



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Adsorción del ácido para-aminobenzoico en
montmorillonita y clinoptilolita modificadas con
 Na^+ y Ca^{2+}**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

**ABIGAIL ROXANA
BOTELLO ONTIVEROS**



MÉXICO, D.F.

2012.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: CIRA PIÑA PÉREZ
VOCAL: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
SECRETARIO: MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA
1er. SUPLENTE: MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ
2º SUPLENTE: BALDOMERO GÓMEZ REYES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE CERÁMICA, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INORGÁNICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA: _____
DRA. MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA.

SUPERVISOR TÉCNICO: _____
DR. LIBERTO DE PABLO GALÁN

SUSTENTANTE: _____
ABIGAIL ROXANA BOTELLO ONTIVEROS

DEDICADA:

Con todo mí amor, cariño y orgullo dedico esta tesis a mis padres. Que han sido apoyo en momentos de flaqueza, siendo motor en mi vida para lograr cada una de mis metas. Gracias por su interminable paciencia, por sus consejos, por su ternura y amor.

Mamá, tu me pusiste como ejemplo el ser una guerrera ante la adversidad y el ser virtuosa y dedicada.

Papá me enseñaste a ser perseverante y paciente, a ver los problemas con la cabeza fría y como situaciones solucionables. Gracias por contagiarme de tus enormes fortalezas, por velar por el bienestar de tu familia cueste lo que cueste.

Gracias a todo esto que me ha llevado a ser la persona que soy.

A mis hermanas: Amalia, Lupita, Gabi, Mariana por que en cada una de ustedes encuentro a una amiga, a una cómplice y a una compañera. Gracias por sus palabras y apoyo incondicional. Las quiero mucho “lo dije yo primero, les gane”.

A mi abue que ya no está con nosotros (físicamente) y de quien siempre recibí lo mejor. Gracias

Doy gracias a Dios por bendecir e iluminar mi vida por permitirme cumplir este sueño y vivir este momento.

AGRADECIMIENTOS:

A mi asesora **Dra. María de Lourdes Chávez García** por haberme guiado en el desarrollo de esta tesis, por el trabajo exigido que fortaleció mi carácter, enseñándome a trabajar con mayor disciplina y dedicación. Gracias por esas palabras de aliento, por su conocimiento brindado, por su tiempo y dedicación.

Al **Dr. Liberto de Pablo Galán** por su invaluable apoyo en la supervisión del presente trabajo.

A la **Dra. Cira Piña Pérez** y al **Dr. Gustavo Tavizón Alvarado** por la revisión de este trabajo y por los comentarios y sugerencias para el mejoramiento de este.

Al profesor **Baldomero Gómez Reyes** por su disponibilidad y ayuda en el cálculo de las dimensiones de la molécula de PABA.

A la USAI-Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química por realización del trabajo analítico:

M. en C. María Cecilia Salcedo Luna - Laboratorio de difracción de rayos-X de polvos.

M. en C. Araceli Tovar Tovar - Laboratorio de absorción atómica.

Q. Marisela Gutiérrez Franco - Laboratorio de espectroscopía infrarroja.

Q. Margarita Portillo Bazua y **Q. Elvia Socorro Reynoso Herrera** - Laboratorio de análisis térmico.

Alberto Huerta Delfino por su apoyo brindado durante este tiempo en el laboratorio L2-C.

A mis amigos y amigas que han estado conmigo durante este proceso:

Por las interminables horas de estudio y por los momentos inolvidables que pasamos juntos. Gracias Deny, Bety, Tania, Rosa, Benjamín, Carmina, Luis, Víctor, Alejandro, Marco, Chucho, Neri, Mariano, Nancy, Maru, Edi, Roberto, Chio, Miriam, Rebe.

A las chicas Montmorillonita Chantal y Silvia por el esfuerzo que hicieron por tratar de entender y descifrar el enigma.

A todas mis amigas que comparten el gusto por el basquetbol y que gracias a este deporte he encontrado personas invaluable en mi vida: Lili, Jimena, Chantal, Alicia, Lety, Ene, Liz, Maru, Silvia, Luz, Naye, Sandra, Nayali, Normita, Ich, Ali, Eve, Meche, Lety, Adri, Lore, Genaro, Lalo, Filip, Oli, Fer, Robert, Armando, Irma, Estrellas.

A mi entrenadora y amiga Fanny gracias por tu apoyo y dedicación.

A Ule por estar en momentos claves en mi vida, por esas pláticas interminables y jornadas de trabajo geniales.

A Chopper por su amistad y por contagiarme de su energía en las jornadas de trabajo.

Gracias por que cada uno de ustedes participó directa o indirectamente en la realización de este trabajo compartiendo conmigo sonrisas, tristezas, momentos de crisis y de satisfacción dando ánimo, consejos y compañerismo. Por último agradezco a esta hermosa universidad y a mi facultad por permitir mi desarrollo personal y profesional.

.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	6
Objetivo general	8
Objetivos particulares	8
1. ANTECEDENTES	9
1.1. Compuestos orgánicos en México	9
1.1.2. Aminas aromáticas.	10
1.1.3. Ácido para-aminobenzoico (PABA).	11
1.1.3.1. Aplicaciones del ácido para-aminobenzoico.	12
1.1.3.2. Estudios de PABA y su interacción con minerales de arcilla y zeolita.	12
1.2. Montmorillonita.....	13
1.2.1. Estructura de la montmorillonita.	13
1.2.1.1. Aplicaciones de la montmorillonita.....	15
1.3. Clinoptilolita.....	16
1.3.1. Estructura de la clinoptilolita.	16
1.3.1.1. Aplicaciones de la clinoptilolita.	18
1.4. Intercambio iónico y adsorción.	19
1.4.1 Intercambio iónico.	19
1.4.2. Adsorción.	20
1.5. Cinética de adsorción.....	21
1.5.1. Mecanismo de pseudo-primer orden.	21
1.5.2. Mecanismo de pseudo-segundo orden.	22
1.6. Equilibrio de adsorción.....	23
1.6.1. Isoterma de Freundlich.	24
1.6.2. Isoterma de Langmuir.	25
1.7. Técnicas de caracterización.	27
1.7.1. Difracción de rayos-X (DRX).	27
1.7.2. Espectroscopía por radiación infrarroja (IR).	28
1.7.3. Análisis térmico (AT).	30
1.7.4. Espectrometría UV-Visible (UV).	31
1.7.5. Espectrometría de absorción atómica (EAA).	32
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
2.1. Equipo y material	34
2.2. Reactivos y disoluciones	35
2.3. Procedimientos y metodología analítica.....	36
2.3.1. Preparación de muestras (homoionización).	36
2.3.2. Estudio cinético de Mnt-Na y Cln-Na.	37
2.3.3. Estudio cinético de Mnt-Ca y Cln-Ca.	38
2.3.4. Equilibrio de adsorción de Mnt-Na, Cln-Na.	39
2.3.5. Equilibrio de adsorción de Mnt-Ca, Cln-Ca.	40
3. RESULTADOS.....	41
3.1. Cinética y equilibrio de adsorción.....	41
3.1.1. Cinética de adsorción de PABA en Mnt-Ca.	41
3.1.2. Equilibrio de adsorción de PABA en Mnt-Ca.	43
3.1.3. Cinética de adsorción de PABA en Cln-Ca.	44
3.1.4. Equilibrio de adsorción de PABA en Cln-Ca.	45
3.1.5. Cinética de adsorción de PABA en Mnt-Na.	46
3.1.6. Equilibrio de adsorción de PABA en Mnt-Na.	48
3.1.7. Cinética de adsorción de PABA en Cln-Na.	49

3.1.8. Equilibrio de adsorción de PABA en Cln-Na.	51
3.2. Caracterización	52
Montmorillonita.....	52
3.2.1. Difracción de rayos-X.	52
Mnt.	52
Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.	53
Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA.	54
3.2.2. Espectroscopía de absorción infrarroja.	55
Mnt.	55
Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.	56
Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA.	57
3.2.3. Análisis térmico.	59
Mnt.	59
Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.	60
Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA.	63
Clinoptilolita.....	66
3.2.4. Difracción de rayos-X.	66
Cln.	66
Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.	67
Cln, Cln-Na y Cln-PABA.	68
3.2.5. Espectroscopía de absorción infrarroja.	69
Cln.	69
Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.	70
Cln, Cln-Na y Cln-PABA.	71
3.2.6. Análisis térmico.	72
Cln.	72
Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.	74
Cln, Cln-Na y Cln-PABA.	77
DISCUSIÓN	80
CONCLUSIONES.	89
ANEXOS	91
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del ácido para-aminobenzoico.....	11
Figura 2. Especies formadas de PABA a diferentes valores de pH.....	11
Figura 3. Estructura de la montmorillonita.....	14
Figura 4. Estructura de la clinoptilolita.....	17
Figura 5. Arcilla con calcio y sodio como catión interlaminaar.....	28
Figura 6. Homoionización de los minerales.....	36
Figura 7. Cinética de Cln-Na y Mnt-Na.....	37
Figura 8. Cinética de Cln-Ca y Mnt-Ca.....	38
Figura 9. Equilibrio de adsorción Cln-Na y Mnt-Na.....	39
Figura 10. Equilibrio de adsorción Cln-Ca y Mnt-Ca.....	40
Figura 11. Difractograma de montmorillonita.....	52
Figura 12. Difracción de rayos-X para Mnt, Mnt-Ca, Mnt-PABA.....	53
Figura 13. Difracción de rayos-X para Mnt, Mnt-Na, Mnt-PABA.....	54
Figura 14. Espectro infrarrojo de montmorillonita.....	55
Figura 15. Espectro de absorción infrarrojo de Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.....	57
Figura 16. Espectro de absorción infrarrojo de Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA.....	58
Figura 17. Termograma de montmorillonita.....	59
Figura 18. Análisis térmico diferencial (DTA) de montmorillonita.....	60
Figura 19. Análisis termogravimétrico TG y DTG de Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.....	61
Figura 20. Análisis térmico diferencial (DTA) de Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.....	62
Figura 21. Análisis termogravimétrico TG y DTG de Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA.....	64
Figura 22. Análisis térmico diferencial (DTA) de Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA.....	65
Figura 23. Difractograma de clinoptilolita.....	66
Figura 24. Difractograma de Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.....	67
Figura 25. Difractograma de Cln, Cln-Na y Cln-PABA.....	68
Figura 26. Espectro infrarrojo de clinoptilolita.....	69
Figura 27. Espectro infrarrojo de Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.....	70
Figura 28. Espectro infrarrojo de Cln, Cln-Na, y Cln-PABA.....	71
Figura 29. Termograma de clinoptilolita.....	72
Figura 30. Análisis térmico diferencial (DTA) de clinoptilolita.....	73
Figura 31. Análisis termogravimétrico TG y DTG de Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.....	75
Figura 32. Análisis térmico diferencial (DTA) de Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.....	76
Figura 33. Análisis termogravimétrico TG y DTG de Cln, Cln-Na, Cln-PABA.....	78
Figura 34. Análisis térmico diferencial (DTA) de Cln, Cln-Na y Cln-PABA.....	79
Figura 35. Interacción del anillo aromático del tolueno y un fragmento de un aluminosilicato.....	81
Figura 36. Interacción de iones en la superficie arcillosa.....	82

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros cinéticos de pseudo-segundo orden de PABA en Mnt-Ca	42
Tabla 2. Parámetros de los modelos de Isotermas de Langmuir y Freundlich para PABA en Mnt-Ca	43
Tabla 3. Parámetros cinéticos de pseudo-segundo orden de PABA en Cln-Ca	45
Tabla 4. Parámetros de Langmuir para PABA en Cln-Ca.....	46
Tabla 5. Parámetros cinéticos de pseudo-segundo orden de PABA en Mnt-Na	47
Tabla 6. Parámetros de los modelos de Isoterma de Langmuir y Freudlich para PABA en Mnt-Na.....	48
Tabla 7. Parámetros cinéticos de pseudo-segundo orden de PABA en Cln-Na	50
Tabla 8. Parametros del modelo de Langmuir de PABA en Cln-Na.....	51
Tabla 9. Análisis termogravimétrico de Mnt.	61
Tabla 10. Análisis térmico diferencial (DTA) de Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.....	63
Tabla 11. Análisis termogravimétrico de Mnt, Mnt-Na, Mnt-PABA.	64
Tabla 12. Análisis térmico diferencial (DTA) de Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA.....	65
Tabla 13. Análisis termogravimétrico de Cln, Cln-Ca, Cln-PABA.	74
Tabla 14. Análisis térmico diferencial (DTA) de Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.....	76
Tabla 15. Análisis termogravimétrico de Cln, Cln-Na y Cln-PABA.	77
Tabla 16. Análisis térmico diferencial (DTA) de Cln, Cln-Na y Cln-PABA.....	79
Tabla 17. Frecuencias de adsorción y tipos de vibración de montmorillonita antes y después del proceso de adsorción.	98
Tabla 18. Frecuencias de adsorción y tipos de vibración de clinoptilolita antes y después del proceso de adsorción.	99

ÍNDICE DE GRÁFICAS.

Gráfica 1. Cinética de adsorción de PABA en Mnt-Ca.....	41
Gráfica 2. Modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de PABA en MntCa.....	42
Gráfica 3. Cinética de adsorción de PABA en Cln-Ca	44
Gráfica 4. Modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de PABA en ClnCa.	45
Gráfica 5. Cinética de adsorción de PABA en Mnt-Na.....	47
Gráfica 6. Modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de PABA en MntNa.....	48
Gráfica 7. Cinética de adsorción de PABA en Cln-Na.	50
Gráfica 8. Modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de PABA en ClnNa.	51
Gráfica 9. Comportamiento de adsorción de Ca^{2+} y PABA en Mnt-Ca.....	84
Gráfica 10. Comportamiento de adsorción de Na^{+} y PABA en Mnt-Na.....	84
Gráfica 11. Comportamiento de adsorción de Ca^{2+} y PABA en Cln-Ca.....	88
Gráfica 12. Comportamiento de adsorción de Na^{+} y PABA en Cln-Na.....	88

ABREVIATURAS.

Mnt	Montmorillonita
Mnt-Ca	Montmorillonita en su forma cálcica
Mnt-Na	Montmorillonita en su forma sódica
Cln	Clinoptilolita
Cln-Ca	Clinoptilolita en su forma cálcica
Cln-Na	Clinoptilolita en su forma sódica
PABA	Ácido para-aminobenzoico
Mnt-PABA	Montmorillonita con PABA
Cln-PABA	Clinoptilolita con PABA
DRX	Difracción de rayos-X
IR	Espectroscopía de adsorción infrarroja
AT	Análisis térmico
TG	Análisis termogravimétrico
DTG	Derivada de análisis termogravimétrico
DTA	Análisis térmico diferencial
EAA	Espectrometría absorción atómica
UV	Espectrometría UV/Visible

INTRODUCCIÓN

El propósito de esta investigación es el estudio de adsorción del ácido para-aminobenzoico (PABA) por clinoptilolita y montmorillonita en sus formas modificadas con sodio y calcio.

El ácido para-aminobenzoico (PABA) o ácido 4-aminobenzóico es un compuesto orgánico que se encuentra distribuido en la naturaleza, plantas, y células animales. Es precursor en la síntesis de ácido fólico en el intestino, y se reconoce su valor médico en el tratamiento de enfermedades como esclerodermia, vitíligo, tifus y lepra. Ha sido utilizado en la preparación de productos químicos como las sulfonamidas, ésteres, y filtros solares. El interés del PABA en el medio ambiente es su toxicidad potencial. El PABA es una amina aromática, forma puentes de hidrógeno con el agua lo que aumenta su solubilidad y difusión en ésta. Lo cual provoca contaminación de suelos, aguas superficiales, y subterráneas. Produce enfermedades al ser humano. Y daños al ecosistema. De ahí la necesidad de remediar estos efectos con métodos amigables con el ambiente, y de bajo costo. Estos requisitos son características de las zeolitas y arcillas, las cuales son excelentes adsorbentes en procesos de descontaminación de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Las arcillas y zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos, se encuentran distribuidos en nuestro país. La clinoptilolita es una de las zeolitas más estudiadas en la remoción de compuestos orgánicos y metales pesados. La montmorillonita es una arcilla importante por sus propiedades fisicoquímicas, con aplicaciones en la eliminación de diversos contaminantes como lo es el ácido para-aminobenzoico.

Los trabajos en la eliminación de PABA del ambiente son casi nulos, la presente investigación se coloca entre las primeras en el estudio de la adsorción del ácido para-aminobenzoico con clinoptilolita y montmorillonita en sus formas modificadas con sodio y calcio. Aporta información del mecanismo de adsorción a partir de modelos matemáticos de su cinética y equilibrio. Y presenta la estabilidad de los minerales después del proceso de adsorción mediante técnicas de caracterización de difracción de rayos-X (DRX),

espectroscopía de absorción infrarroja (IR) y análisis térmicos (AT) [termogravimétrico (TG), la derivada del análisis termogravimétrico (DTG), y el térmico diferencial (DTA)].

Este trabajo se divide en cuatro capítulos: en el primero se presenta la descripción del ácido para-aminobenzoico; las estructuras de la clinoptilolita, y la montmorillonita. Los modelos matemáticos de la cinética, e isothermas de adsorción. La descripción de las técnicas de caracterización de los minerales antes y después de los experimentos de adsorción (DRX, AT e IR). En el segundo capítulo se detalla la metodología de adsorción. En el tercer capítulo se presentan los resultados, y la discusión del estudio cinético, el equilibrio de adsorción, y la caracterización mineral. Y en el cuarto capítulo las conclusiones.

Objetivo general

Estudiar la adsorción del ácido para-aminobenzoico, PABA, en clinoptilolita y en montmorillonita, en sus formas ricas en Na^+ y Ca^{2+} .

Objetivos particulares

- Evaluar el comportamiento de adsorción con respecto al tiempo, para establecer los parámetros cinéticos que describen el proceso de adsorción de PABA por clinoptilolita y montmorillonita con calcio y sodio.
- Estudiar el equilibrio a través de la isoterma de adsorción de PABA por clinoptilolita y montmorillonita, en sus formas modificadas con Na^+ y Ca^{2+} .
- Caracterizar los minerales antes y después del proceso de adsorción por difracción de rayos-x, análisis térmicos y espectroscopía de absorción infrarroja.

1. ANTECEDENTES

1.1. Compuestos orgánicos en México

En México el descubrimiento de compuestos orgánicos, en el agua potable inició una polémica con relación a la contaminación del agua, y dio origen a una búsqueda continua de estos contaminantes desde la década de los años setentas (Jiménez, 2005). En el agua potable se detectaron setecientos compuestos en 1980, de los cuales sólo 485 fueron identificados. Un año después se detectaron 1200 sustancias, de las cuales más de 600 fueron orgánicas, algunas resultaron biológicamente activas, otras carcinogénicas, e incluso con propiedades mutagénicas. De los compuestos orgánicos que generan problemas de contaminación, se han encontrado aminas aromáticas, compuestos derivados del benceno, anilinas, nitrilos, ésteres, ácidos aminobenzoicos (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales de México, SEMARNAT, 2010); trihalometanos, y halogenuros orgánicos que se forman mediante reacciones de oxidación, y sustitución entre el cloro, y los ácidos húmicos (Jiménez, 2005). Éstos se han detectado en acuíferos con valores del orden de miligramos por litro; en el agua potable se llegó a registrar 1 mg/L (Jiménez, 2005). Los límites permisibles de algunos compuestos orgánicos en el agua, de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana Nom-127-SSA1-1994 son: benceno 10.00 µg, etilbenceno 300.00 µg, tolueno 700µg, xilenos 500.00 µg, nitratos 10.00 µg, nitritos 1.00 µg, nitrógeno amoniacal 0.50 µg, fenol o compuestos fenólicos 0.3 mg/L. En el año 2010, la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales de México informó que las industrias generaron 2,303.49 toneladas de solventes orgánicos (SEMARNAT, 2010). En general los residuos industriales, en algunos casos, se vierten a las aguas superficiales lo que provoca su movilidad hacia los ríos, mares y lagos que aun en concentraciones bajas tienen un efecto tóxico en los seres humanos y animales; lo que ocasiona enfermedades al sistema nervioso y efectos carcinogénicos después de varios años de exposición (SEMARNAT, 2010).

1.1.2. Aminas aromáticas.

Las aminas aromáticas se consumen en grandes cantidades en los procesos industriales, en la fabricación de tintes, pigmentos, pesticidas, herbicidas, productos farmacéuticos y explosivos (Kotkar y Srivastava, 2006). Que producen residuos contaminantes que van al medio ambiente. Una fuente adicional de estos residuos es la degradación de compuestos abióticos y bióticos de sustancias como los nitroaromáticos, varios pesticidas y posiblemente poliuretanos (Shaomin y col., 2002). Estos productos suelen ser, por lo general, más polares que sus precursores, con altas solubilidades en el agua, responsables de su movilidad en acuíferos y suelos (Shaomin y col., 2002; Hocine y col., 2004). Las aminas aromáticas causan toxicidad severa en humanos, algunas llegan a ser carcinogénicas, producen riesgos de intoxicación aguda y sensibilidad en la piel (Shaomin y col., 2002; Donaldson y Nyman, 2006; Hocine y col., 2004; Noone y col., 2007).

La distribución y daño que causa la contaminación por aminas aromáticas y sus precursores, hace que su remoción del medio ambiente sea objeto de estudio. La eliminación de éstos de los mantos acuíferos es difícil, debido a su polaridad alta, solubilidad, aislamiento, e inmovilización (Krohn y Tsapatsis, 2006). Durante mucho tiempo la remoción de compuestos derivados de aminas aromáticas se realizó por medio de la extracción líquida-líquida. Por medio de disoluciones de diclorometano, tolueno o iso-octano requeridos en grandes volúmenes para alcanzar una recuperación adecuada (Less y col., 1998), y producir efluentes de buena calidad (Hocine y col., 2004). En años recientes este tipo de extracción se ha sustituido por adsorción sólido-líquido. En este tipo de proceso, el carbón activado se usa como adsorbente por sus buenas capacidades de remoción de contaminantes orgánicos de acuíferos, y agua potable, sin embargo es caro, y requiere regeneración frecuente (Hocine y col., 2004). Las zeolitas y arcillas han sido propuestas e investigadas como adsorbentes eficientes, además de su costo bajo, y su disponibilidad en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Rozic. y col., 2000).

1.1.3. Ácido para-aminobenzoico (PABA).

El ácido para-aminobenzoico (PABA) o ácido 4-aminobenzóico, pertenece a los hidrocarburos aromáticos, con fórmula $C_7H_7NO_2$, y peso molecular 137.14 g/mol. Es un sólido cristalino blanco, muestra un cambio en su coloración al exponerse al aire o a la luz. Un gramo de PABA se disuelve en 170 ml de agua; en 9 ml de agua hirviendo; en 8 ml de alcohol, y en 50 ml de éter. Su punto de fusión es $187^{\circ}C$ (USP, 2009). En la región ultravioleta-visible presenta una banda de absorción de 280 nm (Hocine y col., 2004).

La estructura del PABA se constituye por una amina o grupo electro-donador, y un carboxilo electro-aceptor unidos al anillo del benceno (Li y col., 2009). La distancia a lo largo de la amina, del hidrógeno (H) de la amina al hidroxilo (OH) del ácido del PABA mide 7.11 Å. La parte angosta de hidrógeno a hidrógeno del anillo es de 4.313 Å, **figura 1**.

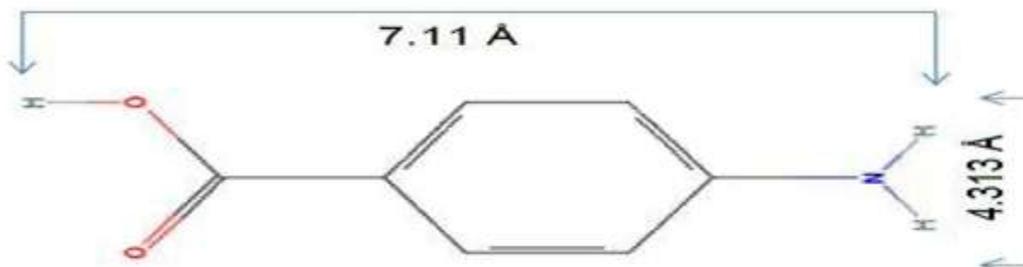


Figura 1. Estructura química del ácido para-aminobenzoico.
(Spartan pro versión 1.0.5)

El PABA es un compuesto anfótero que presenta un equilibrio reversible en solución acuosa (Shaomin y col., 2002), **figura 2**.

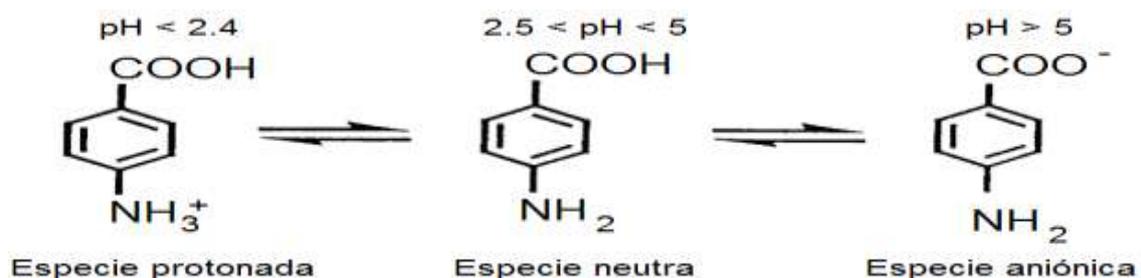


Figura 2. Especies formadas de PABA a diferentes valores de pH.
(Shaomin y col., 2002)

1.1.3.1. Aplicaciones del ácido para-aminobenzoico.

El PABA es hidrosoluble, se localiza en plantas, y en células animales (Shaomin y col., 2002). Está presente en alimentos como cofactor del complejo de vitaminas B, asociado con el folato (Zhang y col., 2005). Reconocido por su valor médico, ayuda en la producción del ácido fólico en el intestino; en la formación de glóbulos rojos, y por su facilidad para penetrar de forma profunda en la dermis con resistencia al agua, y a la transpiración (Kotkar y Srivastava, 2006). Se utiliza en el tratamiento de enfermedades como esclerodermia, vitíligo, tifus, y lepra. En el cuerpo humano el uso del PABA en exceso se relaciona con daños al hígado, y la piel; al estar expuesto en forma directa al PABA es posible que desarrolle reacciones alérgicas, y foto alérgicas (Kotkar y Srivastava, 2006; Antoniou y col., 2008). El ácido para-aminobenzoico ha sido importante en la preparación de productos químicos como las sulfonamidas, ésteres, y filtros solares (Shaomin. y col., 2002). El PABA, en México, se utilizó en la fabricación de filtros solares, con una concentración permitida del 5 % en una base de alcohol, en el año de 1999. En la actualidad su uso está prohibido en la elaboración de productos de perfumería y belleza, por sus posibles efectos foto carcinogénicos. En su lugar se autorizaron algunas sustancias derivadas del PABA que registran menor incidencia de reacciones adversas, dentro de las cuales están: el padmitato O (etil hexil dimetil PABA) a una concentración máxima de 8%; el gliceril PABA a una concentración máxima de 5 %, exento de benzocaina, y el PEG-25 PABA a una concentración máxima de 10 % (DOF, 2010).

1.1.3.2. Estudios de PABA y su interacción con minerales de arcilla y zeolita.

Los estudios de adsorción de PABA de los cuales se tiene registro es nulo en el caso de las zeolitas y se cuenta con un trabajo realizado con montmorillonita activada con ácido (H_2SO_4) (Hocine y col., 2004). En éste las condiciones para evaluar la cinética de adsorción fueron 25ml de PABA (concentración desconocida) en 0.1g de montmorillonita ácida. El equilibrio de adsorción se realizó con 0.1 g de montmorillonita ácida en 25 ml de solución de PABA a

concentraciones de 5 a 45 mg/l, en periodos de exposición de 24 h. Los resultados del estudio cinético indicaron que el porcentaje en la eliminación del PABA aumentó hasta 75% en 6 h. Mostraron que dos mecanismos rigen la cinética de adsorción del PABA con montmorillonita ácida, uno de estos es la adsorción a nivel superficial, y el otro se da entre las láminas. El equilibrio se estudió por los modelos de Langmüir y Freundlich. Obtuvieron con este último modelo una explicación adecuada para sus datos. Encontraron que la adsorción del ácido para-aminobenzoico en la montmorillonita activada, dependen del tiempo, pH y temperatura (Hocine y col., 2004).

1.2. Montmorillonita.

La montmorillonita es una esmectita del grupo de los silicatos, subgrupo de los filosilicatos. La montmorillonita abunda en la corteza terrestre. Su nombre deriva de un mineral arcilloso encontrado en la localidad de Montmorillon Vienne, por Damour y Salvétat, en Francia, en 1874 (Kloprogge y col., 2006). Se origina por alteraciones de rocas ígneas, o de ceniza volcánica en condiciones hidrotermales (Pablo L., 1964).

1.2.1. Estructura de la montmorillonita.

La montmorillonita es una arcilla de tipo 2:1, se caracteriza por estar integrada con dos capas tetraédricas (T) y una octaédrica (O) que constituye una estructura tipo T: O: T (**figura.3**). La capa tetraédrica (T) está formada por tetraedros de oxígeno coordinados al silicio como catión central (Si^{4+}); los vértices de los tetraedros de la primera y tercera capa están orientados en el interior de la lámina unidos a los hidroxilos y los oxígenos de la capa octaédrica (O), la cual está constituida por átomos centrales de aluminio (Al^{3+}) (Zadaka y col., 2010; Cadene y col., 2005). La sustitución isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} en la capa octaédrica, y/o Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica produce en la lámina T:O:T descompensación de carga. La carga negativa que se genera, se neutraliza con cationes alcalinos y alcalinotérreos (Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+}), y moléculas de agua entre las capas; los cuales se pueden intercambiar por otros cationes y/o moléculas. En los bordes de la arcilla se desarrolla carga negativa adicional, que se forma cuando la estructura se interrumpe, y por los enlaces

rotos. Que llevan una carga variable que depende del pH, que causa la protonación y desprotonación de los grupos hidroxilo en la superficie. (Zarzycki y Thomas 2006).

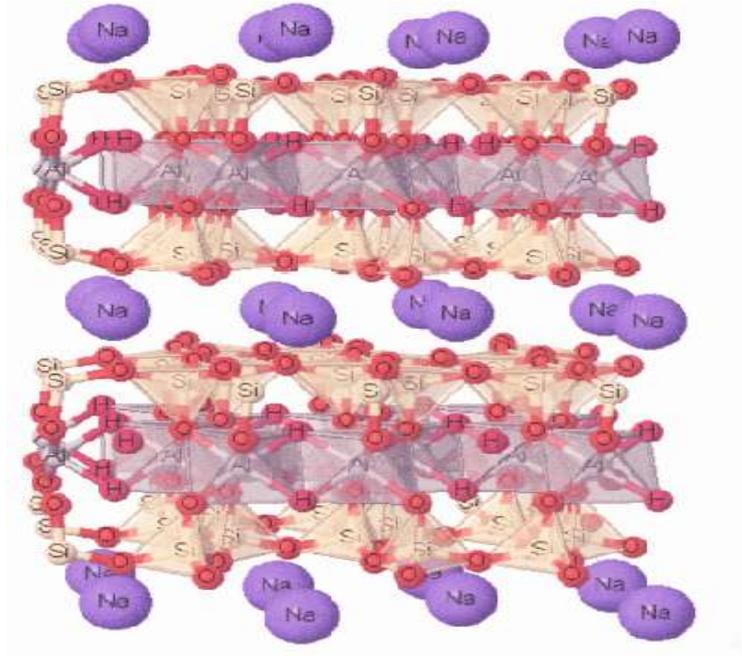


Figura 3. Estructura de la montmorillonita.
(Lisensky G., 2007)

Las constantes cristalográficas de la celda de la montmorillonita son $a= 5.17 \text{ \AA}$; $b= 8.92\text{-}8.99\text{ \AA}$; $c= 10.0\text{-}10.4 \text{ \AA}$; $\beta=100.0\text{-}100.5^\circ$. Sistema cristalino monoclinico; grupo espacial C2/m (Besoin, 1985).

Fórmula general:



1.2.1.1. Aplicaciones de la montmorillonita.

La montmorillonita presenta propiedades fisicoquímicas como son: plasticidad, tamaño de partícula (0.01 - 1 μ m); superficie específica elevada (700 – 800 m²), hidratación e hinchamiento de la superficie interlaminar, y capacidad alta del intercambio catiónico (80 -100 meq /100g). En el intercambio iónico se ha observado que el 80% se da en el espacio interlaminar, y un 20% se debe a las cargas en el borde de las hojas. Cuenta con un sin fin de aplicaciones industriales como son la clarificación de aceites, y vinos; adsorbente de metales pesados en aguas residuales, y catalizador heterogéneo por mencionar algunas (Vargas y col., 2008; Hevia, 2008; Zadaka y col., 2010; Kloprogge. y col., 2006; Marras y col., 2007).

Varios estudios se han realizado con relación a contaminantes orgánicos y arcillas. Dentro de los que destacan la adsorción de fenoles con montmorillonita por análisis de espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos-X, y simulación con dinámica molecular; realizados para explorar las interacciones entre los compuestos orgánicos, los cationes del suelo, y el agua en el espacio interlaminar de la arcilla (Sheng y col., 2002). Estudios de la expansión de los filosilicatos con cationes del tipo del alquilamonio (Pérez y col., 2005), y la adsorción de cloroanilinas en caolinita y montmorillonita modificada con sodio dieron información sobre los mecanismos incluidos en los procesos de retención. Para caolinita su análisis por difracción de rayos-X mostró que la adsorción preferente es en la superficie. Mientras que para la montmorillonita el hinchamiento progresivo de su estructura ayudó a elucidar el mecanismo en la retención del adsorbato, y se observó que el proceso se da, además, en el espacio interlaminar. Los resultados indicaron que montmorillonita mostró un mejor desempeño en la capacidad de adsorción con respecto a la caolinita (Angioi y col., 2005). Es así que la montmorillonita natural o modificada, es de las principales esmectitas minerales utilizada en la remoción de contaminantes orgánicos y pesticidas de efluentes (Boufatit y Ait-Amar, 2007). La modificación de montmorillonita con potasio en la adsorción de pentaclorofenol presentó una remoción del 80% (He y col., 2006). El intercambio de aminas cuaternarias con montmorillonita cálcica mostró el efecto que los surfactantes juegan en el

intercambio de iones sobre la estructura porosa; las características superficiales, y las propiedades de adsorción de la montmorillonita (Wang y col., 2004). Algunas llegan a tener un mejor desempeño en la eficiencia de compuestos orgánicos (Altunlu y Yapar, 2007; Boufatit y Ait-Amar, 2007).

1.3. Clinoptilolita.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados, su estructura forma cavidades ocupadas por iones alcalinos, alcalinotérreos, y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico, y la deshidratación reversible (Flores y col. 2006; Foo y Hammed, 2011). La clinoptilolita es una de las zeolitas sedimentarias abundantes en las zonas volcánicas de México, se encuentra acompañada de pequeños cristales asociados con arcillas, cuarzo, cristobalita, albita y material amorfo (Olguín, 2001; Monge y col., 2008; López y col., 2010). Mumpton descubrió un depósito de zeolitas sedimentarias (clinoptilolita y mordenita) en el Valle del río Atoyac, México, en 1972 (Mumpton, 1973).

1.3.1. Estructura de la clinoptilolita.

La clinoptilolita pertenece al grupo de los tectosilicatos, con una estructura tipo heulandita (HUE), con un contenido alto de silicio; una relación molar Si/Al mayor a 4, y elevada estabilidad térmica (700°C). La celda unitaria es monoclinica centrada en el eje c, con simetría C2/m, y parámetros de celda (López y col., 2010):

$$a= 17.52 \text{ \AA}, b=17.64 \text{ \AA}, c=7.401 \text{ \AA}, \beta=116.4^\circ, \alpha= 90^\circ$$

Fórmula general:



Los tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ y $[\text{AlO}_4]^{-5}$, son la unidad de construcción básica de las zeolitas, unidos por los átomos de oxígeno que ocupan sus vértices. Éstos a su vez se unen para formar anillos o jaulas llamadas unidades estructurales secundarias (SBU, por sus siglas en inglés). La SBU de clinoptilolita es del tipo

4-4-1, es decir, está formada por dos anillos de cuatro tetraedros que se unen entre sí a un anillo de cinco tetraedros (Breck, 1974; Mozgaw y col., 2009). La estructura de la clinoptilolita tiene dos canales A y B paralelos al eje c (**figura 4**). El canal A tiene anillos de 8 tetraedros, y el canal B anillos de 10 tetraedros. Éstos están interconectados por un tercer canal C, compuesto por anillos de 8 tetraedros, que es paralelo al eje a. El tamaño aproximado de los canales es: A de 4.4 x 7.2 Å; B de 4.1 x 4.7 Å, y C de 4.0 x 5.5 Å (Faghihian y col., 2008). La sustitución en los tetraedros de silicio (Si^{4+}) por aluminio (Al^{3+}) crea una desestabilización de carga, que se compensa con cationes hidratados como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , los cuales entran libremente en los canales y ocupan determinados sitios denominados M1, M2, M3 y M4. La posición M1 se ubica en el canal A, es la más favorecida para los cationes Na^+ , Ca^{2+} , K^+ . La posición M2 localizada en el canal B, se ha observado que está ocupada por los cationes Na^+ y Ca^{2+} , o con predominio de Ca^{2+} . En la posición M3, en el canal C, se ha localizado el ion K^+ , y la posición M4 en el canal A se ha indicado al ion Mg^{2+} (Channon y col., 1998; Faghihian y col., 2008).

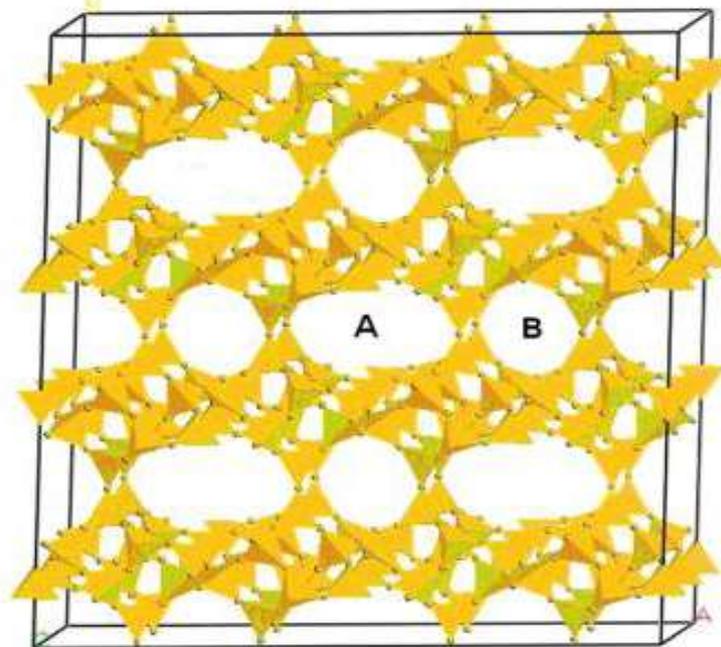


Figura 4. Estructura de la clinoptilolita.
(García y col., 2010)

1.3.1.1. Aplicaciones de la clinoptilolita.

La clinoptilolita se investiga y utiliza como intercambiador de iones en la industria nuclear, en la eliminación de isótopos radiactivos (Smiciklas y col., 2007). Se estudia y aplica en la purificación del gas natural, y en la remoción de CO₂, N₂, H₂O (Jayaraman, 2004). Se emplea como adsorbente de gases tóxicos como el sulfito de hidrógeno y el dióxido de azufre (Monge y col., 2008). Se utiliza en la desmineralización de agua de mar; la descalcificación de agua; el tratamiento de aguas residuales industriales, y municipales, y para reducir la concentración de metales pesados, nitrógeno amoniacal y compuestos orgánicos (Jha y Hayashi, 2009; Leyva y col., 2001; Leyva y col., 2004; Millán y col., 2008).

Las zeolitas y resinas sintéticas de intercambio se estudian y utilizan en separaciones de amino ácidos (Krohn y Tsapatsis, 2006). Algunas contribuciones importantes son la adsorción de mezclas de amino ácidos con zeolita NaZSM-5 (Titus y col., 2003), y zeolita-β. Esta última se estudió en función de su contenido de aluminio y las características de la solución. Con las zeolitas X y Y se obtuvo información sobre el papel que juega su estructura durante el proceso de adsorción (Krohn y Tsapatsis, 2006, 2005). Durante la última mitad del siglo pasado, y sólo en años recientes las zeolitas minerales han ganado interés en el control de la contaminación, incluyendo los efluentes contaminados con metales pesados, y orgánicos (Ouki y Kavannagh, 1997; Razei y Masujima, 2002). Entre los primeros estudios de adsorción con zeolitas minerales de contaminantes orgánicos están la adsorción por clinoptilolita de nitrofenoles (Sismanoglu y Pura, 2001); y la de natrolita y clinoptilolita modificadas con ciclodextrinas en la remoción de compuestos fenólicos y anilina (Razei y Masujima, 2002). Un estudio importante en el diseño de nuevos adsorbentes y catalizadores fue la adsorción por modernita modificada con Li⁺ y Na⁺, desde el punto de vista experimental y teórico, con una serie de aminas (NH₃, NH₂Me, NHMe₂ y NMe₃); el cual proporcionó información sobre la identificación de los cationes, y la interacción entre los adsorbatos, y la estructura de la zeolita (Jiang y col., 2005). El estudio en la remoción del fenol con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMABr) en

clinoptilolita modificada en su forma sódica, mostró la formación de un complejo surfactante en la superficie externa del mineral, lo que mejoró el desempeño del proceso de adsorción (Díaz y col., 2009).

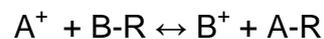
1.4. Intercambio iónico y adsorción.

Los cationes de metales pesados y los compuestos orgánicos se inmovilizan en las zeolitas y arcillas por dos mecanismos: el intercambio iónico y la adsorción (Curi y col., 2006).

1.4.1 Intercambio iónico.

El intercambio iónico es la sustitución de un ion en disolución por otro del mismo signo que está fijo a un sólido insoluble denominado intercambiador.

En el estudio del intercambio iónico se asume equilibrio entre la solución y el sólido adsorbente en todo momento, el proceso de intercambio se describe con la siguiente reacción:



Donde A^+ y B^+ son los cationes de intercambio, R representa el mineral intercambiador.

Las zeolitas y las arcillas son un grupo de minerales con buena capacidad de intercambio de iones (Curi y col., 2006). La capacidad de intercambio catiónico es una propiedad intrínseca de estos minerales. Que se desarrolla por la sustitución isomórfica, lo que produce una deficiencia de carga que se compensa con cationes alcalinos y/o alcalino terreatos (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}). Los cationes de compensación se mueven libremente en el espacio interlaminaar de las arcillas, y en los canales de las zeolitas. Y se pueden reemplazar por otros cationes (Inglezakis, 2005). El intercambio catiónico es reversible debido a la formación de enlaces débiles van der Waals (Curi y col., 2006). A mayor sustitución isomórfica la deficiencia de carga aumenta, y la cantidad de

cationes de intercambio se incrementa. La capacidad de intercambio depende de varios factores como son: la naturaleza del catión; composición química; características del catión que se intercambia; temperatura de la solución, y el pH (Leyva y col., 2004; Gupta y Bhattacharyya, 2008).

El método más utilizado en la obtención de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) es el de saturación con acetato de amonio, en el cual el NH_4^+ actúa como catión desplazando a los cationes de compensación (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}). Consiste en colocar 100 mg de mineral con una solución de acetato de amonio 1M a pH7. La capacidad de intercambio se determina por la suma total de cationes desplazados en la solución. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se expresa en meq por cada 100g de mineral (Kantiranis y col., 2011).

1.4.2. Adsorción.

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico, consiste en la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El proceso se desarrolla en la interfase líquida – líquida, gas – líquida, o líquida -sólida. En este último caso el adsorbato es la sustancia que se concentra en la superficie de la fase sólida o adsorbente (Weber, 2003). Los sólidos que presentan superficie de contacto alta se utilizan como adsorbentes, entre los cuales destacan las arcillas, las zeolitas, y el carbón activado entre otros (Ibarz y Barbosa, 2005). Las fuerzas con las que el adsorbato se retiene se consideran de tres tipos: eléctricas, de van der Waals, y químicas. Las primeras son el resultado de las interacciones entre el adsorbato con cierta carga, y los puntos con carga contraria del adsorbente. Si las fuerzas son de tipo van der Waals predomina la adsorción física, en donde la molécula que se adsorbe no se fija en un lugar específico de la superficie, y se traslada de forma libre dentro de la interfase. Se observa a temperaturas, y energías bajas. Cuando en el adsorbato existe interacción química con el adsorbente se habla de adsorción química o quimisorción, en este caso no se permite que las moléculas adsorbidas se muevan de forma libre en la superficie o dentro de la interfase. La energía de adsorción es mayor debido a los fuertes enlaces localizados

entre el adsorbato, y los centros activos del adsorbente (Weber, 2003; Ibarz y Barbosa, 2005).

1.5. Cinética de adsorción.

En un sistema sólido-líquido para que la adsorción se lleve a cabo, la velocidad es un factor crucial. La cual se conoce de los experimentos de cinética de adsorción. Su estudio se desarrolla por medio del modelo matemático que describa de forma adecuada el proceso. Los mecanismos más estudiados son: (Ho, 2006; Rudzinski y Plazinski, 2007):

- a) El de pseudo-primer orden, y
- b) El de pseudo-segundo orden.

1.5.1. Mecanismo de pseudo-primer orden.

En 1898 Lagergren diseña la ecuación de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden para sistemas de adsorción líquido-sólido, con el estudio de adsorción de ácido oxálico y malónico en carbón vegetal. La ecuación de velocidad de adsorción se expresa por la ecuación siguiente (Ho, 2006):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

Donde q_e y q_t (mg g^{-1}) son los valores de la cantidad de masa adsorbida en el equilibrio a un tiempo, t (h), respectivamente. k_1 es la constante de velocidad de adsorción $\left(\frac{1}{h}\right)$, su valor se obtiene de la pendiente de la gráfica lineal de $\ln(q_e - q_t)$ contra t (Gupta y Bhattacharyya, 2006).

1.5.2. Mecanismo de pseudo-segundo orden.

Cuando la adsorción no sigue una cinética de pseudo-primer orden (ecuación, 1); los datos ya no se ajustan a una línea recta, por lo que se podrán representar por una cinética de pseudo-segundo orden, expresada en forma lineal por la siguiente ecuación (Gupta y Bhattacharyya, 2006):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (2)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

Donde q_e , y q_t (mg g^{-1}) son la cantidad de materia absorbida en el equilibrio, a un tiempo t , respectivamente. k_2 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden ($\text{g mg}^{-1}\text{h}^{-1}$), y h es la velocidad de adsorción inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$), cuando $\frac{q_t}{t}$ se aproxima a cero. Las constantes del modelo de adsorción de pseudo-segundo orden se obtienen de los valores de la pendiente y la ordenada al origen, cuando se gráfica $\frac{t}{q_t}$ contra t .

El modelo de pseudo-segundo orden describe la cinética de adsorción, el cual supone que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; y se le conoce como la capacidad de adsorción al equilibrio. El mecanismo de adsorción principal es la químisorción, que involucra a las fuerzas de valencia mediante el intercambio iónico o el intercambio entre el adsorbente y el adsorbato con fuerzas de tipo covalente (Ho, 2006). Azizian (2004) en un estudio amplio, analiza los fundamentos teóricos del fenómeno de adsorción, y los modelos matemáticos que explican el proceso de la cinética. Concluye que un sistema sólido- líquido sigue un

modelo de pseudo primer orden cuando las concentraciones son altas y de pseudo-segundo orden a concentraciones bajas.

La cantidad de PABA adsorbido en los minerales se calcula a partir del balance de masa, ecuación (4) (Mendoza y col., 2009):

$$Q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (4)$$

Donde Q es la concentración final de PABA en el adsorbente (mg g^{-1}), C_o es la concentración inicial de PABA (mg L^{-1}), C_e es la concentración final de PABA en solución (mg L^{-1}), V es el volumen de la solución (L), m es la masa del adsorbente (g).

1.6. Equilibrio de adsorción.

El equilibrio de adsorción se estudia a través de la ecuación que representa una isoterma analítica. La isoterma de adsorción se describe de forma gráfica, en este caso, por el fenómeno que regula la movilidad de una sustancia que pasa de una fase líquida a una fase sólida. El equilibrio se establece cuando la fase del adsorbato se pone en contacto con la del adsorbente, el tiempo necesario para que la concentración del adsorbato entre en equilibrio dinámico con la concentración de la interfase (Foo y Hameed, 2010; Gupta y Bhattacharyy, 2008; Ho y col., 2001).

Los modelos más utilizados que describen el proceso de adsorción sólido-líquido son:

- a) Isoterma de Freundlich
- b) Isoterma de Langmuir.

Sus parámetros físico-químicos muestran el mecanismo de adsorción y el grado de afinidad de los adsorbentes a una temperatura y pH fijos.

1.6.1. Isotherma de Freundlich.

El modelo empírico de Freundlich se aplica a procesos de adsorción no ideal, en superficies heterogéneas, y en multicapas (Ho y col., 2001). Considera que la cantidad adsorbida es la suma de todos los sitios de adsorción (cada uno con su energía de enlace), en donde los sitios con enlaces fuertes se ocupan primero, hasta que la energía de adsorción disminuye exponencialmente hasta completar el proceso de adsorción (Foo y Hameed, 2011).

La isoterma de Freundlich se derivó al suponer un decaimiento exponencial en la distribución de la energía del sitio (Ho, 2001). La cual explica los procesos de adsorción a concentraciones bajas o moderadas (Kubilay y col., 2007; Bacil, 2004). Y es una expresión de la heterogeneidad de la superficie, y de la distribución exponencial de los sitios activos, y sus energías (Kubilay y col., 2007). La ecuación en su forma lineal se expresa de la siguiente forma (Potgieter y col., 2009):

$$\log Q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Donde Q es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg g^{-1}), C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg L^{-1}). Las constantes de Freundlich son K_F y $1/n$. Éstas se obtienen al graficar los datos experimentales $\log Q_e$ vs $\log C_e$, K_F a partir de la ordenada al origen, y $1/n$ de la pendiente. La constante K_F es una medida de comparación de la capacidad del adsorbente (Potgieter y col., 2009). La constante $1/n$ es una medida en la intensidad de la adsorción en la superficie, cuando adopta valores entre 0 y 1, indica una superficie heterogéneas, con forme su valor se acerca a cero revela mayor irregularidad superficial. Un valor debajo de la unidad representa el fenómeno de quimisorción, en donde $1/n$ muestra un proceso de adsorción cooperativo (Foo y Hameed, 2010). La magnitud de n muestra si el sistema adsorbente/adsorbato, se ve favorecido. Los valores de $n > 1$ significan que el soluto tiene una afinidad baja por el adsorbente, a concentraciones bajas. De

igual manera un valor de $n < 1$ revela que la adsorción se favorece, y se establece una afinidad alta entre el soluto y la fase sólida (Potgieter y col., 2009).

1.6.2. Isotherma de Langmuir.

La isoterma de Langmuir propone que en las superficies sólidas los sitios de adsorción son finitos; las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie, y no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas en sitios vecinos (Potgieter y col., 2009; Carriazo y col., 2010).

La ecuación de Langmuir se describe como:

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{K_L Q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (6)$$

Donde Q_e es capacidad de adsorción en el equilibrio (mg g^{-1}); K_L es la constante de adsorción de Langmuir (L mg^{-1}); C_e la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg L^{-1}); Q_m es la capacidad de adsorción máxima (mg g^{-1}). Al graficar $\frac{1}{Q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$ se obtienen K_L y Q_m de la pendiente, y la ordenada al origen, respectivamente.

La isoterma de Langmuir se analiza por medio del factor de separación o constante de equilibrio R_L indicativo del tipo de isoterma (Yeddou y Bensmaili, 2005; Gupta y Bhattacharyya, 2008).

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 1$	Desfavorable
$R_L = 0$	Irreversible
$R_L = 1$	Lineal

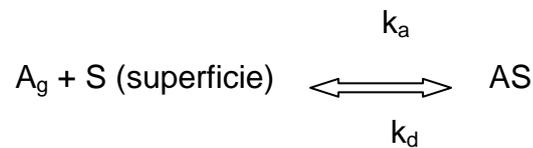
Este parámetro está dado por:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)} \quad (7)$$

Donde C_o (mg L^{-1}) es la concentración inicial del adsorbato, y K_L es la constante de Langmuir.

El modelo de la isoterma de Langmuir predice la adsorción de un gas sobre una superficie. Se ha adaptado para estudiar la adsorción sólido-líquido basándose en las hipótesis siguientes (Zuyi y Taiwei, 2000):

- Equilibrio entre las moléculas adsorbidas (AS) en la superficie sólida (S), y las moléculas libres en fase gaseosa (A_g)



Donde k_a y k_d son las constantes de velocidad de adsorción y desorción, respectivamente en el equilibrio. Tanto la velocidad, y las constantes de equilibrio son proporcionales a $K = k_a / k_d$.

- Las moléculas forman una capa, lo que indica que una molécula ocupa un sitio de adsorción en la superficie.
- La superficie sólida es homogénea, esto es, la energía de adsorción es equivalente en cada sitio de adsorción.
- Las moléculas que se adsorben no tienen movimiento en la superficie, sin interacción entre ellas en los sitios de adsorción vecinos.

1.7. Técnicas de caracterización.

1.7.1. Difracción de rayos-X (DRX).

La difracción de rayos-X es una técnica analítica, por medio de la cual se obtiene información del ordenamiento cristalino de los sólidos. La interacción es a través de un haz colimado de rayos-X monocromático, que se difracta en varias direcciones cuando incide sobre un cristal o un polvo cristalino orientado de forma aleatoria, en rotación. El cristal actúa como una red de difracción tridimensional ante la radiación electromagnética (FEUM, 2010). Sus planos cristalinos actúan como espejos de la radiación incidente. Los rayos-X difractados por dos planos contiguos de una familia $\{hkl\}$ sufren interferencia constructiva, si la diferencia de camino de la radiación es un número entero de longitudes de onda (n). Matemáticamente se expresa por la Ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de la radiación (λ) con la distancia entre los planos con índices hkl (d_{hkl}) y el ángulo de incidencia (θ_{hkl}) (Conconi, 2010):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Diffractogramas de minerales de arcillas y zeolitas

El estudio de las arcillas por DRX se basa en su distancia interplanar d_{001} , la cual varía en función del catión de intercambio y, del estado de hidratación, que dicta las etapas de hidratación. Estos cambios se reflejan en la dirección del eje c (Besoain, 1985, Cosultchi y col., 2004). La **Figura 5** muestra la sección de una montmorillonita con calcio con un número específico de moléculas de agua, la distancia entre los planos d_{001} , para una etapa de hidratación es de 11.19 a 12.45 Å; para dos etapas de hidratación de 15 Å a 15.50 Å, y para tres etapas de hidratación de 18 Å a 19 Å (Monsalvo y col., 2006). Montmorillonita con sodio presenta una distancia d_{001} con una etapa de hidratación de 12.4 a 12.6 Å, y para dos de 15.4 a 15.6 Å (Bérend y col., 1995). La expansión, también, tiene lugar con el ingreso en el espacio interlaminar de compuestos orgánicos (Besoain, 1985; Monsalvo y col., 2006).

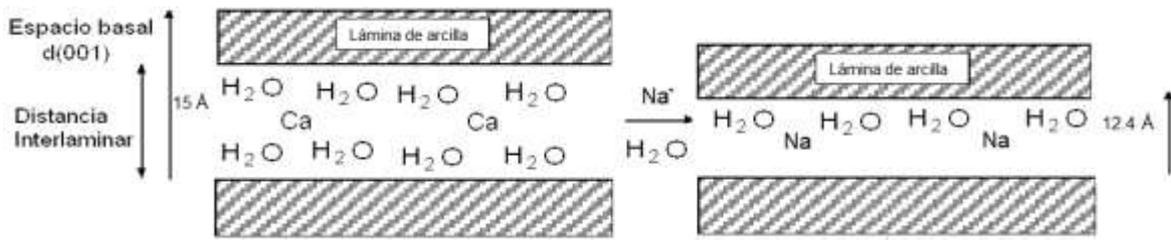


Figura 5. Arcilla con calcio y sodio como catión interlaminares.

La investigación de adsorción de iones en clinoptilolita con DRX muestra que el único cambio observable corresponde a la intensidad de la señal de la familia de planos {020} y {200}. El aumento o disminución en la intensidad se asocia con las diferencias en la naturaleza, cantidad, hidratación, y posición de las especies de compensación (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Las cuales están presentes en los canales del mineral. Se ha demostrado que la intensidad (020) es la que varía, dado que está fuertemente relacionada a los cationes de intercambio situados en el plano especular perpendicular al eje b. Esta variación en el contenido del canal deja las otras señales casi sin alteración (Rodríguez y col., 2002, Rosabal y col., 2005).

1.7.2. Espectroscopía por radiación infrarroja (IR).

La espectroscopía por radiación infrarroja proporciona para una muestra, el valor en la medición de la absorción de la radiación en el espectro que corresponde a la sección infrarroja. En el caso particular de los minerales es la radiación que se absorbe a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes (Pergher, 1999). El espectrofotómetro cuenta con un sistema óptico para medir y efectuar la adquisición de los espectros, con un interferómetro capaz de suministrar radiación monocromática para el análisis del infrarrojo cercano, en la región de $12\,800\text{ cm}^{-1}$ a $4\,000\text{ cm}^{-1}$ ($0.8\mu\text{m}$ a $2.5\mu\text{m}$), y para el infrarrojo medio de 4000 cm^{-1} a 200 cm^{-1} ($2.5\mu\text{m}$ a $50\mu\text{m}$). En la gráfica del espectro de absorción infrarroja, la abscisa representa el número de onda (cm^{-1} o μm) o longitud de onda (μm), y la ordenada muestra la transmitancia (FEUM, 2010).

IR de arcillas y zeolitas minerales proporciona información de la naturaleza de los sustituyentes isomórficos, distingue hidroxilos estructurales del agua molecular y reconoce las impurezas cristalinas y amorfas (Vargas y col., 2008).

En el espectro de IR para una zeolita se presentan sus bandas de absorción, las cuales se han dividido en tres grupos de vibraciones (Mozgawa y col., 2009; Król y Mozgawa, 2011):

1. El estiramiento y la deformación de los enlaces internos de Si-O-Si y Si-O-(Al), se presentan con las señales de 1200 y 450 cm^{-1} .
2. Las externas y de flexión se relacionan a la unidad estructural secundaria (SBU) 4-4-1, (anillos dobles de 4 tetraedros y anillos compuestos por 5 tetraedros, formados por Si-O y Al-O), a 600 y 800 cm^{-1} .
3. La deformación o flexión del enlace O-H a 1600 cm^{-1} , y el estiramiento del enlace estructural H-O-H en 3600 cm^{-1} .

En la arcilla se observan las siguientes señales de absorción (Mozgawa y col., 2009, Wu y col., 2009):

1. Los estiramientos de los enlaces Al-OH, Mg-OH, H-O-H, se observan de 4000 a 3000 cm^{-1} .
2. El agua molecular (H-O-H), de 1600 a 1700 cm^{-1} .
3. Los estiramientos Si-O (Si, Al), entre 1500 a 850 cm^{-1} .
4. Los átomos de aluminio en coordinación octaédrica están alrededor de 900 cm^{-1} .

5. Las interacciones de los anillos de 6 miembros compuestos por tetraedros O-Al (Si), se observan entre 600 y 650 cm^{-1} .
6. Los estiramientos Si-O-Al y Si-O-Mg, de 460 a 520 cm^{-1} .

1.7.3. Análisis térmico (AT).

Los métodos de análisis térmico se basan en la medida continua de la variación de alguna propiedad física en función de la temperatura, la atmósfera, la presión, y el calor entregado. Son técnicas útiles en la caracterización de sólidos microporosos, permiten determinar y relacionar la pérdida de peso que tiene lugar durante el calentamiento de la muestra a temperaturas programadas. Se logra determinar no sólo la pérdida de peso asociada al agua, y al material orgánico empleado en la síntesis de los materiales, sino también cambios estructurales de una fase cristalina. Las principales técnicas son (Pergher, 1999; Conconi, 2010):

a) Análisis termogravimétrico (TG): mide la variación de masa de una muestra sometida a calentamiento programado en forma lineal desde temperatura ambiente hasta unos 1500 °C (según equipamiento).

b) Derivada de análisis termogravimétrico (DTG): muestra las etapas involucradas en el proceso y la velocidad de reacción a través de la primera derivada del TG, en función de la temperatura o del tiempo.

c) Análisis térmico diferencial (DTA): mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia inerte, en función de la temperatura. La muestra se encuentra sometida a un programa de calentamiento o enfriamiento controlado. Con efectos endotérmicos en la fusión, y exotérmicos para la descomposición de la muestra.

Análisis Térmico de Minerales de Arcillas y Zeolitas.

En el caso de los minerales de arcilla, los termogramas y curvas de análisis térmico exhiben 3 zonas que corresponden a distintos procesos térmicos: una primera entre 50-250 °C se debe a efectos endotérmicos por la pérdida del agua adsorbida e interlaminar. Entre 400-700 °C señales endotérmicas relacionadas a la pérdida de oxhidrilos estructurales y la destrucción de la estructura. A temperaturas mayores a los 800 °C los efectos exotérmicos corresponden a la formación de una nueva fase (Conconi, 2010).

En las zeolitas, con el análisis térmico, se estudia la interacción entre el agua adsorbida y el ion, y su comportamiento térmico. Los termogramas para la zeolita muestran las siguientes fases: pérdida de agua, débilmente ligada en la estructura del mineral (agua adsorbida), entre 60-150 °C; agua localizada en las cavidades de las zeolitas y cationes intercambiables, de 150–250 °C; pérdida de peso relacionada con agua estructural, entre 450-500 °C, y la destrucción de la estructura de la zeolita aproximadamente a los 800 °C (Castaldi y col., 2005).

1.7.4. Espectrometría UV-Visible (UV).

La espectrometría UV/Vis se usa en la determinación de la concentración de una solución. Esta técnica se basa en la medida de la absorción de una muestra, con una radiación electromagnética de longitudes de onda corta, que comprende desde la zona ultravioleta (190 a 380 nm) hasta la visible (380 a 780 nm) (FEUM, 2010). La energía de la radiación disminuye con relación a la distancia que viaja a través del medio absorbente, y disminuye con la concentración de iones o moléculas absorbentes presentes en el medio. Estos dos factores determinan la proporción de la energía incidente total que se trasmite. La disminución de la energía de radiación monocromática que pasa a través de un medio absorbente homogéneo, se establece cuantitativamente por la ley de Beer-Lambert, donde la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución (FEUM, 2010).

El espectrofotómetro UV/Vis, mide la intensidad de luz (I), que pasa a través de una muestra, y lo compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_0). De la relación I/I_0 se obtiene la transmitancia (%T):

La absorbancia (A) = - log (%T)

Esta absorbancia es función de la longitud de onda de la radiación incidente, de manera que el espectro que relaciona estas dos variables es característico para cada compuesto. En el caso del PABA, éste contiene un anillo aromático en su estructura que adsorbe radiación ultravioleta, a una longitud de onda característica de 280 nm.

1.7.5. Espectrometría de absorción atómica (EAA).

La espectrometría de absorción atómica es una técnica cuantitativa, por medio de la cual se determina la concentración de un elemento metálico en una muestra en solución, en unidades de partes por millón o inclusive menor. Se basa en el principio de que si a un átomo en estado fundamental se le aplica energía, éste la absorberá, lo que inducirá a que un electrón exterior se promueva a un orbital con menos estabilidad. El electrón retornará a su orbital inicial ya que la fase inestable es espontánea, y emitirá energía radiante equivalente a la cantidad de la energía adsorbida inicialmente, en el proceso de excitación. Para que este fenómeno se produzca es necesario suministrar energía con la longitud de onda específica del elemento a excitar. La fuente de radiación consiste en una lámpara que contiene un cátodo del elemento a analizar. Cuando se incide la radiación a través de una muestra, los átomos absorben parte de la energía emitida. La diferencia de las energías, la que incide y la que se trasmite, se registra en un detector, para obtener una determinación cuantitativa del elemento a analizar. El cálculo se realiza conforme a la ley de Beer, la cual relaciona la pérdida del poder de radiación con el espesor de la celda que contiene los átomos absorbentes (EP, 2008).

El equipo consta de lo siguiente:

- Una fuente de radiación.
- Un dispositivo de radiación de muestra.

- Un atomizador de muestra.
- Un monocromador o policromador.
- Un detector.
- Una unidad de adquisición de datos.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

- Equipo y material.
- Preparación de muestras.
- Cinética de adsorción.
- Isotermas de adsorción.
- Análisis de los minerales antes y después del proceso de adsorción.

2.1. Equipo y material

- Difractómetro de rayos X, (DRX), Siemens D5000 con monocromador de grafito y radiación Cu $K_{\alpha 1}$ con $\lambda=1.5406\text{Å}$; con una constante de tiempo de 0.4s; constante de paso angular de 0.02 a 30 Kv y 25 mA en un intervalo 2θ de 2° - 60° .
- Analizador termogravimétrico, (AT), Mettler Toledo TGA/SDTA, modelo 851. Condiciones de temperatura 25°C - 800°C en atmósfera de aire, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$; termopar de platino/iridio al 13%, y portamuestra de platino.
- Espectrómetro de adsorción atómica de doble haz, modelo GBC Varían, Spectr A220, para el análisis de calcio. Con lámpara de 10.0 mA; longitud de onda 422.7 nm; quemador de flama acetileno-óxido nitroso, y supresor de ionización de KCl al 0.1% con límites de detección 0.08 ppm para Ca^{2+} . Para sodio, la lámpara es de 5.0 mA; longitud de onda 589.00 nm, y quemador de flama aire-acetileno.
- Espectrómetro UV-Visible, (UV/Vis), equipo Lambda Perkin Elmer.
- Espectrómetro FT-IR, (IR), equipo Spectrum RXI, Perkin Elmer modelo 1605, con intervalo de barrido de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Adsorbentes

La toba zeolítica de tipo clinoptilolita (Cln) procede de la región de Loagalla del estado de Oaxaca, México (Enciso S., 1999). La arcilla tipo montmorillonita (Mnt) es de la región de Cuencamé del estado de Durango, México (Pablo G.L, 1990).

Adsorbato

Ácido para-aminobenzoico (PABA), marca Schuchardt M

2.2. Reactivos y disoluciones

Reactivos

- Cloruro de sodio (NaCl), grado reactivo, J.T.Baker,
- Cloruro de calcio (CaCl₂), grado reactivo, J.T Baker,
- Nitrato de Plata (AgNO₃), grado reactivo, J.T. Baker,

Disoluciones preparadas

- Cloruro de sodio 1N, 0.01 N
- Cloruro de calcio 1N, 0.005 N
- Ácido para-aminobenzoico (PABA) 0.01N
- Ácido para-aminobenzoico-cloruro de calcio (PABA-Ca) 0.005 N
- Nitrato de plata 0.1N

Los estudios se llevaron a cabo con agua desionizada y a temperatura ambiente

2.3. Procedimientos y metodología analítica.

2.3.1. Preparación de muestras (homoionización).

La montmorillonita y clinoptilolita se modifican a sus formas sódicas (Mnt-Na, Cln-Na) y cálcicas (Mnt-Ca, Cln-Ca) con reacción de NaCl y CaCl₂ 1N, respectivamente; durante 48 h renovando la solución cada 12 h. Al término de la reacción los minerales se filtran, y lavan con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros (prueba de AgNO₃ 0.1N). Las muestras se secan a 50 °C por 3 días, muelen, tamizan a maya 200, y se evalúan por DRX, IR y AT **figura 6.**

Las muestras se muelen y se tamizan (malla 200).



Homoionización de los minerales con NaCl y CaCl₂ 1N, 48 h.



Cln-Ca, Mnt-Ca, Cln-Na y Mnt-Na se filtran y se lavan

Se secan a 50 °C por 3 días y se evalúan por DRX, IR, AT.



Figura 6. Homoionización de los minerales

2.3.2. Estudio cinético de Mnt-Na y Cln-Na.

La reacción de adsorción de PABA en función del tiempo se realiza con 1g de Mnt-Na y de Cln-Na en 100 ml de solución de PABA 0.01 N (eq L^{-1}), cada una por separado. Las mezclas se mantienen en agitación constante a temperatura ambiente, a 30 h, con medición del pH durante el tiempo de reacción. Se toman alícuotas de 1ml a diferentes tiempos de exposición (a 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 y 30 h), sin suspender la agitación. Las muestras se centrifugan a 3400 rpm por 5 min, para evitar residuos sólidos. Las alícuotas se llevan a volumen de 100 ml y se determina la cantidad de PABA por UV y el desplazamiento de Na^+ por EAA. Al final de la reacción los minerales se filtran; se lavan con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros (AgNO_3 , 0.1 N), y se secan a 60°C durante 3 días para ser analizados por DRX, AT, IR (**figura 7**).



Figura 7. Cinética de Cln-Na y Mnt-Na.

2.3.3. Estudio cinético de Mnt-Ca y Cln-Ca.

La velocidad de adsorción se desarrolla con 1g Mnt-Ca y 1 g Cln-Ca en contacto con 100 ml de solución de PABA-Ca 0.005 N (eq L⁻¹), cada uno por separado. La reacción se lleva a cabo durante 30 h; con agitación contante, y se mide el pH durante la reacción. Se toman alícuotas de 1ml a diferentes tiempos de exposición (a 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20 y 30 h), sin suspender la agitación. Las muestras se centrifugan a 3400 rpm por 5 min, para eliminar residuos sólidos. Las alícuotas se llevan a volumen de 100 ml y se determina la cantidad de PABA por UV y el desplazamiento de Ca²⁺ por EAA. Los minerales al término de la reacción, se filtran; se lavan con agua desionizada; se secan a 60 °C por 3 días; y se valoran DRX, AT, IR (**figura 8**).

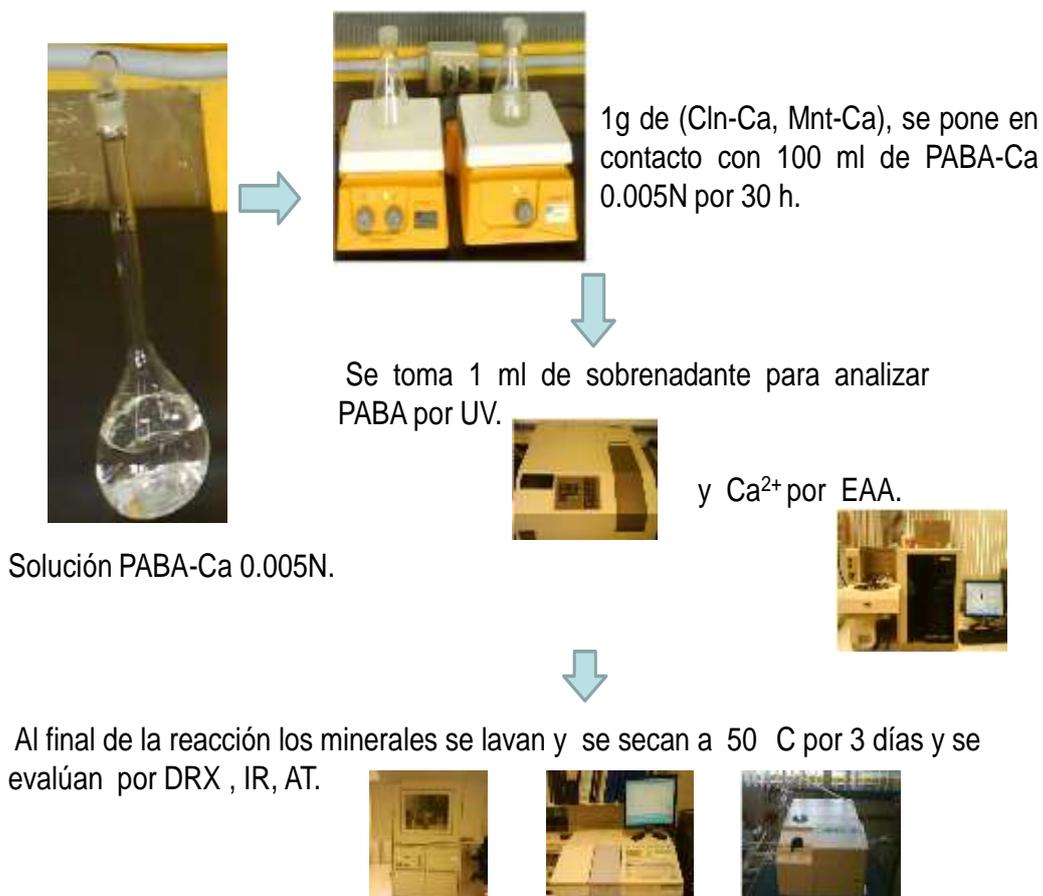


Figura 8. Cinética de Cln-Ca y Mnt-Ca

2.3.4. Equilibrio de adsorción de Mnt-Na, Cln-Na.

El estudio del equilibrio de adsorción se realiza con una concentración inicial (A) de PABA 0.01N (10 meq/L). A partir de ésta se preparan disoluciones de 10 ml de diferentes concentraciones: 5, 4, 3, 2, 1, 0.5 meq/L (etiquetadas como: A, B, C, D, E, F, G, respectivamente). A cada una de éstas se les agrega 0.1g de Mnt-Na, y 0.1g de Cln-Na, por separado. Se reaccionan durante 10 h, con agitación constante, y temperatura ambiente. Al término los minerales se separan por filtración; se lavan con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros (prueba de AgNO₃), y se secan a 60 °C por 3 días. Se analiza PABA por UV, y el Na⁺ por EAA al inicio y al final de cada reacción, **figura 9**.

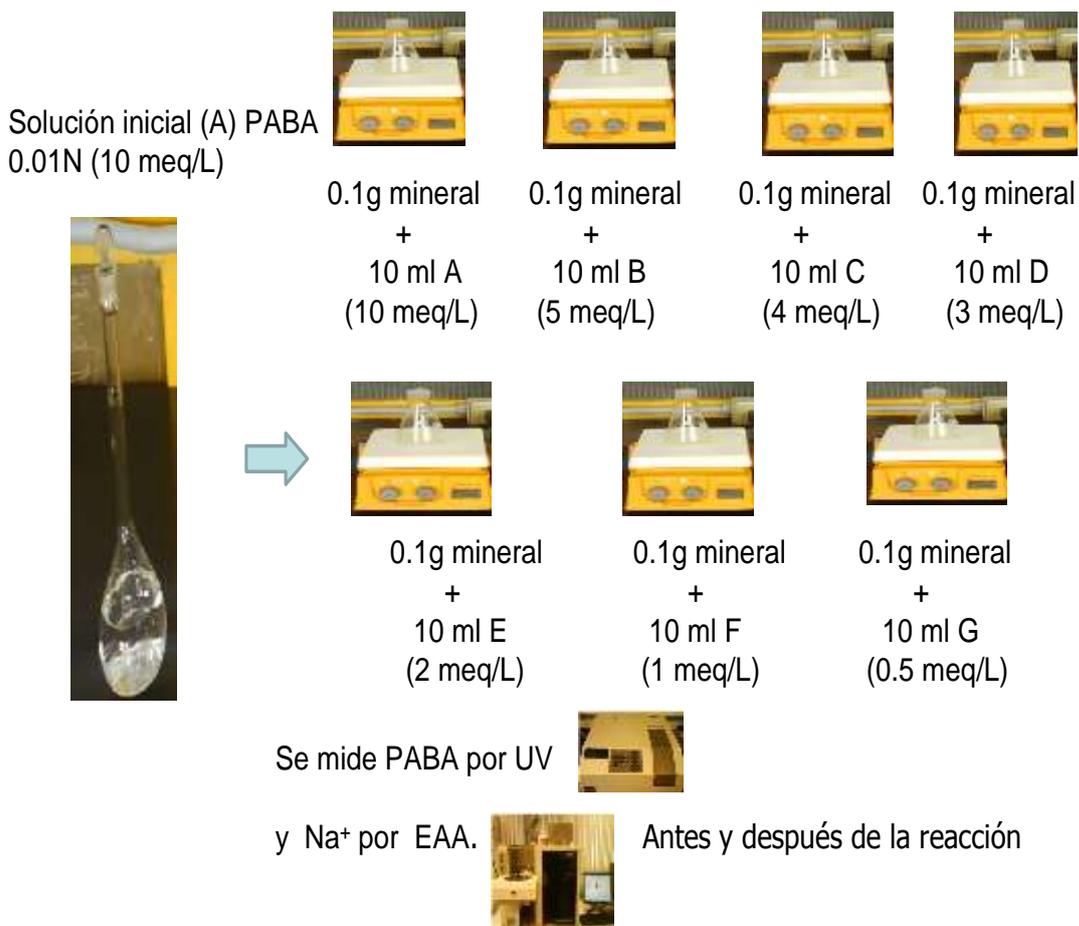


Figura 9. Equilibrio de adsorción Cln-Na y Mnt-Na

2.3.5. Equilibrio de adsorción de Mnt-Ca, Cln-Ca.

El equilibrio de adsorción se desarrolla a partir de una concentración (A) de PABA-Ca 0.005N (5 meq/L). Con ésta se preparan 10 ml de diferentes disoluciones 2.5, 2, 1.5, 1, 0.5, 0.25 meq/L (etiquetadas como A, B, C, D, E, F, G, respectivamente). A cada una de estas se les agrega 0.1g de Mnt-Ca y Cln-Ca, por separado, la reacción se lleva a cabo en 10 h, con agitación constante, y temperatura ambiente. Al término los minerales se separan por filtración; se lavan con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros (prueba de AgNO₃), y se secan a 60 °C por 3 días. Se analiza PABA por UV, y el Ca²⁺ por EAA al inicio y después de cada reacción, **figura 10**.

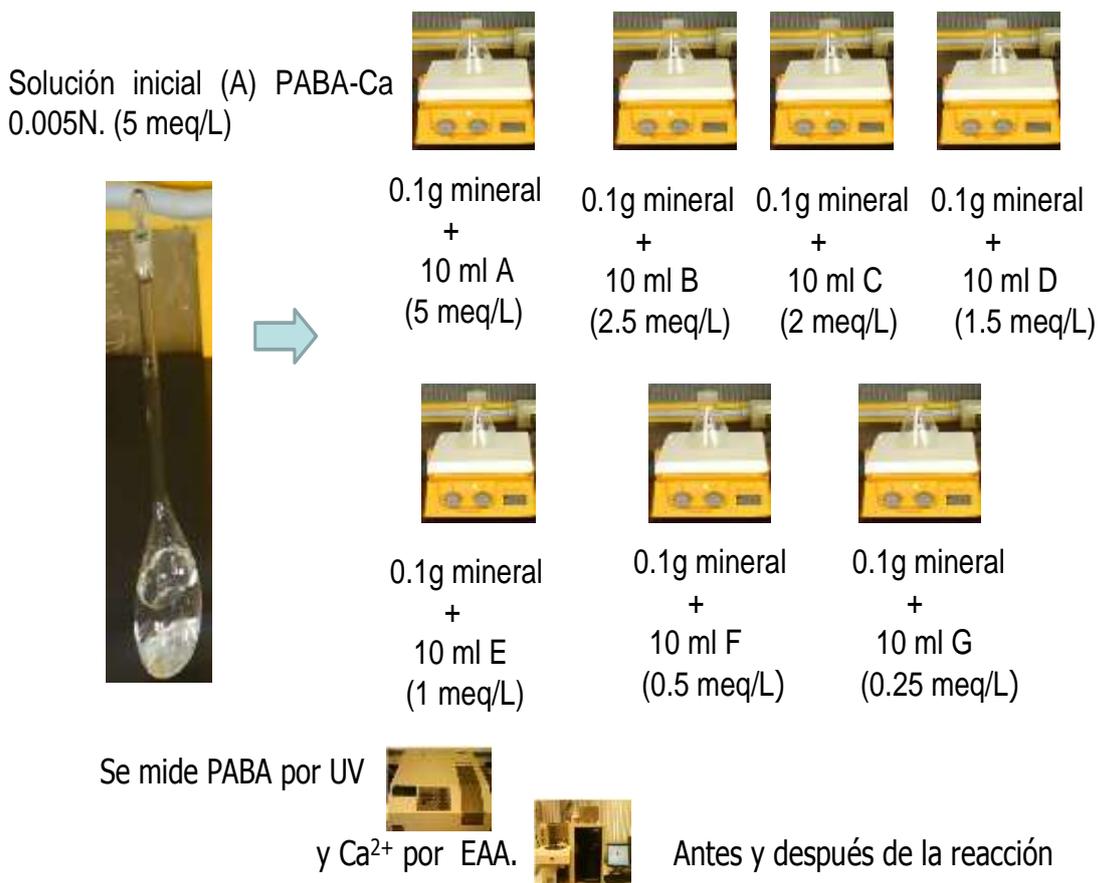


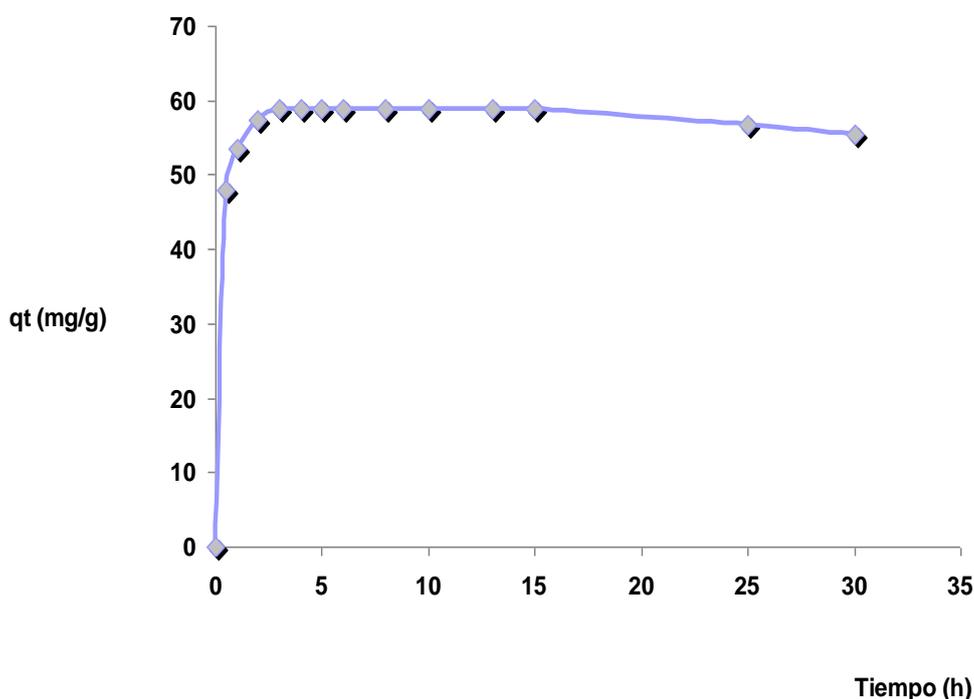
Figura 10. Equilibrio de adsorción Cln-Ca y Mnt-Ca

3. RESULTADOS

3.1. Cinética y equilibrio de adsorción.

3.1.1. Cinética de adsorción de PABA en Mnt-Ca.

La adsorción de PABA por Mnt-Ca se desarrolla en tres etapas. En la primera el proceso es rápido, en 1h el 90.74% (53.5 mg g^{-1}) de PABA se retiene (**gráfica 1**). En la siguiente etapa se alcanza el equilibrio lentamente a las 3h, con el 99.72% (58.79 mg g^{-1}) de PABA adsorbido ($\sim 0.28 \%$ restante). El tiempo de equilibrio, en este trabajo, se establece en 3 h, para fines prácticos. Finalmente una ligera desorción se observa en el adsorbente después de las 15 h. El pH de la solución aumenta desde 5.2 hasta 8.8.



Gráfica 1. Cinética de adsorción de PABA en Mnt-Ca

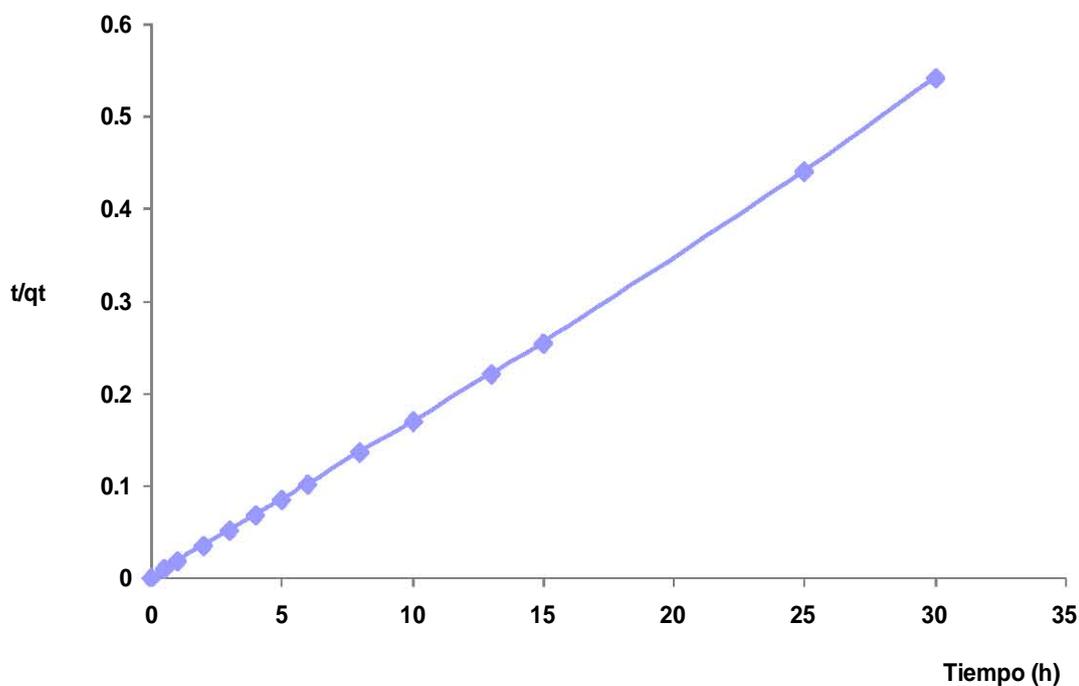
Para describir la cinética se probaron dos modelos el de pseudo primer y pseudo segundo orden. En el modelo de pseudo primer orden (Ho, 2006) se

gráfica $\ln(q_e - q_t)$ vs t (h), la que presenta una linealidad pobre con un valor del coeficiente de correlación de $R^2 = 0.19$ (Anexo 2, gráfica a). Por lo que este modelo no explica la adsorción de PABA sobre Mnt-Na.

El modelo de pseudo segundo orden, se grafica $\frac{t}{q_t}$ vs t (h) (**gráfica 2**), muestra una buena linealidad ($R^2 = 0.99$). En la **tabla 1** se describen los valores de la constante de velocidad (k_2); la velocidad de adsorción inicial (h), y la cantidad de PABA adsorbido en el equilibrio, q_e . Se observa que la q_e calculada de la pendiente de la gráfica, presenta un buen ajuste con la q_e experimental.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de pseudo-segundo orden de PABA en Mnt-Ca

Adsorbente	Modelo cinético de pseudo-segundo orden				R^2
	k_2 (g/mg h)	$q_{e(\text{calculada})}$	$q_{e(\text{experimental})}$	h (mg/g h)	
Mnt-Ca	0.093	56.18 mg g ⁻¹	58.79 mg g ⁻¹	294	0.99
		0.409 meq g ⁻¹	0.428 meq g ⁻¹		



Gráfica 2. Modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de PABA en MntCa.

3.1.2. Equilibrio de adsorción de PABA en Mnt-Ca.

Los datos del equilibrio de adsorción muestran un buen ajuste tanto para el modelo de la isoterma de Langmuir, como para el de Freundlich (**tabla 2**). La isoterma de Freundlich con un valor de R de 0.98 ligeramente mayor que el de la isoterma de Langmuir (R= 0.97), Tabla 2; y su coeficiente de $1/n < 1$. El valor del coeficiente indica que la capacidad de adsorción de PABA por Mnt-Ca está ligeramente suprimida a concentraciones bajas de equilibrio (ver isoterma en el Anexo 4, gráfica, f). En orden a predecir si el proceso con Mnt-Ca es favorable para el proceso de Langmuir, la forma de la isoterma se clasifica con su factor de separación, R_L (Kubilay y col., 2007). R_L produce un valor de 0.111, el cual muestra que la adsorción es favorable, con requerimientos mínimos de energía (**tabla 2**) (Gupta y Bhattacharyya, 2006). Por lo que en este trabajo se considera el modelo de la isoterma de Langmuir como el que mejor describe la adsorción de PABA en Mnt-Ca (las isotermas de Langmuir y Freundlich, se muestran en el Anexo 4, gráficas e y f, respectivamente).

Tabla 2. Parámetros de los modelos de Isotermas de Langmuir y Freundlich para PABA en Mnt-Ca

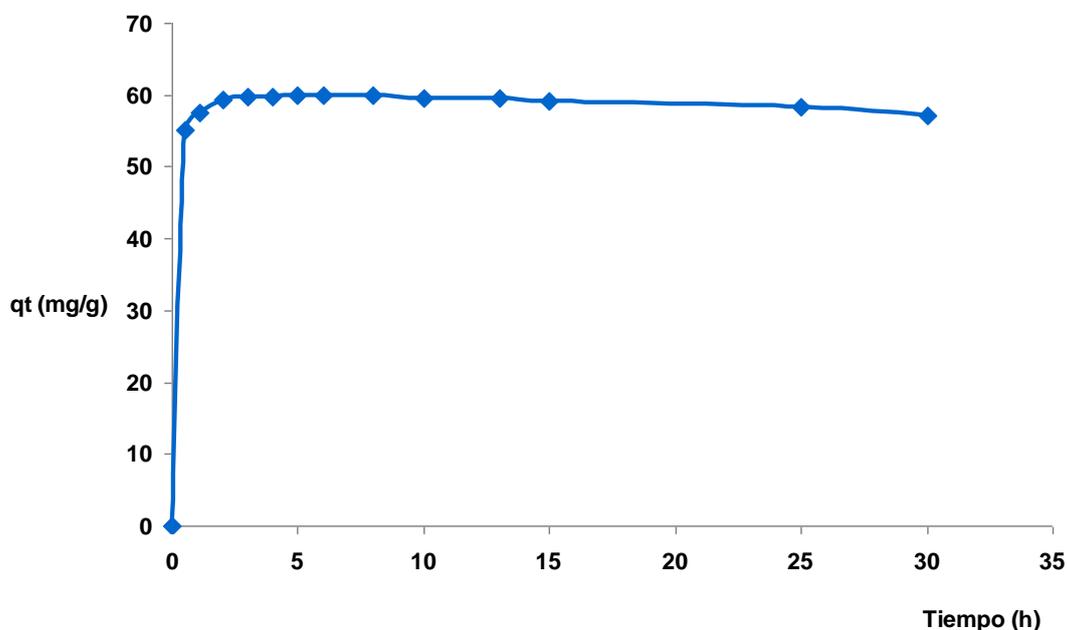
Adsorbente	Modelo de isoterma	Parámetros			
		Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R	R_L
Mnt-Ca	Langmuir	3.40	0.0118	0.97	0.111
	Freundlich	n	K_F (L mg ⁻¹)	R	
		1.970	5.767	0.98	

La ecuación que representa el modelo de la isoterma de Langmuir es la siguiente:

$$\frac{1}{Q_e} = 24.767 \frac{1}{C_e} + 0.294 \quad (8)$$

3.1.3. Cinética de adsorción de PABA en Cln-Ca.

El proceso de adsorción de PABA en Cln-Ca muestra tres fases. Al inicio la adsorción es rápida, en 1 h existe una remoción de PABA del 96.23 % (57.62 mg g^{-1}) (**gráfica 3**). En la segunda etapa, la adsorción se aproxima al equilibrio, en unas 3 h, con una retención del 99.94% (59.83 mg g^{-1}). Para fines prácticos en este trabajo se establece este tiempo como el de equilibrio, ($\sim 0.06 \%$ restante). La última etapa muestra una ligera desorción del adsorbente ya saturado después de las 25 h. El pH del líquido en contacto varía desde 5.2 hasta 8.8.



Gráfica 3. Cinética de adsorción de PABA en Cln-Ca

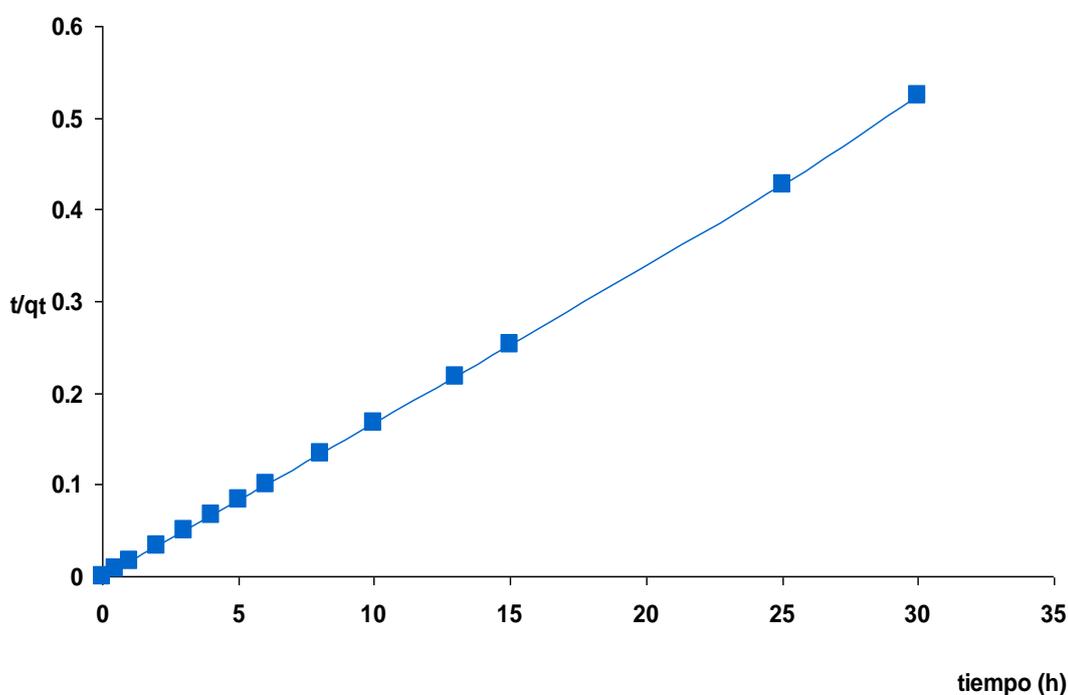
Las velocidades de adsorción se probaron con los modelos de pseudo primero y segundo orden. El modelo de pseudo primer orden produce una perfil de linealidad baja, con un coeficiente de regresión de $R^2 = 0.17$ (Anexo 2, gráfica, b). Este modelo es inapropiado para explicar el proceso cinético.

La gráfica para el modelo cinético de pseudo-segundo da una buena linealidad, con un coeficiente $R^2 = 0.99$ (grafica 4). En la **tabla 3** se dan los valores de la constante de velocidad (k_2); la velocidad de adsorción inicial (h), y la cantidad

de PABA adsorbido en el equilibrio, q_e . Los valores de q_e experimental y el calculado producen una correspondencia adecuada.

Tabla 3. Parámetros cinéticos de pseudo-segundo orden de PABA en CIn-Ca

Adsorbente	Modelo cinético de pseudo-segundo orden				
	k_2 (g/mg h)	q_e (calculada)	q_e (experimental)	h (mg/g h)	R^2
CIn-Ca	0.11511	57.80 mg g ⁻¹	59.83 mg g ⁻¹	384.61	0.99
		0.421 meq g ⁻¹	0.436 meq g ⁻¹		



Gráfica 4. Modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de PABA en CInCa.

3.1.4. Equilibrio de adsorción de PABA en CIn-Ca

El comportamiento del equilibrio de adsorción de PABA por CIn-Ca se explica con el modelo de la isoterma de Langmuir ($R = 0.99$), (Anexo 5, gráfica g). La constante de equilibrio, R_L , con un valor de 0.075 indica una adsorción de PABA en CIn-Ca favorable, **tabla 4**. El modelo de Freundlich con un valor del coeficiente de correlación R de 0.96, y un valor de $1/n < 1$ se descarta para explicar el equilibrio de adsorción de PABA en CIn-Ca (Anexo 5, gráfica, h).

La isoterma de Langmuir se expresa con la ecuación siguiente:

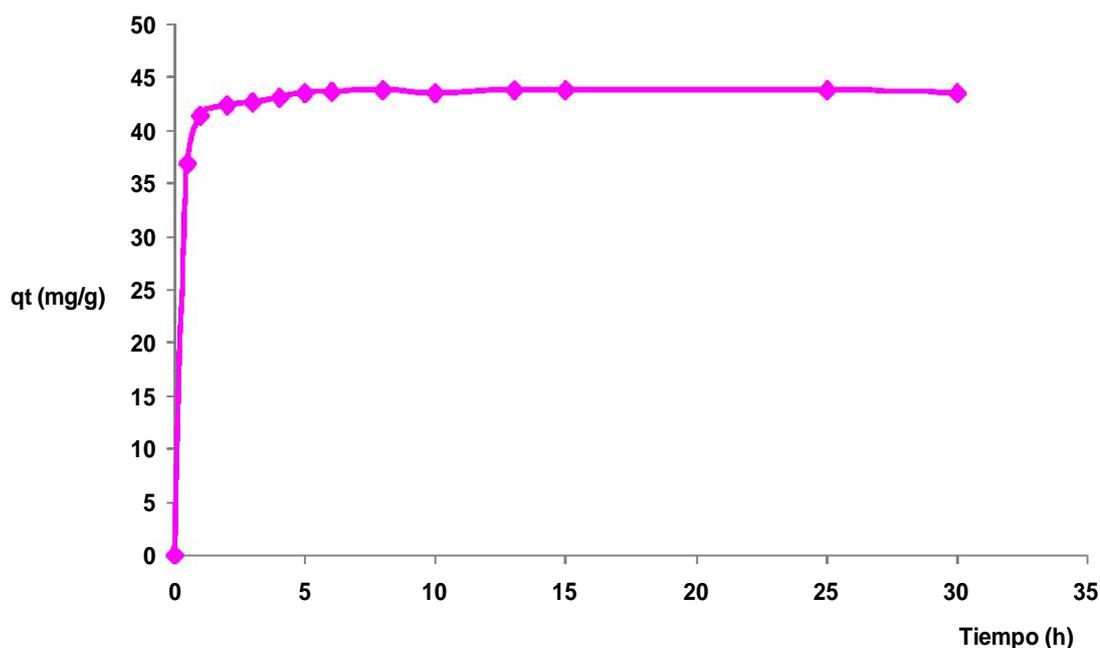
$$\frac{1}{Q_e} = 10.256 \frac{1}{C_e} + 0.1714 \quad (9)$$

Tabla 4. Parámetros de Langmuir para PABA en Cln-Ca.

Adsorbente	Parámetros de Langmuir			
	Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R	R_L
Cln-Ca	5.83	0.0167	0.99	0.075

3.1.5. Cinética de adsorción de PABA en Mnt-Na.

La montmorillonita sódica como adsorbente muestra un desarrollo uniforme hacia el efecto de la interacción del tiempo con el PABA. En la **gráfica 5** se observan dos etapas, un aumento rápido en la adsorción con una retención del PABA a 1h del 94.70% (41.40 mg g⁻¹). Posterior a esto la adsorción se aproxima al equilibrio de forma lenta, a las 8 h con una adsorción de 99.86% (43.74mg g⁻¹). En esta investigación se establecen 8 h, como el tiempo de equilibrio, para fines prácticos (~ 0.14 % restante).

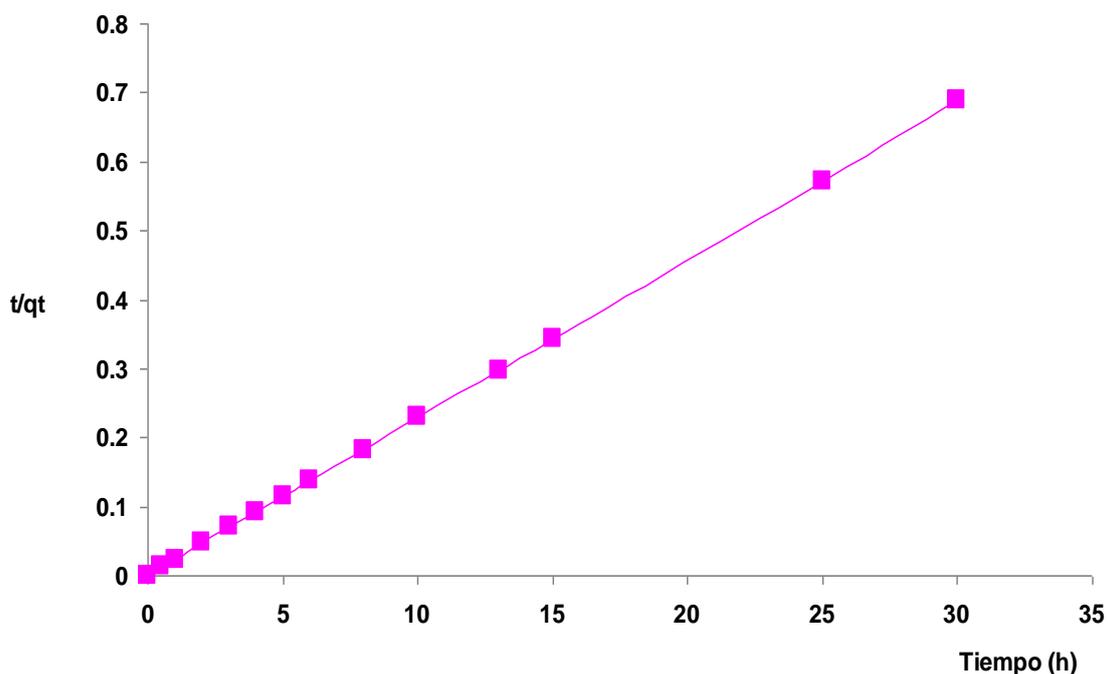


Gráfica 5. Cinética de adsorción de PABA en Mnt-Na

El estudio cinético, con el modelo de pseudo segundo orden, muestra un ajuste adecuado de los datos, con una buena linealidad, $R^2= 1.0$ (**gráfica 6**). En comparación con el modelo de pseudo primer orden, $R^2=0.1$ (Anexo 3, grafica c). En la **tabla 5** se aprecian los valores de la constante cinética k_2 ; la velocidad de adsorción inicial (h), y la cantidad de PABA adsorbido en el equilibrio, q_e . Existe una buena correlación de la q_e experimental y la calculada q_e .

Tabla 5. Parámetros cinéticos de pseudo-segundo orden de PABA en Mnt-Na

Adsorbente	Modelo cinético de pseudo-segundo orden				R^2
	k_2 (g/ mg h)	q_e (calculada)	q_e (experimental)	h (mg/g h)	
Mnt-Na	0.656	43.66 mg g ⁻¹	43.74 mg g ⁻¹	1250	1
		0.3183 meq g ⁻¹	0.3189 meq g ⁻¹		



Gráfica 6. Modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de PABA en MntNa.

3.1.6. Equilibrio de adsorción de PABA en Mnt-Na.

Los datos de adsorción muestran un buen ajuste tanto para el modelo de la isoterma de Langmuir, como para el de Freundlich (**tabla 6**). La gráfica con el modelo de la isoterma de Freundlich produce un valor de R de 0.98. El modelo de Langmuir presenta un mejor ajuste ($R = 0.99\%$) (Anexo6, gráfica i).

Tabla 6. Parámetros de los modelos de Isoterma de Langmuir y Freudlich para PABA en Mnt-Na

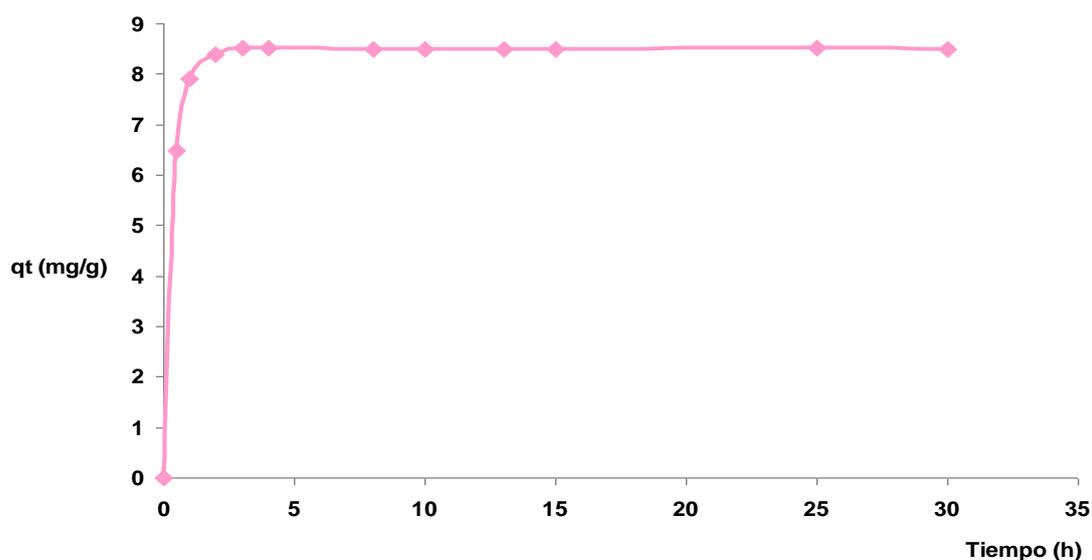
Adsorbente	modelo de isoterma	Parámetros			
		Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R	R_L
Mnt-Na	Langmuir	15.197	0.00083	0.99	0.52
	Freundlich	n	K_F (L mg ⁻¹)	R	
		1.1626	46.3660	0.98	

El coeficiente de adsorción de Freundlich con un valor de $n > 1$, indica que el soluto tiene baja afinidad por el adsorbente a concentraciones bajas (Anexo 6, gráfica, j). En el caso de la isoterma de Langmuir, el factor de separación $R_L=0.52$, indica que el sistema es favorable para este modelo, y describe adecuadamente la adsorción de PABA en Mnt-Na. La ecuación que representa el modelo de isoterma de Langmuir es la siguiente:

$$\frac{1}{Q_e} = 79.111 \frac{1}{C_e} + 0.0658 \quad (10)$$

3.1.7. Cinética de adsorción de PABA en Cln-Na.

El proceso de remoción de PABA en Cln-Na aumenta con el tiempo, y se da en dos etapas, **gráfica 7**. La primera de forma instantánea, en 1h, 93.07 % del PABA se adsorbe (7.91 mg g^{-1}). En la siguiente etapa se da la saturación, de forma más lenta, en 3 h el 99.78 % (8.50 mg g^{-1}) de PABA es retenido (~ 0.22 % PABA restante). El tiempo que se establece como el de equilibrio en este trabajo, son 3 h. El pH se mantiene aproximadamente constante en 4.



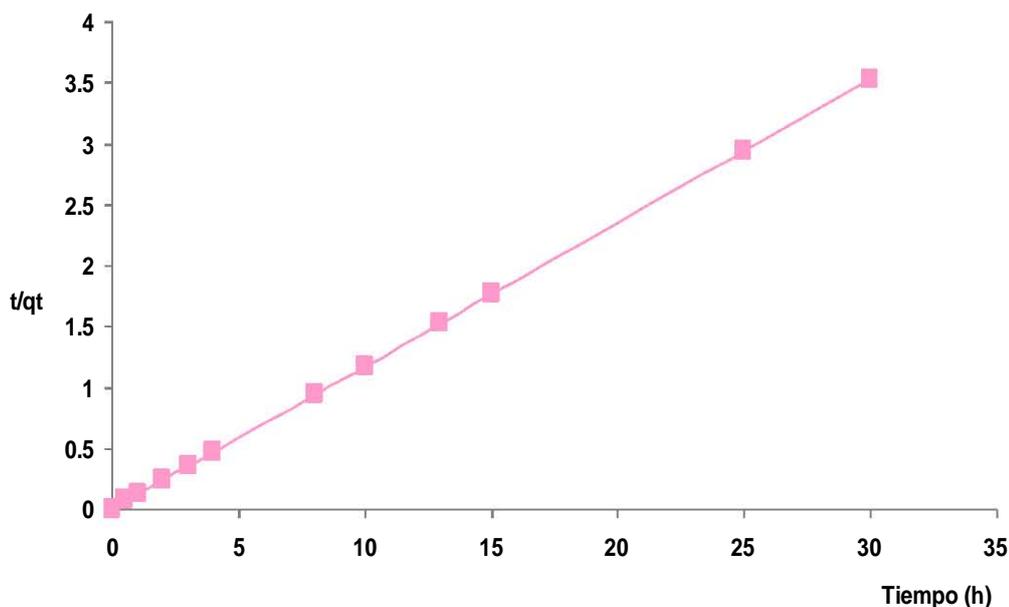
Gráfica 7. Cinética de adsorción de PABA en CIn-Na.

Los datos de velocidad de adsorción se prueban con el modelo de pseudo-segundo orden al graficar $\frac{t}{q_t}$ vs t (h) (**gráfica 8**); la cual produce una buena linealidad, $R^2 = 1$. Los valores de PABA adsorbido en el equilibrio, q_e experimental, y la q_e calculada muestran un buen ajuste de los datos. Éstos junto con la constante de velocidad (k_2), y la velocidad de adsorción inicial (h) están en la **tabla 7**.

Tabla 7. Parámetros cinéticos de pseudo-segundo orden de PABA en CIn-Na

Adsorbente	Modelo cinético de pseudo-segundo orden				R^2
	k_2 (g/mg h)	q_e (calculada)	q_e (experimental)	h (mg/g h)	
CIn-Na	2.756	8.51 mg g ⁻¹	8.50 mg g ⁻¹	200	1
		0.06205 meq g ⁻¹	0.06204 meq g ⁻¹		

Los datos de la cinética se validan con el modelo de pseudo-primero orden, la linealidad baja ($R^2= 0.23$), lo descarta como el modelo cinético para la adsorción de PABA en CIn-Na (Anexo 3, gráfica, d).



Gráfica 8. Modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de PABA en ClnNa.

3.1.8. Equilibrio de adsorción de PABA en Cln-Na.

Los datos del equilibrio de adsorción de PABA en Cln-Na siguen el modelo de isoterma de Langmuir ($R = 0.98$), (Anexo7, gráfica k). Confirmado por el valor de la constante de equilibrio R_L de 0.025 (tabla 8).

Tabla 8. Parametros del modelo de Langmuir de PABA en Cln-Na

Adsorbente	Parámetros de Langmuir			
	Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R	R_L
Cln-Na	2.336	0.028	0.98	0.025

En el caso del modelo de la isoterma de Freundlich el coeficiente de correlación, R, es 0.73, por lo que se descarta para explicar el equilibrio de adsorción para este proceso (Anexo 7, grafica l).

La ecuación que describe la adsorción de PABA con Cln-Na mediante el modelo de la isoterma de Langmuir es la siguiente:

$$\frac{1}{Q_e} = 14.903 \frac{1}{C_e} + 0.428 \quad (11)$$

3.2. Caracterización

Montmorillonita

3.2.1. Difracción de rayos-X.

Mnt.

El mineral arcilloso, se caracteriza por DRX. El análisis indica montmorillonita (Mnt) como componente principal, con un contenido mayor al 85%. Los minerales en menores proporciones son cristobalita (Crt), albita (Alb), cuarzo (Qz), y ópalo (Opl). La **figura 11** muestra el difractograma de la arcilla tipo montmorillonita, en el intervalo 2θ de 3° a 60° .

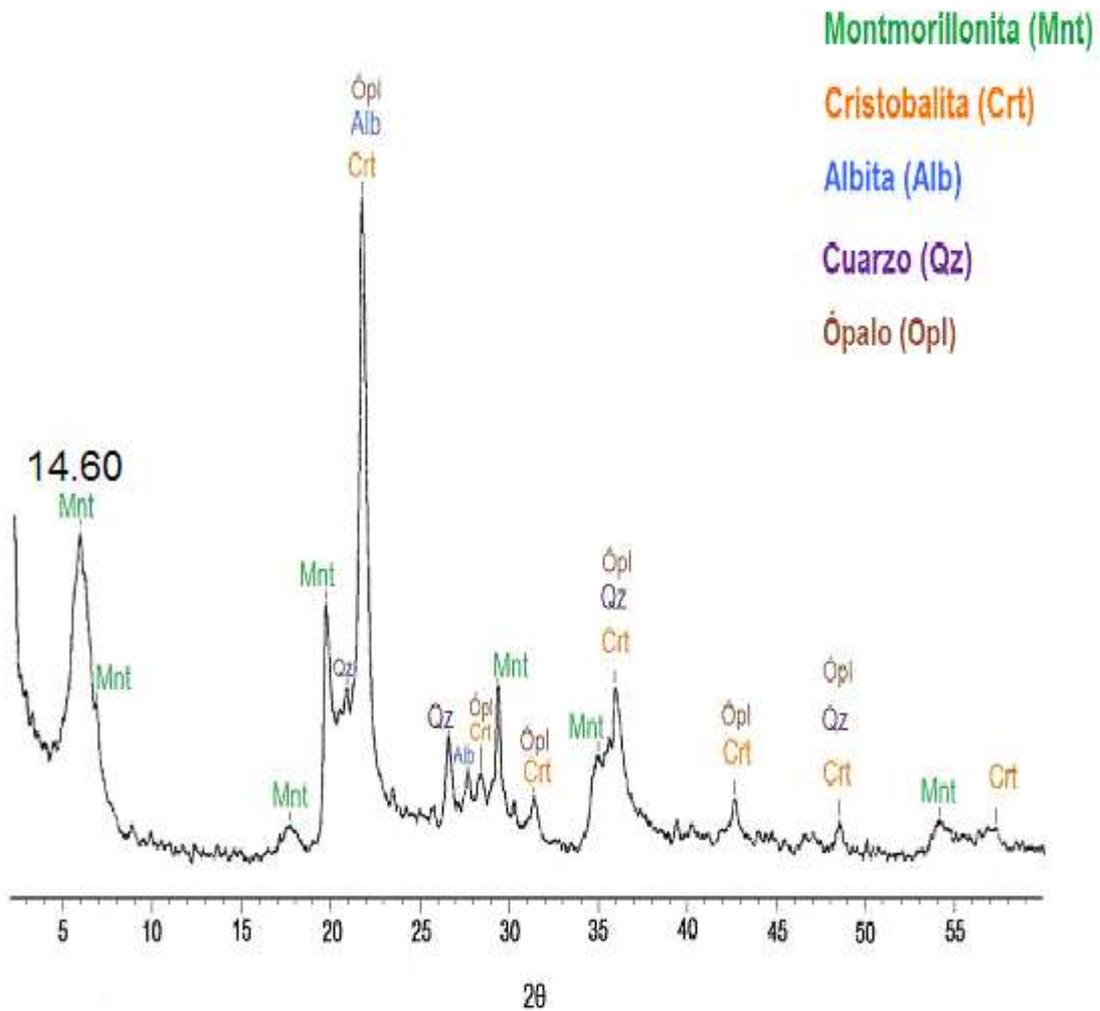


Figura 11. Difractograma de montmorillonita.

Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.

En la **figura 12** se despliegan los perfiles de difracción de Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA, en el intervalo 2θ de 2° a 10° . La cual confirma que la cristalinidad no se altera, solo se observa que Mnt con el intercambio de Ca^{2+} y PABA modifica el espaciamiento d_{001} . Mnt muestra una señal ancha con una distancia, d_{001} , a 14.60 \AA . Este valor se asocia con la transición de una a dos etapas de hidratación, y se relaciona a los iones de compensación en el espacio interlamilar (Monsalvo y col., 2006). Cuando Mnt se intercambia con calcio, d_{001} sufre un desplazamiento y una definición de la señal de 14.6 \AA a 15.05 \AA , que es característica de dos etapas de hidratación para Mnt-Ca. En el proceso final, al intercambiar con PABA, la señal en 15.05 \AA sufre un desplazamiento a 14.75 \AA , y una disminución en su intensidad, lo que indica la expulsión de calcio por el ingreso de la molécula orgánica (Mnt-PABA) (Ayari y col., 2007).

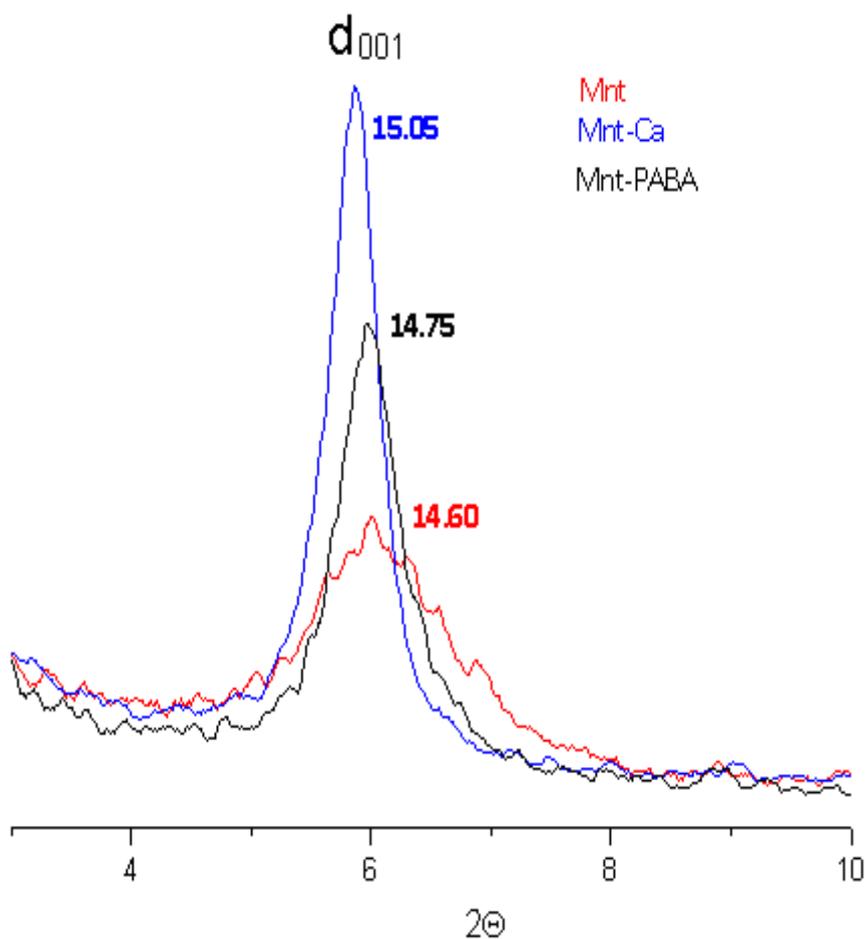


Figura 12. Difracción de rayos-X para Mnt, Mnt-Ca, Mnt-PABA.

Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA.

En **figura 13** el difractograma, en el intervalo 2θ de 2° a 10° , muestra la señal característica de la distancia interplanar d_{001} para Mnt, Mnt-Na, Mnt-PABA. La cual sufre ligeros cambios en su posición e intensidad. Mnt presenta una señal ancha, con una distancia, d_{001} , a 14.60 \AA . Este valor representa la transición de una a dos etapas de hidratación, asociada con los iones de compensación en el espacio interlaminar (Monsalvo y col., 2006). La homoionización con sodio desplaza la señal 13.90 \AA , la cual se hace menos intensa, y ancha. Este cambio se asocia con el intercambio del ion sodio por los cationes de compensación (Monsalvo y col., 2006). En el proceso final, en el intercambio de Mnt-Na con PABA (Mnt-PABA), d_{001} se desplaza de 13.90 a 15.03 \AA , lo cual muestra la incorporación de PABA por el desplazamiento de sodio en Mnt-Na (Ayari y col., 2007).

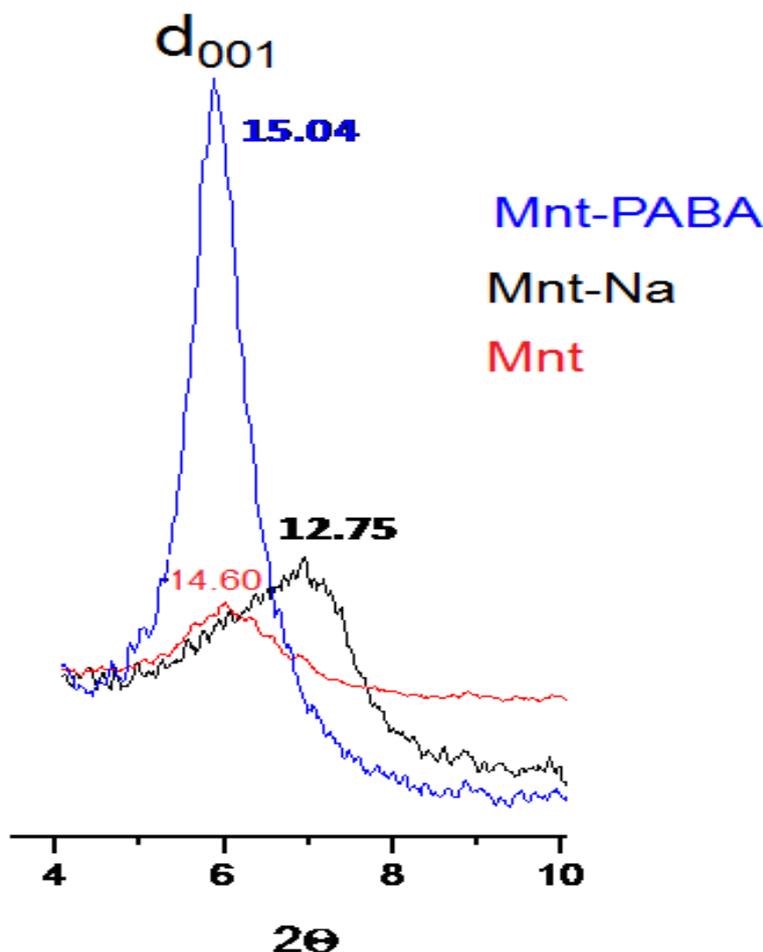


Figura 13. Difracción de rayos-X para Mnt, Mnt-Na, Mnt-PABA

3.2.2. Espectroscopía de absorción infrarroja.

Mnt.

En la **figura 14** se muestra el espectro absorción infrarroja de la arcilla montmorillonítica, en el intervalo de 4 000 a 400 cm^{-1} . La señal que representa a la vibración estructural del enlace -OH se localiza en 3 523.68 cm^{-1} . La señal de estiramiento de la unión H-O-H, en el espacio interlaminar, se asigna a la banda ancha en 3 436.82 cm^{-1} . La señal de vibración debido a la deformación de las moléculas de agua en 1 640.10 cm^{-1} . Las vibraciones de alargamiento Si-O-Si a la banda ancha 1091.32 y 1040.45 cm^{-1} . La que pertenece a las vibraciones de deformación Al₂-OH en 917 cm^{-1} . La señal de vibración de Si-O en 795.73 cm^{-1} . Las señales de alargamiento de las uniones Si-O-Al en 622.39 y 519.26 cm^{-1} , y las vibraciones de deformación Si-O-Si en 469.82 cm^{-1}

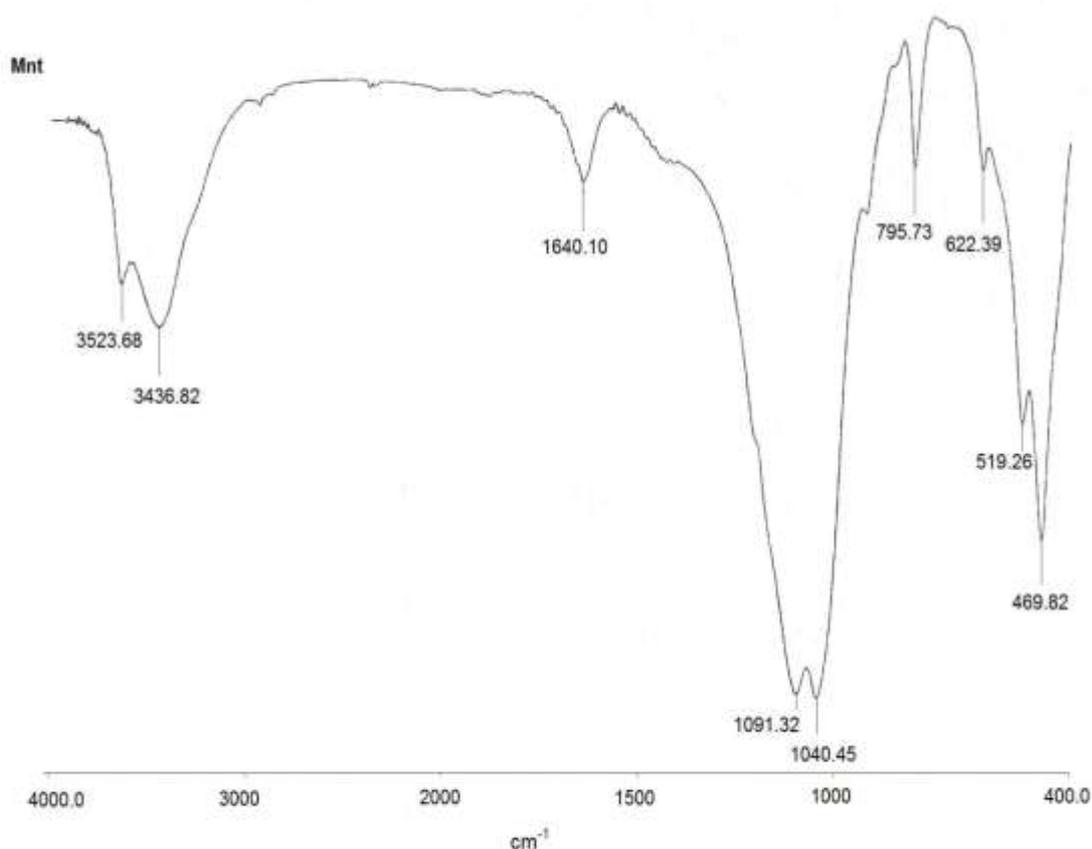


Figura 14. Espectro infrarrojo de montmorillonita.

Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.

En la **figura 15** se despliegan los espectros de IR para Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA. Éstos muestran pequeños cambios en la posición e intensidad de algunas señales. Las cuales dependen de los cationes de compensación o de la molécula orgánica presentes en la estructura del mineral y demuestra la estabilidad de la estructura arcillosa. La explicación de las señales sigue la secuencia Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA. Sólo la señal de vibración de estiramiento asimétrico del enlace C-O, debida a la presencia de carbonato, está presente en las muestras Mnt-Ca y Mnt-PABA en 1420 y 1430 cm^{-1} , respectivamente. La vibración estructural del enlace -OH se observa en 3623.68, 3636.27 y 3623.84 cm^{-1} . La señal del grupo hidroxilo coordinado al ión o iones de intercambio localizados en el espacio interlamilar están en 3436.82, 3434.59 y 3434.53 cm^{-1} . Las vibraciones de deformación de las moléculas de agua en 1640.10, 1640.88 y 1638.57 cm^{-1} . La señal de vibración del enlace Si-O a 1091.32, 1089.23 y 1089.64 cm^{-1} . Un pequeño hombro en 1040.45, 1039.09 y 1039.97 cm^{-1} , atribuido a la vibración del enlace Al-O-Si tetraédrico. La vibración de deformación Al_2OH en Mnt-PABA se observa en 917 cm^{-1} . Las señales que corresponden a vibraciones de Si-O en 795.73, 795.72 y 795.93 cm^{-1} . Las vibraciones de alargamiento de las uniones Si-O-Al y Si-O-Mg en 622.39, 622.98, 622.79, y 519.26, 519.50, 519.28 cm^{-1} , respectivamente. Y la vibración de deformación para el enlace Si-O-Si se asigna a 469.82, 468.54 y 469.28 cm^{-1} (Mozgawa y col., 2009; Wu y col., 2009).

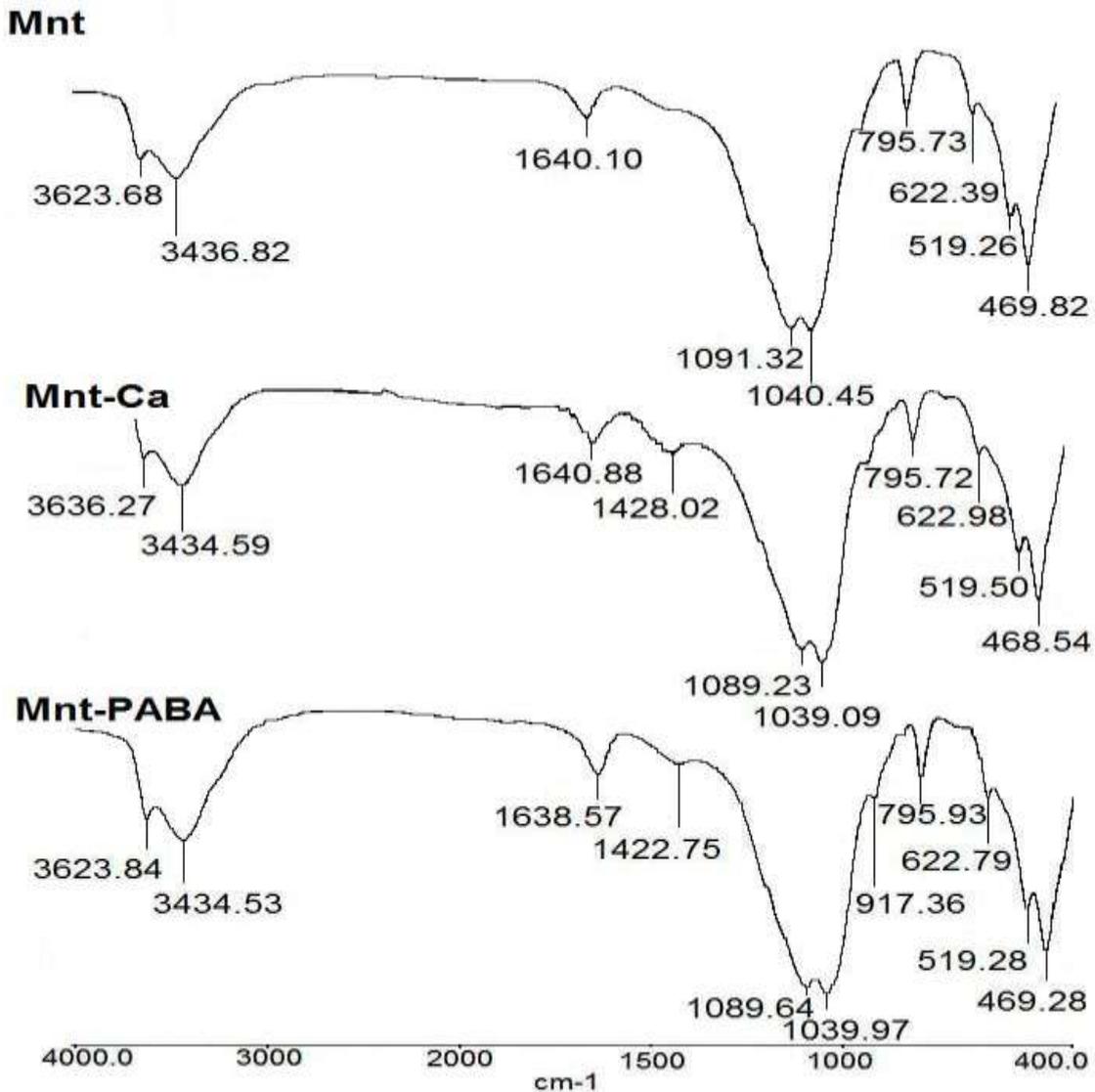


Figura 15. Espectro de absorción infrarrojo de Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.

Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA.

En la **figura 16** se muestran los espectros de IR, de Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA, que presentan cambios mínimos en la posición e intensidad de algunas señales, debido a los cationes de compensación o la molécula del PABA en su interacción con la arcilla montmorillonítica. Lo cual demuestra la estabilidad del mineral. En la explicación de las señales se sigue la secuencia Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA. Sólo la señal de vibración de estiramiento asimétrico del enlace C-O, debido a la presencia de carbonato se encuentra en Mnt-Na a 1425.50 cm⁻¹. La vibración de estiramiento de los grupos -OH estructural en 3623.68, 3626.14

y 3632.50 cm^{-1} . Las señales de los grupos hidroxilo coordinados al ión o iones de intercambio en el espacio interlamilar en 3436.82 , 3430.54 y 3434.34 cm^{-1} . La vibración de deformación de moléculas de agua para Mnt en 1640.10 cm^{-1} ; para Mnt-Na en 1640.21 y 1689.43 cm^{-1} , y para Mnt-PABA en 1639.85 cm^{-1} . La señal de vibración del enlace Si-O en Mnt y Mnt-Na a 1091.32 , 1090.95 cm^{-1} . Un pequeño hombro relacionado a la vibración del enlace tetraédrico Al-O-Si en 1040.45 , 1039.36 y 1040.37 cm^{-1} . Las vibraciones de Si-O en 795.73 , 795.01 y 795.46 cm^{-1} . Las señales de las uniones Si-O-Al, y Si-O-Mg en 622.39 , 622.57 y 622.46 cm^{-1} y en 519.26 , 519.85 y 519.16 cm^{-1} , respectivamente. Y las vibraciones de deformación para el enlace Si-O-Si se asignan a 469.82 , 468.54 y 469.28 cm^{-1} (Mozgawa y col., 2009; Wu y col., 2009).

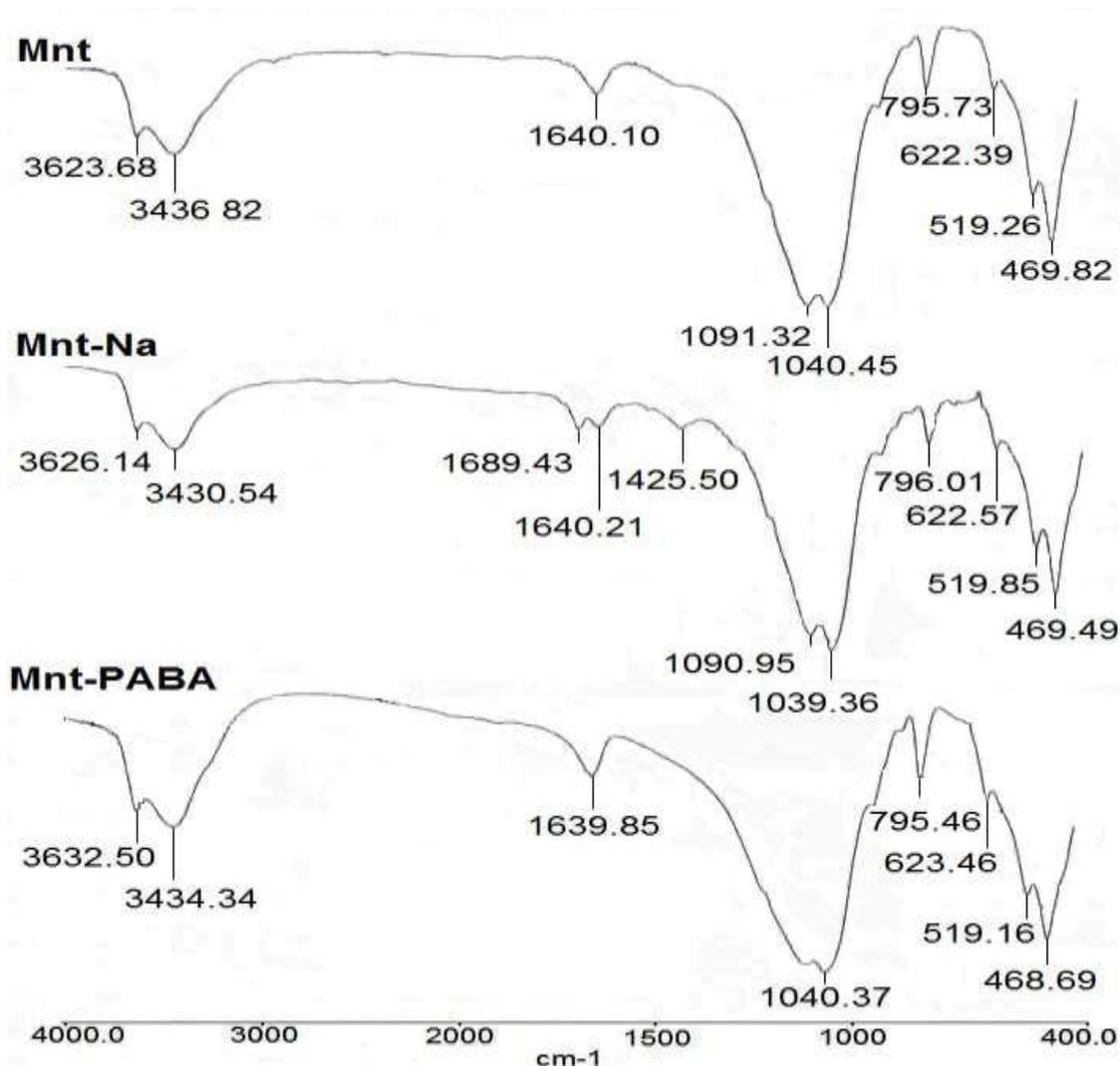


Figura 16. Espectro de absorción infrarrojo de Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA

En el **Anexo 8**, la **tabla 17** muestra los resultados del análisis de IR con las diferentes frecuencias de absorción (cm^{-1}) y su relación con los tipos de vibración para Mnt, Mnt-Ca, Mnt-Na y Mnt-PABA.

3.2.3. Análisis térmico.

Mnt.

Los termogramas de TG y DTG, de la montmorillonita (**figura 17 a y b**), muestran cinco señales. La primera se relaciona con el agua adsorbida en la superficie del cristal a 79°C , con una pérdida de 2.86 % en peso. La segunda corresponde a la deshidratación de los cationes de intercambio en 150°C y una disminución de 1.35 %. La tercera se debe a la eliminación de CO_2 , y a la deshidroxilación de la arcilla a 326°C con una pérdida de 0.69 %. La cuarta indica la remoción de los grupos hidroxilo en las aristas de la estructura de la arcilla. Éstos se remueven más fácil que los asociados con la estructura interna a 420°C , con una pérdida de peso del 0.14%. La última señal refleja la pérdida de los grupos OH internos en la estructura a 678°C y una disminución de peso del 4.47%. Esta temperatura indica el inicio de la descomposición de la estructura (Gallardo y col., 2003).

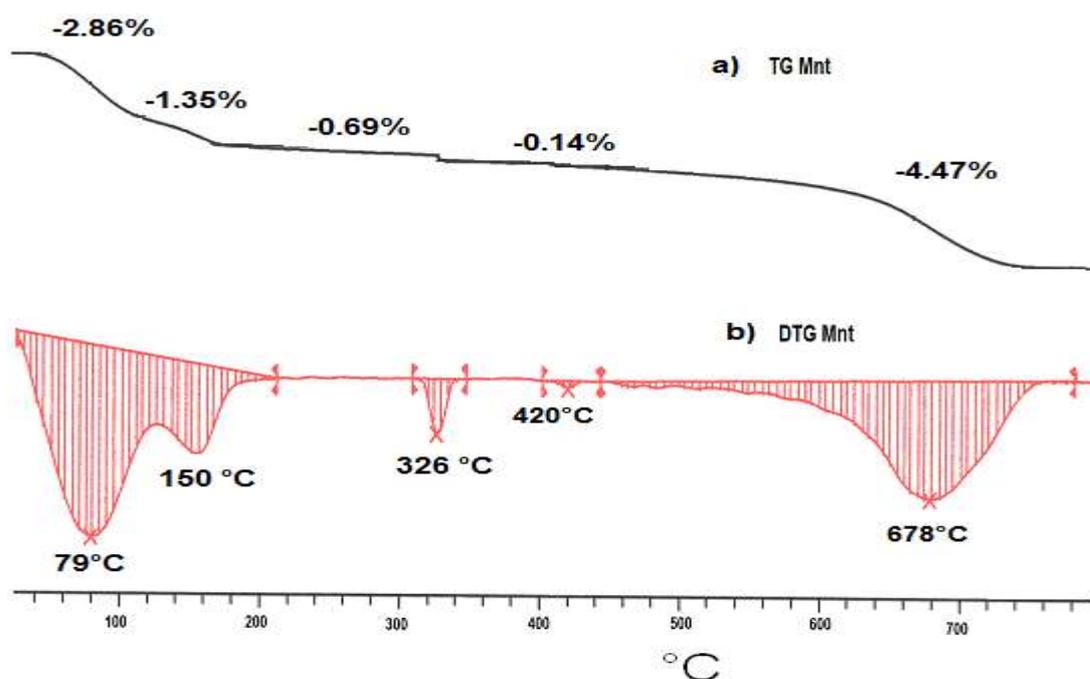


Figura 17. Termograma de montmorillonita.

El termograma del DTA, **figura 18**, manifiesta tres señales endotérmicas en 88, 154 y 670 °C. Las cuales se asignan a la deshidratación superficial del mineral; la deshidratación asociada a los cationes de intercambio, y a la pérdida de los OH internos de la estructura, respectivamente (Morales y col., 2003).

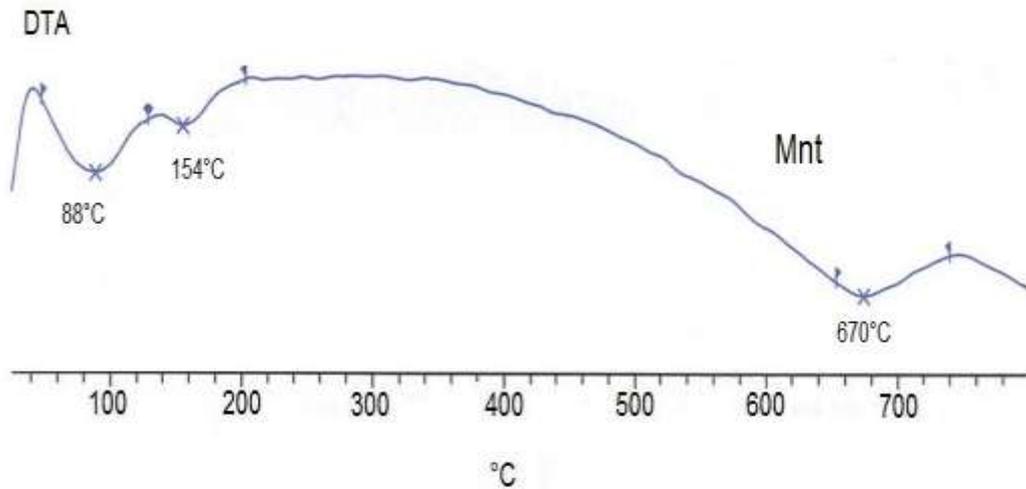


Figura 18. Análisis térmico diferencial (DTA) de montmorillonita.

Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.

Los termogramas TG y DTG, se muestran en la **figura 19**. Se observa la eliminación de agua adsorbida en la superficie del mineral para Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA en 79, 68 y 69 °C, respectivamente. La expulsión de agua asociada a los cationes de compensación para Mnt en 158 °C, y para Mnt-Ca en 150 °C. La descomposición del orgánico en Mnt-PABA a 141, 160, 182 °C (Hoyo y col., 1996). En Mnt la señal con relación a la remoción de los grupos hidroxilos de las aristas de la estructura de la arcilla en 420 °C. En Mnt-Ca y Mnt-PABA la presencia de CO₂ en 320 y 337 °C, respectivamente. Y la deshidroxilación interna de la estructura de Mnt y Mnt-Ca en 678 °C y para Mnt-PABA en 678 °C. Las pérdidas de peso, para Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA en cada etapa, se presentan en la **tabla 9**.

Tabla 9. Análisis termogravimétrico de Mnt.

Muestra	Etapa I	Etapa II	Etapa III
	20 - 200 °C	200 - 500 °C	500 - 800 °C
Pérdida de peso total en cada etapa (%)			
Mnt	4.21	0.83	4.47
Mnt-Ca	6.44	-	5.67
Mnt-PABA	6.77	1.23	1.03

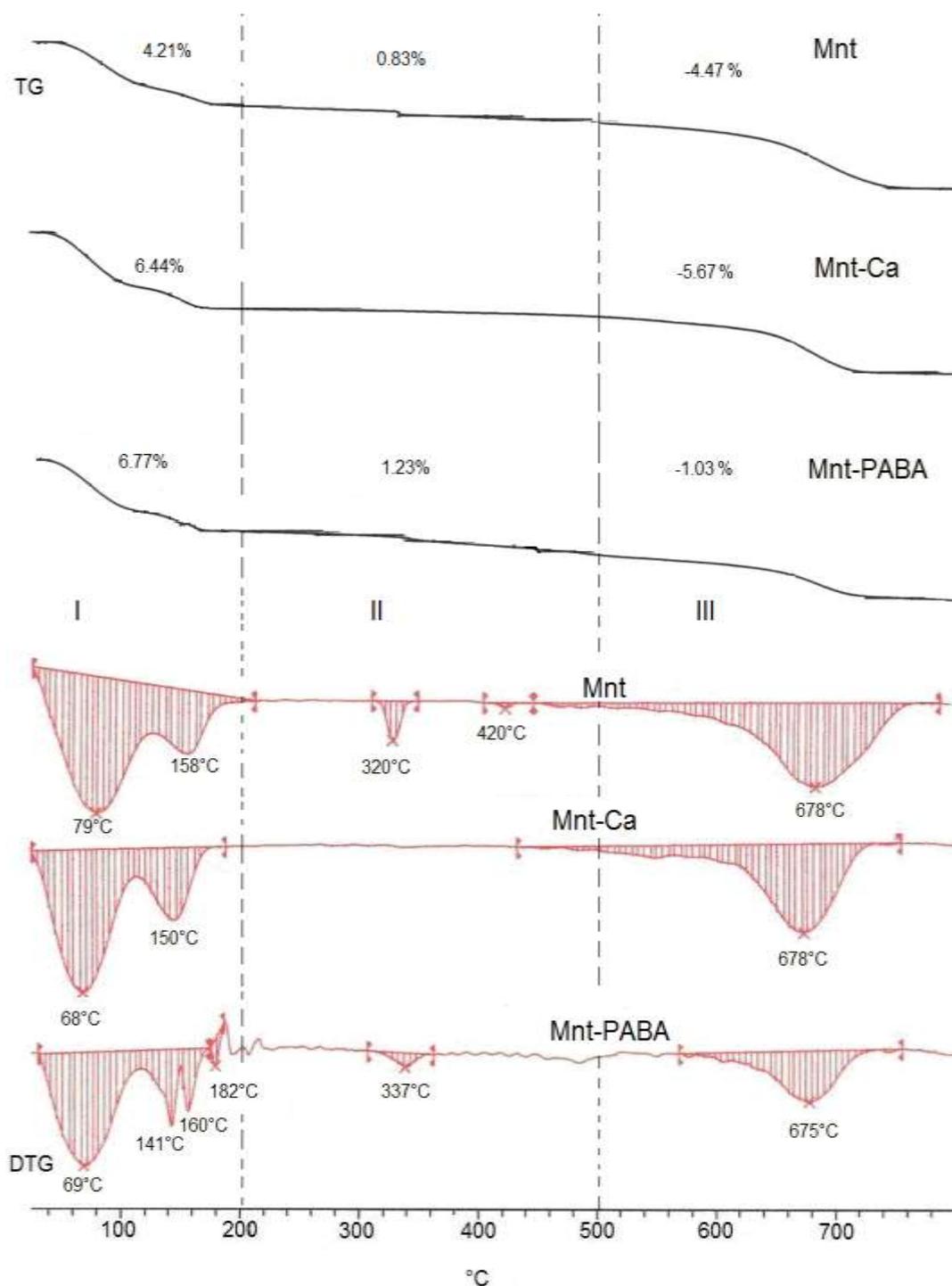


Figura 19. Análisis termogravimétrico TG y DTG de Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.

El termograma por DTA para Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA **figura 20**, muestran señales endotérmicas, las cuales están asignadas a: la deshidratación de agua superficial del mineral, deshidratación asociada a cationes de intercambio y deshidroxilación de la arcilla respectivamente, **tabla 10** (Morales y col. 2003). Así como a la descomposición del PABA (Cosultch y col. 2004; Hoyo y col., 1996).

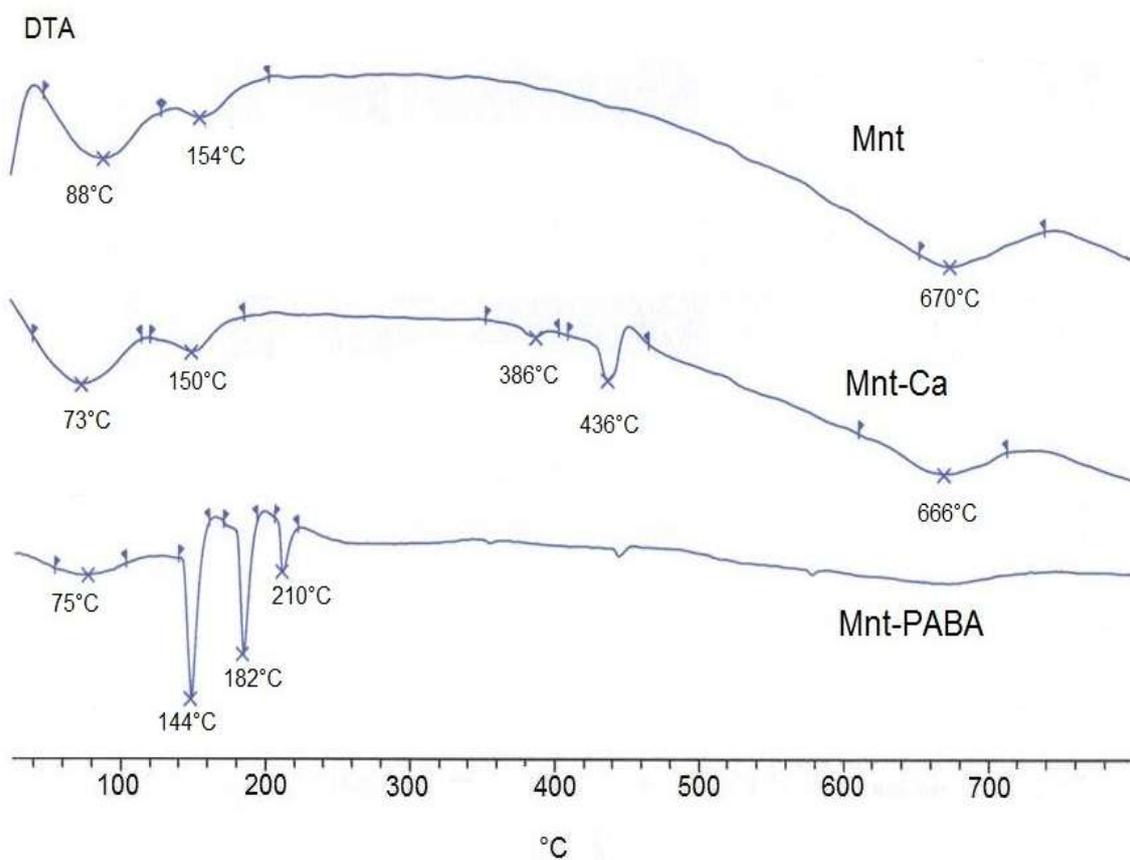


Figura 20. Análisis térmico diferencial (DTA) de Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.

Tabla 10. Análisis térmico diferencial (DTA) de Mnt, Mnt-Ca y Mnt-PABA.

	Mnt	Mnt-Ca	Mnt-PABA
	Señal endotérmica (°C)	Señal endotérmica (°C)	Señal endotérmica (°C)
DTA	88 Deshidratación debido al agua superficial	73 Deshidratación debido a el agua superficial	75 Deshidratación
	154 Deshidratación en función del agua asociada a los cationes de intercambio	150 Deshidratación corresponde al agua asociada el calcio.	144 Deshidratación asociada al ion calcio
		336 Pequeñas cantidades de CO ₂	182-210 señal debida a la descomposición del PABA
	670 Deshidroxilación	436 Deshidratación de agua interlaminar	
		666 Deshidroxilación	

Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA.

Los termogramas TG y DTG de Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA presentes en la **figura 21**, muestran tres grandes regiones, que se relaciona con la pérdida de peso total de cada etapa, **tabla 11**. La primera etapa de 20 a 200 °C corresponde a la eliminación de agua adsorbida en la superficie del mineral para Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA en 79, 71 y 73 °C, respectivamente. En esta misma etapa se observa la expulsión de agua asociada a los cationes de compensación para Mnt en 158 °C y para Mnt-Na en 150 °C. La segunda etapa de 200 a 500 °C se relaciona con la remoción de los grupos hidroxilo de las aristas de las láminas de la arcilla para Mnt en 420 °C, y a la presencia de pequeñas cantidades de CO₂ en Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA a 326, 344 y 334 °C respectivamente. La tercera etapa de 500 a 800 °C corresponde a la deshidroxilación interna de la estructura de Mnt en 678 °C, Mnt-Na en 669 °C y para Mnt-PABA en 658°C.

Tabla 11. Análisis termogravimétrico de Mnt, Mnt-Na, Mnt-PABA.

Muestra	Etapa I	Etapa II	Etapa III
	20 - 200 °C	200 - 500 °C	500 - 800 °C
Pérdida de peso total en cada etapa (%).			
Mnt	4.21	0.83	4.47
Mnt-Na	3.02	0.39	4.08
Mnt-PABA	7.5	0.75	2.84

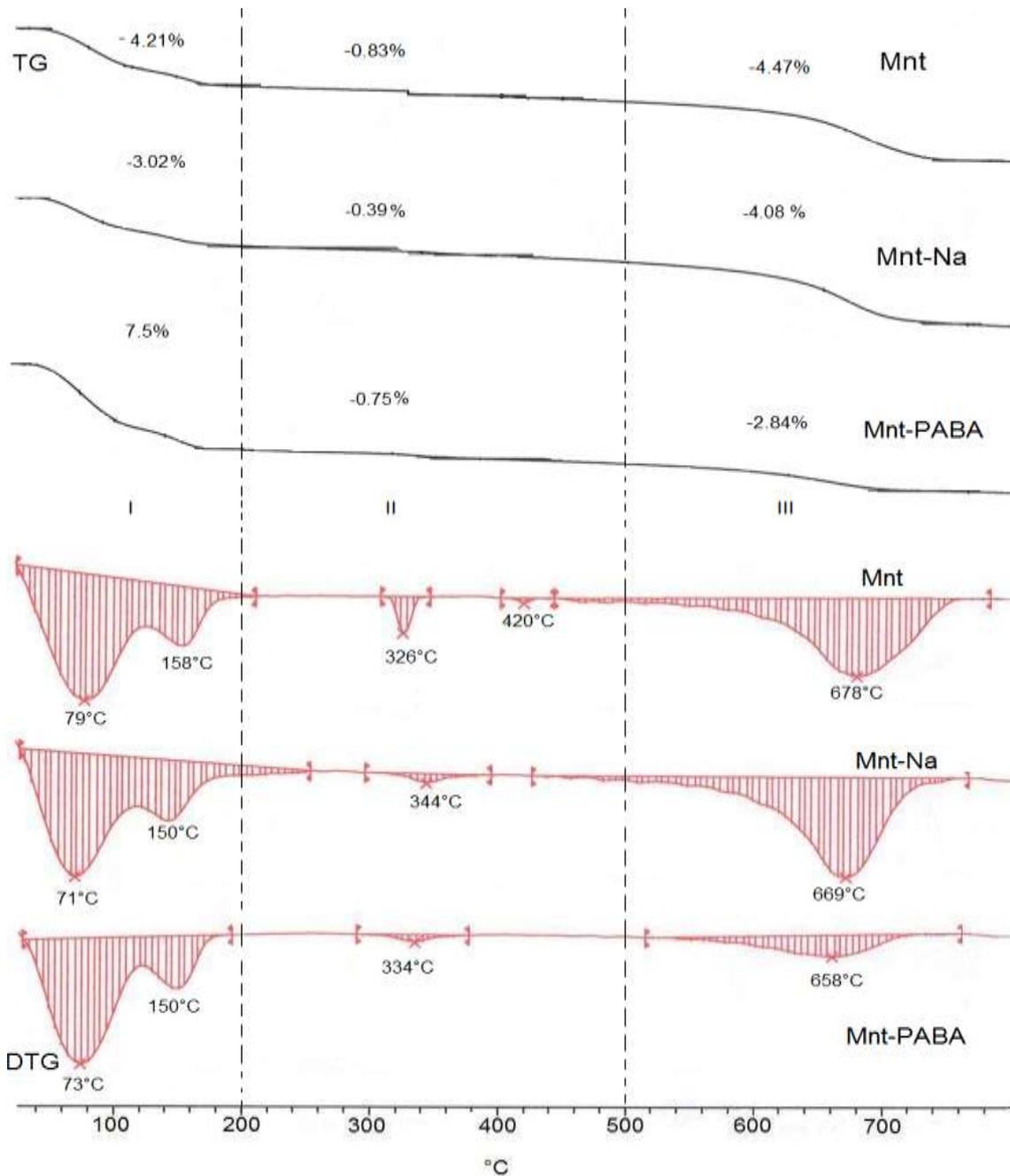


Figura 21. Análisis termogravimétrico TG y DTG de Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA

El DTA para Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA, **figura 22**, muestra las señales endotérmicas, asignadas a: la deshidratación de agua superficial del mineral, deshidratación asociada a cationes de intercambio y deshidroxilación de la arcilla respectivamente (Morales y col. 2003), **tabla 12**.

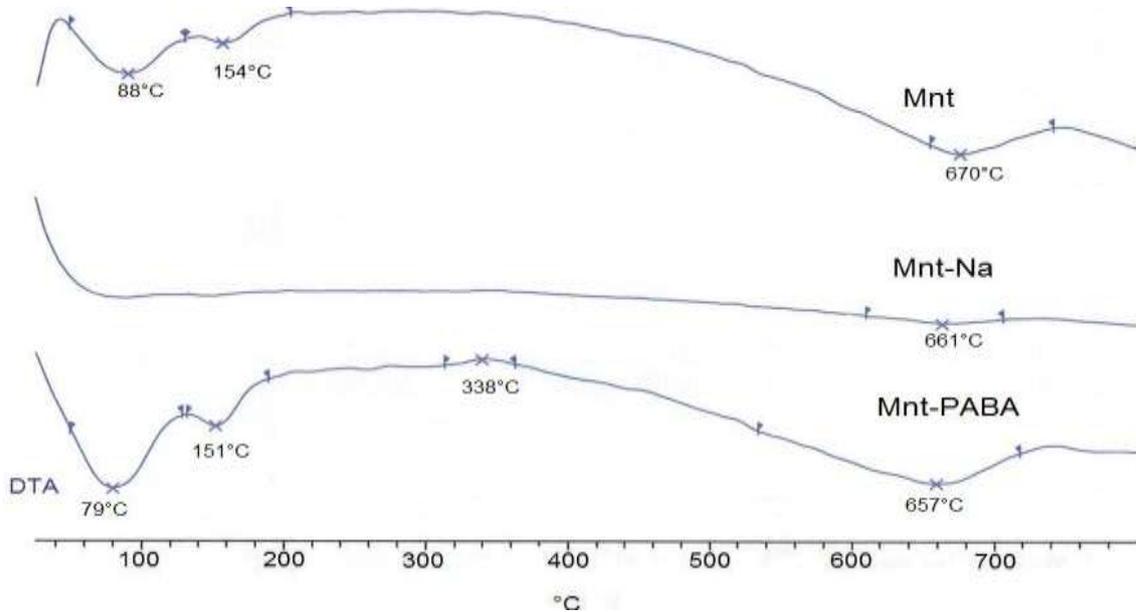


Figura 22. Análisis térmico diferencial (DTA) de Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA

Tabla 12. Análisis térmico diferencial (DTA) de Mnt, Mnt-Na y Mnt-PABA

	Mnt	Mnt-Na	Mnt-PABA
	Señal endotérmica (°C)	Señal endotérmica (°C)	Señal endotérmica (°C)
DTA	88 Deshidratación debido al agua superficial		79 Deshidratación
	154 Deshidratación en función del agua asociada a los cationes de intercambio		151 Deshidratación asociada al ion sodio
		338	338 Pequeñas cantidades de CO ₂
	670 Deshidroxilación	661 Deshidroxilación	661 Deshidroxilación

Clinoptilolita

3.2.4. Difracción de rayos-X.

Cln.

El difractograma de la toba de clinoptilolita (Cln), en el intervalo 2θ de 5° a 60° **figura 23**, identifica la presencia de tres zeolitas: clinoptilolita (Cln) como componente mayor (> 55%), heulandita (Heu) y mordenita (Mor); acompañadas de cuarzo (Qz), cristobalita (Crt), ópalo (Opl), albita (Alb) y ortoclasa (Ort) en menores proporciones.

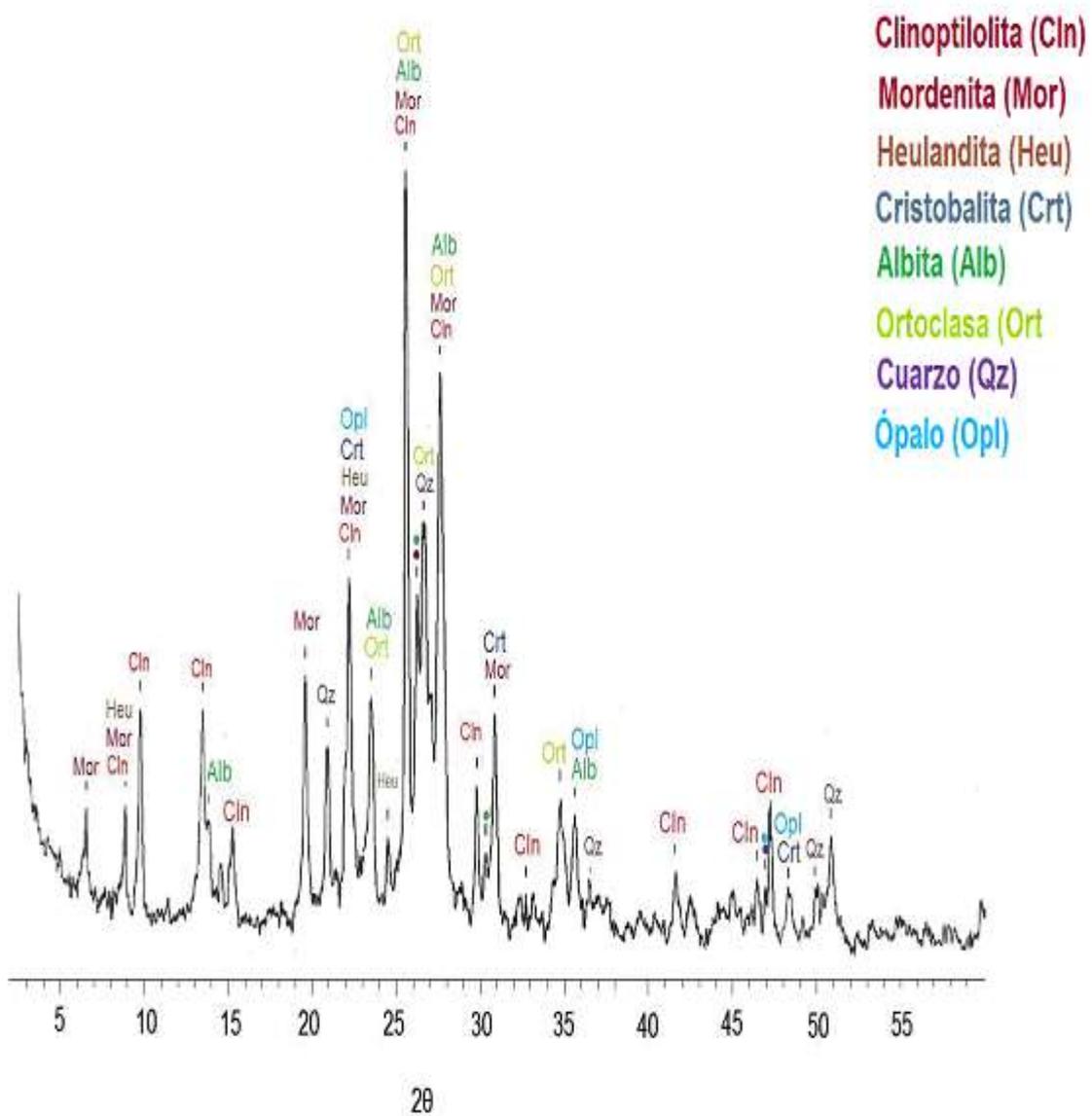


Figura 23. Difractograma de clinoptilolita.

Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.

El difractograma para Cln, Cln-Ca y Cln-PABA, en el intervalo 2θ de 5° a 12° se muestra en la **figura 24**. No se observan cambios significativos en las posiciones de las señales de la clinoptilolita. Lo que confirma la estabilidad estructural de la clinoptilolita. La única diferencia está en la intensidad de la distancia que corresponde a los planos (020) y (200). La intensidad de la señal de Cln es pequeña, en comparación con Cln-Ca. El ingreso de calcio produce un crecimiento en la intensidad de la señal (020) al desplazar los cationes de compensación. El tratamiento posterior con PABA expulsa al ion calcio de Cln-Ca, que se refleja por la disminución en el tamaño de la intensidad (020). Esta ligera variación en el contenido del canal deja las otras señales sin alteración. Lo que indica que la estructura no se distorsiona durante los tratamientos con Ca^{2+} y PABA (Cerjan y col., 2007).

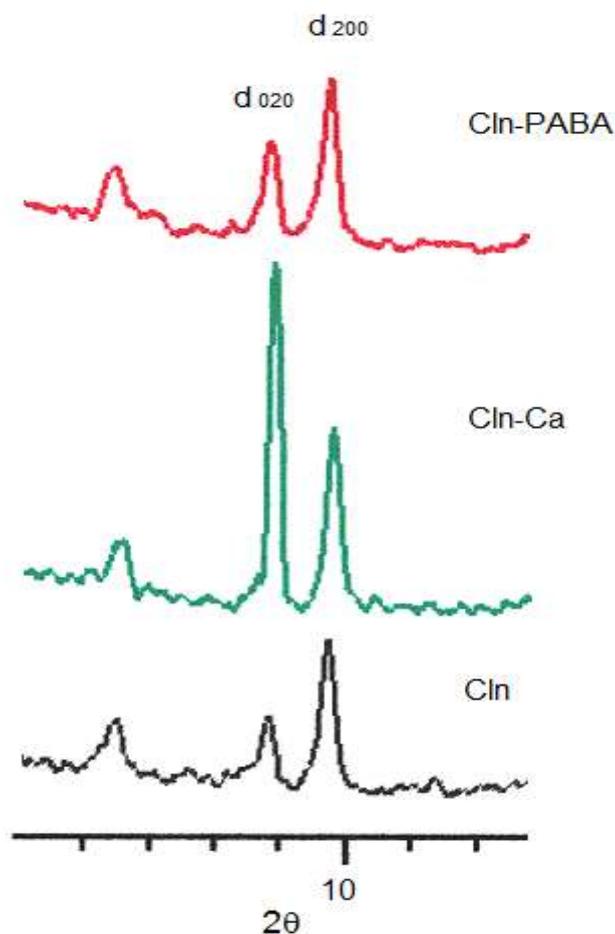


Figura 24. Difractograma de Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.

Cln, Cln-Na y Cln-PABA.

En la **figura 25** se observa el difractograma para Cln, Cln-Na y Cln-PABA, en el intervalo 2θ de 5° a 12° . Las posiciones de las señales no muestran cambios, la variación se da en la intensidad de la señal, la cual corresponde a la distancia de los planos (020) y (200). Ésta presenta un ligero cambio con la expulsión de los cationes de compensación y el ingreso del ion sodio a la estructura, Cln-Na. En el tratamiento final el ingreso de PABA expulsa sodio de clinoptilolita, lo cual se refleja con una disminución mayor de la señal (020). La invariación en las señales indica que la incorporación de ion sodio y PABA dejan inalterable la naturaleza estructural de la zeolita (Jha y Hayashi, 2009).

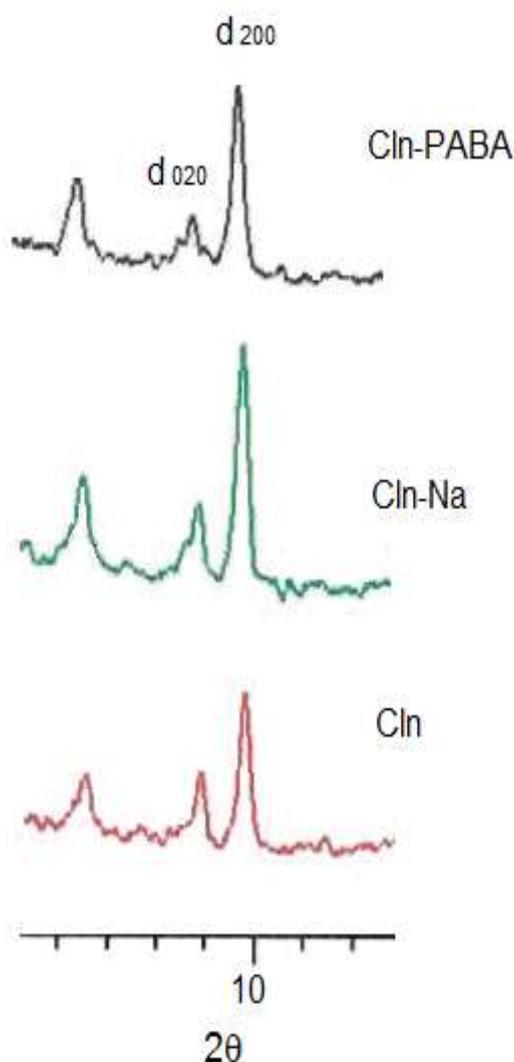


Figura 25. Difractograma de Cln, Cln-Na y Cln-PABA.

3.2.5. Espectroscopía de absorción infrarroja.

Cln.

En la **figura 26**, el espectro IR de la toba de clinoptilolita, muestra una banda de hidratación del mineral, la cual corresponde a los estiramientos de vibración de las moléculas de agua en 3435.93 cm^{-1} . La señal característica del estiramiento de deformación del enlace H-O-H en la estructura, se observa en 1639.08 cm^{-1} . La señal atribuida al estiramiento de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al en 1052.70 cm^{-1} y 437.97 cm^{-1} , respectivamente. Dos señales de flexión relacionadas a la unidad estructural (SBU) 4-4-1 a 795.52 y 589.99 cm^{-1} . Y un par de señales debido a las vibraciones externas del enlace T-O (T = Si) en 725.16 y 548.54 cm^{-1} .

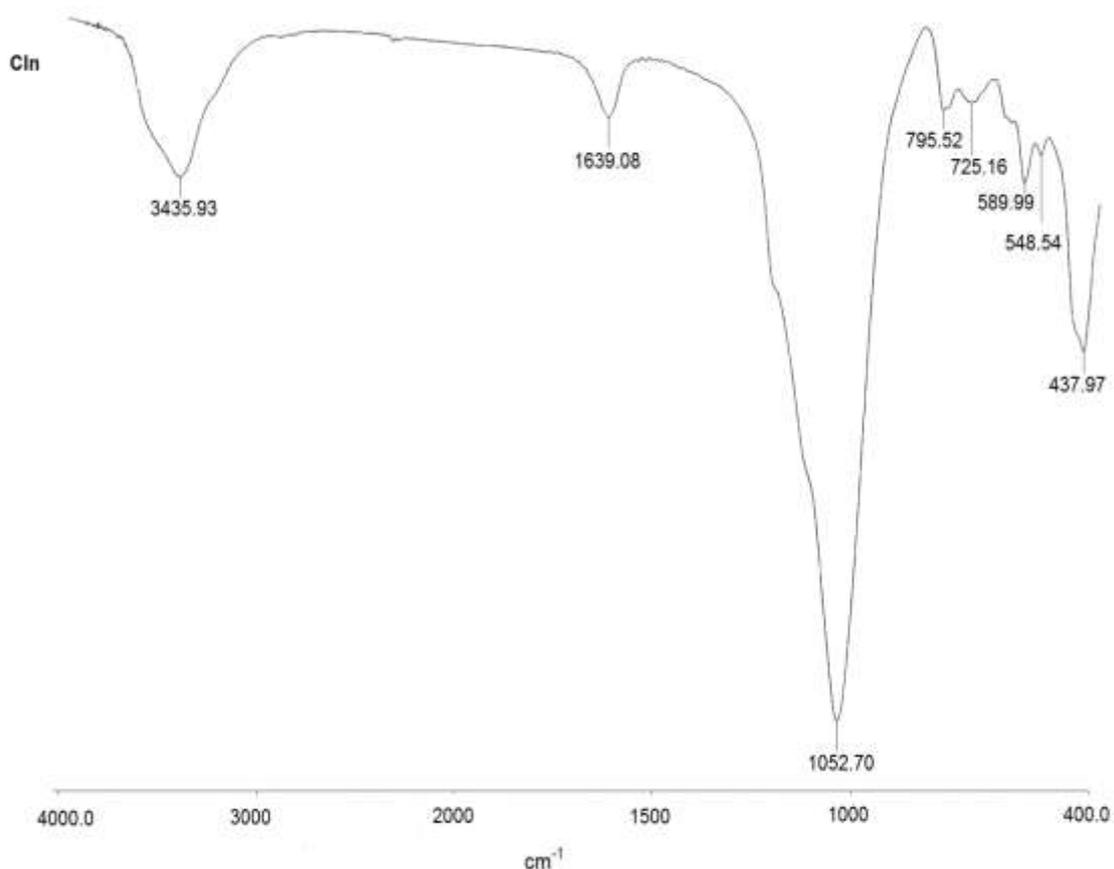


Figura 26. Espectro infrarrojo de clinoptilolita.

Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.

En la **figura 27** se presentan los espectro IR para Cln, Cln-Ca, Cln-PABA. Las señales exhiben un aumento en la intensidad y ancho por la interacción del catión intercambiable, y a la presencia de PABA en el mineral. La explicación de las señales se hará en la secuencia Cln, Cln-Ca, Cln-PABA. La vibración de hidratación del mineral se localiza en 3435.93, 3438.62 y 3452.18 cm^{-1} . La señal de vibración de las moléculas de agua dentro de la estructura a 1639.08, 1640.45 y 1642.64 cm^{-1} . Las señales de estiramientos de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al en 1052.70, 1049.57, 1049.72 cm^{-1} y 437.97, 439.60, 437.19 cm^{-1} , respectivamente. Un par de señales de flexión se relacionan a la unidad estructural (SBU) 4-4-1 en 795.52, 795.61, 794.75, y en 589.99, 589.27, 587.89 cm^{-1} . Y dos señales se atribuyen a vibraciones externas del enlace T-O (T=Si) en 725.16, 724.07 y 724.39, y en 545.54, 547.69, 548.25 cm^{-1} (Mozgawa y col., 2009; Król y Mozgawa, 2011).

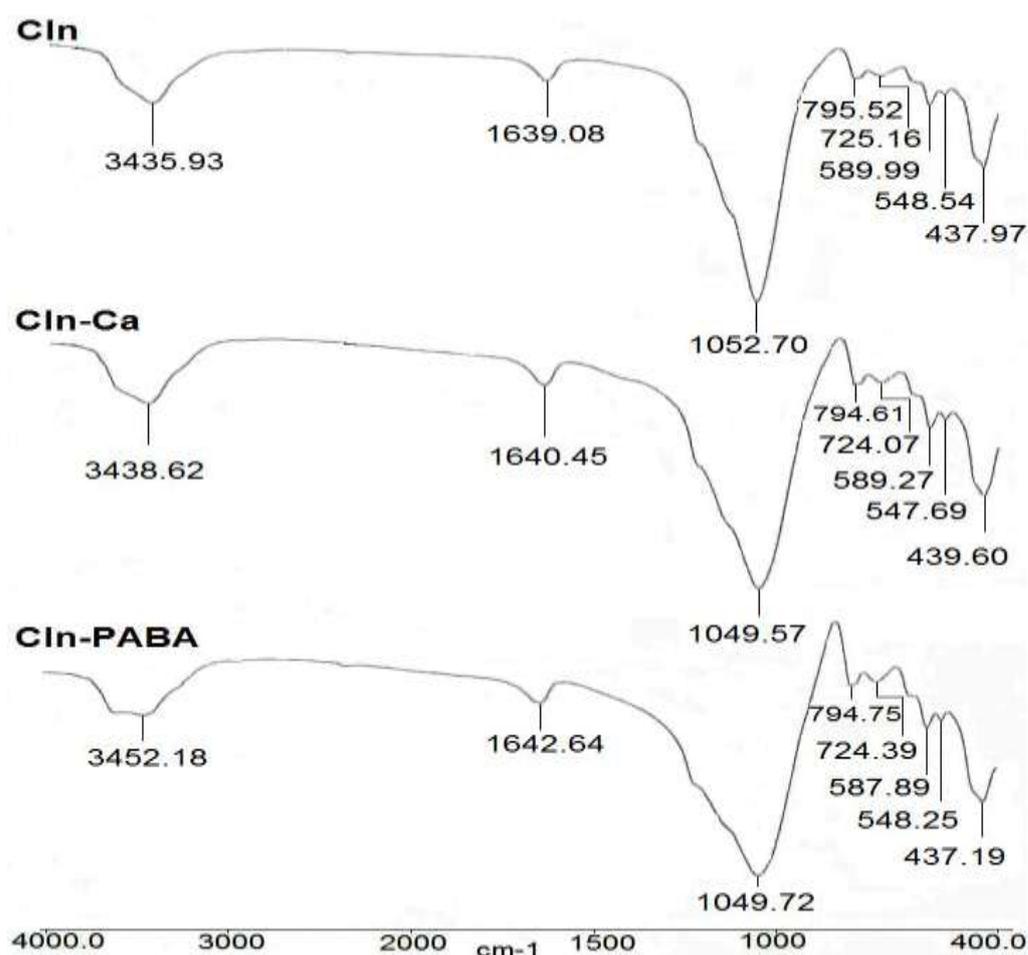


Figura 27. Espectro infrarrojo de Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.

Cln, Cln-Na y Cln-PABA.

En la **figuras 28**, el espectro de IR para Cln, Cln-Na, Cln-PABA, muestra el cambio en la intensidad de las bandas con relación a la adsorción del catión o cationes intercambiables y a la presencia de la molécula orgánica en la estructura de la zeolita. La secuencia Cln, Cln-Ca, Cln-PABA se seguirá para la explicación siguiente. Las señales de hidratación del mineral se localizan en 3435.93, 3452.40 y 3437.00 cm^{-1} . Las señales se asignan a la vibración de deformación de las moléculas de agua dentro de la estructura a 1639.08, 1639.92 y 1640.35 cm^{-1} . Las bandas se asigna a los estiramientos de enlace de Si-O-Si y de Si-O-Al en 1052.70, 1048.53, 1052.18 cm^{-1} , y en 437.97, 434.99, 437.95 cm^{-1} , respectivamente. Las dos señales de vibraciones de flexión se relacionan a la unidad estructural (SBU) 4-4-1 en 795.52, 795.28, 795.54 cm^{-1} , y en 589.99, 590.95, 589.36 cm^{-1} . Y un par de señales que se atribuyen a vibraciones externas T-O (Si-O) en 725.16, 731.65 y 723.91 cm^{-1} , y en 545.54, 549.26, 548.82 cm^{-1} (Mozgawa y col.,2009; Król y Mozgawa, 2011).

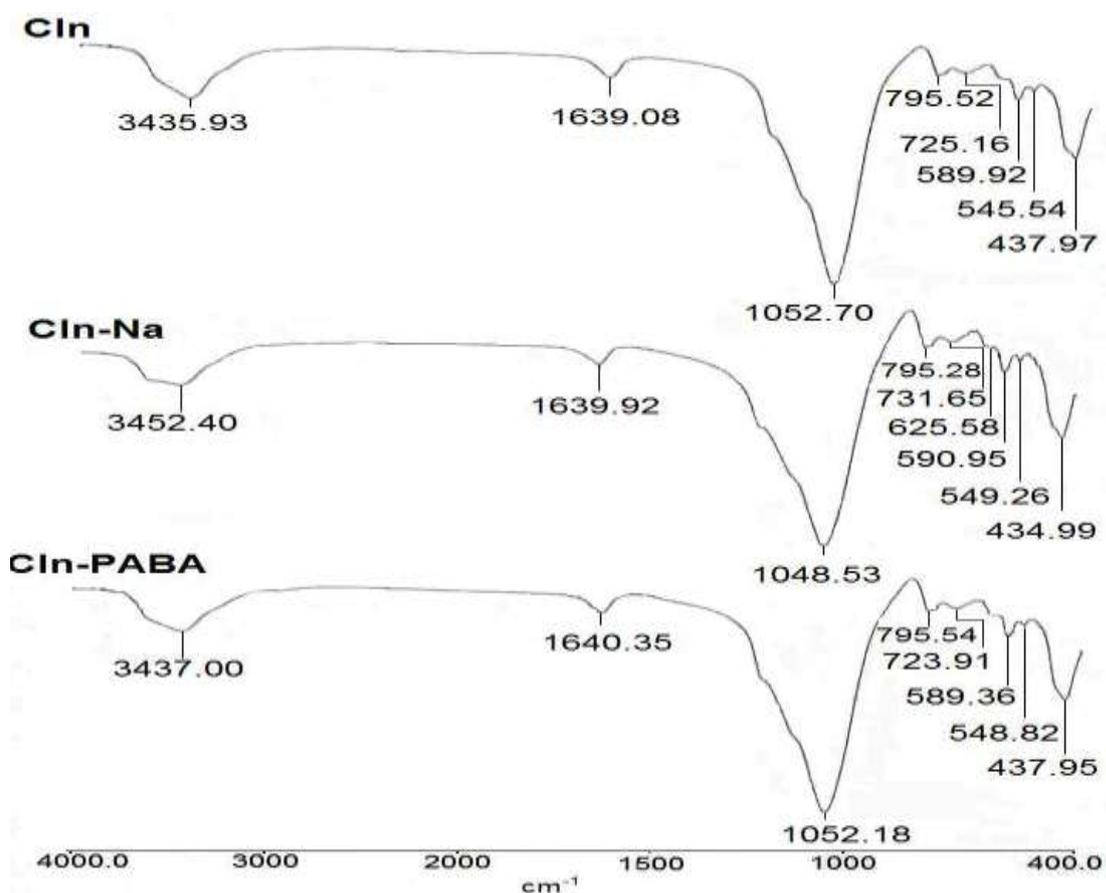


Figura 28. Espectro infrarrojo de Cln, Cln-Na, y Cln-PABA.

En la **tabla 18 (Anexo 9)** se muestran los resultados del análisis de IR. Las frecuencias de absorción (cm^{-1}), con relación a sus tipos de vibración para Clin, Clin-Ca, Clin-Na y Clin-PABA.

3.2.6. Análisis térmico.

Clin.

La **figura 29** corresponde a los análisis de TG y DTG de Clin. La señal entre 20 y 200 °C, se relaciona con la pérdida del agua adsorbida en el mineral de 6.06% en peso. Una ligera variación por la pérdida del agua ubicada en los canales de la zeolita, y de los cationes hidratados se identifica entre 200 y 300 °C. Y la pérdida del agua estructural se relaciona con una disminución de 1.84% en peso, en el intervalo de 400 a 600 °C (Korkuna y col. 2006).

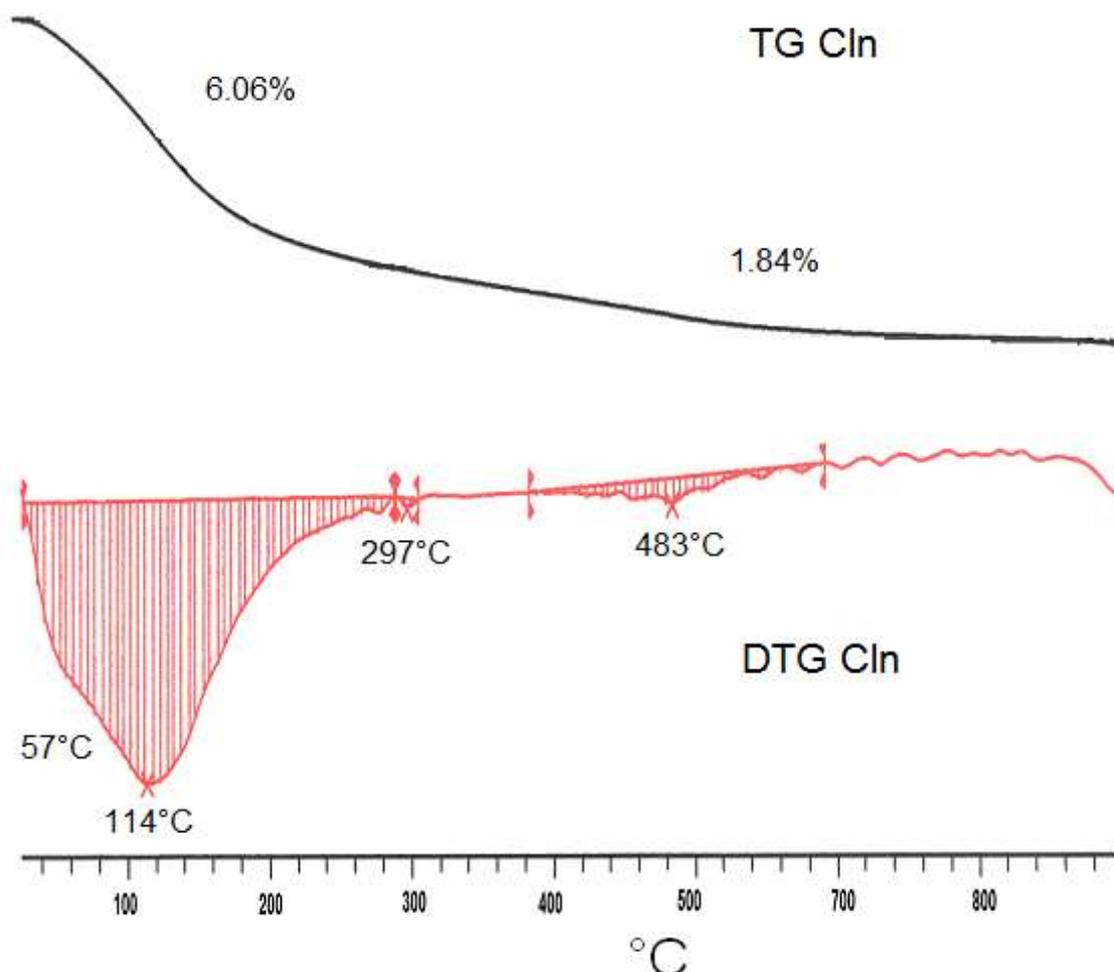


Figura 29. Termograma de clinoptilolita.

El termograma del DTA para clinoptilolita **figura 30** muestra cinco señales endotérmicas en 103, 264, 265, 473 y 585 °C. Las cuales se relacionan con la deshidratación del mineral; la deshidratación asociada a los cationes de compensación, y la deshidroxilación del mineral. Se observa una señal exotérmica, la cual indica la destrucción de la estructura con la formación de una nueva fase en 734 °C (Elaiopoulos y col., 2008).

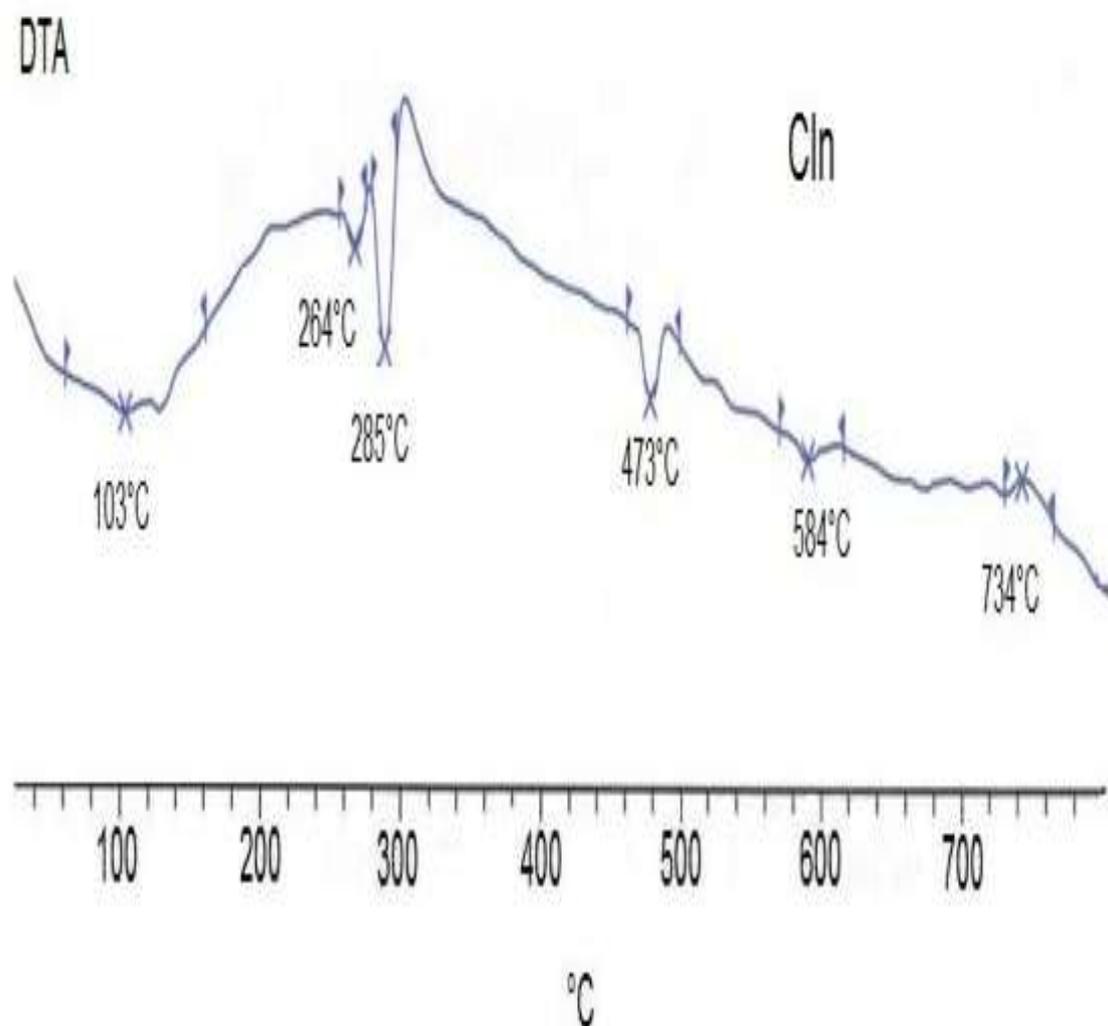


Figura 30. Análisis térmico diferencial (DTA) de clinoptilolita

Cln, Cln-Ca y Cln-PABA.

En la **figura 31**, se presentan los análisis por TG y DTG de la Cln, Cln-Ca y Cln-PABA. Sus comportamientos muestran dos etapas térmicas, en donde la pérdida de peso total de cada etapa está presente en la **tabla 13**. La primera corresponde a la eliminación de agua adsorbida, y presenta una pérdida de peso alto en el intervalo de 20 a 400 °C, para Cln y Cln-Ca en 57 °C, para Cln-PABA se observa a 56 °C. La expulsión de agua asociada a los cationes de compensación para Cln, Cln-Ca y Cln-PABA en 114 - 297, 120 y 121 °C respectivamente. El desprendimiento de CO₂ a 338 °C en Cln-PABA. La segunda etapa (400-800 °C) se relaciona a la deshidroxilación de la Cln en 483 °C, de la Cln-Ca 484 y 653 °C, y de Cln-PABA en 483 °C.

Tabla 13. Análisis termogravimétrico de Cln, Cln-Ca, Cln-PABA.

Muestra	Etapa I	Etapa II
	20 - 400 °C	400 - 800 °C
Pérdida de peso total en cada etapa (%).		
Cln	6.06	1.84
Cln-Ca	6.47	2.52
Cln-PABA	7.38	1.77

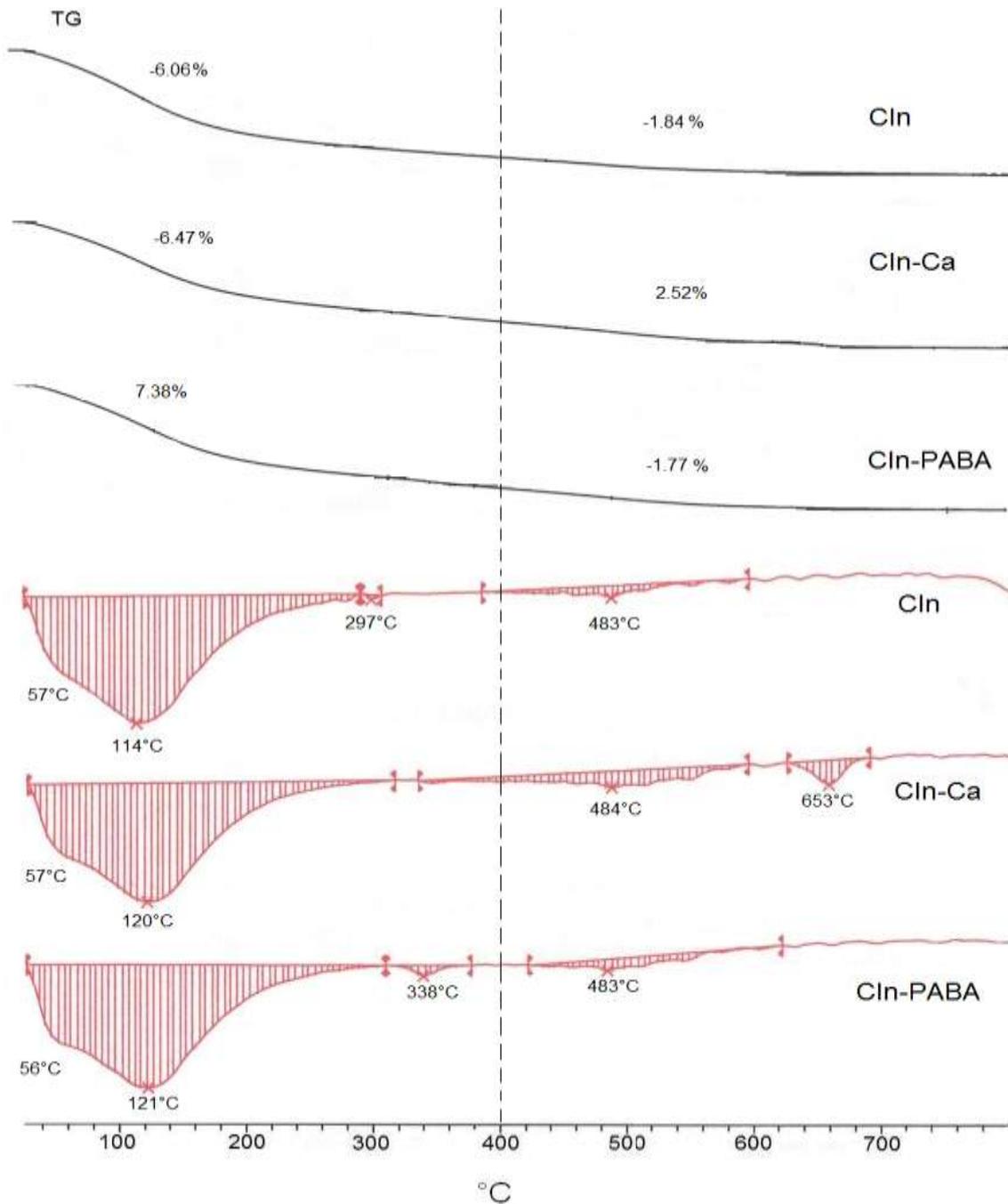


Figura 31. Análisis termogravimétrico TG y DTG de Clin, Clin-Ca y Clin-PABA.

El termograma del DTA para Clin, Clin-Ca y Clin-PABA **figura 32**, muestran señales endotérmicas. Las cuales se asignan a la deshidratación de agua superficial del mineral; la deshidratación asociada a los cationes de intercambio, y la deshidroxilación de la zeolita. Una señal exotérmica se

relaciona a la posible descomposición del mineral, o a la formación de una nueva fase a 734 °C. Estos datos se muestran en la **tabla 14**.

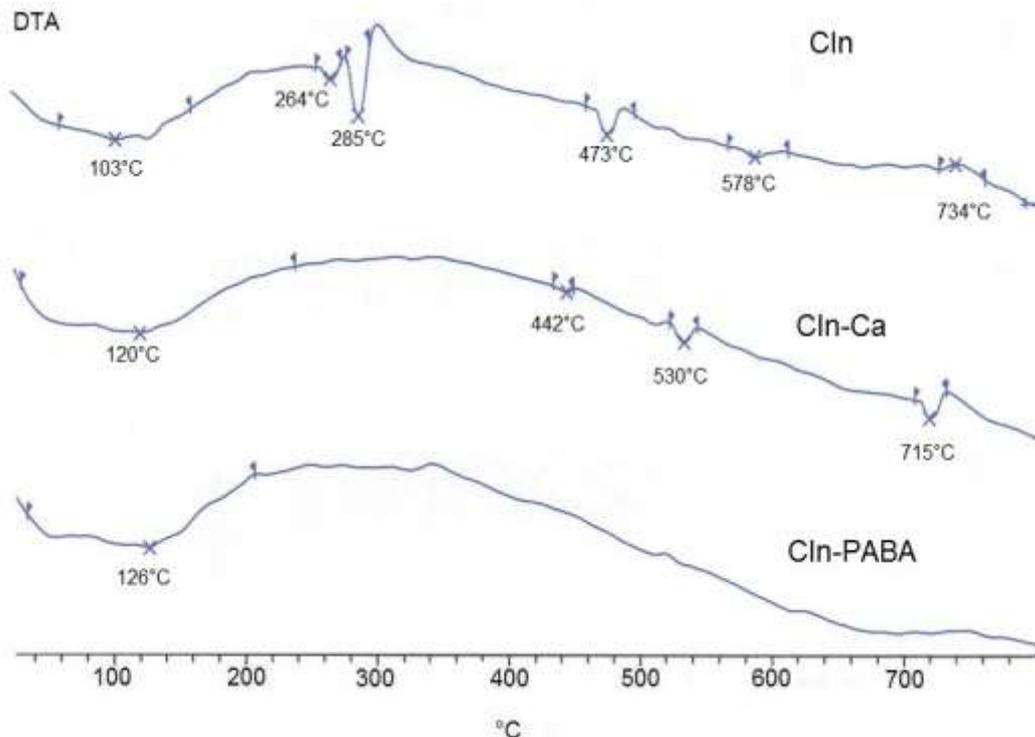


Figura 32. Análisis térmico diferencial (DTA) de Cln, Cln-Ca y Cln-PABA

Tabla 14. Análisis térmico diferencial (DTA) de Cln, Cln-Ca y Cln-PABA

	Cln	Cln-Ca	Cln-PABA
DTA	Señal endotérmica (°C)	Señal endotérmica (°C)	Señal endotérmica (°C)
	103 Deshidratación	120 Deshidratación asociada a el calcio	126 Deshidratación asociada a el calcio y al PABA
	264 -285 Deshidratación en función del agua asociada a los cationes de intercambio	442 Dishidroxilación	
	473 -530 Dishidroxilación	530 Dishidroxilación	
	señal exotérmica (°C)		
	734 Descomposición de la estructura		

Cln, Cln-Na y Cln-PABA.

Los termogramas TG y DTG de Cln, Cln-Na y Cln-PABA presentes en la **figura 33**, muestran señales relacionadas con dos etapas marcadas en su comportamiento. La pérdida de peso total se muestra la **tabla 15**. La primera etapa corresponde a la eliminación de agua adsorbida en el intervalo de 20 a 400 °C, para Cln y Cln-Na se dan en 57 y 58 °C respectivamente. La deshidratación de agua asociada a los cationes de compensación para Cln en 114-297 °C, Cln-Na en 111 °C y Cln-PABA en 113 °C. La segunda etapa se relaciona a la deshidroxilación del mineral en el intervalo de 400 a 800 °C. En ~480°C para Cln y Cln-Na (Erdogan y col. 2008).

Tabla 15. Análisis termogravimétrico de Cln, Cln-Na y Cln-PABA.

Muestra	Etapa I	Etapa II
	20 - 400 °C	400 - 800 °C
Pérdida de peso total en cada etapa (%).		
Cln	6.06	1.84
Cln-Na	7.29	0.57
Cln-PABA	7.41	0.64

El termograma DTA para Cln, Cln-Na y Cln-PABA **figura 34**, muestran señales endotérmicas, las cuales se asignan a la deshidratación de agua superficial del mineral; deshidratación asociada a los cationes de intercambio, y la deshidroxilación de la zeolita. Y una señal exotérmica entre 700 y 740 °C en debido a la descomposición del mineral y la formación de una nueva fase, **tabla 16**.

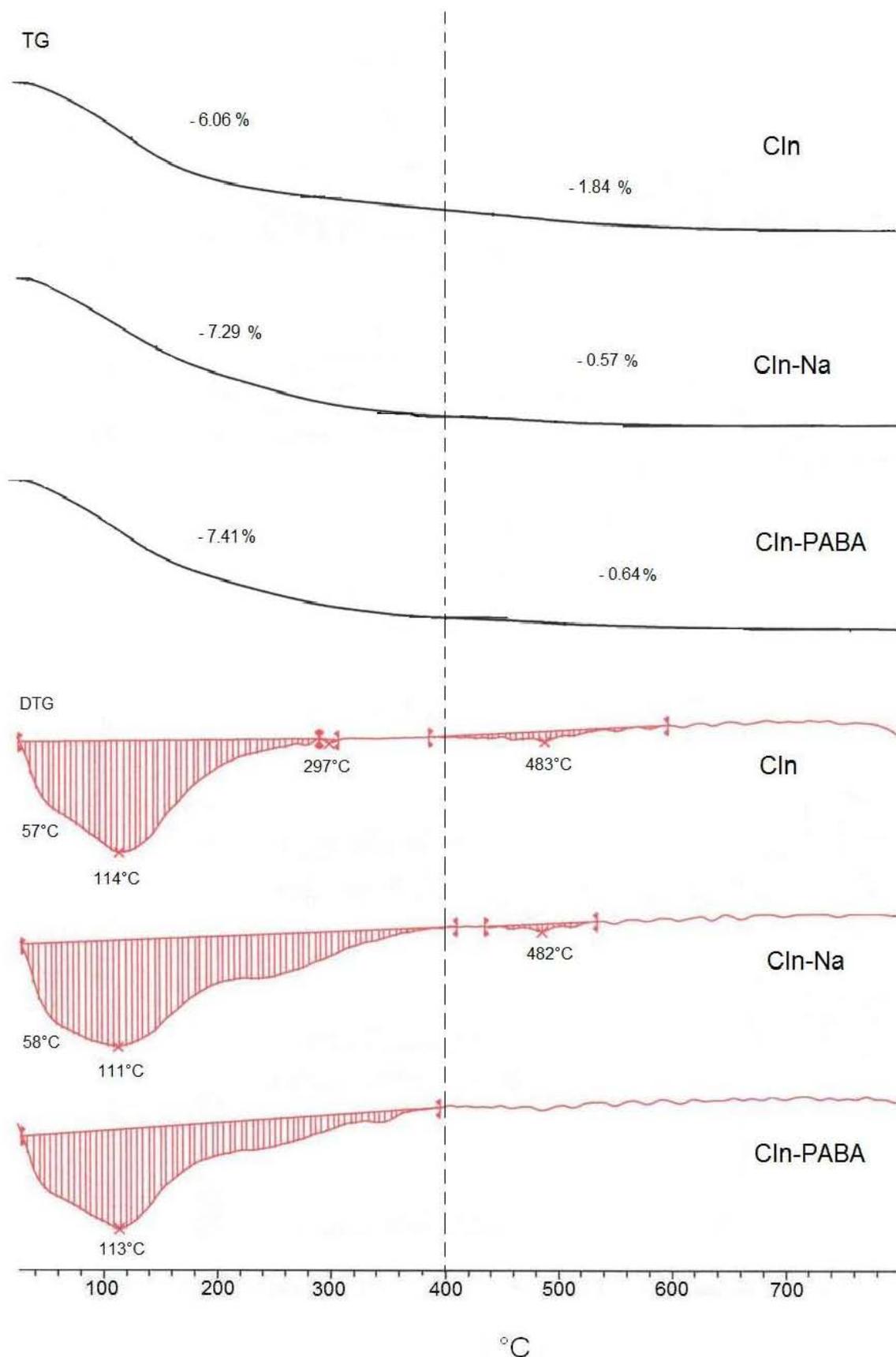


Figura 33. Análisis termogravimétrico TG y DTG de Cln, Cln-Na, Cln-PABA.

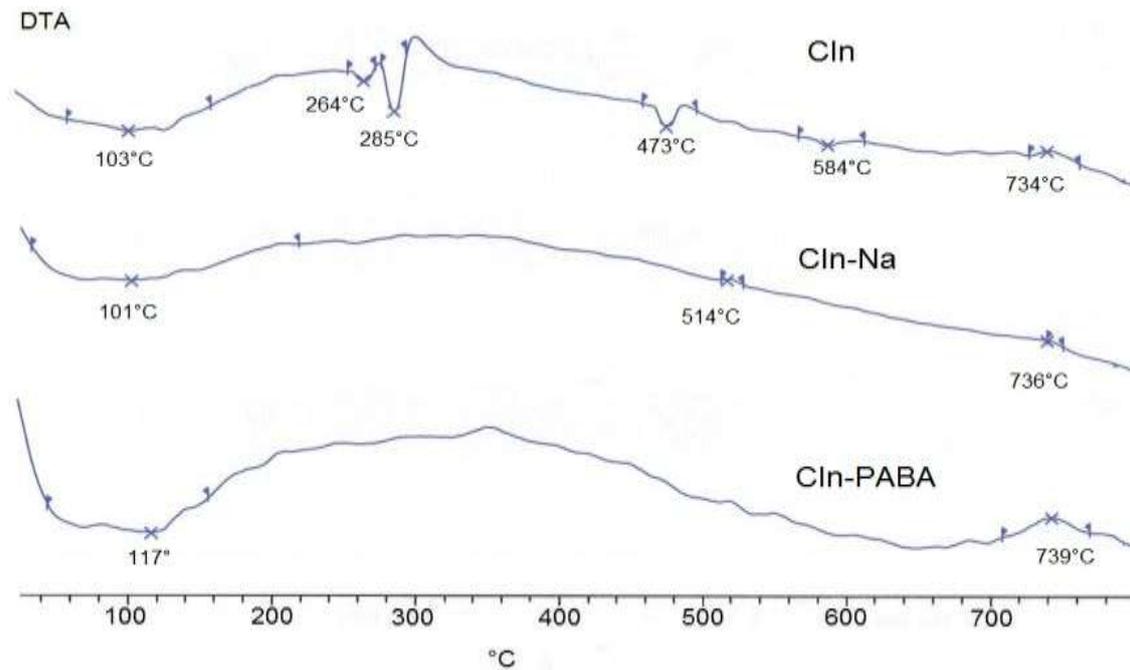


Figura 34. Análisis térmico diferencial (DTA) de CIn, CIn-Na y CIn-PABA.

Tabla 16. Análisis térmico diferencial (DTA) de CIn, CIn-Na y CIn-PABA.

	CIn	CIn-Na	CIn-PABA
DTA	Señal endotérmica (°C)	Señal endotérmica (°C)	Señal endotérmica (°C)
	103 Deshidratación	101 Deshidratación asociada a el calcio	117 Deshidratación asociada a el calcio y al PABA
	264 -285 Deshidratación en función del agua asociada a los cationes de intercambio	514 Dishidroxilación	
	473 -530 Dishidroxilación		
	Señal exotérmica (°C)	Señal exotérmica (°C)	Señal exotérmica (°C)
	734 Descomposición de la estructura	736 Descomposición de la estructura	739 Descomposición de la estructura

DISCUSIÓN

Montmorillonita

El desarrollo en la cinética de adsorción de PABA por montmorillonita modificada con calcio y sodio presenta dos etapas principales (Fig. 1 y 5). La primera etapa caracterizada por la adsorción rápida e intensa de PABA, que interactúa sobre la superficie de la arcilla en dos formas, una que se atribuye a las interacciones hidrofóbicas en sitios no polares y otra, simultánea, causada por interacciones polares con las moléculas de agua que solvatan los cationes cercanos a la superficie (Hundal y col., 1991). La segunda etapa de adsorción es lenta, y es a través de un mecanismo que involucra la adsorción del PABA de manera selectiva dependiendo del catión presente (Na^+ o Ca^{2+}) en el espacio interlaminar (Ayari y col., 2007).

La eficiencia de adsorción de algunas moléculas orgánicas por montmorillonita depende del pH, la relación amina/arcilla y la concentración de la amina entre otros factores (Boufatit y Ait-Amar, 2007). La interacción de las moléculas intercaladas en montmorillonita está determinada por el pH que se desarrolla en la disolución. Cuando el pH es ácido el grupo amino se une a las capas de montmorillonita, y cuando el pH es básico se asocia a la montmorillonita el grupo carboxílico (Xu y col., 2006; Zheng y col., 2007). Estudios de adsorción de compuestos aromáticos en sílica gel han indicado que el enlace de hidrógeno es responsable de la adsorción, que se atribuye a la interacción del aromático con el grupo silanol de sílica gel. Se han mencionado como posibles mecanismos de adsorción: (i) la acción entre el electrón π del anillo bencénico y el átomo de hidrógeno de los grupo hidroxilos de sílica gel; (ii) la interacción entre átomos de oxígeno de los aromáticos y átomos de hidrógeno del grupo silanol (SiOH); y (iii) la interacción de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de oxígeno de los aromáticos con los átomos de oxígeno de los grupos silanol. Dado que el anillo bencénico forma puentes de hidrógeno con el grupo silanol, los aromáticos pueden estar orientados paralelamente al plano intermedio en el espacio interlaminar (Parida y col., 2006). En sedimentos marinos se han observado seis mecanismos de absorción diferentes: (1) por intercambio de ligandos; (2) por intercambio de cationes; (3) por intercambio de

aniones; (4) a través de puentes o enlaces de cationes; (5) por interacciones van der Waals, y (6) por efectos hidrofóbicos (Arnarson, 2000). El intercambio de ligandos se relaciona con interacciones entre los hidroxilos del grupo ácido de la fase orgánica (i.e., carboxílico y fenólico) y los hidroxilos de la superficie mineral. Las aristas hidroxiladas en la estructura de las arcillas son igualmente sitios de interacción. Los puentes o enlaces de cationes se forman entre las cargas negativas de la superficie mineral y los grupos aniónicos o polares de la fase orgánica; en este caso es frecuente que la molécula de agua permanezca entre el catión y el grupo funcional de la fase orgánica. En la reacción de intercambio, el catión orgánico (i.e. amina) se cambia por un catión inorgánico asociado a la superficie con carga negativa (Arnarson, 2000). Según el catión presente se han propuesto los mecanismos de adsorción siguientes: cuando Ca^{2+} se usa como electrolito se observan las interacciones de tipo van der Waals; puentes de cationes, e intercambio de ligandos y cationes. Cuando es Na^+ se tienen interacciones de tipo van der Waals, e intercambio de ligandos y cationes, dado que el sodio es poco efectivo para crear puentes de cationes, **figura 35**. En el caso presente la alta proporción de agua permite minimizar las interacciones van der Waals, dado que éstas son asociaciones aditivas, y se vuelven significativas a fuerzas iónicas altas, o cuando al sistema se deshidrata (Arnarson, 2000).

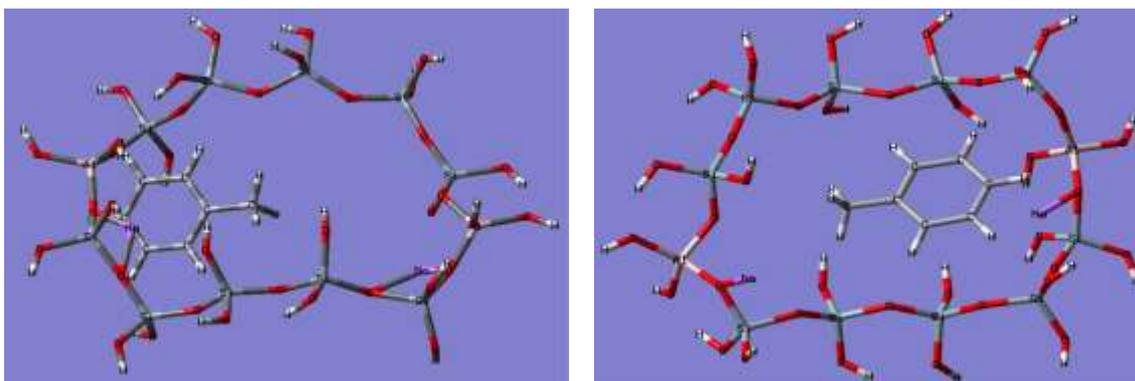


Figura 35. Interacción del anillo aromático del tolueno y un fragmento de un aluminosilicato.

(Serra y col., 2011)

En el caso actual la incorporación del PABA en el espacio interlamilar de montmorillonita se confirma por DRX por el cambio gradual de la distancia interplanar, d_{001} . Esta señal para Mnt es 14.60 Å, que sufre un desplazamiento a 15.05 Å, con la absorción de calcio, que es característico para calcio con dos etapas de hidratación. El PABA al incorporarse desplaza al calcio y el espacio

interlaminar sufre una contracción a 14.75 Å. Estudios de simulación molecular y experimentales sitúan al calcio en el espacio interlaminar con formación de hidratos de capa externa (Monsalvo y col., 2006). Lo que sugiere que el PABA con el grupo amino y/o el carboxílico se une a través de puentes de hidrógeno con el grupo silanol o con calcio solvatado. Lo que provoca que el PABA se oriente paralelo a la superficie de siloxano de la montmorillonita.

En la interacción entre Mnt-Na y el PABA la señal de Mnt es en 14.60 Å y se desplaza a 12.75 Å con la adsorción de sodio, el cual es característico para sodio con una etapa de hidratación. Cuando PABA se acomoda en el espacio interlaminar la señal se modifica a 15.03 Å. Los estudios teóricos y experimentales identifican al sodio en montmorillonita con la formación de hidratos de esfera externa e interna, **figura 36** (Skipper y col., 2006).



Figura 36. Interacción de iones en la superficie arcillosa.
(Skipper y col., 2006)

Con algunos átomos de sodio situados a la mitad del espacio interlaminar y otros desplazados hacia la superficie de Mnt. De forma similar al comportamiento del orgánico con Mnt-Ca, se sugiere que el PABA se une con el grupo amino y/o el carboxílico, a través de puentes de hidrógeno con el grupo silanol o con el sodio solvatado. Con la molécula de PABA orientada paralela a la superficie de la montmorillonita. Estudios comparables relacionan el hinchamiento progresivo de la estructura por el ingreso de compuestos orgánicos en forma plana entre las láminas de la montmorillonita (Angioi y col., 2005; Ayar y col., 2007; Banat y col., 2000; Wang y col., 2009).

Los análisis térmicos verifican la adsorción de PABA por montmorillonita y clinoptilolita intercambiadas con calcio y sodio (Fig.19, 21, 31 y 33). El

intercambio en Mnt, con sodio y calcio por los cationes de compensación, se verifica por el cambio en la señal en el intervalo de 130 a 180 °C. El ingreso de PABA se confirma, por las señales de su descomposición que ocurre a temperaturas entre 140 y 220 °C en Mnt-Ca (Fig.19) y el cambio en la señal en el intervalo 130 a 180 °C en Mnt-Na (Fig.21).

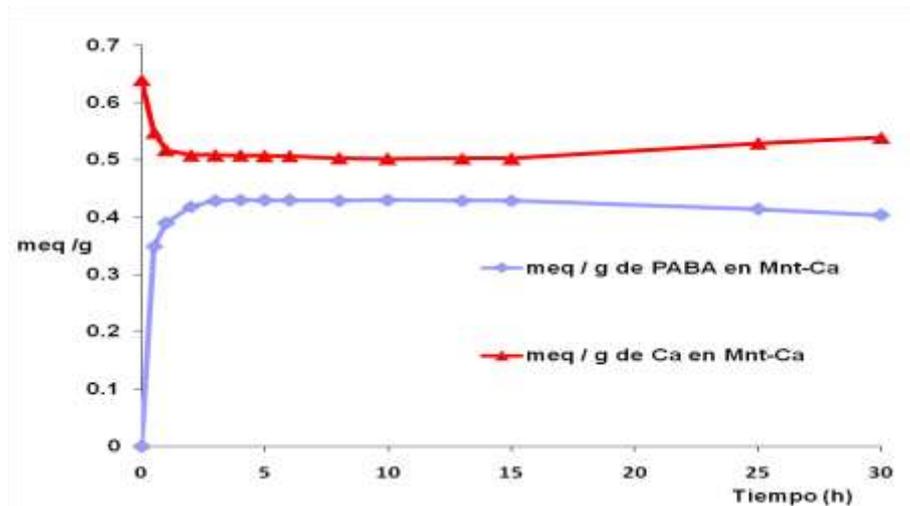
Los espectros de IR comprueban la adsorción de PABA (Fig. 15 y 16). La montmorillonita muestra cambios en la banda cercana a 3400 cm^{-1} que se relaciona a la vibración de encogimiento H-O-H. La posición de la banda cambia con el catión de intercambio, y la intensidad con el contenido del agua, confirmado en estudios por espectroscopía IR y de reflectancia difusa en el intercambio de cationes en arcillas (Madejova, 2003). En la adsorción del PABA no todas las bandas aparecen, las diluciones de concentración baja no permite diferenciarlas, y algunas se han fusionado con las bandas del mineral, lo que indica una interacción fuerte del PABA con la Mnt. En Mnt-PABA el ensanchamiento de la señal cercana a 3400 cm^{-1} indica la fusión de la banda de $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ relacionada con el anillo aromático, similar al caso de la intercalación de ibuprofeno en montmorillonita (Zheng y col., 2007). La señal más intensa que aparece en $850\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ sufre un ensanchamiento que corresponde a señales superpuestas de las vibraciones asimétricas de los enlaces tipo amina (carbón-nitrógeno), y a los enlaces Si-O-Si presentes en la montmorillonita, parecido al cambio que se observa en la síntesis de arcillas organofílicas (Lazo y col., 2008).

En esta investigación se propone que la adsorción de PABA en Mnt-Ca y Mnt-Na se da en la región interlamina de montmorillonita; sobre la superficie mineral, y en las aristas del cristal. La adsorción se considera mixta debido a las interacciones polares y no polares. El enlace de hidrógeno junto con los cationes son los responsables de la adsorción, en mayor proporción. Cuando calcio está presente los mecanismos probables son los puentes de cationes, y el intercambio de ligandos. Y con sodio el intercambio es de ligandos y posiblemente los puentes de cationes (Serra y col., 2011).

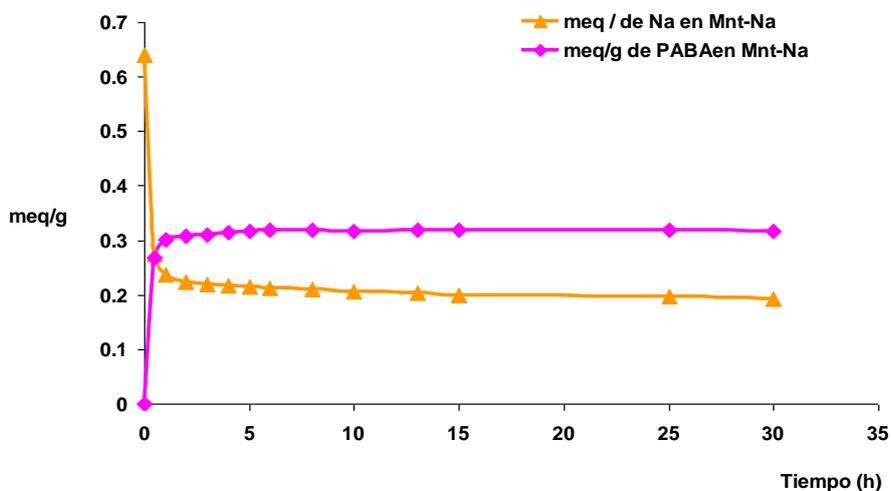
En la adsorción de PABA por Mnt-Na el pH se mantiene constante ($\sim 4 - 5$), señala que el PABA se encuentra en solución como especie neutra o molecular. Mientras que en el proceso de adsorción de PABA por Mnt-Ca, el pH aumenta de ($\sim 5.5 - 8.8$). Lo que indica que además de la especie neutra, la

especie aniónica del PABA estará presente conforme el pH se incrementa. Con lo cual se desarrolla una tercera etapa con una ligera desorción de PABA en la Mnt-Ca. Este fenómeno se ha observado en la adsorción de compuestos fenólicos, en ciertos intervalos de pH. La adsorción del fenol aumenta con el incremento del pH hasta cierto valor, y después disminuye con el aumento de pH (Ahmaruzzaman, 2008).

El ingreso del ácido para-minobenzoico en el espacio interlaminar, por medio de los puentes de cationes y de hidrógeno, satura los sitios de intercambio, y expulsa sodio y calcio de montmorillonita, como se visualiza en las gráficas (9 y 10).



Gráfica 9. Comportamiento de adsorción de Ca^{2+} y PABA en Mnt-Ca.



Gráfica 10. Comportamiento de adsorción de Na^+ y PABA en Mnt-Na.

Clinoptilolita

La cinética de adsorción de PABA por clinoptilolita modificada con sodio y calcio, se desarrolla en dos etapas de adsorción principales (Gráfica 7 y 3). En la primera la adsorción del PABA aumenta rápidamente. Lo que se atribuye al fácil acceso que tiene el orgánico sobre la superficie activa de los canales más accesibles de la clinoptilolita. La buena transferencia de masa es mayor que la de la siguiente etapa (Sprynskyy y col., 2009). En la segunda etapa la adsorción se desacelera, el acceso del PABA es difícil debido a los canales más estrechos de la zeolita, y la velocidad disminuye hasta que el equilibrio se alcanza (Sprynskyy y col., 2009).

Las zeolitas son sólidos inorgánicos con estructuras porosas comparables a las de las arcillas; con capacidades de adsorción parecidas, (Rakic y col., 2010), y con interacciones hidrofóbicas en sitios polares y no polares en la adsorción de compuestos orgánicos (Sprynskyy y col., 2009). La adsorción de orgánicos, en diversos adsorbentes, se ha interpretado por la interacción ácido-base con el sólido; los fenómenos de solvatación en las disoluciones acuosas, y las posibles conformaciones del orgánico en disolución (Rakic y col., 2010). En el estudio de la adsorción de fenol, según el pH, se observaron dos especies la molecular y el anión fenóxido. Cuando el fenol se adsorbió en clinoptilolita, a valores de pH igual a 7, se ha propuesto que el anión fenóxido interactúa con los cationes de intercambio de Cln, de forma similar a la adsorción en bentonitas (Sprynskyy y col., 2009). Se demostró que las interacciones en la zeolita se dan entre los iones hidroxilos del fenol y los átomos de oxígeno de la estructura mineral. Otras investigaciones han sugerido la interacción ion-dipolo del fenol con los cationes de intercambio de clinoptilolita (Sprynskyy y col., 2009). Estudios de la adsorción de fenol por Cln mostraron una eficiencia del 7%, la cual aumentó al modificar la zeolita con NaOH. El medio alcalino produce la forma molecular y probablemente el anión fenóxido. Este tratamiento produce cargas negativas en la superficie de la clinoptilolita. En donde posiblemente el fenol se adsorbe sobre los oxígenos por los enlaces de hidrógeno dado por el OH fenólico, o por sus enlaces de hidrógeno entre los sitios polares del dipolo del agua, sobre la superficie del adsorbente y por la molécula polarizable del fenol (Sprynskyy y col., 2009).

En estudios de adsorción de hidrocarburos en zeolitas se ha observado, que la adsorción depende del número, fuerza, distribución y accesibilidad de sitios, y la topología de la estructura. Las cargas negativas dadas por el reemplazo de los átomos de silicio (Si^{4+}) por aluminio (Al^{3+}) en la estructura de la zeolita son neutralizadas por un protón o un metal catiónico. Qué forman pares ácido-base conjugadas. Los cationes actúan como sitios ácidos tipo Lewis, mientras que la estructura de los oxígenos presenta una carga negativa parcial que se desarrolla como un centro básico de Lewis. Se ha propuesto que los cationes en las zeolitas son sitios de adsorción para moléculas con electrones π . En el benceno se han observado dos modos de adsorción principales, (1) la interacción a través de su nube electrónica π con los iones, y (2) la del grupo C-H con la estructura de oxígenos que tiene la carga negativa de la celda (Serra y col., 2011).

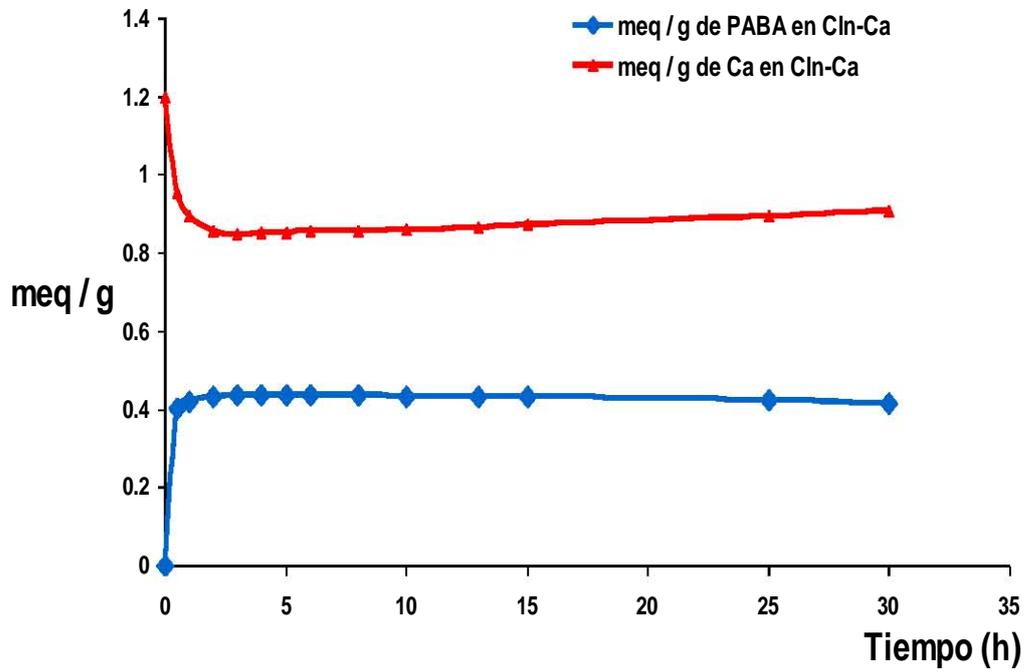
La adsorción de orgánicos, aparte de la acidez, depende de factores estéricos. En este trabajo la adsorción de PABA por clinoptilolita se observa que es parcial, dado que sus dimensiones ($7.11 \times 4.313 \text{ \AA}$) son ligeramente mayores que la apertura de los canales de clinoptilolita (Canal A: $7.2 \times 4.4 \text{ \AA}$, B: $4.7 \times 4.1 \text{ \AA}$ y C: $5.5 \times 4 \text{ \AA}$) (Faghihian y col., 2008). Aunque la clinoptilolita es altamente hidrofílica no permite en sus canales la entrada de nicotina; de aspirina (Lam y col., 1998), y de propilamina (Wing y col., 2005). Es probable que PABA no tenga acceso a todos los canales por el impedimento estérico. Aunque, el PABA accediera a todos los canales, otro factor estérico podría permitir velocidades de intercambio parcial. Las cargas negativas de la zeolita están balanceadas por la adsorción de cationes del tipo Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} o Na^+ . Éstos son de tamaño menor comparados con PABA, y son capaces de neutralizar las cargas que están cercanas. Dos moléculas de PABA no podrían balancear dos cargas estructurales localizadas unas junto a otras, y por lo tanto sólo una parte de los cationes se podrán intercambiar por PABA. Es posible que las moléculas de PABA se fijen en la estructura, incapaces de moverse debido a sus dimensiones durante el proceso de adsorción. Este efecto, también, se observó en la adsorción con cisteamina y propilamina (Wing y col., 2005).

Estudios teóricos por métodos semi-empíricos mostraron que la adsorción de moléculas orgánicas depende de su tamaño y las cavidades del adsorbente

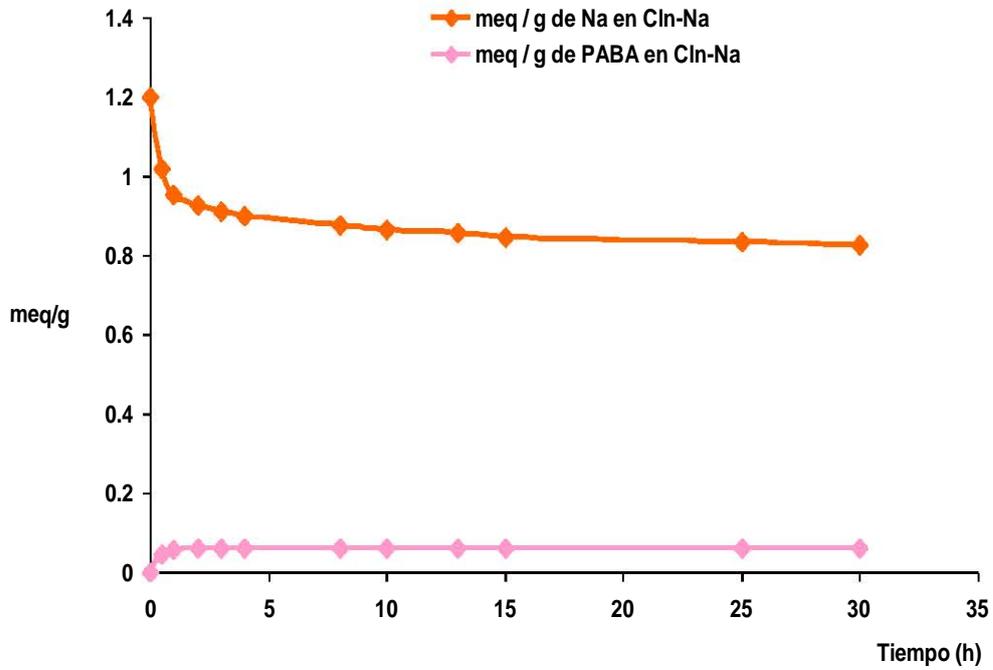
(Lam y col., 1998). En el caso de la adsorción de aspirina su tamaño es mayor que las cavidades de la clinoptilolita. Los valores negativos de sus entalpías de adsorción sugirió que la adsorción de aspirina, se da sobre las cavidades de clinoptilolita con los grupos: aromático, el éster y el ácido. Después de estas restricciones para la adsorción, algo de PABA entra en la estructura de Cln, La adsorción de PABA se confirma por DRX, con el cambio en la intensidad de las distancias, d_{200} y d_{020} , que varían en función del catión adsorbido (Fig.24 y 25). Los análisis térmicos (Fig.31 y 33) y de espectroscopía IR (Fig. 27 y 28) corroboran, la adsorción del PABA por Cln-Ca y Cln-Na. Los espectros y los análisis térmicos muestran cambios comparables, aunque menos perceptibles que en el caso de Mnt-Ca y Mnt-Na, (Fig.15 y 16).

En este trabajo se propone que la adsorción de PABA por clinoptilolita es mixta, lo que se asocia a las interacciones polares y no polares (Hundal y col., 1991). La adsorción de PABA se da sobre la superficie y en los canales de la clinoptilolita, con la probable interacción con los grupos: aromático y carboxílico. El proceso de adsorción de PABA por Cln-Na no muestra cambio en el pH, que es casi constante (4.5–5.2), y señala que el PABA se encuentra en solución como especie neutra o molecular. Se propone que los posibles mecanismos de interacción son sobre la superficie de Cln son los puentes de hidrógeno, formados por los iones hidroxilos (COOH) del PABA y los átomos de oxígeno de la estructura de la zeolita.

En las graficas (11y 12) se observa el comportamiento de adsorción del ácido para-aminobenzoico expulsando calcio y sodio de Clinoptilolita.



Gráfica 11. Comportamiento de adsorción de Ca^{2+} y PABA en Cln-Ca



Gráfica 12. Comportamiento de adsorción de Na^+ y PABA en Cln-Na

CONCLUSIONES.

La adsorción de ácido para-aminobenzoico, por clinoptilolita y montmorillonita en sus formas ricas en calcio y sodio es un proceso rápido. Lo que muestra una fuerte afinidad del orgánico con las superficies de los minerales modificados.

El comportamiento cinético para la adsorción de PABA por Cln-Ca, Cln-Na, Mnt-Ca y Mnt-Na, se determinó y se describe con el modelo de pseudo segundo orden. El proceso se desarrolla en dos etapas principales, la primera es rápida debido a la disposición de los sitios de adsorción. La segunda es lenta hasta alcanzar el equilibrio. Para los sistemas con calcio se presenta una tercera etapa, relativa a una ligera desorción de PABA en función del pH.

El equilibrio de adsorción se determinó, para PABA por Cln-Ca, Cln-Na, Mnt-Ca y Mnt-Na, y se describe por los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir es el que mejor describe los sistemas.

DRX, IR y AT confirman la adsorción de PABA por Mnt-Ca y Mnt-Na. La cual se da en la región interlamilar, sobre la superficie y en las aristas. La adsorción se considera mixta debido a las interacciones polares y no polares. El enlace de hidrógeno y los cationes son los responsables principales de la adsorción. Los mecanismos de adsorción cuando calcio está presente son los puentes de cationes y el intercambio de ligandos. Con sodio es a través de ligandos.

DRX, IR y AT confirman la adsorción de PABA por Cln-Ca, Cln-Na. La cual es mixta, asociada a las interacciones polares y no polares. La adsorción de PABA se da sobre la superficie y en los canales de clinoptilolita, con interacción de los grupos aromático y el carboxílico.

El comportamiento del pH en la adsorción de PABA por Mnt-Na y Cln-Na se mantuvo casi constante (~4 a 5.5). En contraste el pH cambió de ~5 a 8.8 cuando PABA se encontró frente a Mnt-Ca y Cln-Ca.

El ácido para-aminobenzoico se remueve de forma eficaz tanto por clinoptilolita como por montmorillonita intercambiadas con calcio, con el orden de adsorción siguiente:

$$\text{Cln-Ca} \geq \text{Mnt-Ca}$$

El ácido para-aminobenzoico se remueve de forma eficaz por montmorillonita en comparación con clinoptilolita intercambiadas con sodio. El orden de adsorción es:

$$\text{Mnt-Na} \gg \text{Cln-Na}$$

Mnt-Ca, Mnt-Na y Cln-Ca se consideran adsorbentes eficientes en la remoción de PABA. De bajo costo y abundantes.

ANEXOS

Anexo 1

Listado de ecuaciones

Pseudo-primer orden

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

Pseudo-segundo orden

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$$

Constante de velocidad

$$h = k_2 q_e^2$$

Balance de masa

$$Q = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Isoterma de Freundlich

$$\log Q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

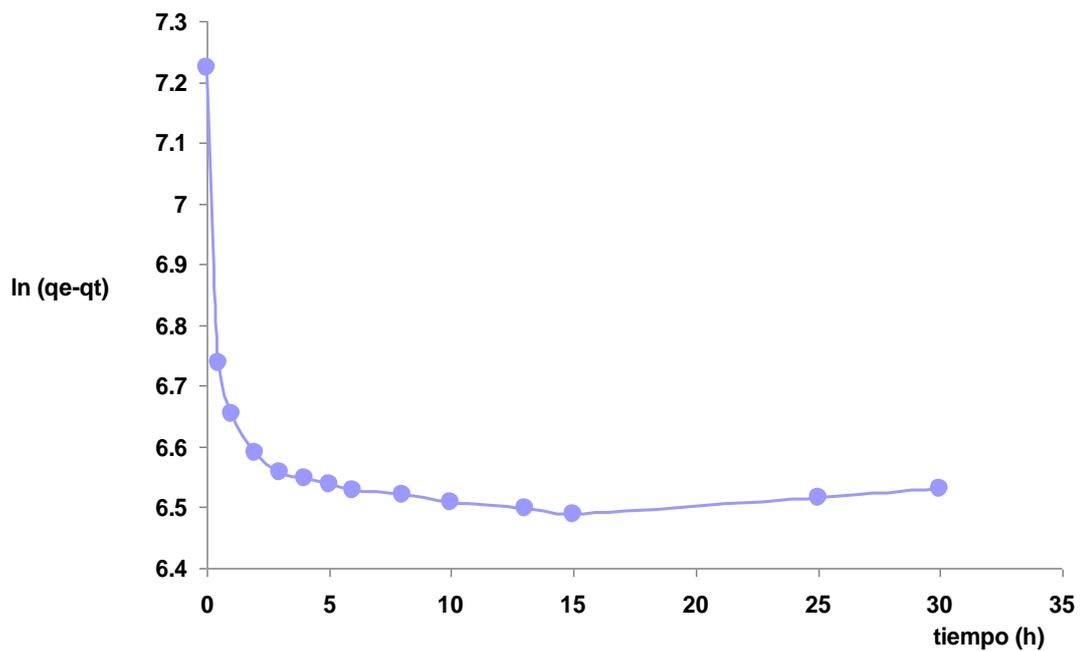
Isoterma de Langmuir

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{K_L Q_m}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

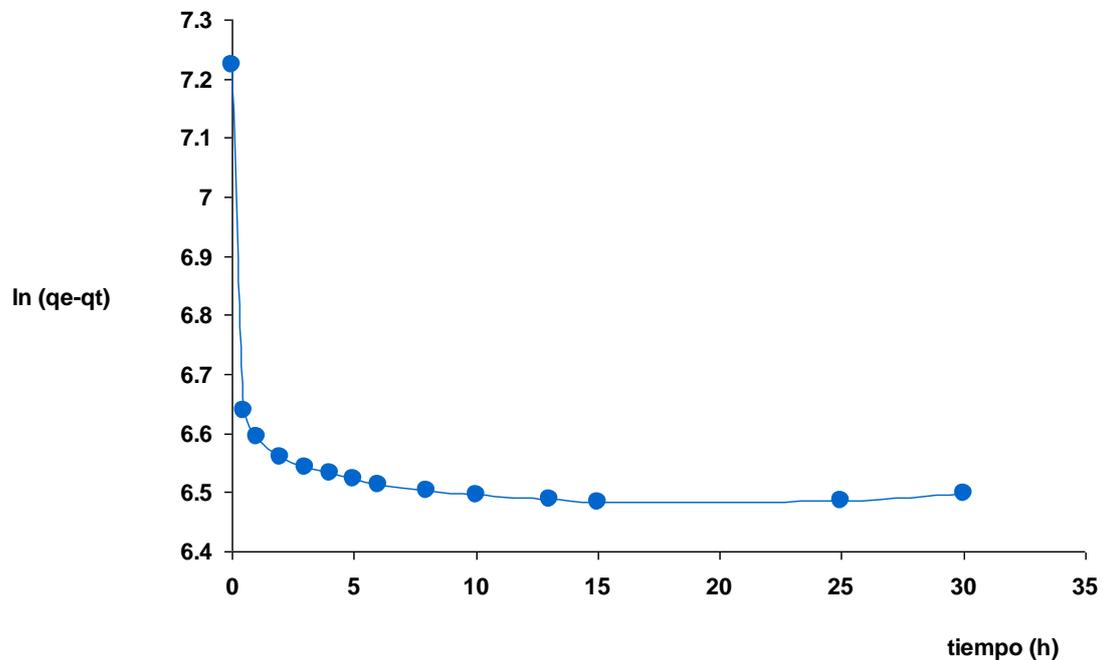
Factor de separación o constante de equilibrio.

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

Anexo 2.

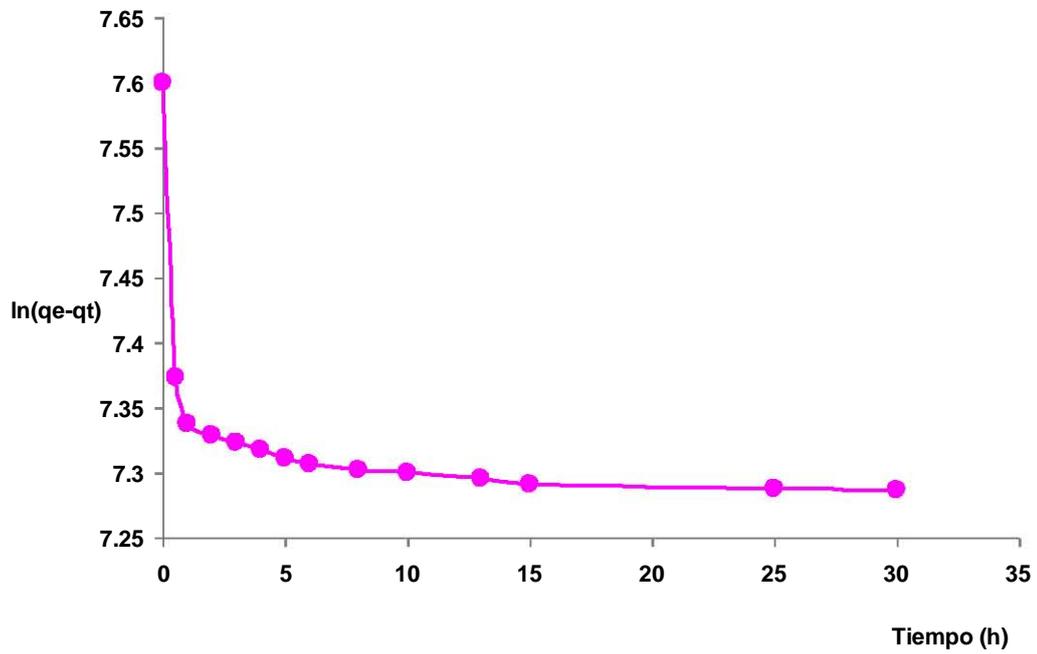


Gráfica a. Modelo de pseudo-primer orden para PABA en Mnt-Ca.

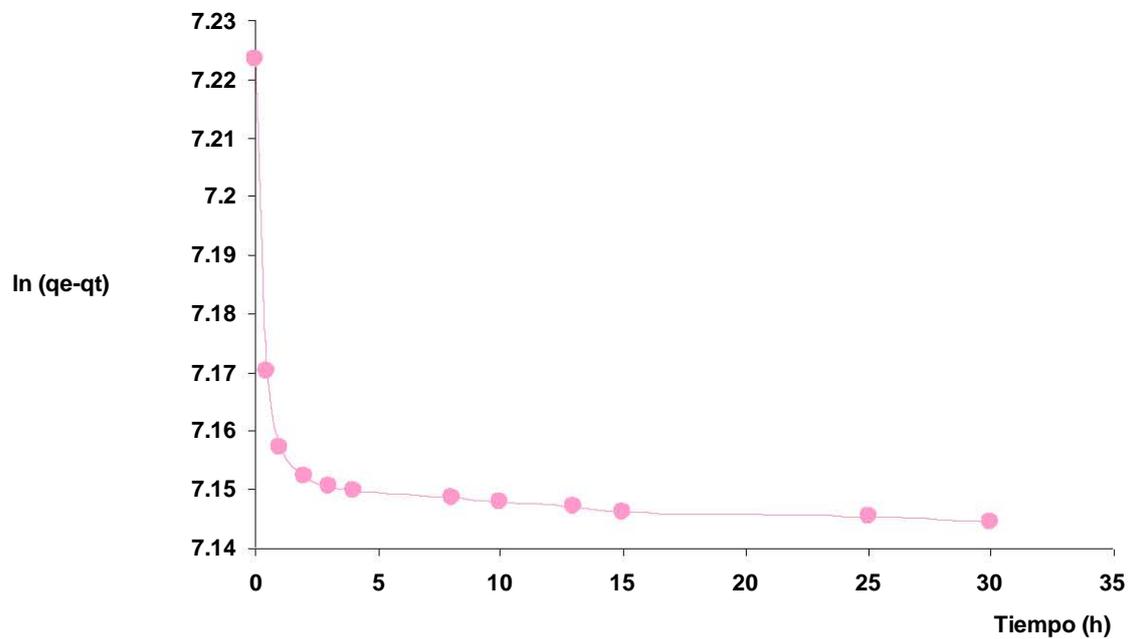


Gráfica b. Modelo de pseudo-primer orden para PABA en Cln-Ca.

Anexo 3

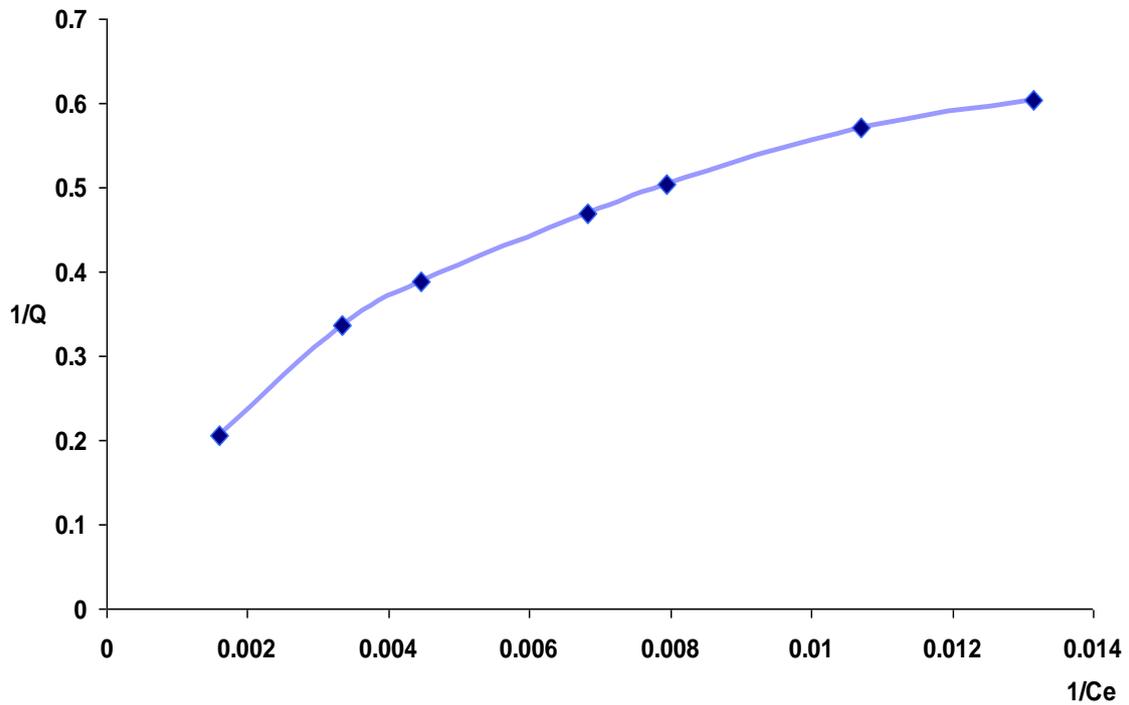


Gráfica c. Modelo de pseudo-primer orden para PABA en Mnt-Na

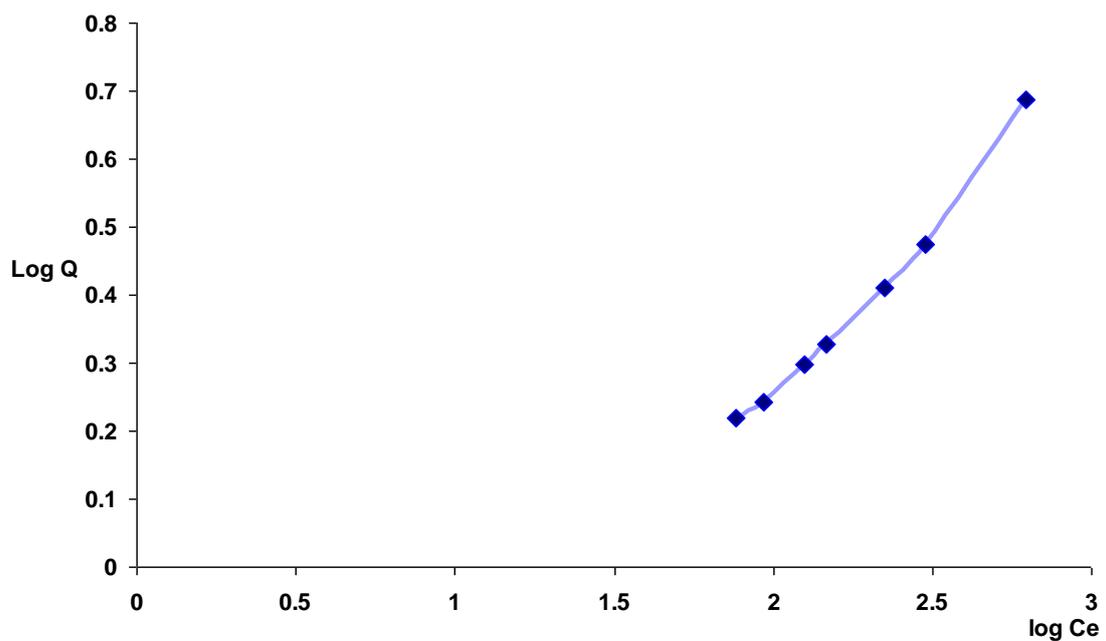


Gráfica d. Modelo de pseudo-primer orden para PABA en Cln-Na.

Anexo 4

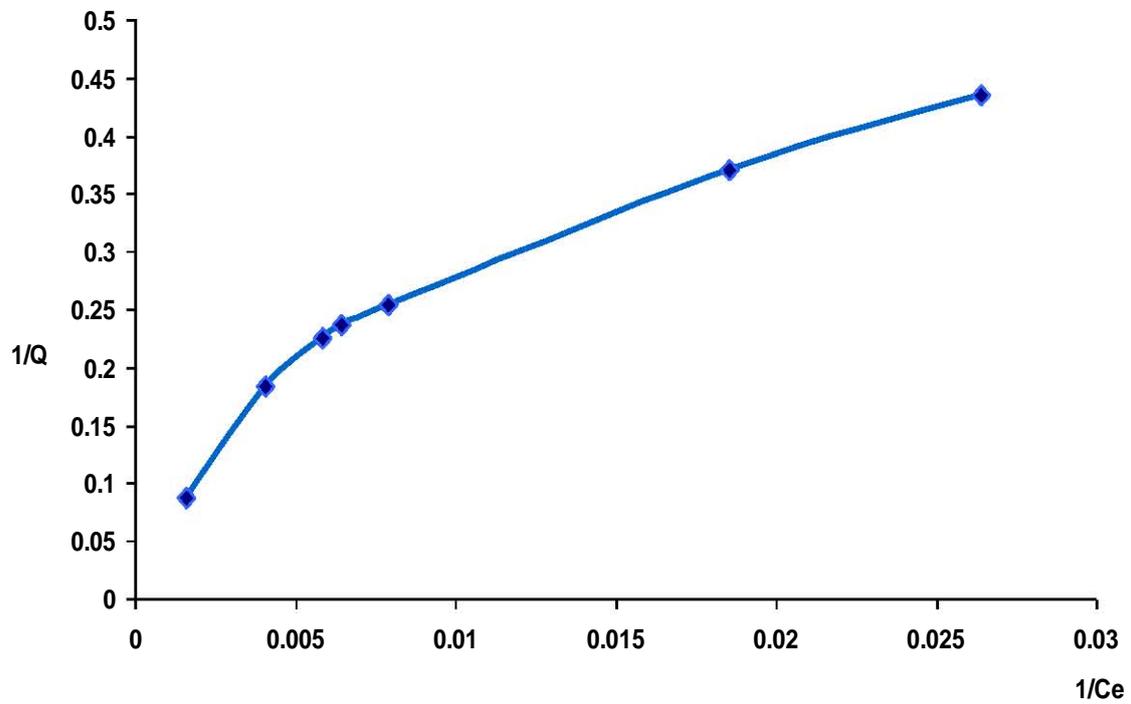


Gráfica e. Isoterma de Langmuir para PABA en Mnt-Ca.

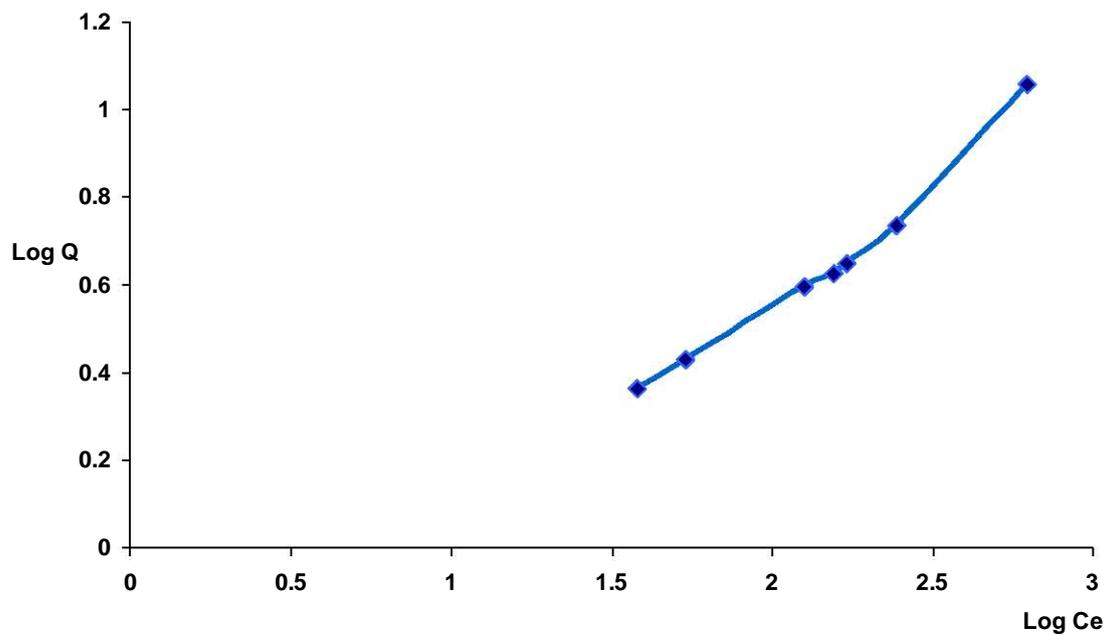


Gráfica f. Isoterma de Freundlich para PABA en Mnt-Ca.

Anexo 5

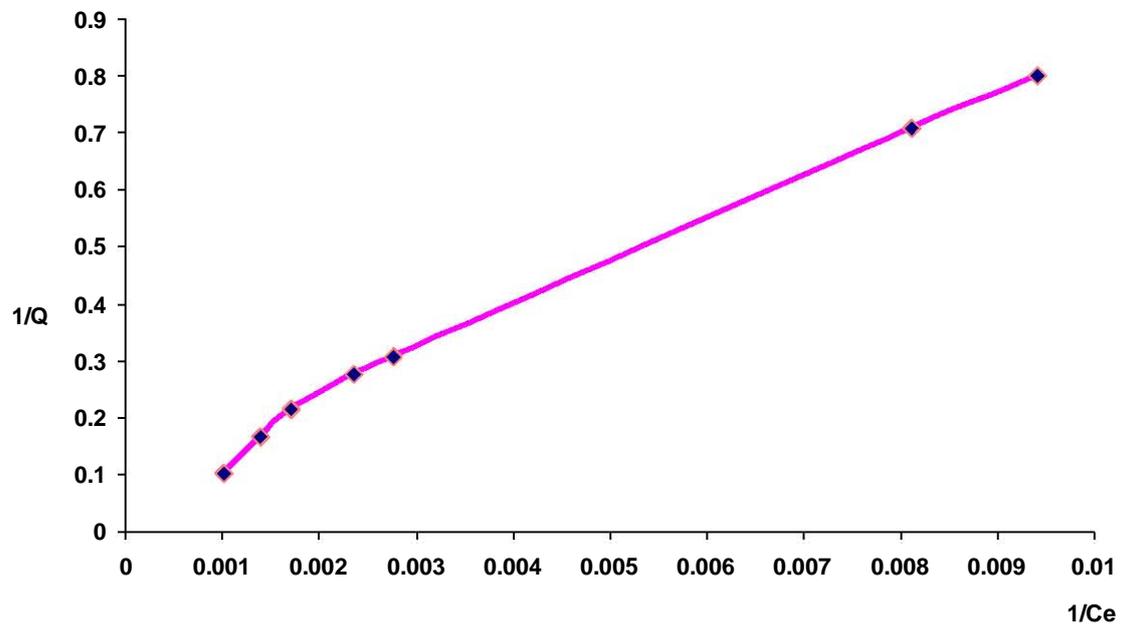


Gráfica g. Isoterma de Langmuir para PABA en Cln-Ca.

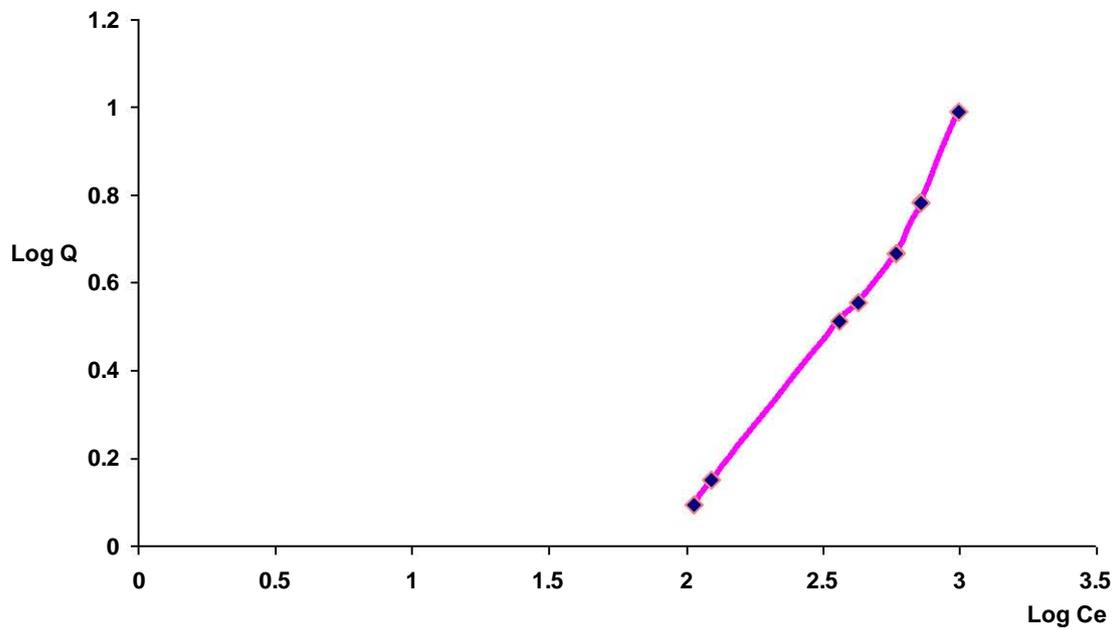


Gráfica h. Isoterma de Freundlich para PABA en Cln-Ca.

Anexo 6

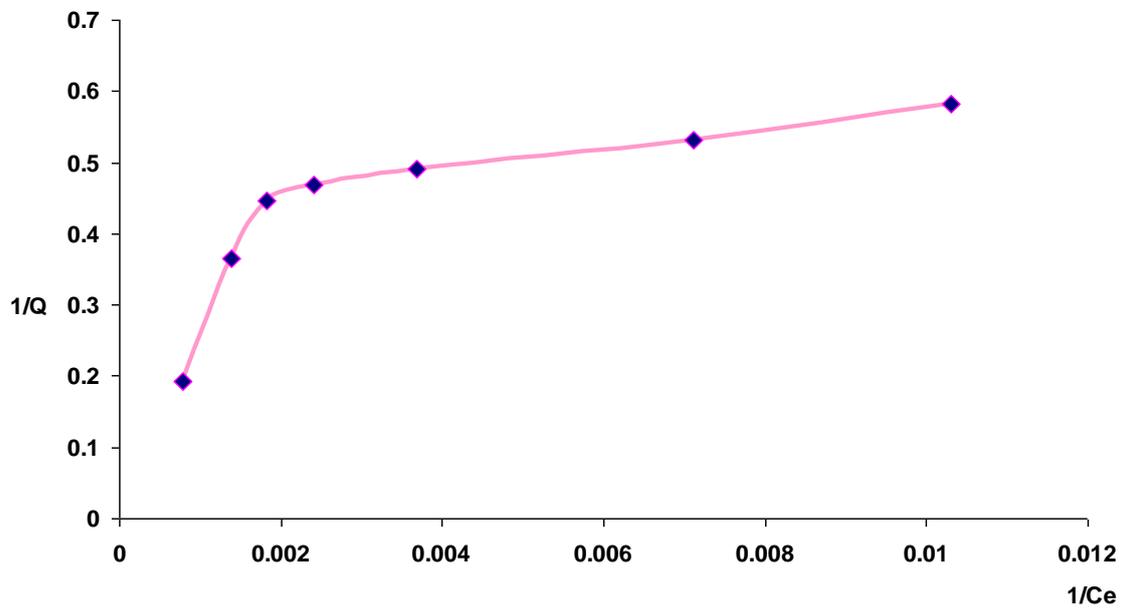


Gráfica i. Isotherma de Langmuir para PABA en Mnt-Na.

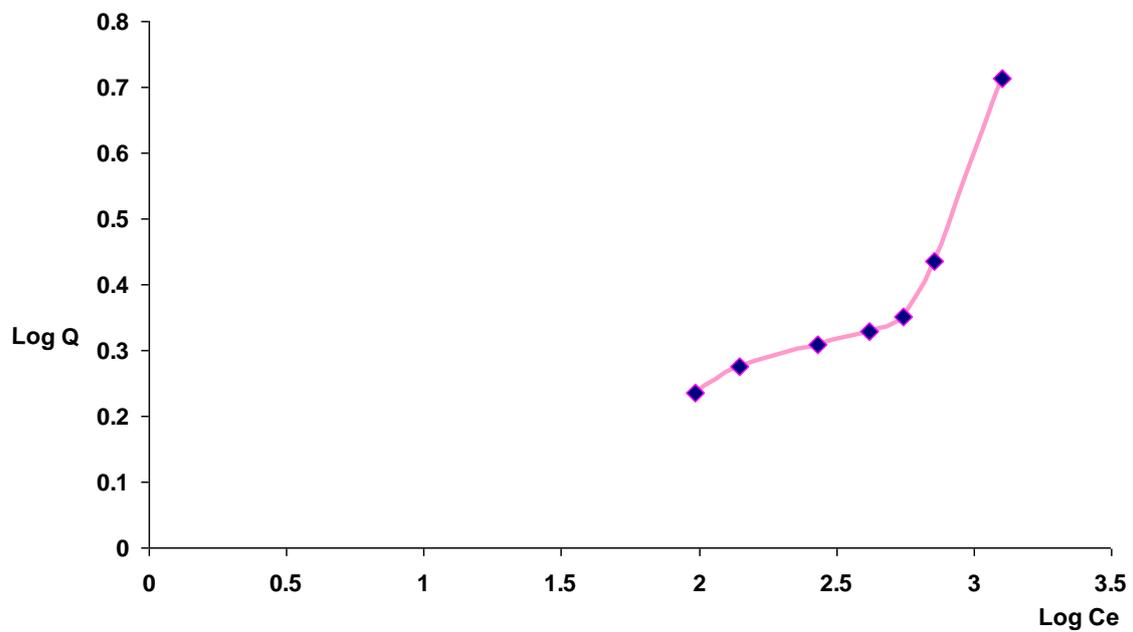


Gráfica j. Isotherma de Freundlich para PABA en Mnt-Na.

Anexo 7



Gráfica k. Isoterma de Langmuir para PABA en Cln-Na.



Gráfica l. Isoterma de Freundlich para PABA en Cln-Na.

Anexo 8

Tabla 17. Frecuencias de adsorción y tipos de vibración de montmorillonita antes y después del proceso de adsorción.

Frecuencia (cm^{-1})					Tipo de vibración
Mnt	Mnt-Ca	Mnt-PABA	Mnt-Na	Mnt-PABA	
3623.68	3636.27	3623.84	3626.14	3632.5	Estiramientos O-H
3436.82	3434.59	3434.53	3430.54	3434.34	Estiramientos H-O-H
			1689.43		Deformación H-O-H
1640.10	1640.88	1638.57	1640.21	1639.85	Deformación H-O-H
			1425.5		Estiramiento Mnt-cación
	1428.02	1422.75			
1091.32	1089.23	1089.64	1090.95		Estiramiento Si-O-Si
1040.45	1039.09	1039.97	1039.36	1040.37	Estiramiento Si-O-Si
917	917	917.36	917	917	Deformación $\text{Al}_2\text{-OH}$
795.73	795.72	795.93	796.01	795.46	Si-O forma alotrópica
622.39	622.98	622.79	622.57	623.46	Estiramiento Si-O-Al
519.26	519.5	519.28	519.85	519.16	Estiramiento Si-O-Al
469.82	468.54	469.04	469.49	468.69	Deformación Si-O-Si

Anexo 9.

Tabla 18. Frecuencias de adsorción y tipos de vibración de clinoptilolita antes y después del proceso de adsorción.

Frecuencia (cm ⁻¹)					Tipo de vibración
Cln	Cln-Ca	Cln-PABA	Cln-Na	ClnPABA	
3435.93	3438.62	3452.18	3452.40	3437.00	Estiramientos H-O-H
1639.08	1640.45	1642.64	1639.92	1640.35	H-O-H zeolítica
1052.70	1049.57	1049.72	1048.53	1052.18	Estiramientos Si-O-Si, Si-O-Al
795.52	794.61	794.75	795.28	795.54	Estiramientos internos Si-O, O-Al
725.16	724.07	724.39	731.65	723.91	Estiramientos externos Si-O, O-Al
			625.58		Estiramiento Si-O-Si
589.99	589.27	587.89	590.75	589.36	Estiramientos internos Si-O, O-Al
548.54	547.69	548.25	549.26	548.82	Estiramientos externos Si-O, O-Al
437.97	439.60	437.19	434.99	437.95	Estiramientos Si-O-Si, Si-O-Al

CITAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Ahmaruzzaman M, *Advances in Colloid and Interface Science*, 143 (2008) 48–67.
- Angioi S., Polati S., Roz M., Rinaudo C., Gianotti V., Gennaro M.C., *Environmental Pollution*, 134 (2005) 35–43.
- Antoniou C., Kosmadaki M.G., Stratigos A.J., Katsambas A.D., *JEADV*, 22 (2008) 1110-1119.
- Altunlu M., Yapar S., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 306 (2007) 88–94.
- Arnarson T.S., Keil R.G., *Marine Chemistry*, 71 (2000) 309-329.
- Azizian S., *Journal of Colloid and Interface Science*, 276 (2004) 47-52.
- Ayari F., Srasra E., Trabelsi A., *Desalination*, 206 (2007) 499-506.
- Ávalos F., Ortíz C., Zitzumbo R., López M., Verdejo R., Arroyo M., *European Polymer Journal*, 44 (2008) 3108-3115.
- Bacil Suna, *Water Research*, 38 (2004) 1129–1138.
- Banat F.A., Al-Bashir B., Al-Asheh S., Hayajneh O., *Environmental Pollution*, 107 (2000) 391-398.
- Besoain, E., *Mineralogía de Arcillas de Suelos*, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura IICA, San José Costa Rica, (1985) 384-411, 1027-1030.
- Bérend I., Cases M.J., Francois M., Uriot P.J., Michot L., Masion A., Thomas F., *Clays and Clay minerals*, 43 (1995) 324-336.
- Boufatit M., Ait-Amar H., *Desalination*, 206 (2007) 300-310.
- Breck, D. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses*, J Wiley y Sons, New York, (1974) 45-47, 128-129.
- Cadene A., Durand V.S., Turq P., Brendle J., *Journal Colloid and Interface Sci.*, 285 (2005) 719-730.
- Carriazo G.J., Saavedra J.M., Molina F.M., *Educación química.*, 21 (2010) 224-229.
- Cases M., Bérend I., Francois M, Uriot J.R, Michot L.J., Thomas E., *Clays Clay Miner.*, 45 (1997) 8–22

- Castaldi P., Santona L., Cozza C., Giuliano V., Abbruzzese C., Nastro V., Melis P., *Journal Molecular Structure*, 734 (2005) 99-105.
- Cerjan S., Zabukovec L., Margeta K., Novak T., Arcon I., Maver K. Kovac J., Kavcic V., *Microporous and Mesoporous Materials* (2007), www.sciencedirect.com, en línea [25 oct. 2011].
- Conconi S., *Cerámica y Cristal*, 143 (2010), www.ceramicaycristal.com, en línea [02 jul.2010]
- Cosultchi A., Bosch P., Lara V.H., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 243 (2004) 53–61.
- Curi A, Granda W, Hernani M. Lima M., Sousa T., *F.Tecnol.*, 17 (2006) 111-118.
- Channon Y.M., Catlow C.R.A., Jackson R.A., Owens S.L., *Microporous and Mesoporous Materials*, 24 (1998) 153–161.
- Díaz N. C., Olgún M. T., Solache R. M., Alarcón H.M.T., Aguilar E.A., *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 1063–1069
- Diario Oficial de la Federación (ODF), <http://dof.gob.mx/>, en línea [28 Feb. 2011].
- Donaldson P.F., Nyman M.C., *Chemosphere*, 65 (2006) 854–862.
- Elaiopoulos K., Perraki T., Grigoropoulou E., *Microporous and Mesoporous Materials*, 112 (2008) 441–449.
- Enciso S., Instituto de Geología, *Boletín* 110 (1999).
- Erdogan B., Sakizci M., Ertugrul Yörükogulları E., *Applied Surface Science*, 254 (2008) 2450–2457.
- Farmacopea de los Estados Unidos de América, USP 32 ed., (2009) 880-881.
- Farmacopea Europea, EP 5 ed., (2008) 36-39.
- Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, FEUM, (2010) 269-274, 329-336.
- Faghihian H., Talebi M., Pirouzi M., *Journal of the Iranian Chemical Society*, 5 (2008) 394-399.
- Flores J., Maubert A., Martín N., *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5 (2006) 119-129.

- Foo K.Y., Hameed B.H., Chemical Engineering Journal, 156 (2010) 2-10.
- Foo K.Y., Hameed B.H., Advances in Colloid and Interface Science, 162 (2011) 22–28.
- García B.Y., Gómez A., Rodríguez I.I., Montero A., Vlaic g., Lausi., Ruiz S., Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 5964-5974.
- Gallardo T., Arellano S., Torres P., López S., Osorio G., Revista de la Sociedad Química de México, 47 (2003) 240-244.
- Gupta S.S., Bhattacharyya K.G., Journal of Harzardous Materials, B128 (2006) 247-257.
- Gupta S.S., Bhattacharyya K.G., Journal of Environmental Management, 87 (2008) 46–58.
- He Y., Xu J., Wang H., Zhang Q., Muhammad A., Chemosphere, 65 (2006) 497–505.
- Hevia R., Ceramica y Cristal, 140 (2008) 49-52.
- Hocine O., Boufatit M, Khouider A., Desalination, 167 (2004) 141-145.
- Ho Y.S., Journal of Hazardous Materials, B136 (2006) 681-689.
- Ho Y. S., Ng Y., McKay G., Separation Science and Technology, 36 (2001) 241-261.
- Hoyo C., Rives V., Vicente M.A., Thermochemica Acta, 286 (1996) 86-103.
- Hundal L., Thompson M., Laird D., Carmo A., Environmental Science and Technology, 35 (2001) 3456-3461.
- Ibarz A., Barbosa C., Tecnología de alimentos, Operaciones unitarias de la ingeniería de alimentos, Grupo Mundi, (2005) 815-816, http://books.google.com.mx/books?id=EnymzxtnscYC&pg=PA5&dq=Ibarz+Tecnolog%C3%ADa+de+alimentos,Operaciones+unitarias+de+la+ingenier%C3%ADa+de+alimentos&hl=es&sa=X&ei=yKT_CCKGs2gWPg4i0Cg&sqi=2&ved=0CD4Q6AEwAQ#v=onepage&q&f=false, en Línea [3 feb 20011].
- Inglezakis V., Journal of Colloid and Interface Science, 281 (2005) 68–79.

- Jha K. V., Hayashi S., *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 29–35.
- Jayaraman A., Hernandez M. A. J., Yang R.J., Chinn D., Munson L.C., Mohr H.D., *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 2407 – 2417.
- Jiang N., Yuan S., Wang J., Qin Z., Jiao H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242 (2005) 105–112.
- Jiménez Cisneros B.E., *La Contaminación Ambiental en México*, Limusa, (2005) 82, 242.
- Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A, Squires C., Papastergios G., Filippidis A., *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 1569-1576.
- Klopogge T.J., Mahmutagic E., Frost R.L., *Journal of Colloid and Interface Science*, 296 (2006) 640–646.
- Kotkar M.R., Srivastava K.A., *Sensors and Actuators, B* 119 (2006) 524–530.
- Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska J., Vrublevska T., Gunko V., Ryczkowski J., *Microporous and Mesoporous Materials*, 87 (2006) 243–254.
- Król M., Mozgawa W., *Spectrochim, Acta Part A*: 79 (2010) 743-748.
- Krohn E.J., Tsapatsis M., *Langmuir*, 21 (2005) 8743-8750.
- Krohn E.J., Tsapatsis M., *Langmuir*, 22 (2006) 9350-9356.
- Kubilay S., Gürkan R., Savran A., Sahan T., *Adsorption*, 13 (2007) 41-51.
- Lam A., Sierra R.L., Rojas G., Rivera A., Rodríguez F., Montero A. L., *Microporous and Mesoporous Materials*, 23 (1998) 247–252.
- Lazo J.C, Navarro A., Sun-Kou M., Llanos B, *Revista de la Sociedad Química de Perú*, 74 (2008) 3-19.
- Less M., Schmidt C.T., Low E., Stork G., *Journal of Chromatography A*, 810 (1998) 173-182.
- Leyva R., Sánchez C., Hernández S., Guerrero C. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 17 (2001)129-136.

- Leyva R., Berber M., Mendoza B., Aragón P., *Revista de la Sociedad Química de México*, 48 (2004) 130-136.
- Leyva R., Medellín C., Guerrero C., Berber M., Aragón P., Jacobo A., *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 21 (2005) 193-200.
- Li L., Sun D., Tian G., Song X., Sun S., *Crysttal Research and Technology*, 44 (2009) 331 – 335.
- Lisensky G., *Materials Research Sciencie and Engineering Center on Nanostructured Interfaces* (2007)
<http://mrsec.wisc.edu/Edetc/pmk/esp/montmorillonite.html>, en línea [22 Oct. 2010].
- López R.M., Hernández E., Barohama A.R., Martinez G.M., Portillo R., Rojas G.F., *Tierra Latinoamericana*, 28 (2010) 247-254.
- Madejova J., *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003) 1–10.
- Marras S.I., Tsimpliaraki A., Zuburtikudis I., Panayiotou C., *Journal of Colloid and Interface Science*, 315 (2007) 520–527.
- Mendoza C.J.L., Iván V. Castellanos R.I.V., Ortiz T.A., Buenrostro G.E., Durán V.C.A., Simón López R.S., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 340 (2009) 149–154.
- Millán.G., Agosto F., Vázquez M., Botto L., Lombardi L., Juan L., *Ciencia e Investigación Agraria*, 35 (2008) 293-302.
- Monge A., Valenzuela G., Acedo F., Certucha B., Almendáriz T., *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.*, 24 (2008) 107-115.
- Monsalvo R, Pablo L., Chávez L., *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23 (2006) 84-95.
- Morales C., César M., Varajao A., *Revista Tecnológica*, 16 (2003) 10-18.
- Mozgawa W, Król M, Bajda T., *Journal of Molecular Structure*, 924-926 (2009) 427-433.
- Mumpton F.A., *American. Mineralogist*, 58 (1973) 287–290.
- Munsch S., Hartmann M., Ernst S., *Chemical. Communications*, (2001) 1978–1979.
- Noone K. R., Jain A., Verma K. K., *Talanta*, 73 (2007) 684–691.

- Olguín G. T. M, Zeolitas características y propiedades, [www.ua.es/grupo/lma/.../II.1%20Teresa%20Olguin\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/grupo/lma/.../II.1%20Teresa%20Olguin(PDF).pdf), en línea [28 sep. 2010].
- Ouki K. S., Kavannagh M., Waste Management & Research, 15 (1997), 383–394.
- Pablo G. L., Boletín de la Sociedad. Geológica mexicana, t XXVII, (1964) 49-92.
- Pablo G.L., Clays Clay Miner., 38 (1990) 426–436.
- Parida K. S., Dash S., Patel S., Mishra K.B., Advances in Colloid and Interface Science, 121 (2006) 77–110.
- Pergher B., Quimica Nova, 22 (1999) 649-653.
- Pérez S A, Trujillano R., Belver C., Gil A., Vicente M. A., Journal of Colloid and Interface Science, 284 (2005) 239–244.
- Potgieter J.H., Bada S.O., Potgieter V.S., Water S.A., 35 (2009) 89-96.
- Rakic V., Damjanovic L., Rac V., Stosic D., Vera Dondur V., Auroux A., Water Research, 44 (2010) 2047–2057.
- Raze S., Masujima T., Analytica Chimica, Acta 464 (2002) 1–5.
- Rodríguez I., Gómez A., Rodríguez F., Benítez A., Serrano B., Microporous and Mesoporous Materials, 53 (2002) 71–80.
- Rosabal C., Rodríguez F., Bogdanchikova N., Bosch P., Avalos M., Lara V., Microporous and Mesoporous Materials, 86 (2005) 249–255.
- Rosabal C., Pentón M , Estévez R., Bogdanchikova N.,Avalos M., Revista Cubana de Física, 25 (2008) 136-141.
- Rozic M., Cerjan.S., Kurajica S., Vancina V., Hodzic E., Water Research, 34 (2000) 3675-3681.
- Rudzinski W, Plazinski W, Applied Surface Science, 253 (2007) 5827-5840.
- SEMARNAT, <http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental>, en línea [24 Feb 2011].
- Spartan pro (version 1.0.5), Programa de modelado molecular químico
- Sheng G., Johnston T., Teppen J., Boyd A., Clays and Clay Mineral, 50 (2002) 25-34.

- Serra R., Miró E., Sapag., M., Boix A., Microporous and Mesoporous Materials 138 (2011) 102–109.
- Sismanoglu T., Pura S., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 180 (2001) 1–6.
- Shaomin S., Yu Y., Jinghao P., Analytica Chimica, Acta 458 (2002) 305–310.
- Skipper T.N., Lock A.P., Titiloye O.J., Swenson J, Mirza A.Z., W. Howells Fernandez A.F., Chemical Geology 230 (2006) 182–196
- Smiciklas J., Dimovic S., Plecas I., Applied Clay Science, 35 (2007)139-144.
- Sprynskyy M., Ligor T., Lebedynets M., Buszewski B., Journal of Hazardous Materials, 169 (2009) 847–854.
- Titus E., Kalkar A. K., Gaikar V. G., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 223 (2003) 55 -61.
- Vargas R., Gómez V., Vázquez L., García B., Aguilar S., Murrieta S., Salmón M., Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 25 (2008) 135-144
- Wang C., Juang C.L., Lee K.C., Hsu C.T., Lee F.J., Chao P.H., Journal of Colloid and Interface Science, 280 (2004) 27–35.
- Wang C., Ding Y., Teppen B.J., Boyd S.A., Song C., Li H., Environmental Science and Technology, 43 (2009) 6171-6176.
- Weber W.J., Control de la Calidad del Agua: Procesos físicoquímicos, Reverté S.A, (2003) 210- 252,
<http://books.google.com.mx/books?id=TLpzh5HqYvgC&printsec=frontcover&dq=Weber++Control+de+la+Calidad+del+Agua:+Procesos+fis%C3%ADcoquimicos&hl=es&sa=X&ei=AK6-T5ezA8i-2gXt8viOCg&ved=0CDYQ6AEwAA#v=onepage&q&f=false>, en línea [3 feb 20011].
- Wingenfelder W., Nowack B., Furrer G., Schulin R., Water Research, 39 (2005) 3287–3297.

- Wu P, Wu W., Li S., Xing N., Zhu N., Li P., Wu L., Yang C., Dang Z., Journal of Hazardous Materials, 169 (2009) 824–830.
- Xu W.S., Zheng P.J., Tong L., Yao D.K., Journal of Applied Polymer Science, 101(2006)1556–1561.
- Yeddou N., Bensmaili A., Desalination, 185 (2005) 499-508.
- Zadaka D., Radian A., Mishael G., Journal of Colloid and Interface Science, 352 (2010) 171–177.
- Zarzycki P., Thomas F., Journal of Colloid and Interface Science, 302 (2006) 547–559.
- Zhang F.G., Mortier A., Storozhenko S, Steene D., Straeten D., Lambert E.W., Rapid Communications Mass Spectrometry, 19 (2005) 963–969.
- Zheng P.J, Luan L, Wang H.Y., Xi L. F., Yao K. D., Applied Clay Science, 36 (2007) 297–301
- Zuyi T., Taiwei C., Journal of Colloid and Interface Science, 231 (2000) 8–12.