorantes

3.4.1. Disolución de Azul Índigo de 1000 mg /L

Se pesa 1g de azul índigo reactivo se disuelven con agua destilada y afora a un litro.

3.4.2. Disolución de Tartrazina

Se pesa 1g de tartrazina reactivo se disuelven con agua destilada y afora a un litro.

3.5. Disoluciones ácida – básicas para acondicionamiento de las disoluciones.

3.5.1. Disolución de HCl 0.1M

Se miden 0.3 mL de Ácido Clorhídrico y se homogeniza a 100mL con agua destilada.

3.5.2 Disolución de NaOH 1M

Se pesan 4,0g de Hidróxido de Sodio, se disuelve en un baño de hielo, enfría y afora a 100 mL con agua destilada.

3.6. Preparación del soporte

Se realizó la adquisición de 20 kg de tezontle de una comercializadora de materiales para la construcción de la Ciudad de Toluca. Una vez en el laboratorio se trituró manualmente con ayuda de un mazo y un yunque hasta obtener piezas de tamaño menor al original, posteriormente se molió con un mortero y pistilo de porcelana hasta una fase previa a la pulverización.

Posteriormente se procedió a la separación por medio de un juego de tamices obteniéndose 7 diferentes tamaños de soporte (10, 20, 40, 80, 100, 200 y $>200\mu\text{m}$). Se realiza el lavado de cada una de las mallas con suficiente agua destilada hasta que el agua de lavado ya no presente turbiedad. Se dejó secar a temperatura ambiente durante 3 días para su uso posterior.

3.7. Síntesis de nanopartículas (Morales, 2008)

Se separaron 100 g de sólido malla 40, 80, 100 y 200 μm , se agregan 200mL de solución de FeSO_4 0.01M y se deja reposar por 24 horas a temperatura ambiente.

Una vez transcurrido este tiempo se agregan 200 mL de NaBH_4 0.1M y se deja hasta que ya no se observe reacción en la disolución y/o formación de precipitado negro.

Al terminar la reacción se filtra la disolución a vacío y el soporte se enjuaga con peróxido de hidrógeno 3% para detener la reacción del Borohidruro; posteriormente se realiza un lavado con agua destilada y por último con acetona

3.8. Caracterización de los colorantes.

De la disolución de 1000mg/ L de cada colorante se miden 10 mL y aforan a 1L con agua destilada. De esta disolución se leyó en el espectrofotómetro Uv- vis marca Shimadzu y realiza un barrido de 900 a 200 nm por 3 ciclos de 60 segundos cada uno.

3.9. Caracterización del soporte

Se pesa 1g de soporte sin y con nanopartículas de hierro en vasos de precipitados, se agregaron 10 mL de HNO₃ y se colocan unas perlas de ebullición, se somete a calentamiento hasta la reducción de volumen del ácido. Una vez concluida la digestión se enfrió y filtró al vacío por una membrana de 0.45mm. Ya filtrado se afora a 100mL con agua destilada y se realiza la lectura en el EAA marca Perkin Elmer.

Cuantificación de hierro por EAA

Se inicia la configuración operacional del instrumento y en el sistema de adquisición de datos. Permitir un periodo no menor a 30 minutos para el calentamiento de las lámparas de descarga sin electrodos.

Se verificó la estabilidad del instrumento mediante el análisis de una solución estándar de 1.5 mg/L, leída 3 veces y se calculó la desviación estándar (dada por el instrumento)

Ajuste del instrumento

Se introdujeron los estándares de calibración del analito de 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 y 1.5mg/L registrando tres réplicas de la absorbancia de cada uno. Se graficaron absorbancias en función de la concentración.

Una vez realizado lo anterior se procedió a la lectura de las muestras digeridas antes y después de la síntesis de nanopartículas.

Caracterización por SEM

Se colocó la muestra seca sobre el porta muestras (papel carbón doble cara) y fijó a él, recubriendo de oro durante 80s empleando la técnica de sputtering (extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio con iones que bombardean los átomos de la superficie).

Antes de introducir la muestra preparada en el microscopio se aisló la cámara del sistema, al tener ya estas condiciones se incidieron nitrógeno antes de retirar todo el soporte de la porta muestras y por último se incidió el haz de electrones en la muestra para obtener la imagen de la computadora del equipo.

3.10. Velocidad de reacción azul índigo

3.10.1. Proceso de remoción en malla 40, 80, 100 y 200 μm

Se pesan 50g de muestra, se colocan en una columna de vidrio de 3cm de diámetro y 30cm de alto y se hacen pasar 100 mL de disolución problema de 100mg/ L de colorante por 0.5, 1, 2, 3,5, 6, 12, 15 y 30 minutos; después de separar la disolución se realiza la determinación de color a 610nm en el espectrofotómetro Uv-vis.

3.11. Velocidad de reacción tartrazina

3.11.1. Proceso de remoción malla 40

Se pesan 50g de muestra, se colocan en una columna de vidrio de 3cm de diámetro y 30cm de alto y se hacen pasar 100 mL de disolución problema de 50mg/ L de colorante por 0.5, 1, 1.5, 2, 5,10 y 30 minutos. A cada una de las disoluciones se realiza la cuantificación de color a una longitud de onda de 427nm.

Para cada una de las disoluciones se cuantificó la cantidad de color absorbido así como el pH antes y después de la reacción.

3.12 Isotermas de remoción del azul índigo

Se prepararon 10 disoluciones de 5, 10,15 ,20 ,25 ,50 ,75 ,100 200 y 250 mg/L de azul índigo.

Se midieron 100mL de cada una de las disoluciones y se dejaron en contacto con 50g del soporte en el sistema durante 10 min.

Se cuantifica la cantidad de colorante removido así como el pH antes y después de la reacción.

3.13. Isotermas de remoción de la tartrazina

Se prepararon 6 disoluciones de 5, 10,15 ,20 ,25 y 50 mg/L de tartrazina.

Se midieron 100mL de cada una de las disoluciones y se dejaron en contacto con 50g del soporte en el sistema durante 10 min.

Se cuantifica la cantidad de colorante removido así como el pH antes y después de la reacción.

3.14. Variación de pH

3.14.1. Se miden 100 mL de disolución de azul índigo y tartrazina y se ajustan los valores de pH con HCl y NaOH según aplique a 2, 3, 5, 7, 9 y 11 Unidades de pH.

3.14.2. Se dejan 10 min en contacto con el sistema y se cuantifica la concentración removida para cada una de las disoluciones.

3.15. Análisis de las condiciones de síntesis para nanopartículas de hierro

Los experimentos se llevaron a cabo con ayuda de un diseño factorial n^4 donde n es el número de variables variando factores como: pH, temperatura, concentración de Sulfato Ferroso y de Borohidruro de Sodio.

Para el experimento anterior se realizó la síntesis de las nanopartículas utilizando concentraciones de Sulfato Ferroso de 1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} ; Borohidruro de Sodio de 1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} con pH de 2, 6 y 12 y temperaturas de 20, 40 y 60° C ; realizando las combinaciones entre las disoluciones acondicionadas con las diferentes variables. Se realizó la separación de 100g de cada una de las muestras y se modificó el pH de la disolución de FeSO_4 a pH 2, 6 y 12 en sus 3 diferentes concentraciones 1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , se agregaron 200mL de las disoluciones modificadas al sólido y dejan reposar durante 24 horas a temperaturas de 20, 40 y 60°C. Una vez transcurrido este tiempo de impregnación se realiza la síntesis con las disoluciones de NaBH_4 a 3 concentraciones diferentes 1×10^{-1} , 1×10^{-2} , 1×10^{-3} durante el tiempo de reducción del FeSO_4 se realizó a temperaturas de 20, 40 y 60°C durante todo el tiempo de la reacción (24 horas) para posteriormente realizar el lavado con peróxido de hidrógeno agua destilada y acetona.

Una vez seco el soporte, se hace la división de 10g de mineral con nanopartículas de cada una de las muestras para realizar las pruebas correspondientes con los colorantes.

Se colocan los 10g de muestra con 100mL de disolución de 100 y 50 mg/L de azul índigo y tartrazina respectivamente y se mantiene en agitación constante durante 10 min una vez concluido el tiempo se filtra la disolución al vacío con papel millipore y se realiza la determinación de la concentración.

- Dicho experimento se lleva a cabo con cada una de las fracciones de muestra de las diferentes condiciones de síntesis del soporte.

- Posteriormente se mide a todas y cada una de las disoluciones el pH antes y después de la reacción.

3.16. Evaluación del comportamiento del sistema con variación del pH en las disoluciones de color

Para realizar este análisis se preparan tres fracciones de disolución de 100 mg/L de azul índigo y 6 fracciones más de 50 mg/L de tartrazina ; cada una de las fracciones son acondicionadas con HCl 0.1M e NaOH 1M cuanto baste para alcanzar pH de 2, 3, 4, 7, 9 y 11 aproximadamente.

Una vez con los cambios adecuados se dejan en contacto 50g de soporte con 50mL de la disolución colorida a través de una columna de vidrio de 50mL durante 10 min.

Transcurrido este tiempo se separó la fase líquida por medio de filtración por gravedad y se realiza la lectura de color en el instrumento.

3.17. Determinación de compuestos residuales en las disoluciones de color y en el soporte después de la remoción.

Se pesó 1g de cada una de las sub-muestras y se agregaron 10mL de la disolución de colorante de 10 mg/L dejándose en contacto con el composito durante 10 min, en agitación constante; se filtra la disolución al vacío con papel millipore de 0,45mm y se realizó el análisis de remoción de colorante mediante Uv-vis.

Para verificar la eficiencia de la síntesis se determinó la cantidad de hierro antes y después de la síntesis y antes de después de la remoción. El composito es analizado por SEM para revisar cambio en la concentración de elementos.

3.18. Tiempo de remoción del composito.

Se pesó 10 g de la piedra volcánica con una superficie de contacto de 100 μm en un vaso de precipitados de 160mL, se agregó 100mL de la disolución del colorante; se dejó reaccionar durante 10 min a 19° C, después de la reacción de remoción se filtró a vacío la disolución del colorante por medio de papel millipore de 0,45mm de diámetro (entre cada tiempo de reacción, el soporte se lavó con 250 mL de agua destilada y se filtró a vacío).

Una vez eliminada la mayor cantidad del mineral volcánico, se cuantificó por Uv – vis la cantidad de colorante presente en la disolución, después de concluir este proceso la misma porción del composito es sometido al mismo proceso hasta la saturación del sistema de remoción de color.

Nota₁: Para la repetibilidad de los resultados se realizaron cada una de las determinaciones indicadas en el capítulo 3 por triplicado, reportándose el promedio de ellos.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1. Caracterización de los colorantes por Uv- vis

El espectro de la tartrazina muestra la transición de niveles electrónicos de energía dentro de la región ultravioleta próximo (258nm) y visible (426nm) en donde se presentan electrones con enlaces de tipo pi enlazados pero predominan los electrones no enlazados. El desplazamiento originado por la presencia y número de heteroátomos distribuidos de forma asimétrica en la estructura molecular es la que hace la diferencia entre las longitudes de onda de máxima absorción así como la presencia del grupo hidroxilo y carbonilo que dan origen a la absorción en la región visible. El ancho de banda y presencia de únicamente dos picos máximos es representativa del solvente (agua) utilizado para disolver al compuesto.

Colorante	Longitud de onda de máxima absorción
Tartrazina	426 nm (0.647) y 258 nm (0.614)

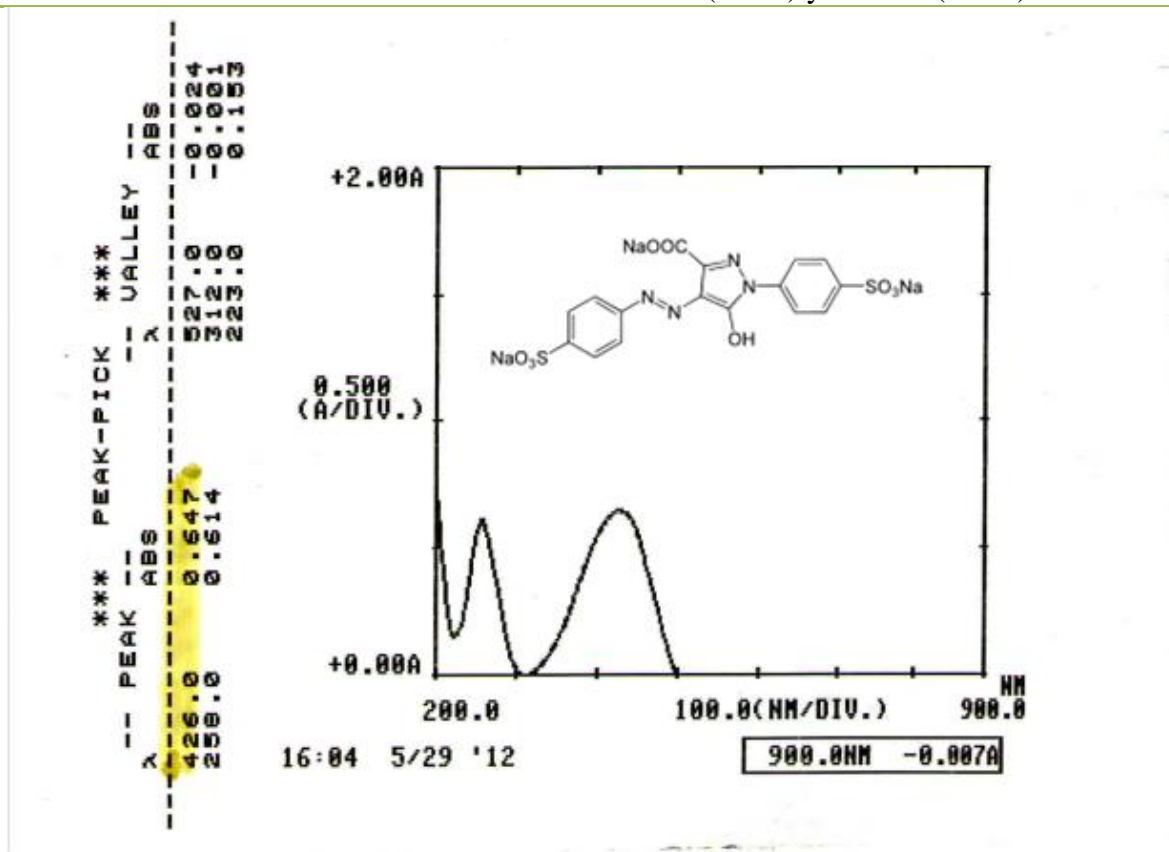


FIGURA 4.1. Espectro de absorción para la tartrazina.

La estructura molecular simétrica del azul índigo muestra la presencia de seis tipos de transiciones electrónicas ($\Pi - \Pi^*$, $n - \Pi^*$, $\sigma - \sigma^*$, $n - \sigma^*$, de transferencia de carga y transiciones de campo) que absorben solamente en la región del espectro visible, así mismo la intensidad en la definición de la banda se debe al agua utilizada como medio de reacción del colorante. Tenemos el pico representativo y predominante del compuesto originado por la combinación estructural y presencia de los heteroátomos.

Colorante	Longitud de onda de máxima absorción
Azul Índigo	610 nm (1.521abs.) y 397 nm (0.062)

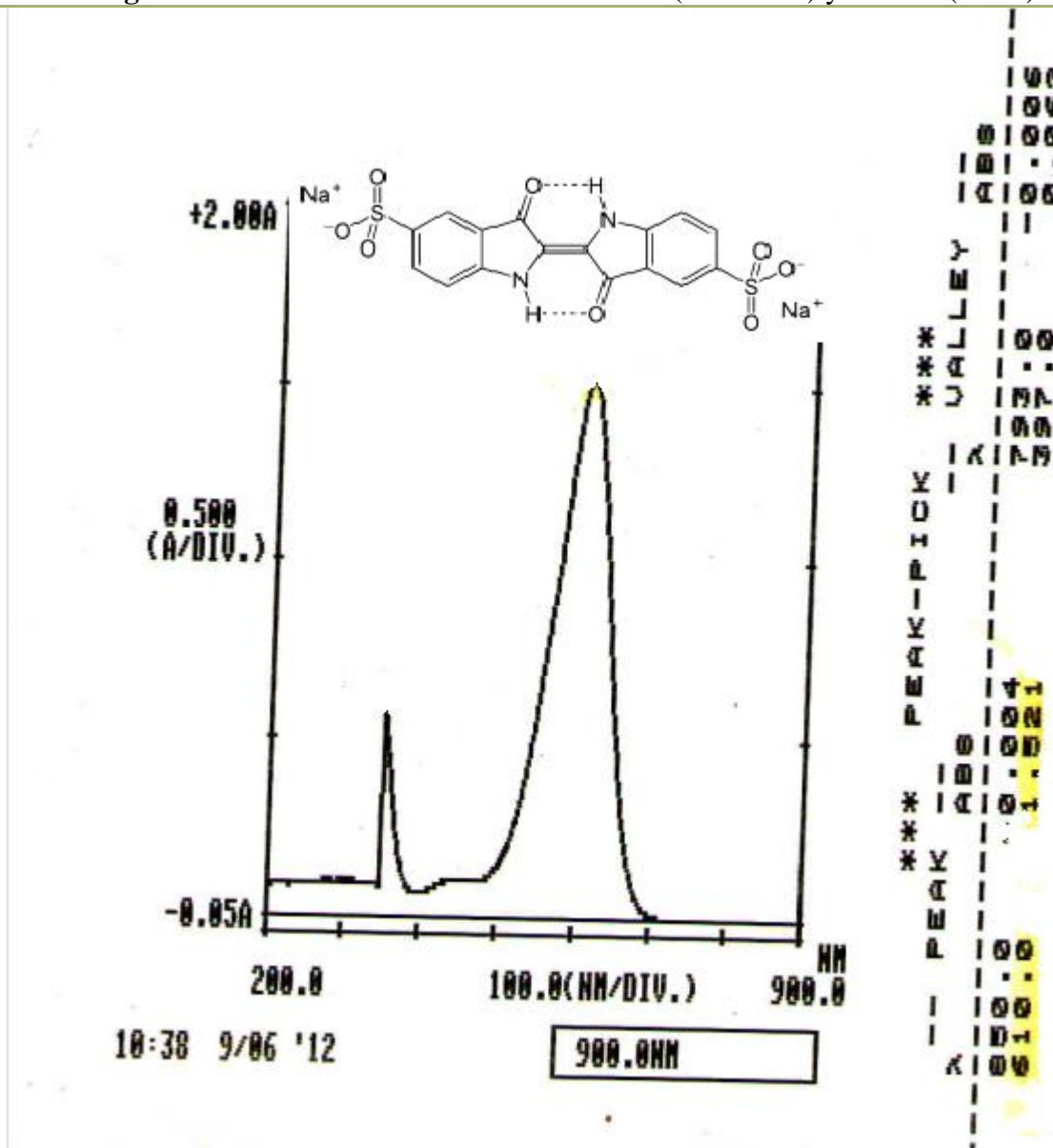


FIGURA 4.2. Espectro de absorción del azul índigo.

4.2. Caracterización del soporte

Mediante un análisis elemental por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) en la figura 4.3 Se muestran los principales componentes del soporte en donde podemos observar que principalmente son aluminosilicatos de calcio magnesio y sodio, y se evidencia la presencia de hierro, que le proporciona el característico color rojo al soporte.

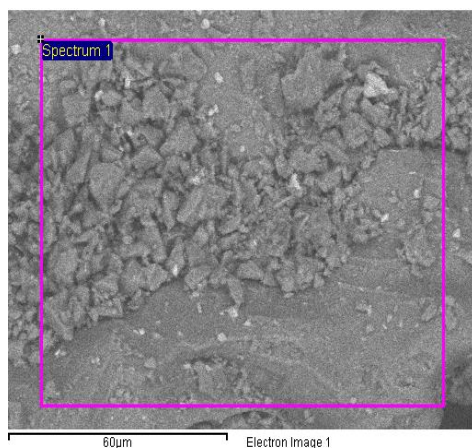
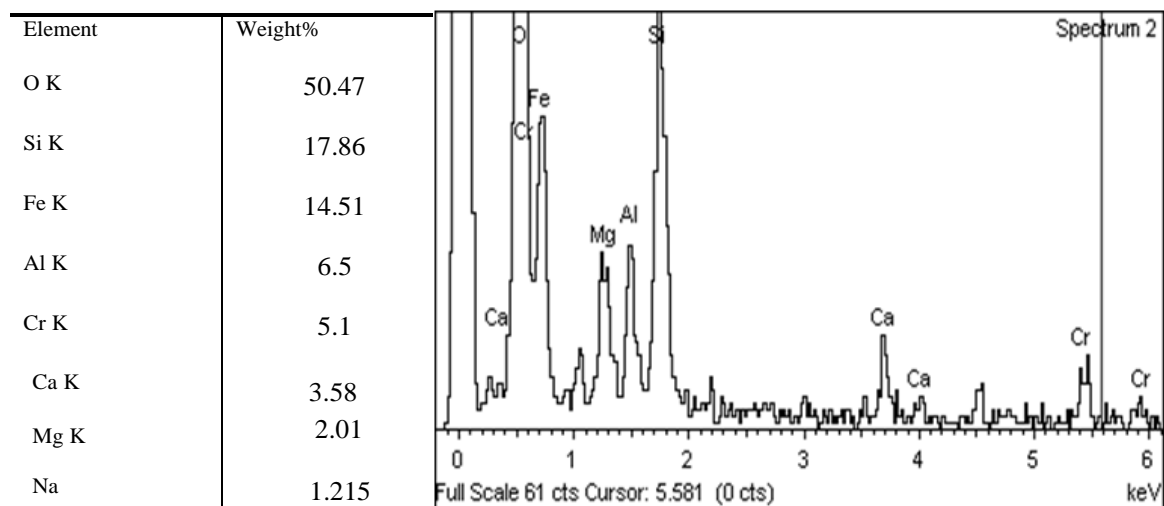


FIGURA 4.3 Composición elemental de la escoria volcánica tezontle

Por otro lado la microfotografía muestra la zona donde se realizó el espectro, en donde se puede observar la morfología del soporte, el cual presenta un tamaño promedio 10 micrones de formas irregulares y relativamente homogéneas.

4.3. Caracterización del compuesto

Como se puede observar claramente, después de realizar la reducción *in situ* la sal de hierro el porcentaje de hierro aumenta de 14.5 hasta 30.3 esto es mas del cien por ciento de contenido de hierro en el compuesto, mediante la realización de un mapeo químico (microfotografía) se puede observar la presencia de hierro homogéneamente distribuido sobre la superficie del soporte

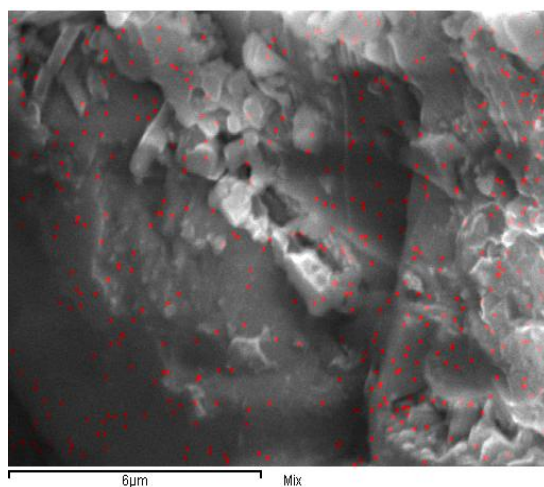
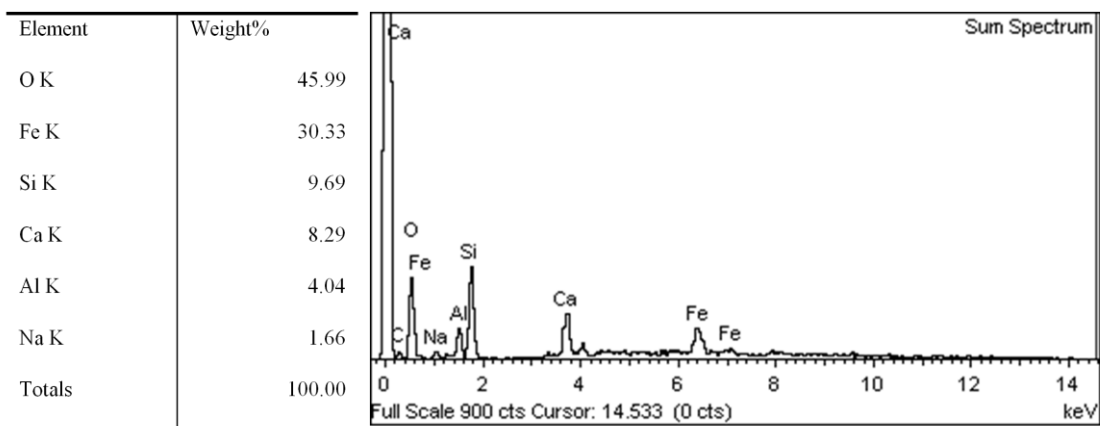


FIGURA 4.4 Microscopía electrónica de barrido del compuesto mediante mapeo químico.

4.4. Análisis por EAA

Con la ecuación obtenida en la figura 4.5 se calculó la concentración de nanopartículas de hierro como hierro metálico presente en la piedra volcánica y en el composito obteniendo los siguientes resultados:

- $[\text{Fe}^0]$ antes de la síntesis de nanopartículas: 3273 mg/Kg
- $[\text{Fe}^0]$ después de la síntesis: 3801.2 mg/kg

Mediante cálculos estequiométricos, la solución precursora de iones metálicos contenía 556mg/Kg Fe^{2+} al realizar el análisis por EAA estos nos indican que el 95% del Fe^{2+} se redujo y quedó soportado dando origen a un composito con una alta concentración de hierro.

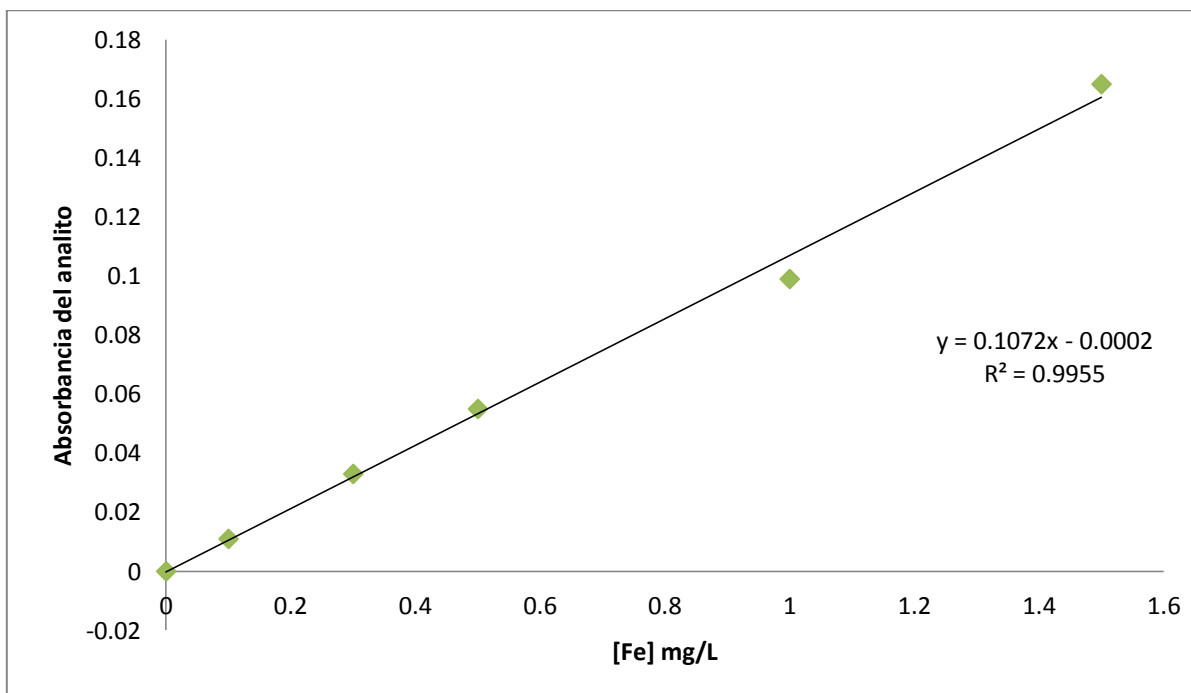


FIGURA 4.5. Curva de calibración de hierro por espectroscopía de absorción atómica.

4.5. Curvas de calibración de los colorantes

La coloración en la curva de calibración de la tartrazina muestra un comportamiento lineal y un coeficiente de correlación muy cercano a la unidad. Sin embargo el equipo tiene como límite de cuantificación 50mg/L después de esta concentración el equipo se satura y se pierde la linealidad.

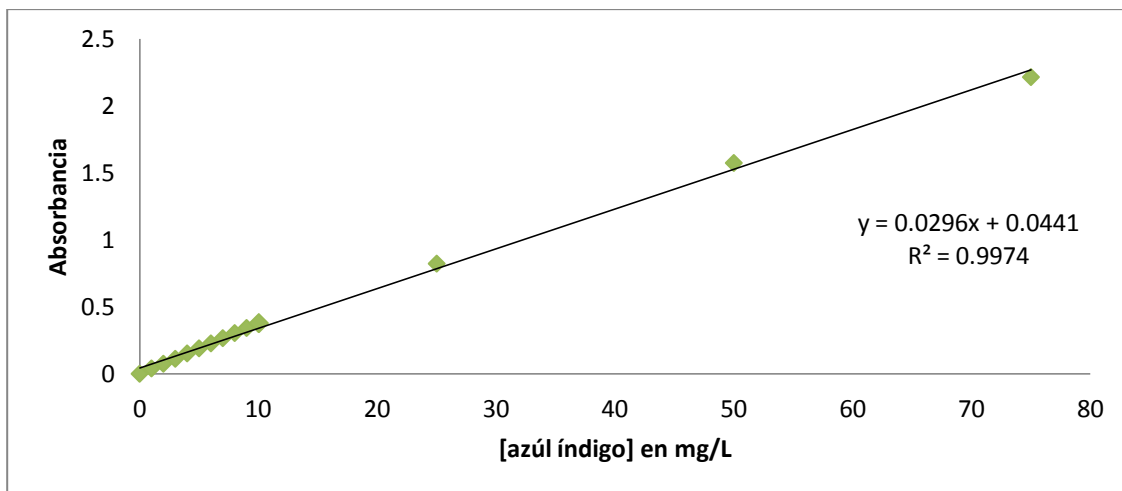


FIGURA 4.6. Curva de calibración para el azul índigo.

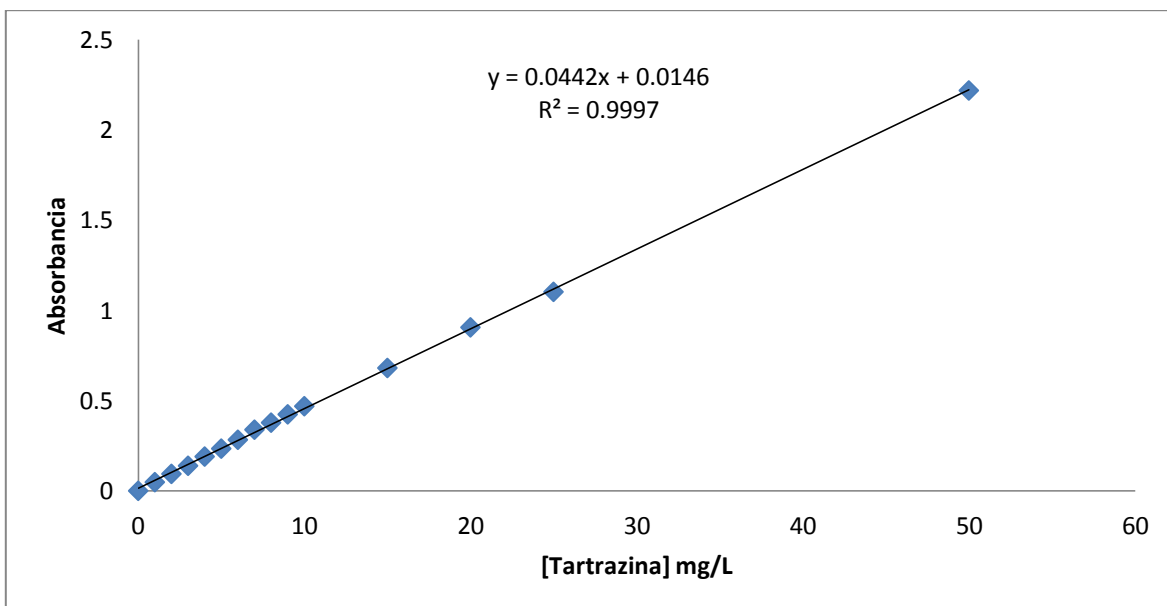


FIGURA 4.7. Curva de calibración de la tartrazina

4.6. Remoción de colorantes a diferentes condiciones de síntesis de nanopartículas

En el siguiente gráfico se muestra el promedio de concentraciones obtenidas en la remoción del color; después de un tiempo de contacto de 10 min, con agitación constante de 25 revoluciones por minuto con una concentración inicial de 100mg/L en mallas de 10, 20, 40, 80 y 100 μm . Con una concentración final de: 2.5, 2.55, 2.74, 1.88 y 0 mg/L respectivamente; además se observa que a menor tamaño de partícula la remoción del colorante en el compuesto va siendo mayor hasta lograr la eliminación al 100% del color presente en la disolución de 100mg/L en un tiempo de contacto de 10 minutos, dando así una eficiencia de 600 mg/L por hora ó 10L/ 100mg por hora. Aunque la eliminación total se logra cuando el tamaño de partícula del soporte es de 100 μm el cambio es muy significativo desde la malla de menor tamaño (10 μm) siendo la remoción inicial del 97.5% y manteniendo un valor relativamente constante entre cada uno de los diferentes tamaños de partícula hasta lograr la eliminación total del color, esto obtenido mediante espectroscopia de Uv-Vis.

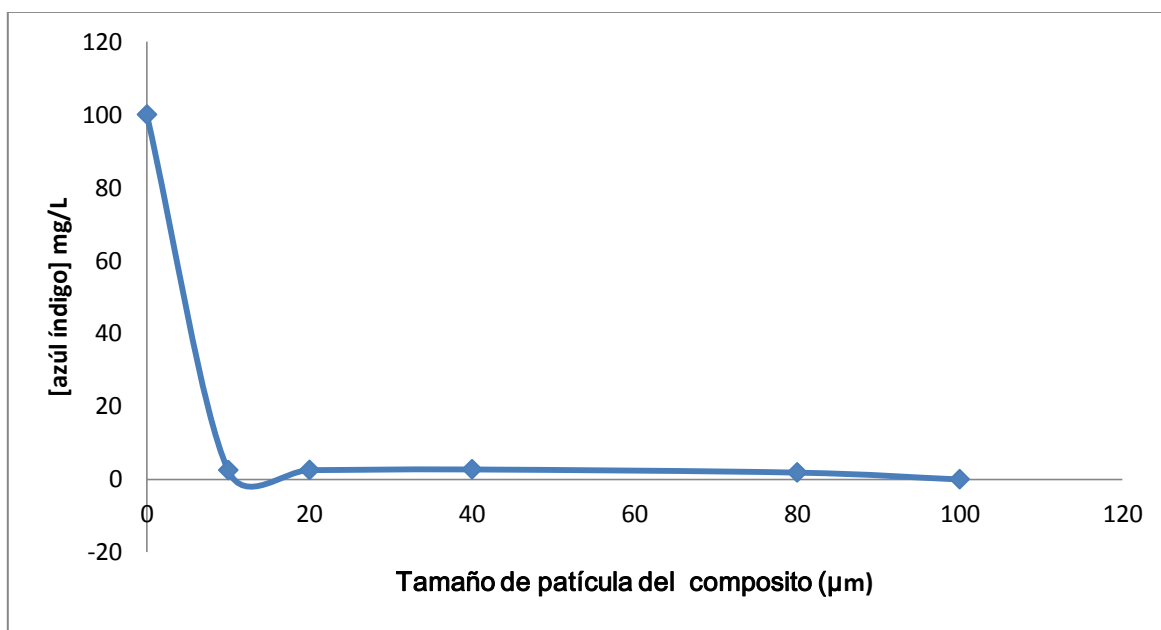


FIGURA 4.8. Remoción de azul índigo en diferentes tamaños de partícula del compuesto

La disolución colorida de tartrazina debido a la intensidad de color que muestra requirió una disolución de trabajo 25% menor que la concentración utilizada en el azul índigo; así mismo se muestra que para este colorante no se llega a la eliminación completa. El máximo porcentaje de remoción del colorante de la disolución es del 93.04% con un tamaño de partícula del soporte de 100 μm ; el comportamiento de remoción es similar al del azul índigo, el colorante disminuye a medida que el tamaño de partícula del composito va siendo cada vez menor; se obtiene una disminución inicial del 80.94% y mantienen variaciones del 2% hasta la máxima remoción.

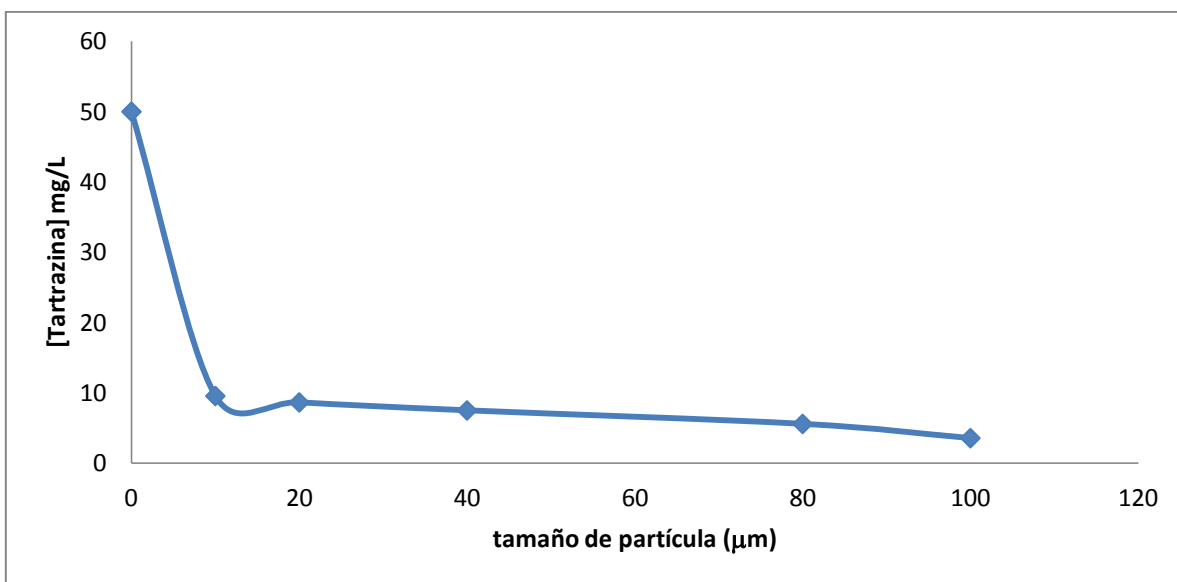


FIGURA 4.9. Remoción de tartrazina.

4.7. Cinética de reacción

4.7.2 Cinéticas de reacción del Azul Índigo

Acorde a los resultados que se muestran en la tabla 4.1 y en la figura 4.10 la mayor correlación se observa con el modelo de pseudo segundo orden, ya que los modelos de Elovich y Lagergren presentan coeficientes de correlación alejados de la linealidad.

Las constantes de velocidad del modelo de pseudo segundo orden se emplean para calcular la velocidad de remoción inicial, donde q_e es la capacidad de remoción en mg/L s^{-1} , el cual es determinado experimentalmente con la pendiente e intercepto de la gráfica t/q_e contra t . El ajuste a este modelo nos indica el comportamiento de las reacciones químicas de sorción entre el composito y el colorante.

Tabla 4.1. Datos de concentraciones, tiempo de reacción y constantes de velocidad para la determinación del modelo de cinética de reacción.

Tiempo (s)	Pseudo 1er Orden- Lagergren $q_t = q_e(1 - e^{-K^*t})$		2do Orden Elovich $q_t = 1/b \ln(1 + (abt))$		Pseudo 2do Orden-Ho Mc Kay $H = \frac{Kq_e^2t}{1 + Kq_e t}$	
	q_t	q_e	q_t	q_e	q_t	q_e
30	5.4	-0.0574	5.4	12.2216	5.4	-1.5951
60	9.6	-0.1149	9.6	12.6278	9.6	-3.9114
120	19.053	-0.2304	19.053	13.0339	19.053	-14.2799
180	15.89	-0.3465	15.89	13.2715	15.89	-122.683
300	16.65	-0.5807	16.65	13.5709	16.65	24.1833
360	10.41	-0.6987	10.41	13.6777	10.41	18.6129
600	18.04	-1.1774	18.04	13.9771	18.04	12.7425
720	10.97	-1.4207	10.97	14.0839	10.97	11.8113
900	20.93	1.7908	20.93	14.2147	20.93	11.0068
1800	15.12	-3.7347	15.12	14.6208	15.12	9.6873
7200	8.67	-19.4343	8.67	15.4332	8.67	8.8881
r	0.2883		0.1845		0.9929	
q_e	20.93		a=22311741.1962		$q_e=8.6502$	
K(L/mg.s)	-0.0001		b=1.7065		k(L/mg.s) = -0.0006	

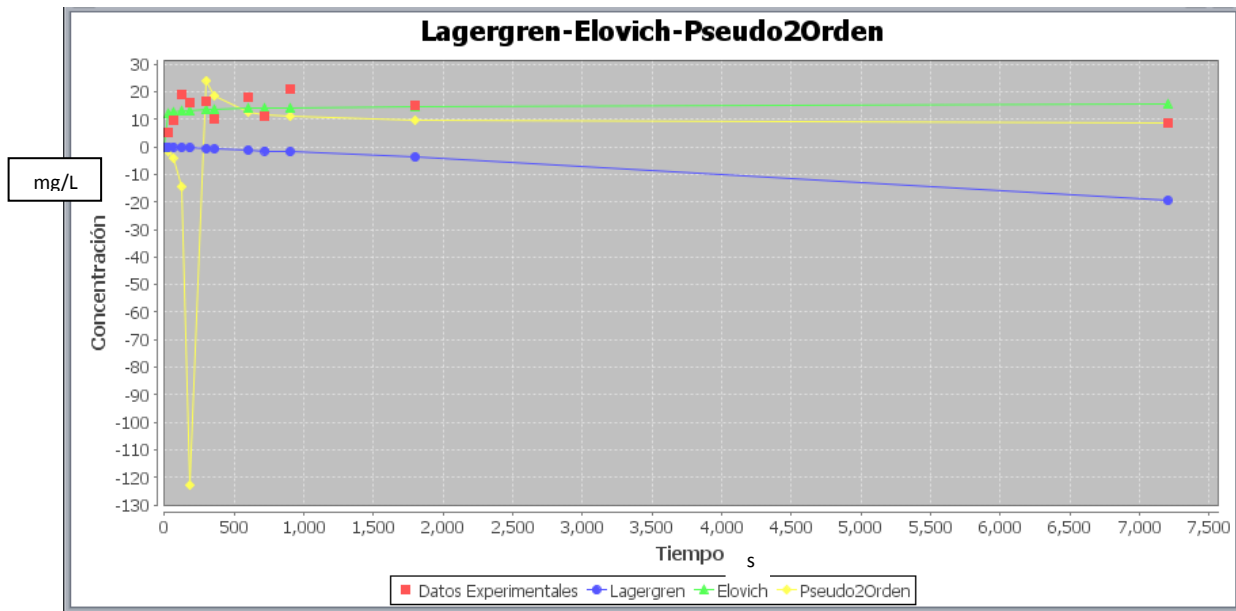


Figura 4.10. Velocidad de remoción promedio y coeficiente de correlación del azul índigo.

4.7.2 Cinéticas de reacción Tartrazina

Al realizar el análisis de los resultados obtenidos en la tabla 4.2 y la figura 4.11 el comportamiento de la cinética de reacción se ajusta al modelo de pseudo segundo orden de Ho y Mc Key, ya que al realizar los cálculos el coeficiente de correlación de los demás modelos no se ajusta a la linealidad. Además del comportamiento poco variable en las velocidades de remoción, con la concentración inicial; iniciando en la tartrazina la mayor remoción a los 300 s.

Debido a que el modelo es lineal, presentando un coeficiente de determinación (r^2) cercano a uno el proceso de adsorción puede ser descrito como quimisorción.

Tabla 4.2 Velocidad de remoción y coeficiente de correlación de tartrazina.

Tiempo (s)	Pseudo 1er Orden- Lagergren $q_t = q_e(1 + e^{-K^*t})$		2do Orden Elovich $q_t = 1/b \ln(1 + (abt))$		Pseudo 2do Orden-Ho Mc Kay $H = \frac{Kq_e^2t}{1 + Kq_e t}$	
	q_t	q_e	q_t	q_e	q_t	q_e
30	10.11	0.2721	10.11	10.8859	10.11	9.6513
60	10.78	0.5398	10.78	11.6729	10.78	11.6437
90	13.75	0.803	13.75	12.1332	13.75	12.5041
120	11.357	1.0618	11.357	12.4599	11.357	12.9838
300	16.4733	2.5277	16.473	13.5002	16.4733	13.947
600	13.4033	4.6675	13.403	14.2872	13.4033	14.3006
1800	14.6	10.4098	14.6	15.5346	14.6	14.5465
r	0.7958		0.7053		0.9991	
q_e	26.4733 mg/L s ⁻¹		a=87.7352		q_e=14.5947 mg/L s⁻¹	
k	0.0001		b=0.643		k= -0.0627	

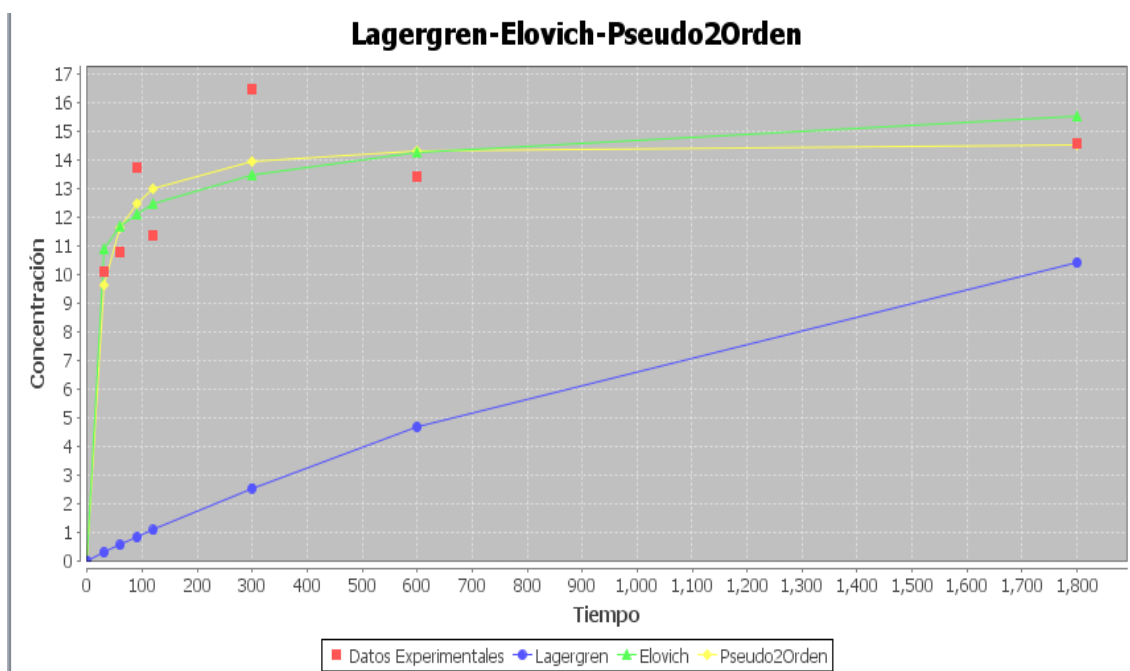


Figura 4.11 Velocidad de remoción promedio y coeficiente de correlación del azul índigo.

4.8. Isotermas de remoción

4.8.1 Reacción de remoción del azul índigo.

Los datos que se muestran en la tabla 4.3 y figura 4.12 revelan que el comportamiento de la remoción de color, se ajusta al modelo de Freundlich, lo cual nos indica que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante una quimisorción. El Azul Índigo presenta eliminación de color en concentraciones bajas se da en valores aceptables, aún en 100 mg/L la degradación se da hasta en un 50 % y sigue la eliminación conforme aumenta la concentración de color.

Tabla 4.3. Datos y constantes para modelación de las isotermas de remoción a 20° C.

<i>C_e</i> (mg/L)	<i>Langmuir</i> $q_e = q_0 b C_e / (1 + b C_e)$		<i>Freundlich</i> $q_e = 1/b \ln(1 + (ab t))$	
	<i>q_e</i>	<i>q_o</i>	<i>q_e</i>	<i>q_t</i>
5	2.26	2.1979	2.26	2.1156
10	5.8	4.2302	5.8	4.0205
15	3.51	6.115	3.51	5.8532
20	7.02	7.8676	7.02	7.6406
25	8.2	9.5016	8.2	9.395
50	17.19	16.2523	17.19	17.8545
75	35.16	21.2956	35.16	25.9934
100	40	25.2067	40	33.931
200	75	34.791	75	64.483
250	75	37.6545	75	79.2894
300	75	39.8405	75	93.8776
R	0.9441		0.9814	
q_o	56.1353		k_f=0.4764	
B	0.0081		n=1.0795	

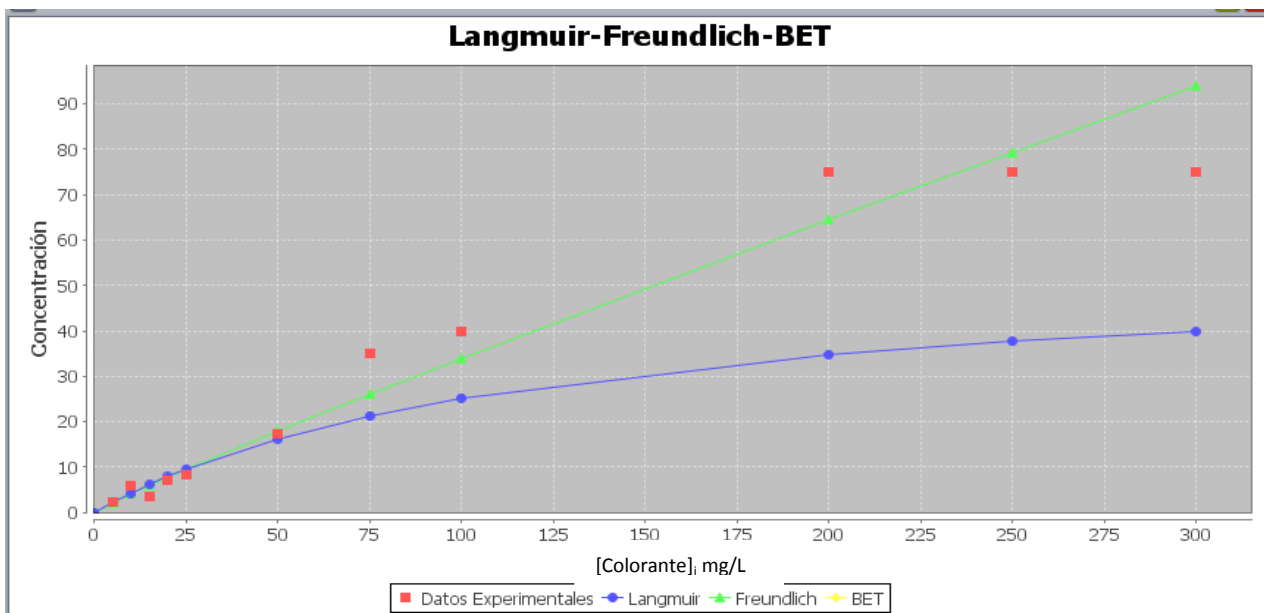


Figura 4.12. Isotherma de remoción del azul índigo

La comparación entre el comportamiento del azul índigo respecto a la tartrazina es muy semejante como se puede observar en la tabla 4.4. figura 4.13; ajustándose de igual forma al modelo de Freundlich, la diferencia oscila en que debido a la coloración característica del compuesto, su remoción se ve limitada a la mitad de la concentración de trabajo (50mg/L) respecto a la del azul índigo, esta presenta buenos porcentajes de desplazamiento de color por el sistema de remoción teniendo su punto máximo confiablemente cuantificable a los 75mg/ L.

Tabla 4.4. Capacidad de remoción de tartrazina con tezontle en función de la concentración.

<i>C_e</i> (mg/L)	<i>Langmuir</i> $q_e = q_0 b C_e / (1 + b C_e)$		<i>Freundlich</i> $q_e = 1/b \ln(1 + (ab t))$	
	<i>q_e</i>	<i>q₀</i>	<i>q_e</i>	<i>q_t</i>
5	2.7	2.2861	2.7	2.4985
10	2.6	4.5096	2.6	5.3722
15	13.07	6.673	13.07	8.4067
20	12.86	8.7787	12.86	11.5508
25	18.4	10.8289	18.4	14.7788
50	37.88	20.3211	37.88	31.7762
75	50.27	28.7095	50.27	49.7256
100	50.27	36.1762	50.27	68.3226
<i>r</i>	0.8777		0.9527	
<i>q₀</i>	164.68		k_f = 0.4536	
<i>B</i>	0.0028		n = 0.9055	

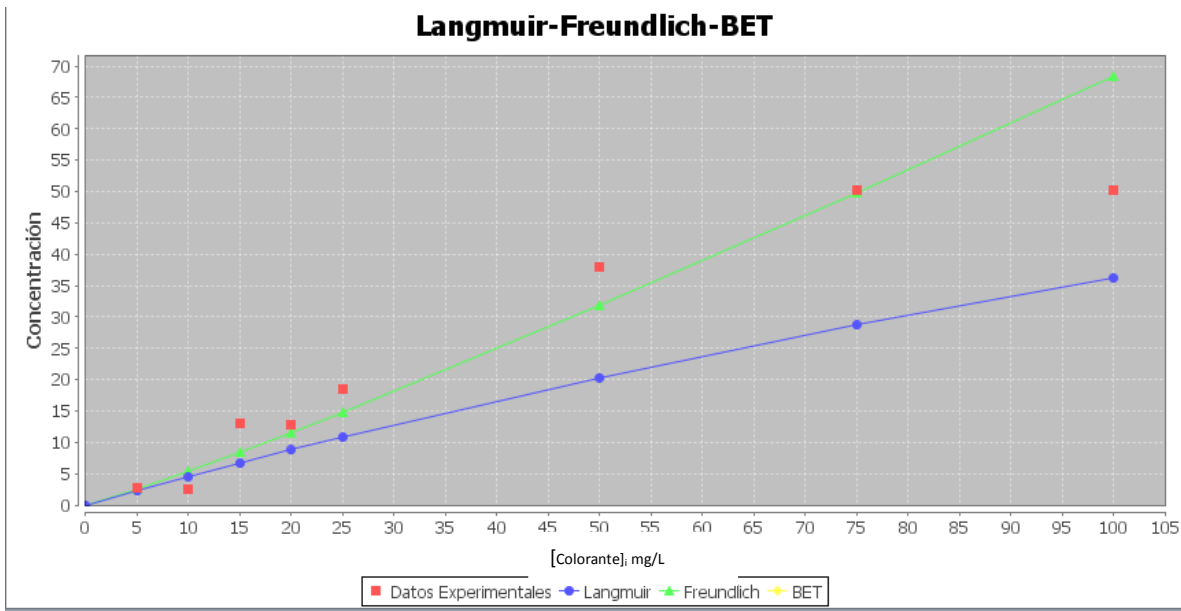


Figura 4.13. Capacidad de remoción de tartrazina con tezontle en función de la concentración.

4.9. Determinación de compuestos residuales en disolución sometida al proceso de remoción.

4.9.1. Espectro de remoción de Azul Índigo

Al realizar la confirmación de la remoción por medio del espectrofotómetro Uv- vis no se detecta compuesto alguno que presente señales de grupos con enlaces pi resonantes, electrones enlazados o no enlazados que pudieran observarse en cualquier región del espectro Uv o visible, confirmando así que el color proveniente del azul índigo fue removido en su totalidad de la muestra sintética de agua.

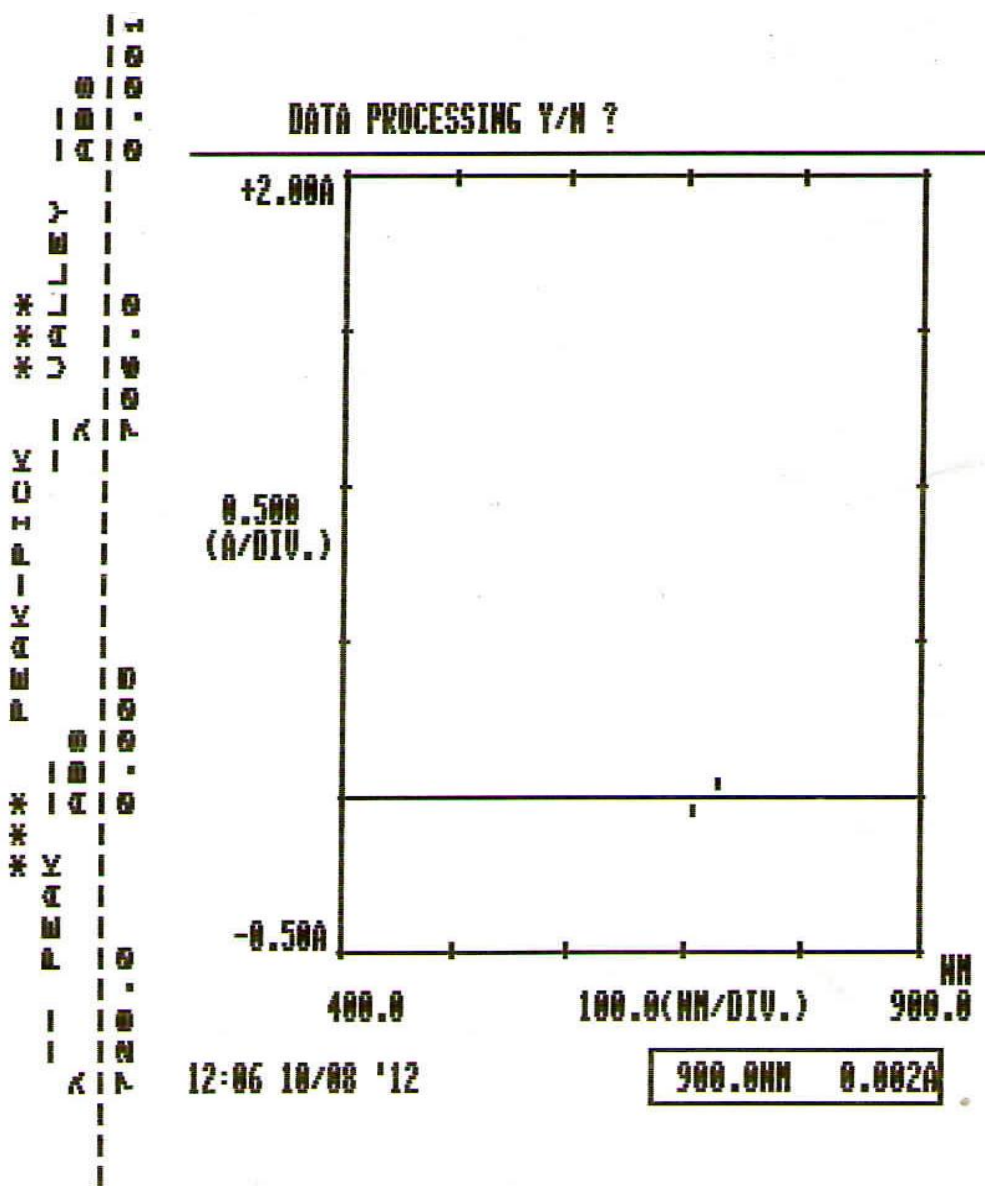


Figura 4.14. Análisis del espectro de absorción de la disolución de azul índigo después de la reacción de remoción.

4.9.1. Espectro de remoción de la tartrazina

El espectro obtenido después de la reacción de remoción para la tartrazina (figura 4.15), se encuentran en el mismo rango de absorción que el compuesto original y muestra un desplazamiento menor que pudiera deberse a la presencia de materia orgánica ya que al realizar la filtración de la disolución hay una disminución en la intensidad de la señal y diferencia de 26 nm de la longitud de onda inicial.

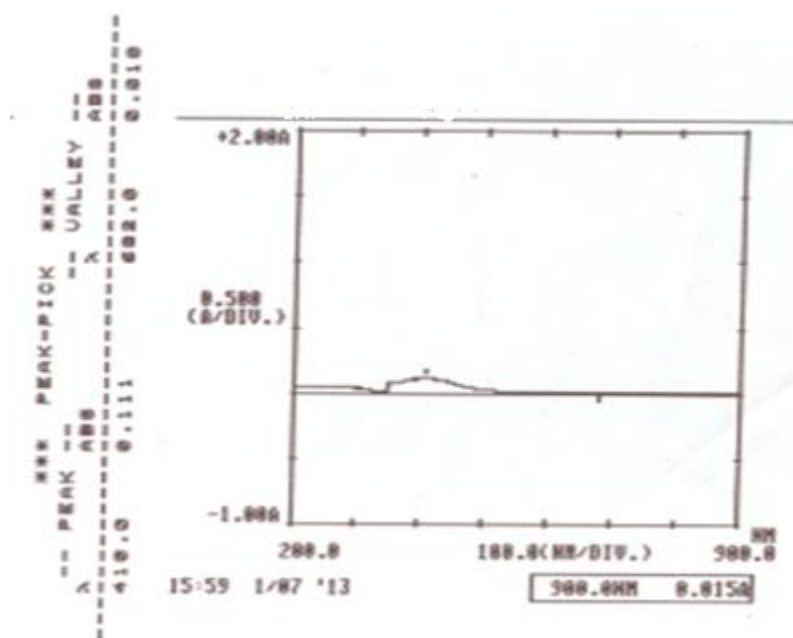


Figura 4.15. Espectro de absorción para la tartrazina después de la remoción de color.

La figura 4.16 muestra un promedio de concentraciones de hierro después de la remoción del color; durante un tiempo de contacto de 10 min, con agitación constante de 25 revoluciones por minuto con una concentración inicial de 100mg/L en mallas de 10, 20, 40, 80 y 100 μm . Con concentraciones finales de: <0.01, <0.01, <0.01, 0.413 y 0.335 mg/L respectivamente.

Acorde a los gráficos, se observa que conforme el tamaño de partícula del composito disminuye la concentración de hierro va en aumento, lo cual se debe evidentemente a que con el tamaño de partícula menor hay una pequeña disolución del composito y sus fracciones de nanopartículas; ahora esta reacción pudiera considerarse negativa ya que la presencia de hierro en el agua presenta la desventaja de causar problemas en las tuberías sin embargo durante la experimentación se observó que conforme al paso del tiempo la disolución colorida resultante después de la remoción con la presencia de este residuo de hierro eliminaba totalmente el color en la disolución para el azul índigo y disminución en las disoluciones coloridas de tartrazina; esto nos sugiere que después de la quimisorción se lleva a cabo una reacción por óxido reducción.

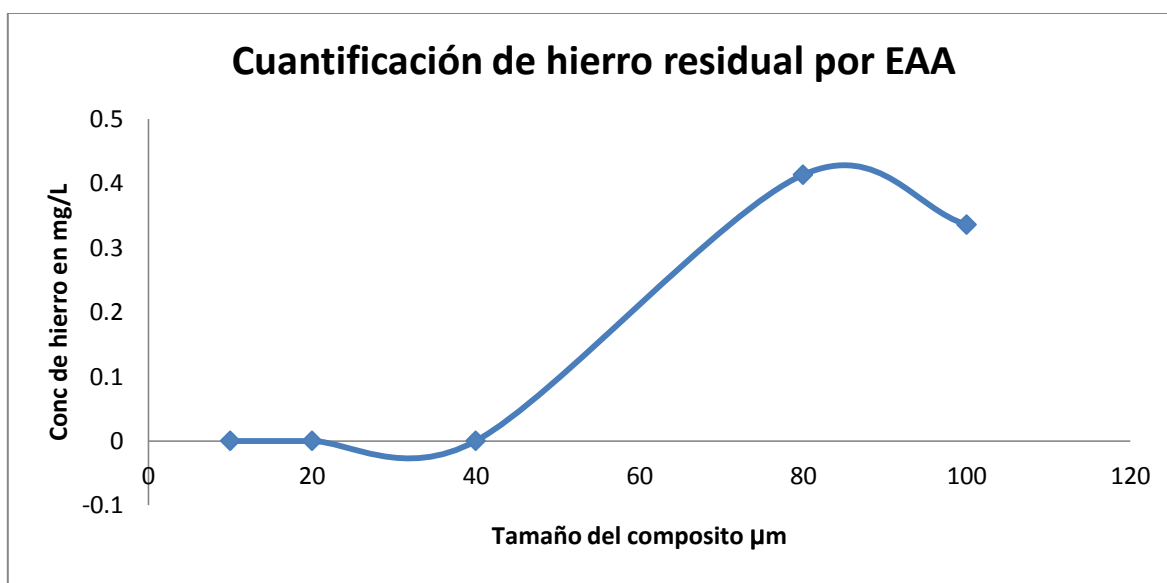


Figura 4.16. *Determinación de hierro residual en disoluciones después del proceso de remoción de color.*

4.10. Ciclos de remoción del composito con colorantes orgánicos.

Comportamiento de remoción de color de 50g del composito malla 100 μm al dejarlo en contacto con una disolución de color de 100mg/L durante 10 minutos por 13 ciclos en una columna de vidrio de 20cm de alto y 1cm de diámetro. Obteniendo concentraciones de: 1.5, 5.5, 6.88, 7.45, 8.05, 15.3, 38.41, 49.27, 55.28, 57.35, 74.18, 75 y 75mg/L.

El composito muestra un comportamiento aceptable ya que después 6 ciclos sigue removiendo el color con un porcentaje del 85%, su eficiencia se ve disminuida a partir del ciclo en donde la concentración de remoción es mayor al 50% sin embargo sigue removiendo, aún en el ciclo 11 vemos la evidencia de que sigue removiendo; sin embargo, después de ciclo 12 la concentración se vuelve constante. Así que después de 13 ciclos remueve 1120.85mg/L de colorante durante 1300 minutos.

Tabla 4.5. Resultados de remoción del soporte con disolución de azul índigo

Ciclo	[color] inicial mg/L	[color] Final mg/L	% de Remoción de Color
1	100	1.5	98.5
2	100	5.5	94.5
3	100	6.88	93.12
4	100	7.45	92.55
5	100	8.05	91.95
6	100	15.3	84.7
7	100	38.41	61.59
8	100	49.27	50.73
9	100	55.28	44.72
10	100	67.35	32.65
11	100	74.18	25.82
12	100	75.0	N/A
13	100	75.0	N/A

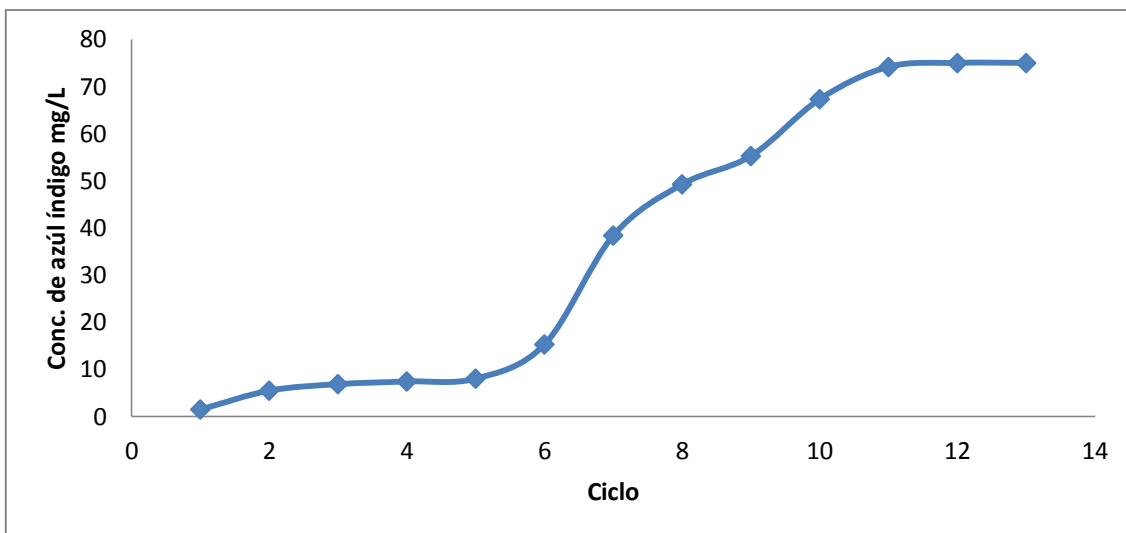


Figura 4.17. Remoción del composito con azul índigo.

Comportamiento de remoción de color de 50g del composito malla 100 μm al dejarlo en contacto con una disolución de color de 100mg/L durante 10 minutos por 13 ciclos en una columna de vidrio de 20cm de alto y 1cm de diámetro. Obteniendo concentraciones de: 5.34, 9.83, 15.27, 19.34, 38.42, 42.58, 50, 50, 50, 50, 50, 50 y 50.

La reacción de la tartrazina disminuye significativamente respecto a lo visualizado en el azul índigo ya que después del ciclo 6 solo se obtiene un porcentaje de remoción del 50% pero empiezan a disminuir la concentración removida después de 3 ciclos de reacción, originando solo la eliminación de 819 mg/L de color durante 1300 minutos.

Tabla 4.6. Resultados de remoción del sistema de remoción con disolución de tartrazina.

Ciclo	[color] inicial mg/L	[color] Final mg/L	% de remoción de Color
1	50	5.34	89.32
2	50	9.83	80.34
3	50	15.27	69.46
4	50	19.34	61.32
5	50	38.42	23.16
6	50	42.58	14.84
7	50	50	N/A
8	50	50	N/A
9	50	50	N/A
10	50	50	N/A
11	50	50	N/A
12	50	50	N/A
13	50	50	N/A

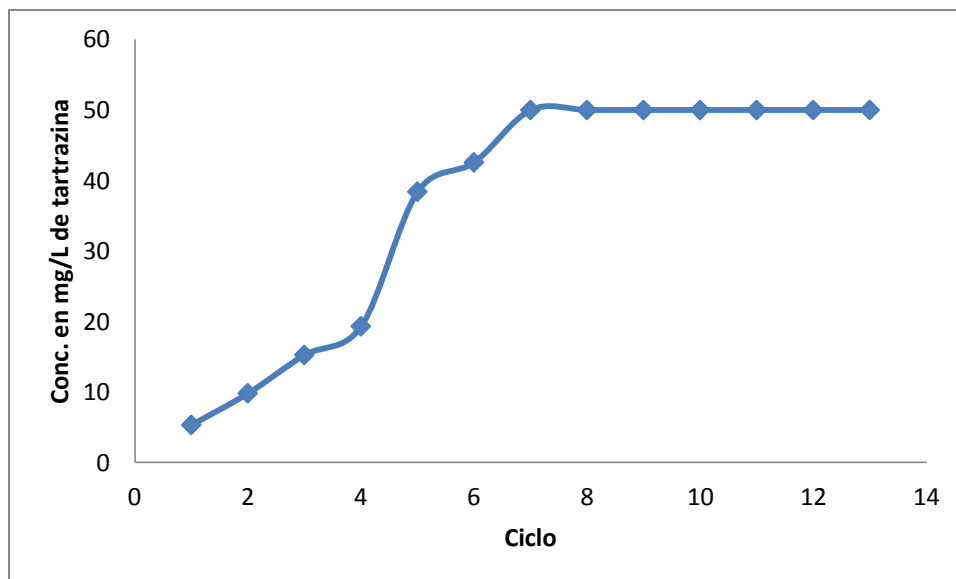


Figura 4.18. Saturación del composito con tartrazina.

4.11. Reacción del sistema a diferentes condiciones de pH de las disoluciones de colorantes.

Variación de la concentración del colorante al acondicionar una muestra de 100mg/L a diferentes valores de pH y hacerlo pasar a través de una malla de 100 μm y dejarlo en contacto durante 10 minutos en una columna de vidrio de 20cm de alto y 1cm de diámetro.

La concentración de color se ve favorecida en condiciones de pH ácidas y tiende a disminuir en valores de pH neutros pero al llegar a un valor bastante alcalino nuevamente desciende. Pero aún así el porcentaje de remoción total a cualquier valor de pH es del 93%.

Tabla 4.7 Resultados de la reacción de los colorantes modificando los valores de pH en la muestra sintética de color.

pH inicial azul índigo	pH inicial Tartrazina	pH final azul índigo	pH final tartrazina	[colorante] mg/L	[colorante] mg/L
2.10	2.36	7.08	7.18	0.05	9.628
3.00	3.2	7.44	7.55	0.525	10.72
5.08	4.81	7.60	7.64	3.275	5.5
6.93	7.0	7.66	7.66	2.36	11.3
9.61	9.34	7.60	7.66	6.6	16.88
10.71	10.97	7.70	7.33	2.025	17.45

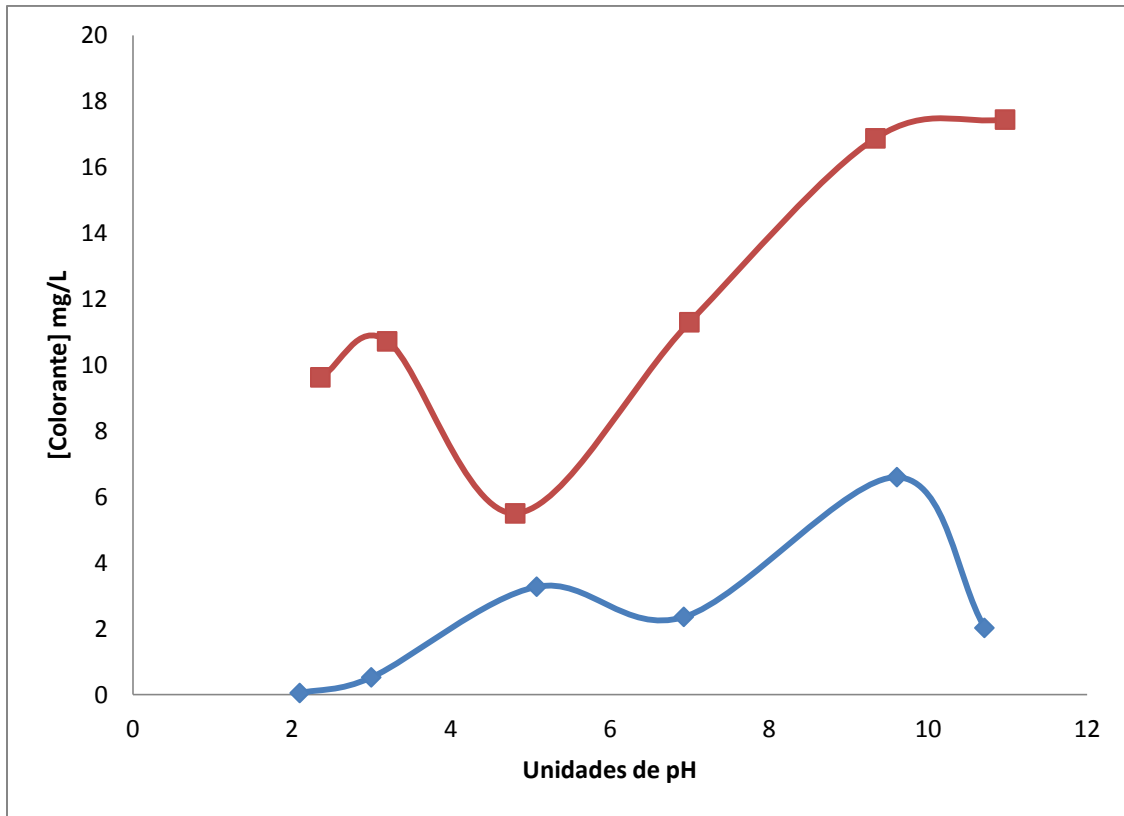


Figura 4.19. Reacción de pH contra eliminación del colorante

CONCLUSIONES

1. No existen diferencias significativas en la remoción del color al variar las condiciones de pH, temperatura y concentración del reductor como del oxidante en la síntesis de nanopartículas.
2. La remoción es significativa (~97%) cuando se deja en contacto con la malla de 10 μm del composito y se obtiene una remoción total de colorante azul índigo con las partículas de 100 μm .
3. Para la tartrazina la máxima eficiencia es del 93 % en partículas del composito 100 μm .
4. A menor tamaño de partícula del soporte el composito aumenta la eficiencia de remoción.
5. El composito puede utilizarse en cualquier condición de pH con un porcentaje de remoción de Azul Índigo mayor al 95 % y del 80% para la tartrazina.
6. La cinética química de remoción de color para el azul índigo y la tartrazina del par soporte – nanopartículas está descrita por la ecuación de pseudosegundo orden, utilizada para la quimisorción de los colorantes con un coeficiente de correlación cercano a uno y capacidad máxima de remoción de 8.6 y 14.6 $\text{L mg}^{-1}\text{s}^{-1}$ para el azul y tartrazina respectivamente.
7. Las isotermas de remoción del sistema se describen por el modelo de Freundlich.
8. Las condiciones para la remoción total de una muestra sintética de 100mg/L de azul índigo y del 93% de la tartrazina en columna es con un tiempo de contacto de 10 minutos y un tamaño de partícula del soporte de 100 μm .

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Alvarado-Ibarra Y, Granados-Correa F, Lara VH, Bosch P, Bulbulian S. Nickel (II) sorption on porous ZnO prepared by solution combustion method. *Colloid Surface A* 345, 135-140, 2009.
- Besoain, E. *Minerales de arcillas de suelos*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica, 1985
- Beyer, H. y Walter, W., *Manual de Química Orgánica*, Ed. Reverté, España, (1987)
- Biotechnology applied to the degradation of textile industry dyes A Cortazar-Martínez, CA González-Ramírez , C Coronel-Olivares, JA Escalante-Lozada, J Castro-Rosas, JR Villagómez-Ibarra (ACM)(CAGR)(CCO)(JCR)(JRVI) Área académica de Química, UAEH. Departamento de Ingeniería Celular y Biocatálisis. Instituto de Biotecnología, UNAM.
- Bodek, I., W.J. Lyman, W.F. Reehl y D. Rosenblatt. Castellanos, J.Z., J.X. Uvalle-Bueno y A. Aguilar-Santelises. 2000. *Manual de interpretación de análisis de suelos y aguas*, 1988.
- F. Klages, *Tratado de Química Orgánica*. Tomo I. Ed. Reverté. México (2006),
- Fernández, J; KIWI,J, *Fotocatálisis de Naranja 11 con TIO₂ inmovilizado, Efecto del pH y el peróxido de hidrogeno*, universidad de Concepción, 2003.
- Fractionation of iron, manganese, aluminium and phosphorus in selected sandy soils under citrus production. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61(3): 794-801.
- Garcés Giraldo, Luis Fernando; RODRIGUEZ R, Alejandra, *Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TIO₂ Y Fe³⁺ para aguas coloreadas* Corporación Universitaria Lasallista, 2004.
- Garzón Jiménez, *Cinética De Degradación de Colorantes Textiles De Diferentes Clases Químicas Por hongos y Bacterias Inmovilizados Sobre Fibra De Agave Tequiliana Webber Var.Azul*. Pontificia Universidad Javeriana (Colombia) y el Instituto Politécnico Nacional (México) 2009.
- Gilbert W. Castellan, *Fisicoquímica*, 2da edicion, Addison Wesley Longman, Mexico D.F. 1998
- Granados-Correa F, Bonifacio-Martínez J, Serrano-Gómez J. Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre fosfato de calcio sintético. *Revista de la Sociedad Química del Perú* 75, 201-212, 2009.
- Gutiérrez-Segura E, Solache-Ríos M, Colín-Cruz A. Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* 2009. Aceptado.
- Harris, Daniel Charles (2003). *Quantitative chemical analysis*. San Francisco: W.H. Freeman.
- Karkmaz, M; MUZENAT, *Degradación fotocatalítica de colorante azoamaranto para alimentos, mineralización del grupo azo nitrógeno* Universidad de Lyon, 2004.
- Morales-Luckie Raúl A., Sanchez-Mendieta Víctor , Arenas-Alatorre Jesús A., López-Castañares Rafael, Perez-Mazariego José L. , Marquina-Fabrega Vivianne, Wayne Gómez Raúl “One-step aqueous synthesis of stoichiometric Fe–Cu nanoalloy” 2008.

- Murad, E. y W.R. Fischer. 1985. The geobiochemical cycle of iron. pp. 1-18. *In*: Stucki, J.W., B.A. Goodman y U. Schwertmann (eds.). Iron in soils and clay minerals.
- Nuria Cubero, Albert Monferrer, Jordi Villalta, (2002), Aditivos Alimentarios. Ed. Aedos, s.a.
- Olguín MT. Determinación de las Propiedades estructurales y fisicoquímicas de sólidos de interés nuclear y ambiental. Capítulo V, Actividad Científica y Tecnológica en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Editores: Escobar-Alarcón L, Monroy-Guzmán F, Morales-Ramírez P, Romero-Hernández S, México, inin, 2008.
- Quantitative methods in soil mineralogy. Soil Science Society of America. Madison, WI. Duxbury, J.M., M.S. Smith y J.W. Doran. 1989. Organic matter as a source and a sink of plant nutrients. pp. 33-68. *In*: Coleman,
- Ramos-Ramírez E, Gutiérrez-Ortega NL, Contreras-Soto CA, Olguín-Gutiérrez MT. Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol-gel hydrotalcite-like compounds. J. Hazard. Mater. DOI 10.1016/j.jhazmat.2009.08.023.
- Raymond Chang, (2002), Química Orgánica. Ed. McGraw-Hill. México.
- Rosas-Gutiérrez N, Granados-Correa F, Bulbulian S. 60Co adsorption on BaCO₃. International Nuclear Chemistry Society News 24th VI, 35-41, 2009.
- Schwertmann, U. 1985. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. pp. 267-308. *In*: Stucki, J.W., B.A. Goodman y U. Schwertmann (eds.).
- Tesis “Degradación de colorantes (azul de metileno) por método electroquímico” Lusiano Bautista Suarez, Universidad Veracruzana de Ciencias Químicas.
- Tesis “Simulación de modelos de adsorción con materiales porosos para la remoción de contaminantes en solución acuosa”, Kárylyn Brunett Zarza, UAEM, Facultad de Química, 2012.
- Tesis “Síntesis de nanopartículas de hierro con propiedades magnéticas obtenidas vía precursores organometálicos, Sarahí Buendía Aceves, IPN, 2009.
- Teutli-Sequeira A, Solache-Ríos M, Olguín MT. Influence of Na⁺, Ca²⁺ Mg²⁺ and NH₄⁺ on the sorption behavior of Cd²⁺ from aqueous solutions by a Mexican zeolitic material. Hydrometallurgy 2009. En prensa.
- YIZHONG, Wang. Solar photo catalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂.EN: catalysis Today.Vol 34.p.98-111, (2000).